

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DELMA SARMENTO SOUZA**

**INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO HIDROTÉRMICO DO GLICEROL  
CATALISADO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDOS LÁTICO E ACRÍLICO**

Recife  
2018

**DELMA SARMENTO SOUZA**

**INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO HIDROTÉRMICO DO GLICEROL  
CATALISADO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDOS LÁTICO E ACRÍLICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos  
Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientadora: Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Recife  
2018

S729i

Souza, Delma Sarmiento.

Intensificação do processo hidrotérmico do glicerol catalisado para produção de ácidos láctico e acrílico / Delma Sarmiento Souza - 2018.

114folhas. Il.; Tab. e Simb.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Coorientadora: Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Glicerol. 3. Ácido láctico. 4. Ácido acrílico. 5. Tratamento hidrotérmico. 6. Modelagem cinética. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de(Orientdor). II. Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes(Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.)

BCTG/2018 - 270

Delma Sarmento Souza

INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO HIDROTÉRMICO DO GLICEROL CATALISADO  
PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDOS LÁTICO E ACRÍLICO

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 23 de Fevereiro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE  
(Orientador)

---

Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros/DEQ-UFPE  
(Coorientadora)

---

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales/POLI-UPE  
(Examinador Externo)

---

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE  
(Examinador Interno)

---

Profa. Dra. Sandra Maria Sarmento/DEQ-UFPE  
(Examinadora Interna)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por tudo.

Aos Professores Drs. Nelson Medeiros e Eliane Medeiros pela orientação, apoio, dedicação e paciência fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

À equipe de Professores, Técnicos e Bolsistas do Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) que, de alguma forma, contribuíram na realização dos experimentos. Em especial ao doutorando Bruno Santos, parceiro de pesquisa, que me auxiliou em todas as etapas deste trabalho.

À todos os amigos que fiz durante o curso de mestrado, em especial, Jônatas Lopes, Gysele Silva, Manoel Gomes e Rodrigo Duarte.

Ao Davison Cavalcante, meu namorado, amigo e companheiro.

Aos meus pais, Gilda Cedrim e Eugênio Pedrosa, por todo amor, carinho, paciência e dedicação em todas as etapas da minha vida.

## RESUMO

O glicerol é uma substância de grande importância industrial, por ser amplamente utilizado nos setores de alimentação, cosméticos, fármacos entre outros. A reestruturação do modelo energético mundial, que progressivamente investe em economia verde, resultou no excesso de glicerol no mercado, visto que é o maior subproduto da indústria do biodiesel. A fim de conter a depreciação e agregar valor ao produto, novas pesquisas foram publicadas acerca da conversão do glicerol em compostos de maior valor agregado, dentre esses destaca-se o ácido láctico, que adquiriu certa relevância por ter aplicações promissoras, como a produção de poli(ácido láctico) e de ácido acrílico. O objetivo desta pesquisa foi desenvolver o processamento hidrotérmico para a produção de ácido acrílico a partir do ácido láctico proveniente da conversão do glicerol. O presente estudo foi dividido em três etapas, primeiramente foi realizado o estudo da conversão hidrotérmica alcalina de uma solução de 100 g.L<sup>-1</sup> de glicerol em ácido láctico, no qual foi verificado a influência da razão molar hidróxido de sódio/glicerol (entre 1,0 e 1,4) e da temperatura (entre 280°C e 320°C) no rendimento do produto. Também foi desenvolvido um modelo matemático considerando uma cinética de primeira ordem para este processo. Na segunda etapa foi avaliada a influência da temperatura (280°C a 320°C) na desidratação hidrotérmica de ácido láctico comercial (50 g.L<sup>-1</sup>) em ácido acrílico, nesta etapa também foi determinado o ácido mineral utilizado para neutralização da solução final da conversão do glicerol a ácido láctico, foram selecionados dois ácidos fortes para este estudo, ácidos sulfúrico e fosfórico (concentrações entre 5 mM e 20 mM). Por fim, foi realizado o tratamento da solução final da conversão do glicerol em ácido láctico e esta foi submetida às melhores condições de processo determinadas na segunda etapa para, então, produzir ácido acrílico. O maior rendimento de ácido láctico na primeira etapa foi igual a 73,2%, obtido com uma razão molar de NaOH/glicerol igual a 1,2 a uma temperatura de 290°C, foi verificado um bom ajuste ao modelo cinético de primeira ordem desenvolvido a partir dos dados experimentais, sendo observado o maior coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) do modelo igual a 0,98, também foram determinados a energia de ativação e o fator pré-exponencial, respectivamente, iguais a 118,39 kJ.mol<sup>-1</sup> e 1,58x10<sup>9</sup> min<sup>-1</sup>. O maior rendimento da desidratação de ácido láctico em ácido acrílico foi de 24,7% obtido na temperatura de 300°C e o ácido mineral escolhido para a neutralização na terceira etapa foi o ácido fosfórico concentrado, no qual foi utilizado um volume suficiente para neutralizar a solução da primeira reação. A investigação da conversão do ácido láctico, formado no processamento hidrotérmico alcalino do glicerol, em ácido acrílico, resultou em um rendimento de 23,8% em ácido acrílico, ou seja, resultado semelhante ao obtido pelo ácido láctico comercial (igual a 24,7%).

**Palavras-chave:** Glicerol. Ácido láctico. Ácido acrílico. Tratamento hidrotérmico. Modelagem cinética.

## ABSTRACT

Glycerol is a chemical of great industrial importance because it is widely used in key sectors, like food, cosmetic, pharmaceutical and others. The restructuring of the global energy model, which progressively invests in Green Economy, has resulted in excess glycerol in the market, as it is the largest by-product of the biodiesel industry. In order to contain depreciation and add value to the product, new research was published on the conversion of glycerol into higher value-added compounds, such as lactic acid, which has acquired some relevance for having promising applications, such as the production of poly(lactic acid) and acrylic acid. The aim of this research is to develop the hydrothermal processing for the production of acrylic acid by converting lactic acid produced by the conversion of glycerol. The present study was divided in three stages, firstly the study of the alkaline hydrothermal conversion of a 100 g.L<sup>-1</sup> solution of glycerol into lactic acid was carried out, the influence of the molar ratio of sodium hydroxide/glycerol (between 1.0 and 1.4) and the temperature (between 280°C and 320°C) in the yield of the product was verified. The first order kinetic model was also developed for this process. In the second step, the influence of temperature (280°C to 320°C) on the hydrothermal dehydration of commercial lactic acid (50 g.L<sup>-1</sup>) in acrylic acid was evaluated, furthermore the mineral acid used to neutralize the final glycerol conversion solution was determined. Two strong mineral acids were selected for this study, sulfuric and phosphoric acids (concentrations between 5 mM and 20 mM). Lastly, the treatment of the final solution of the conversion of glycerol to lactic acid was carried out, and then this solution was submitted to the best process conditions determined in the second stage to produce acrylic acid. The highest yield of lactic acid in the first step was 73.2%, obtained with a molar ratio of 1.2 at a temperature of 290°C; a good adjustment of the kinetic model developed from the experimental data was verified, with the highest coefficient of determination ( $R^2$ ) of the model equal to 0.98. The activation energy and the pre-exponential factor were also determined and, respectively, equal to 118.39 kJ.mol<sup>-1</sup> and 1.58x10<sup>9</sup> min<sup>-1</sup>. The highest yield of dehydration of lactic acid in acrylic acid was 24.7% obtained at the temperature of 300°C and the mineral acid chosen for neutralization in the third step was phosphoric acid, in which a sufficient volume was used to neutralize the solution of the first reaction. The investigation of the conversion of lactic acid from the hydrothermal treatment of glycerol to acrylic acid resulted in a yield of 23.8% of acrylic acid, that is, a result similar to that obtained by commercial lactic acid (equal to 24.7%).

**Keywords:** Glycerol. Lactic acid. Acrylic acid. Hydrothermal treatment. Kinetic modeling.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Preço do petróleo bruto em dólares entre os anos de 1861 e 2016.....	19
Figura 2 – Reação de transesterificação.....	22
Figura 3 – Evolução do uso de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.....	22
Figura 4 – Estrutura molecular do Glicerol.....	23
Figura 5 – Mercado mundial de consumo do glicerol pelos setores tradicionais.....	25
Figura 6 – Mercado brasileiro de consumo de glicerol por diferentes setores industriais.....	25
Figura 7 – Mudanças na indústria internacional tradicional do glicerol entre os anos de 2009 e 2014.....	27
Figura 8 – Exemplos de compostos obtidos pela conversão do glicerol.....	29
Figura 9 – Isômeros do ácido láctico.....	30
Figura 10 – Exemplos de alguns compostos obtidos através da conversão do ácido láctico.....	33
Figura 11 – Estrutura molecular do ácido acrílico.....	34
Figura 12 – Reação de oxidesidratação do glicerol.....	36
Figura 13 – Mecanismo proposto para a desidratação de ácido láctico em acrílico catalisada por hidroxiapatita.....	40
Figura 14 – Variações da constante dielétrica e produto iônico da água em relação a temperatura a uma pressão constante de 24 MPa.....	43
Figura 15 – Mecanismo da reação de glicerol em ácido láctico pelo processo hidrotérmico alcalino.....	49
Figura 16 – Primeiro mecanismo proposto para a desidratação do ácido láctico.....	51
Figura 17 – Segundo provável mecanismo proposto para a desidratação do ácido láctico.....	51
Figura 18 – Mecanismo proposto de desidratação de ácido láctico em ácido acrílico catalisado por água em temperatura supercrítica.....	52
Figura 19 – Reator modelo Parr 4570 HP/HT utilizado para reações hidrotérmicas de síntese dos ácidos láctico e acrílico.....	54
Figura 20 – Conversão de glicerol pelo tratamento hidrotérmico alcalino com diferentes razões molares NaOH/Glicerol. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.....	60
Figura 21 – Rendimento de ácido láctico no tratamento hidrotérmico alcalino do glicerol com diferentes razões molares NaOH/Glicerol. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.....	61



Figura 22 – Seletividade de ácido láctico no tratamento hidrotérmico alcalino do glicerol com diferentes razões molares NaOH/Glicerol. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.....	62
Figura 23 – Conversão de glicerol pelo tratamento hidrotérmico alcalino em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm.....	64
Figura 24 – Rendimento de ácido láctico no tratamento hidrotérmico alcalino do glicerol em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm.....	65
Figura 25 – Seletividade de ácido láctico no tratamento hidrotérmico alcalino do glicerol em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm.....	65
Figura 26 – Constantes de velocidade (k) experimentais em diferentes temperaturas.....	67
Figura 27 – Representação gráfica de -ln(k) versus T-1.....	69
Figura 28 – Curvas de concentração de glicerol em relação do tempo (previsto e experimental) em diferentes temperaturas.....	70
Figura 29 – Concentração teórica versus concentração experimental de glicerol na conversão hidrotérmica alcalina.....	71
Figura 30 – Curvas de concentração de ácido láctico em relação do tempo (previsto e experimental) em diferentes temperaturas.....	73
Figura 31 – Conversão de ácido láctico em água hidrotérmica em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm.....	74
Figura 32 – Rendimento de ácido acrílico em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm.....	75
Figura 33 – Seletividade de ácido acrílico em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm.....	76
Figura 34 – Rendimento do ácido propanóico (a), acetaldeído (b) e 2,3-pentadieno (c) em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm.....	77
Figura 35 – Conversão de ácido láctico com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	80
Figura 36 – Rendimento de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	81
Figura 37 – Seletividade de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	81

Figura 38 – Rendimento do ácido propanóico (a), acetaldeído (b) e 2,3-pentadieno (c), com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	83
Figura 39 – Conversão de ácido láctico com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	85
Figura 40 – Rendimento de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	85
Figura 41 – Seletividade de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	86
Figura 42 – Rendimento do ácido propanóico (a), acetaldeído (b) e 2,3-pentadieno (c), com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	87
Figura 43 – Conversão de glicerol e rendimento de ácido láctico pelo tratamento hidrotérmico alcalino. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.....	92
Figura 44 – Conversão de ácido láctico e rendimento dos produtos identificados no tratamento hidrotérmico para produção de ácido acrílico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constantes do Modelo Cinético.....	39
Tabela 2 – Valores determinados pelo método de regressão não-linear para determinação da ordem e das constantes de velocidade da reação de conversão do glicerol.....	68
Tabela 3 – Coeficientes de determinação do modelo para as curvas em diferentes temperaturas.....	72
Tabela 4 – Comparação dos resultados do tratamento hidrotérmico do ácido láctico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	90
Tabela 5 – Comparação dos resultados do estudo da desidratação hidrotérmica do ácido láctico produzido pelo tratamento hidrotérmico do glicerol (reação em duas etapas) e direta do ácido láctico comercial. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	95
Tabela 5 – Reação 1. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; razão molar NaOH/Glicerol – 1,0; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.....	106
Tabela 7 – Reação 2. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.....	106
Tabela 8 – Reação 3. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; razão molar NaOH/Glicerol – 1,4; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.....	106
Tabela 9 – Reação 4. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 280°C; pressão de vapor – 6 MPa.....	107
Tabela 10 – Reação 4. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 290°C; pressão de vapor – 7,5 MPa.....	107
Tabela 11 – Reação 6. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 320°C; pressão de vapor – 11 MPa.....	108
Tabela 12 – Reação 1. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 280°C; pressão de vapor – 7 MPa.....	109
Tabela 13 – Reação 2. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	110
Tabela 14 – Reação 3. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 320°C; pressão de vapor – 13 MPa.....	110
Tabela 15 – Reação 4. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa; concentração inicial de ácido sulfúrico – 5 mM.....	111

Tabela 16 – Reação 5. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa; concentração inicial de ácido sulfúrico – 10 mM.....	111
Tabela 17 – Reação 6. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa; concentração inicial de ácido sulfúrico – 20 mM.....	112
Tabela 18 – Reação 7. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa; concentração inicial de ácido fosfórico – 5 mM.....	112
Tabela 19 – Reação 8. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa; concentração inicial de ácido fosfórico – 10 mM.....	113
Tabela 20 – Reação 9. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa; concentração inicial de ácido fosfórico – 20 mM.....	113
Tabela 21 – Reação 1. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L <sup>-1</sup> ; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 290°C; pressão de vapor – 7,5 MPa.....	114
Tabela 22 – Reação 9. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L <sup>-1</sup> ; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.....	114

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius ( $\text{min}^{-1}$ )
$C_{f,r}$	Concentração final do reagente após as reações ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$C_{gl}$	Concentração de glicerol na reação em uma dado tempo ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$C_{gl0}$	Concentração inicial de glicerol na reação ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$C_{glC}$	Concentração calculada de glicerol na reação ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$C_{gli}$	Concentração de glicerol medida experimentalmente ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$C_{i,r}$	Concentração inicial do reagente ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$C_p$	Concentração de produtos formados ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$E_a$	Energia de ativação da reação ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
k	Constante de velocidade de reação de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
R	Constante universal dos gases ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$R^2$	Coeficiente de determinação
$s^2$	Soma do quadrado das diferenças de concentrações
t	Tempo (min)
T	Temperatura (K)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>18</b>
2.1	ENERGIA NÃO RENOVÁVEL.....	18
2.2	ECONOMIA VERDE.....	19
<b>2.2.1</b>	<b>Biorrefinaria.....</b>	<b>20</b>
2.3	BIODIESEL.....	21
2.4	GLICEROL.....	23
<b>2.4.1</b>	<b>Aplicações Comerciais Tradicionais.....</b>	<b>24</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Biodiesel e o Mercado do Glicerol.....</b>	<b>25</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Novas Rotas de Utilização do Glicerol.....</b>	<b>27</b>
2.5	ÁCIDO LÁTICO.....	30
<b>2.5.1</b>	<b>Métodos de Produção.....</b>	<b>31</b>
2.5.1.1	Produção por fermentação.....	31
2.5.1.2	Produção por síntese química.....	32
<b>2.5.2</b>	<b>Compostos produzidos a partir do Ácido Lático.....</b>	<b>32</b>
2.6	ÁCIDO ACRÍLICO.....	33
<b>2.6.1</b>	<b>Produção de Ácido Acrílico a partir da Oxidesidratação do Glicerol.....</b>	<b>36</b>
<b>2.6.2</b>	<b>Produção de Ácido Acrílico pela Desidratação do Ácido Lático.....</b>	<b>37</b>
2.7	PROCESSO HIDROTÉRMICO.....	41
<b>2.7.1</b>	<b>Propriedades da Água Hidrotérmica.....</b>	<b>42</b>
<b>2.7.2</b>	<b>Conversão Hidrotérmica do Glicerol.....</b>	<b>43</b>
<b>2.7.3</b>	<b>Produção de Ácido Lático a partir do Glicerol.....</b>	<b>45</b>
2.7.3.1	Mecanismo de Reação.....	48
2.7.3.2	A Função dos Íons Hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) na Reação.....	49
<b>2.7.4</b>	<b>Produção de Ácido Acrílico a partir do Ácido Lático.....</b>	<b>50</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>53</b>
3.1	MATERIAIS .....	53
<b>3.1.1</b>	<b>Reagentes.....</b>	<b>53</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Equipamento.....</b>	<b>53</b>
3.2	CONVERSÃO HIDROTÉRMICA EM MEIO ALCALINO DO GLICEROL...	54
<b>3.2.1</b>	<b>Procedimento Experimental.....</b>	<b>54</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Procedimento Analítico.....</b>	<b>54</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Modelo Matemático.....</b>	<b>55</b>

3.2.3.1	Desenvolvimento do Modelo.....	55
3.2.3.2	Regressão Não-Linear.....	56
3.2.3.3	Determinação dos Parâmetros Cinéticos.....	57
3.2.3.4	Ajuste dos Dados Experimentais ao Modelo.....	57
3.3	DESIDRATAÇÃO HIDROTÉRMICA DO ÁCIDO LÁTICO.....	58
3.3.1	<b>Procedimento Experimental.....</b>	58
3.3.1.1	Reação em Duas Etapas para a Produção dos Ácidos Lático e Acrílico.....	58
3.3.2	<b>Procedimento Analítico.....</b>	59
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	60
4.1	CONVERSÃO HIDROTÉRMICA ALCALINA DO GLICEROL.....	60
4.1.1	<b>Influência da Razão Molar NaOH/Glicerol.....</b>	60
4.1.2	<b>Influência da Temperatura.....</b>	63
4.1.3	<b>Análise da Cinética da Reação.....</b>	67
4.1.3.1	Determinação dos parâmetros cinéticos.....	67
4.1.3.2	Validação do Modelo.....	70
4.1.3.3	Produção de Ácido Lático.....	72
4.2	DESIDRATAÇÃO HIDROTÉRMICA DO ÁCIDO LÁTICO.....	74
4.2.1	<b>Reação Sem a Adição de Ácidos.....</b>	74
4.2.2	<b>Reação com Adição de Ácidos.....</b>	79
4.2.2.1	Ácido Sulfúrico.....	80
4.2.2.2	Ácido Fosfórico.....	84
4.2.2.3	Comparação dos Resultados.....	90
4.3	PRODUÇÃO DOS ÁCIDOS LÁTICO E ACRÍLICO A PARTIR DO GLICEROL.....	92
5	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	97
5.1	CONCLUSÕES.....	97
5.2	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	98
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	99
	<b>APÊNDICE A – CONVERSÃO HIDROTÉRMICA ALCALINA DO GLICEROL.....</b>	106
	<b>APÊNDICE B – DESIDRATAÇÃO HIDROTÉRMICA DO ÁCIDO LÁTICO.....</b>	109
	<b>APÊNDICE C – REAÇÃO EM DUAS ETAPAS PARA PRODUÇÃO DOS ÁCIDOS LÁTICO E ACRÍLICO A PARTIR DO GLICEROL.....</b>	114

## 1 INTRODUÇÃO

O modelo energético mundial, baseado no uso de combustíveis fósseis como a principal fonte de energia, ocasionou uma crise energético-ambiental devido à crescente demanda de energia e a escassez progressiva deste recurso. Em virtude da necessidade de manter o abastecimento de energia e de diminuir a liberação dos gases do efeito estufa, bem como a preocupação com o aumento da temperatura do planeta, os investimentos e estudos sobre fontes renováveis aumentaram significativamente (PURUSHOTHAMAN, 2014).

Entre as fontes de energia renováveis destacam-se os biocombustíveis, que são aqueles produzidos a partir de material biológico ou natural que não sofreram processo de fossilização (SZEDLACSEK, 2013). Em 2016, a produção mundial de biocombustíveis foi de aproximadamente 82 milhões de toneladas equivalentes de petróleo. No Brasil, destacam-se a produção de dois biocombustíveis, o bioetanol e o biodiesel, que juntos tiveram uma produção de cerca de 18,5 milhões de toneladas equivalentes de petróleo, também em 2016 (BP, 2017).

O biodiesel é uma das melhores opções para redução da dependência de combustíveis de petróleo, principalmente a curto prazo, uma vez que este é o único que pode substituir por completo o seu equivalente fóssil, visto que motores de ciclo diesel podem ser movidos à biodiesel sem excessivas adaptações ao sistema. O principal método de produção de biodiesel é a transesterificação, que consiste na reação de óleos vegetais ou gordura animal com um álcool (usualmente etanol ou metanol) na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático (DEMIRBAS, 2008; JOHNSON; TACONI, 2007). O principal óleo vegetal utilizado no Brasil para a produção de biodiesel é o óleo de soja, responsável pela produção de 3 milhões de metros cúbicos em 2016 (ANP, 2017).

O coproduto do processo de transesterificação para formação de biodiesel é o glicerol. Nas indústrias de biodiesel, o glicerol representa cerca de 10% em volume da mistura reacional final; este glicerol gerado, denominado de “glicerol bruto” possui diversas impurezas tais como água, álcool e sais. Em virtude do desenvolvimento desse setor de combustíveis, o mercado do glicerol sofreu intensas modificações, como o fechamento de fábricas de produção de glicerina, redução de preço, entre outras (CIRIMINNA *et al.*, 2014; QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

Em 2011, cerca de 65% do glicerol comercializado foi oriundo de plantas de biodiesel. Em 2016, apenas os Estados Unidos foram responsáveis pela produção de cerca de 7,6 milhões de metros cúbicos de glicerol. O excesso desse insumo ocasionou no aumento de pesquisas



sobre novos métodos e tecnologias acerca de usos alternativos, uma vez que o mercado tradicional, mesmo evoluindo e diversificando aplicações, não possui demanda suficiente para empregar esta quantidade de matéria-prima (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016; SHEN *et al.*, 2017).

O glicerol, por ser uma molécula altamente funcional, é considerado um dos melhores *building blocks*, que são compostos que podem ser utilizados para a produção de outras substâncias químicas de maior valor agregado. O glicerol, por exemplo, pode ser convertido em hidrogênio (BUFFONI *et al.*, 2017); 1,2-propanodiol (SALAZAR *et al.*, 2014); di-hidroxiacetona (HIRASAWA *et al.*, 2013); acroleína e ácido acrílico (DELEPLANQUE *et al.*, 2010).

Um dos processos mais promissores para produção de compostos químicos a partir do glicerol é o tratamento hidrotérmico, que utiliza água em altas temperatura e pressão. Perto da região supercrítica a água torna-se altamente reativa e não atua apenas como solvente da reação, mas também como um catalisador, devido a isto, grandes concentrações de catalisadores tornam-se desnecessárias. Além disso, o maior benefício de utilizar o tratamento hidrotérmico para conversão do glicerol é que esse último não precisa passar por uma etapa de purificação antes de iniciar o processo, como acontece em outros métodos de produção, visto que a tecnologia hidrotérmica é capaz de processar matérias-primas mistas (com fases orgânica e inorgânica) e a maior impureza presente no glicerol bruto é a água, fazendo-se desnecessário a etapa de desidratação do glicerol bruto. Ou seja, é possível formar produtos de maior valor agregado a partir do glicerol bruto (SRISAMAI, 2016).

Há estudos sobre o emprego do tratamento hidrotérmico para reciclagem de plásticos (GOTO, 2009), meio reacional para sínteses químicas (DUDD *et al.*, 2003), liquefação de carvão mineral (SHI *et al.*, 2017), entre outros. O glicerol, por sua vez, pode ser convertido em compostos distintos pelo tratamento hidrotérmico, dependendo das condições de processo sobre o qual está submetido. Ao utilizar um catalisador ácido, por exemplo, e em condições sub ou supercríticas, é possível converter glicerol em acroleína com uma alta seletividade (CHENG; LIU; YE, 2013; WATANABE *et al.*, 2007).

Ao realizar o tratamento hidrotérmico do glicerol em meio alcalino, no entanto, o composto formado em maior quantidade é o ácido láctico. Este processo foi proposto pela primeira vez em 2005 por Kishida *et al.* (2005) que reportaram que o glicerol poderia ser convertido em ácido láctico em elevadas conversão e seletividade ao utilizar hidróxido de sódio como catalisador a uma temperatura de 300°C, a pressão de vapor gerada não foi reportada.

Após essa pesquisa inicial, outros trabalhos foram publicados acerca deste processo, em que foram estudadas outras bases (SHEN *et al.*, 2009), maiores concentrações iniciais de reagente (RAMÍREZ-LÓPEZ *et al.*, 2010), outro tipo de reator (CHEN; REN; YE, 2015) e outras modificações no processo inicial a fim de aperfeiçoá-lo.

O ácido láctico é amplamente utilizado pelos setores industriais, como o alimentício, de fármacos, de papel e celulose e outros. Entretanto, o processo mais utilizado para a produção comercial de ácido láctico é pela fermentação de carboidratos que, apesar de ser muito eficiente, possui etapas de purificação complexas, o que aumentam o custo do produto final (XIAOBO; JIANPING; PEILIN, 2006).

Além disso, o ácido láctico possui dois grupos funcionais que permitem, através de diferentes reações químicas, que ele seja convertido em compostos de maior valor comercial, como o acetaldeído (TANG *et al.*, 2015), 2,3-pentadieno (ZHANG *et al.*, 2014) e ácido acrílico. Esse último, por sua vez, pode ser formado através do ácido láctico pelo processo de desidratação. Há diversos trabalhos em relação a produção de ácido acrílico pela conversão de ácido láctico em sistemas de fluxo contínuo e catalisadores heterogêneos (PENG *et al.*, 2014; TANG *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2016). Entretanto, há poucos trabalhos publicados sobre a conversão de ácido láctico em ácido acrílico em água sub e supercrítica.

Diante do exposto, o desenvolvimento desta pesquisa teve como objetivo geral a produção de ácido acrílico a partir da desidratação hidrotérmica do ácido láctico produzido, por sua vez, através do processamento hidrotérmico alcalino do glicerol. Como objetivos específicos, citam-se:

- Identificar e quantificar através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE, com detecção por DAD/UV-VIS os produtos formados a partir do processamento hidrotérmico do glicerol;
- Definir um modelo matemático que descreva a cinética que mais se adeque ao processamento hidrotérmico alcalino da conversão do glicerol em ácido láctico;
- Identificar e quantificar através da técnica de cromatografia gasosa - CG, com detecção por ionização de chama – FID, os produtos formados a partir da conversão do ácido láctico (com ou sem a presença de ácidos minerais);
- Determinar as condições operacionais que produzem os melhores resultados de conversão, rendimento e seletividade em ambos processos;
- Avaliar os perfis de concentração na reação em duas etapas para a produção dos ácidos láctico e acrílico.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 ENERGIA NÃO RENOVÁVEL

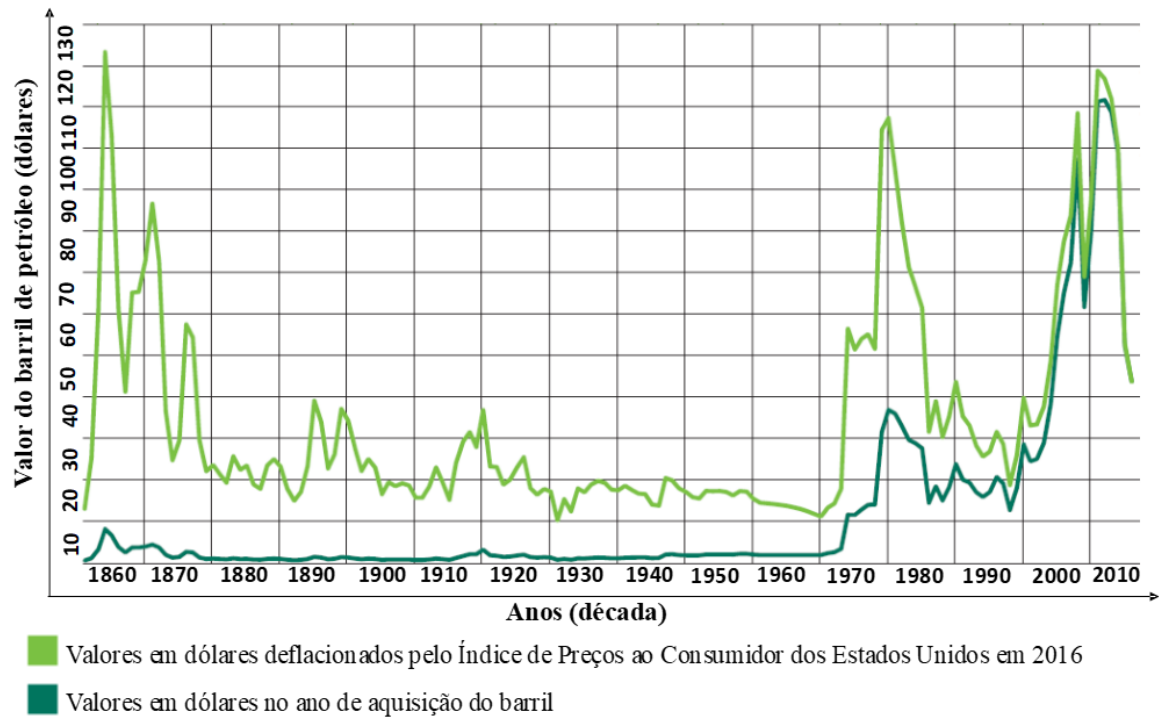
Há diversas formas de energia, tais como térmica, elétrica, nuclear, química, gravitacional, entre outras. Entretanto, todas elas são classificadas em duas categorias, cinética e potencial; e suas fontes, por sua vez, são classificadas em três grupos, as fontes fóssil, renovável e nuclear (DEMIRBAS, 2008).

No início do século 19, a indústria utilizava como principal fonte de energia materiais renováveis sem tratamento, bruto, como, por exemplo, o óleo de amendoim. A partir da década de 1850, a indústria química dependia fortemente do carvão e, cerca de um século depois, esta matéria-prima juntamente com as outras duas fontes fósseis, petróleo e gás natural, tornaram-se a base da matriz energética mundial, cenário que permanece atualmente. Todavia, estes materiais necessitam de milhões de anos para serem formados, por isto são considerados fontes de energia não-renováveis (SZEDLACSEK, 2013).

Segundo Purushothaman (2014), em 1999, estimou-se que as reservas de petróleo mundial estariam entre 1,4 e 2 trilhões de barris e, se o consumo fosse mantido em 80 milhões de barris por dia, as reservas esgotar-se-iam entre 2062 e 2094. Ainda segundo o mesmo autor, em 2004, a reserva de petróleo foi estimada em 1,25 trilhões de barris e, devido ao crescimento populacional e tecnológico, o consumo diário passou a ser de 85 milhões de barris, em consequência, a estimativa de esgotamento das reservas mudou para o ano de 2057. Em 2016, segundo o Anuário Estatístico da BP (2017) - antiga *British Petroleum* - o consumo de petróleo foi de aproximadamente 96 milhões de barris por dia, com um total de 1,7 trilhões de barris de petróleo em reservas.

Além disso, o preço do petróleo bruto aumentou consideravelmente nas últimas décadas (Figura 1) devido à demanda mundial, à dificuldade crescente de exploração e à escassez progressiva deste recurso (BP, 2017).

**Figura 1** – Preço do petróleo bruto em dólares entre os anos de 1861 e 2016.



Fonte: Adaptado de BP (2017).

## 2.2 ECONOMIA VERDE

Os indicadores econômicos mundiais são fortemente baseados na disponibilidade e no processamento de fontes fósseis, esta dependência acarreta problemas econômicos e ambientais pela diminuição das reservas desta energia não renovável e a crescente preocupação com o nível de poluição causada pelo seu uso. Este é um dos escopos da Química Verde, o desafio de lidar com esse problema (KOPETZKI, 2011).

Efetivamente, o conceito de Química Verde surgiu em 1991 com a premissa de elaborar formas de tornar a indústria química mais segura, limpa, manufaturando produtos otimizados energeticamente e utilizando fontes renováveis como insumo, sempre que possível. A receptividade deste novo conceito de produzir pesquisa e tecnologia foi positiva em virtude do campo conseguir unir o fomento à inovação tecnológica à responsabilidade ambiental, promovendo benefícios socioeconômicos (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE), 2010; SZEDLACSEK, 2013).

Segundo Demirbas (2008), estima-se que em 2040, aproximadamente, metade do fornecimento energético mundial virá de fontes renováveis, que também representarão cerca de 80% da geração de energia elétrica.

### 2.2.1 Biorrefinaria

A substituição na cadeia produtiva industrial das matérias-primas fósseis por renováveis é um dos objetivos da Química Verde, talvez o mais ambicioso, uma vez que o processamento de compostos renováveis difere daqueles utilizados para o petróleo, gás natural e carvão mineral. Este seria o conceito de biorrefinaria, plantas industriais que utilizam a biomassa – fonte renovável - para produção de combustíveis, energia e compostos químicos (KOPETZKI, 2011; PAGLIARO; ROSSI, 2008).

A primeira etapa de uma biorrefinaria é o tratamento da biomassa, a divisão de seus principais compostos orgânicos, tais como carboidratos, lignina, óleos, proteínas, entre outros; que são subsequentemente transformados em biocombustíveis, energia ou produtos químicos. Carboidratos são de particular interesse para biorrefinarias, visto que compõem grande parte da biomassa e, a partir deles, são formados importantes compostos químicos, como etanol, ácido láctico, sorbitol e ácido succínico que, em sua maioria, podem ser produzidos pelo processo de fermentação bacteriana ou com leveduras (KOPETZKI, 2011).

Existem diversas fontes de biomassa, como resíduos agrícolas, madeira, cana-de-açúcar, resíduos orgânicos e outros, que são capazes de formar uma série de materiais diferentes, porém, apesar da diversidade de produtos que podem ser gerados, muitos deles ainda não possuem aplicabilidade industrial por razões econômicas (SZEDLACSEK, 2013).

Em contraste a esse lado ainda experimental da biorrefinaria, há a produção de biocombustíveis, que podem ser líquidos ou gases utilizados no setor de transporte, sendo predominantemente produzidos a partir da biomassa. Os principais biocombustíveis são: bioetanol, biometanol, biodiesel, biogás e biohidrogênio (DEMIRBAS, 2008). Em 2016, a produção mundial de biocombustíveis foi de aproximadamente de 82 milhões de Toneladas Equivalentes de Petróleo (TEP), o Brasil sendo responsável por cerca de 22% desta geração de energia (BP, 2017).

O etanol é largamente utilizado como combustível em carros; os maiores produtores de etanol no mundo são Estados Unidos - que utiliza o milho como matéria-prima - e Brasil - com a cana-de-açúcar. No Brasil, este começou a ser empregado como insumo industrial no início do século 20 para a produção de cloreto de etila, anidrido acético e outros compostos. Nas décadas de 1950 e 1960 o etanol era usado para completar a produção de eteno, utilizado para fabricação de parafinas. Contudo, com a evolução da petroquímica, tais processos foram descontinuados (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE), 2010).

Ainda segundo CGEE (2010), em virtude da primeira crise do petróleo e a queda dos preços do açúcar, ambos na década de 1970, o governo brasileiro desenvolveu o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) que tinha o propósito de incentivar a oferta de etanol no país por meio de subsídios e o fornecimento do insumo, a cana-de-açúcar. Em 2016, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (2017) foram produzidos no Brasil cerca de 28,7 milhões de metros cúbicos de etanol (anidro e hidratado).

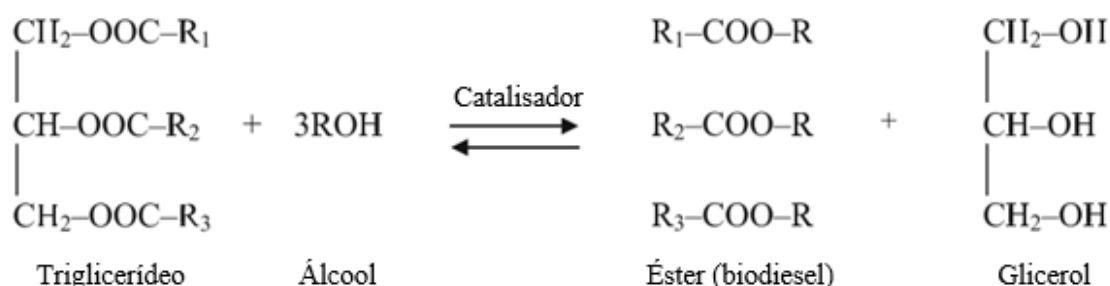
### 2.3 BIODIESEL

Comparado à outras energias renováveis, o biodiesel, que é um éster de óleos vegetais ou gorduras animais, tem um grande potencial de substituir parcial ou completamente o seu equivalente fóssil, por apresentar características semelhantes e por ser dispensável mudanças nos motores atuais, movidos a diesel. Em virtude disso, a produção de biodiesel cresceu exponencialmente (JOHNSON; TACONI, 2007).

De acordo com Ramos *et al.* (2011), a patente belga de número 422.877 de 1937 descreveu o processo de formação de ésteres etílicos, especificado como combustível análogo ao diesel de origem fóssil, a partir do óleo de dendê através de transesterificação ácida. Esse foi o primeiro relato de uma reação de geração de biodiesel, todavia o termo foi utilizado pela primeira vez em 1988, por um trabalho chinês.

Apesar de existir outras técnicas, o método de transesterificação é o processo mais utilizado para a produção de biodiesel; a primeira transesterificação de um óleo foi realizada pelos cientistas E. Duffy e J. Patrick em 1853. A transesterificação pode ser considerada relativamente simples, uma vez que utiliza compostos químicos acessíveis e condições de processo (temperatura e pressão) moderadas, além de poder ser realizada por uma variedade de matérias-primas (DEMIRBAS, 2008; JOHNSON; TACONI, 2007).

A transesterificação, também chamada de alcoólise, consiste na reação química de óleos vegetais (ou gordura animal) com um álcool (etanol ou metanol) na presença de um catalisador para formar ésteres e glicerol (Figura 2). O catalisador pode ser ácido, básico ou enzimático e é utilizado para aumentar a taxa de reação e o rendimento, uma vez que a reação é reversível; o álcool também é utilizado em excesso para esta mesma finalidade através do deslocamento do equilíbrio (TEIXEIRA; TAOUIL, 2010).

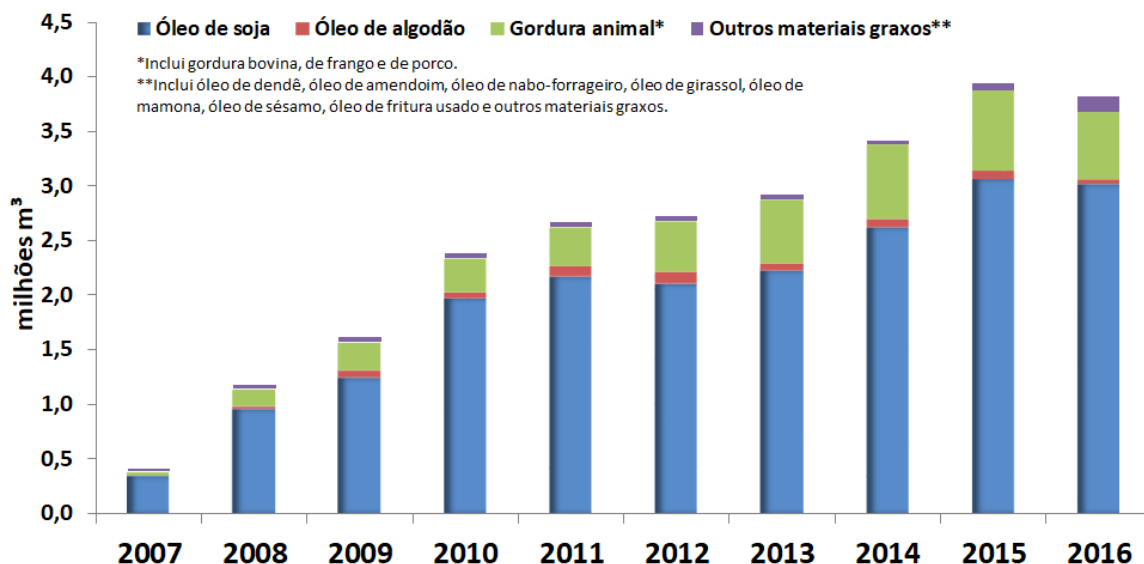
**Figura 2** - Reação de transesterificação.

Fonte: Demirbas (2008).

No Brasil, a matéria-prima mais utilizada para produção deste biocombustível é o óleo de soja. Em 2007, 87% da produção originou-se desse insumo. Em 2016 este percentual caiu para 79%, dando espaço para utilização de outros compostos, como o óleo de algodão, a gordura animal e outros materiais graxos. A Figura 3 exhibe graficamente esta evolução (ANP, 2017).

**Figura 3** - Evolução do uso de matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.

#### Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) – 2007-2016



Fonte: ANP (2017).

Conforme o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE, 2016), a lei 13.033/2014 estabeleceu a obrigatoriedade de incorporação de biodiesel ao diesel de petróleo comercializado no país em 8% em 2017, 9% em 2018 e 10% em 2019. Segundo Rodrigues (2016), o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel havia estabelecido em 2008 a obrigatoriedade de 3% deste biocombustível em seu equivalente fóssil. Em consequência desse aumento progressivo,

o mercado brasileiro se encontra aquecido. Segundo a ANP (2017), a produção passou de 0,736 milhões de metros cúbicos em 2005 para cerca de 3,8 milhões de metros cúbicos em 2016.

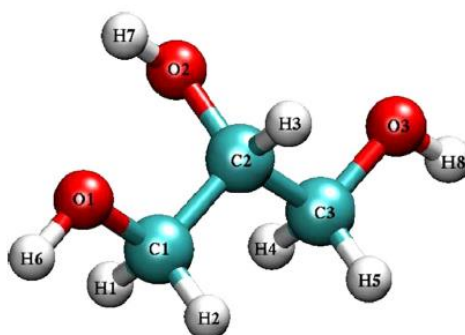
Ambientalmente, essa combinação de combustíveis promove a redução das emissões de gás carbônico, CO<sub>2</sub>, uma vez que o ciclo do carbono para o biodiesel é positivo – o CO<sub>2</sub> é reabsorvido pelas plantas utilizadas como matéria-prima. Há também a redução de emissões de óxido de enxofre, posto que óleos vegetais e gorduras animais não possuem enxofre. (DEMIRBAS, 2008; TEIXEIRA; TAOUIL, 2010).

## 2.4 GLICEROL

O glicerol é um tri-álcool (1,2,3 – propanotriol), líquido, viscoso, inodoro, incolor e com um sabor adocicado e, devido a essa última característica, seu nome foi derivado do Grego, *Glykys*, doce. Na natureza, é encontrado em formas combinadas com os ácidos graxos de origem animal e vegetal e está presente nas células orgânicas na forma de lipídios. Os seus sinônimos são gliceril, glicil álcool, trihidroxipropano e glicerina, contudo este último termo é formalmente utilizado para produtos comerciais que possuem glicerol com pureza de 95% ou superior. Há diversos tipos de glicerinas disponíveis no mercado que diferem em seu teor de impurezas, cor e odor (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011; RODRIGUES, 2016).

Por ser um tri-álcool (Figura 4), o glicerol apresenta três grupos hidroxilas os quais conferem a este uma alta solubilidade em água e sua natureza higroscópica, ou seja, sua habilidade de absorver este solvente. Além do mais, sua propriedade higroscópica concede ao glicerol baixas volatilidade e pressão de vapor. É completamente miscível em diversas substâncias tais como álcoois (metil, etil, isopropil), propilenoglicol, etilenoglicol, fenol e outros (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

**Figura 4** – Estrutura molecular do Glicerol.



Fonte: Quispe, Coronado e Carvalho (2013).



Carl W. Scheele, em 1779, foi o primeiro cientista a identificar e isolar a glicerina através da hidrólise do azeite de oliva utilizando monóxido de chumbo. Em 1811, o trabalho do químico francês Michael E. Chevreul foi patenteado, nele estava descrito a reação de ácidos graxos com substâncias alcalinas, este é considerado o primeiro processo industrial para produção de sabão glicerinado. Em 1846, o químico Ascanio Sobrero sintetizou a nitroglicerina, composto químico explosivo; após, em 1867, Alfred Nobel utilizou diatomáceas (um tipo de rocha porosa) para absorver nitroglicerina, formando-se um material pastoso, posteriormente patenteado como dinamite (PAGLIARO; ROSSI, 2008; QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

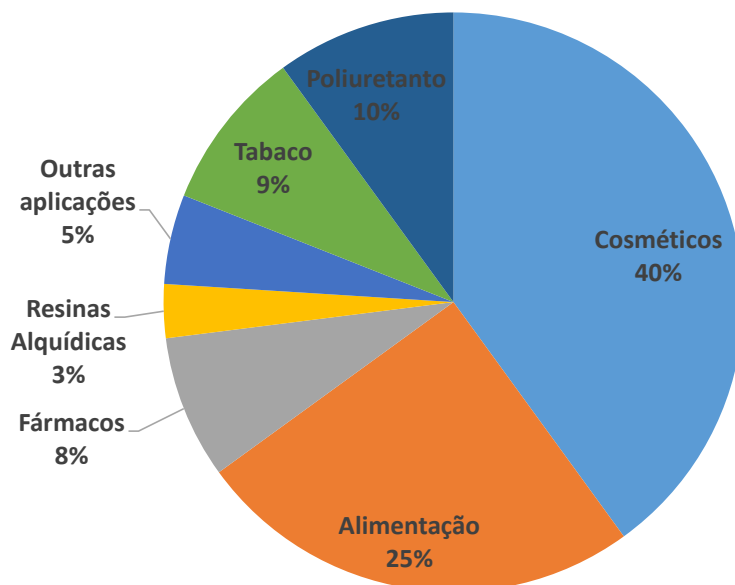
Segundo Ciriminna *et al.* (2014), historicamente grande parte da glicerina manufaturada era proveniente da indústria de sabão. Entretanto, devido a Primeira Guerra Mundial, a quantidade de glicerol produzida como subproduto deste segmento era insuficiente para a demanda de nitroglicerina e dinamites; como consequência, surgiram nos Estados Unidos e na Europa as primeiras plantas de produção de glicerol através do processo de fermentação microbiana de açúcar.

Em 1943, o conglomerado de indústrias químicas *IG Farben* começou a utilizar o petróleo como matéria-prima para a produção de glicerina por intermédio da cloração em alta temperatura do propeno. Após a Segunda Guerra Mundial, outras plantas similares de produção de glicerina foram abertas em diversos países. Até 2003, cerca de 25% da demanda mundial deste produto era mantido por esse segmento da petroquímica (CIRIMINNA *et al.*, 2014).

#### **2.4.1 Aplicações Comerciais Tradicionais**

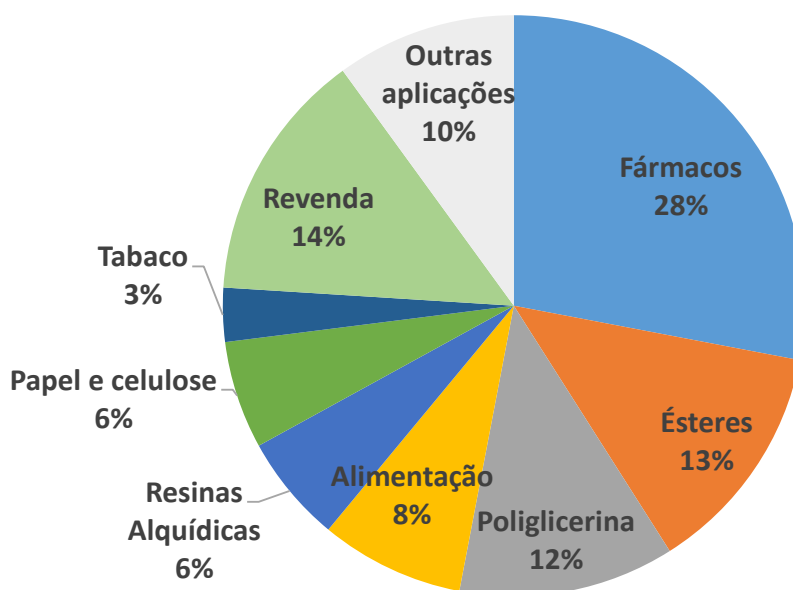
A maior parte do glicerol comercializado é utilizado sem qualquer modificação química e, dependendo do setor industrial, as aplicações são diversas como, por exemplo, na indústria de alimentos, onde ele é utilizado como umectante e emulsificante. Em fármacos, a glicerina é utilizada na elaboração de emolientes, xaropes, cápsulas e como agente crioprotetor. Outro grande setor que utiliza o glicerol como insumo é o de tabacos, para a prevenção do ressecamento do produto. As Figuras 5 e 6 exibem, respectivamente, o consumo de glicerina pelos diversos setores tradicionais no mundo e no Brasil (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

**Figura 5** – Mercado mundial de consumo do glicerol pelos setores tradicionais.



Fonte: Adaptado de Quispe, Coronado e Carvalho (2013).

**Figura 6** – Mercado brasileiro de consumo de glicerol por diferentes setores industriais.



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2016).

#### 2.4.2 Biodiesel e o Mercado do Glicerol

Segundo He, McNutt e Yang (2017), a comercialização da glicerina movimentou cerca de 1 bilhão de dólares em 2017 e é esperado alcançar a marca de 2,52 bilhões de dólares em 2020, com a indústria do biodiesel sendo a principal fonte de injeção.

Como explicitado anteriormente, o processo mais utilizado para fabricação de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais (ou gorduras animais); esse processo forma como coproduto o glicerol, que representa pelo menos 10% em volume da mistura reacional final. Em consequência do desenvolvimento tecnológico da indústria desse biocombustível, o mercado da glicerina sofreu fortes alterações no início do século 21 (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

Em 2011, mais de 65% do glicerol mundial proveio de plantas de biodiesel. Atualmente, esta indústria é responsável pela produção de 7,6 milhões de metros cúbicos de glicerol nos Estados Unidos, por cerca de 1 milhão de metros cúbicos na Europa e 341 mil metros cúbicos no Brasil. Entretanto, o mercado tradicional do glicerol não é capaz de absorver a crescente abundância desse insumo (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016; ANP, 2017; SHEN *et al.*, 2017).

Devido ao excesso de glicerina no mercado, o preço da tonelada diminuiu significativamente. Nos Estados Unidos a glicerina era vendida a \$2000/tonelada em 1995, 15 anos depois, em 2010, a tonelada era vendida por cerca de \$500. Na União Europeia a queda de preço foi mais acentuada, pois a glicerina, que era comercializada por \$3500/tonelada em 1995, caiu para abaixo de \$500/tonelada em 2010 (CIRIMINNA *et al.*, 2014).

Outra consequência do excesso de glicerol no mercado foi o fechamento de plantas de produção de glicerina de alguns países tais como o Japão, que em 2005 teve a principal empresa de produção de glicerina fechada. Nos Estados Unidos, a maior planta de fabricação do mundo, da empresa *Dow Chemical*, que produzia de cerca de 60 mil toneladas por ano foi fechada em 2006 e na mesma época, em Londres, a planta da empresa Procter & Gamble também encerrou as atividades (CIRIMINNA *et al.*, 2014).

O glicerol gerado pela produção de biodiesel é denominado “glicerol bruto” e esse possui diversas impurezas tais como metanol (ou etanol), ésteres, sais e, principalmente, água. A concentração de glicerol geralmente varia entre 40 e 70%, dependendo da matéria-prima para produção de biodiesel e do processo usado. Por conta dessas impurezas, o preço para refinar esse produto é elevado, o que ocasiona em pouca atratividade do mercado tradicional, além disso pequenos e médios produtores de biodiesel optam por pagar o descarte do glicerol ao invés de comercializá-lo (HE; MCNUTT; YANG, 2017; QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013; SHEN *et al.*, 2009).

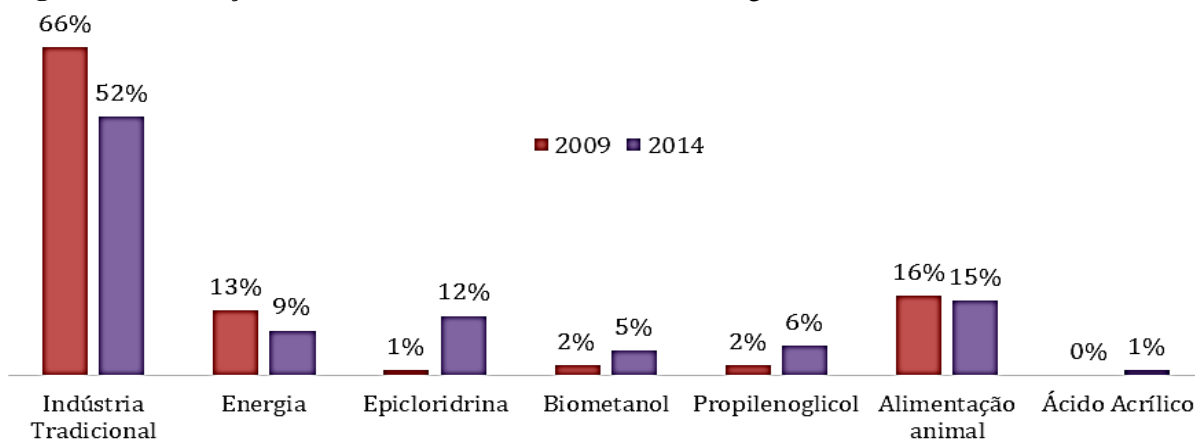
Uma das rotas mais comuns para refinar o glicerol bruto é através de um tratamento que envolve processos de filtração, adição de agentes químicos e destilação fracionada a vácuo para produção de diversos padrões de glicerina. Estas são classificadas pelo seu grau de pureza e do seu tipo de aplicação final; por exemplo, glicerinas com grau de pureza de ~99,5% são as utilizadas em processos industriais para formação de outros compostos químicos, mas que não podem ser aplicadas nas indústrias de alimentos e fármacos (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

Segundo Anitha, Kamarudin e Kofli (2016), se a produção excessiva de glicerol bruto provocar uma depreciação para aproximadamente \$0,10/kg, esse se tornaria atrativamente econômico e poderia se transformar em uma das principais matérias-primas de biorrefinarias. O reflexo desta possibilidade foi o aumento de pesquisas que enfatizam o desenvolvimento de novas aplicações para o glicerol.

### 2.4.3 Novas Rotas de Utilização do Glicerol

Um dos fatores que refreiam o avanço da indústria do biodiesel é a desproporção entre a demanda do mercado tradicional de glicerina e a quantidade produzida que, apesar de a indústria mundial evoluir e diversificar as aplicações para tentar absorver este excesso (Figura 7), ainda não é suficiente para parar a depreciação do glicerol e reestruturar o padrão energético-econômico que depende fortemente de combustíveis não-renováveis (RODRIGUES, 2016).

**Figura 7** – Mudanças na indústria internacional tradicional do glicerol entre os anos de 2009 e 2014.



Fonte: Adaptado de Ciriminna *et al.* (2014).

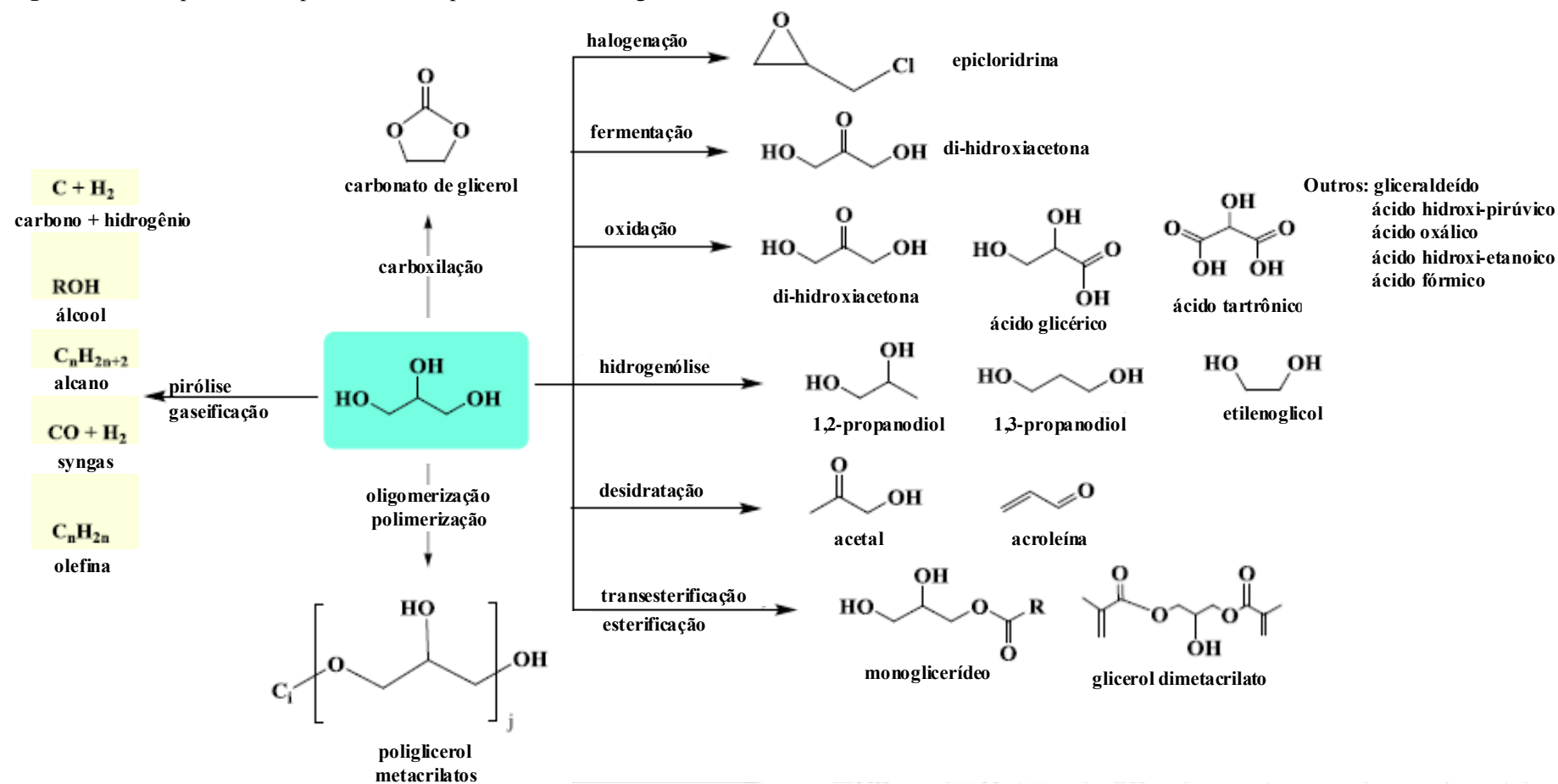
Para absorver o excedente de glicerol no mercado, o desenvolvimento de processos que utilizam esse composto como matéria-prima se tornou imprescindível, sendo refletido no

número de pesquisas publicadas que abordam novos métodos de conversão do glicerol. Entre os anos de 2000 a 2007, mais de 7000 artigos foram publicados e em 2013, foi criado na Europa o projeto GRAIL por uma associação de 15 organizações de 9 países diferentes. Esse projeto teve como objetivo elaborar novas tecnologias para transformar o glicerol em produtos mais atrativos tendo como base a biorrefinaria (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016; CIRIMINNA *et al.*, 2014).

O resultado dessas pesquisas foi o aumento de processos concebidos para agregar valor ao glicerol. Contudo, uma quantidade expressiva dos novos métodos desenvolvidos ainda são moderadamente ineficientes ou ainda pouco estudados para serem aplicados em escala industrial, demonstrando ser pouco provável o consumo de toda a glicerina em excesso no presente e em um futuro próximo (SRISAMAI, 2016; ZHANG *et al.*, 2012).

Devido às suas características, o glicerol é uma molécula altamente funcional e por meio de processos como fermentação, reforma a vapor, oxidação, hidrogenação e outros, é possível produzir diversos compostos valorizados industrialmente, como o hidrogênio (BUFFONI *et al.*, 2017); 1,2-propanodiol (SALAZAR *et al.*, 2014); di-hidroxiacetona (HIRASAWA *et al.*, 2013); acroleína e ácido acrílico (DELEPLANQUE *et al.*, 2010) e outros. A Figura 8 apresenta algumas possíveis transformações desse composto.

**Figura 8** – Exemplos de compostos obtidos pela conversão do glicerol.



Fonte: Adaptado de Srisamai (2016).

Além dos exemplos citados anteriormente, destaca-se a produção de ácido láctico por este possuir grande interesse industrial, uma vez que é a matéria-prima de diversas sínteses orgânicas para produção de bioquímicos, como lactato de etila, fibras biodegradáveis, poli(ácido láctico) e ácido acrílico (RODRIGUES, 2016).

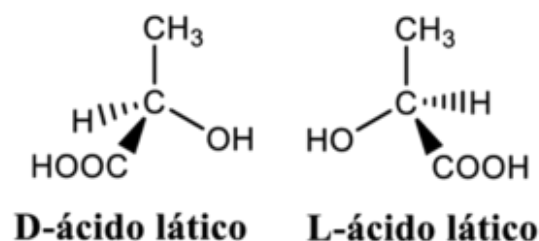
## 2.5 ÁCIDO LÁCTICO

O ácido láctico (2-hidroxipropanóico) é o ácido alfa-hidroxi que mais ocorre na natureza e que pode ser sintetizado por vias biológicas ou químicas; além disso é um dos principais compostos do metabolismo dos seres vivos. Foi descoberto por Carl W. Scheele em 1780 em suas pesquisas com leite talhado e, em 1881, o cientista francês Edmond Frémy produziu ácido láctico via fermentação, processo ainda amplamente utilizado industrialmente (CASTILLO MARTINEZ *et al.*, 2013; DATTA; HENRY, 2006).

É considerado um ácido monoprótico fraco com caráter ácido e básico, miscível em água, glicerol, álcool e outros. Possui baixo ponto de fusão e seu ponto de ebulição é de 122°C a uma pressão igual a 2 kPa, mas não é estável quando aquecido à pressão atmosférica, decompondo-se rapidamente em monóxido e dióxido de carbono (CHEN, 2011; JAIMES, 2013).

Por apresentar um átomo carbono assimétrico, o ácido láctico possui dois enantiômeros, que são isômeros espaciais, não sobreponíveis e com atividade óptica, ou seja, são capazes de desviar a luz polarizada para direita (dextrogiro) ou para esquerda (levogiro). A Figura 9 exibe os isômeros deste ácido (CASTILLO MARTINEZ *et al.*, 2013; CHEN; REN; YE, 2015).

**Figura 9** – Isômeros do ácido láctico.



Fonte: Rodrigues (2016).

O ácido láctico é amplamente utilizado na indústria em vários segmentos. No setor têxtil é utilizado como mordente, que são substâncias utilizadas para fixar os corantes na fibra e, na indústria de cosméticos, em consequência da sua propriedade umectante, é utilizado para

produção de hidratantes. O maior setor industrial que emprega o ácido láctico é o alimentício (DATTA; HENRY, 2006; MOREIRA *et al.*, 2016).

Em 2006, 85% do ácido láctico produzido nos Estados Unidos era empregado no setor de alimentos para produção de cerveja, carnes curadas e, em produtos lácticos em geral, é utilizado para regular o pH, como conservante e até mesmo para inibir a deterioração bacteriana (DATTA; HENRY, 2006). Em 2007, a demanda deste ácido foi estipulada entre 130 e 150 mil toneladas e, em 2012, por conta do desenvolvimento de novas aplicações no setor industrial, estimou-se uma demanda global de 367,3 mil toneladas (CASTILLO MARTINEZ *et al.*, 2013; JAIMES, 2013).

### **2.5.1 Métodos de Produção**

O ácido láctico é um dos compostos mais promissores que pode ser obtido a partir do glicerol e seu processo será melhor especificado posteriormente. Esse ácido também pode ser obtido por síntese química. Entretanto, a principal forma de produção industrial ainda é por fermentação de açúcares. Cerca de 95% do ácido láctico é produzido por via fermentativa que, apesar de obter um rendimento de aproximadamente 90%, é um processo lento e envolve várias etapas complexas de separação e purificação, em virtude disso o preço do produto final é elevado (ROY; SUBRAMANIAM; CHAUDHARI, 2011).

#### **2.5.1.1 Produção por fermentação**

O processo de produção comercial de ácido láctico por via fermentativa começou no final do século 19, sendo considerado um dos primeiros processos biotecnológicos operado em condições controladas. Diversas fontes de carboidratos podem ser usadas como matéria-prima, tais como a cana-de-açúcar, amido hidrolisado, dextrose, beterraba, etc. Geralmente, a fermentação do ácido láctico é feita em meio anaeróbio, o que tem como benefício baixo consumo de energia e o rendimento do processo é aproximadamente 90% (XIAOBO; JIANPING; PEILIN, 2006).

Em geral, a fermentação é conduzida em um reator batelada ou semi-batelada em um período de tempo entre 2 a 4 dias. Faz-se necessário determinar as melhores condições de operação tais como temperatura, pH, aeração, agitação e outras que melhor se adequem ao microrganismo utilizado a fim de obter a melhor seletividade de um dos isômeros ou a mistura



racêmica de ambos (mistura racêmica é a mistura em quantidades iguais dos enantiômeros do ácido láctico) (CASTILLO MARTINEZ *et al.*, 2013).

Por se tratarem de processos complexos, os processos de separação e purificação representam o maior obstáculo da produção, cerca de 50% dos custos provêm destas etapas, pois, embora a água e o ácido láctico possuam pontos de ebulição muito diferentes, é quase impossível obter ácido láctico puro pelo processo de destilação do mosto fermentado em razão da alta afinidade do ácido com a água. Portanto, o preço do produto final é elevado (DATTA; HENRY, 2006; XIAOBO; JIANPING; PEILIN, 2006).

#### 2.5.1.2 Produção por síntese química

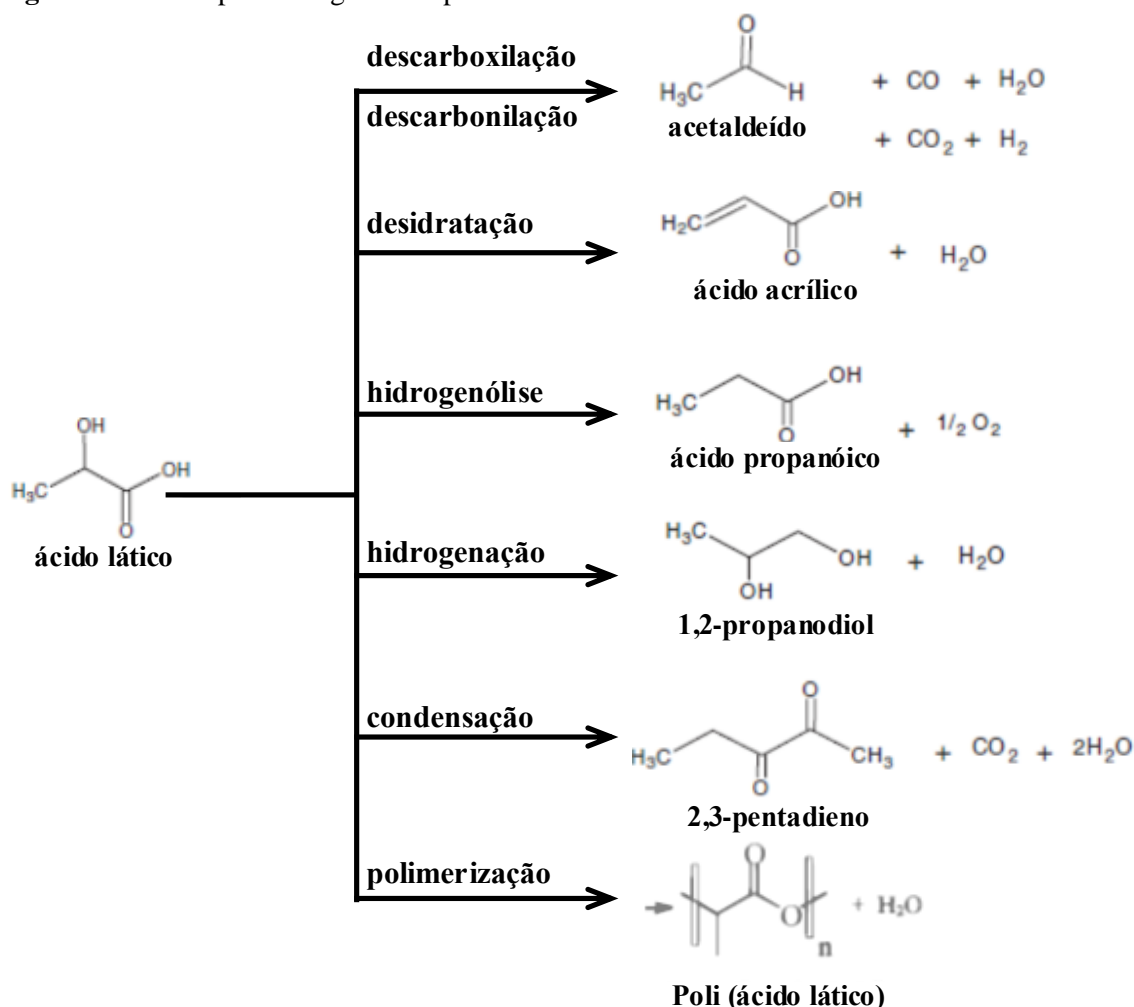
O processo para manufaturar ácido láctico sinteticamente consiste em reagir acetaldeído e cianeto de hidrogênio em meio básico à altas pressões para produção de lactonitrila que, por sua vez, é destilada para purificação e hidrolisada com um ácido forte – sulfúrico ou clorídrico – produzindo, assim, ácido láctico. Em seguida, esse ácido é esterificado com metanol para produzir metil-lactato que também passa por um processo de destilação para purificação e, por fim, o metil-lactato passa por uma hidrólise em uma solução aquosa ácida formando ácido láctico e metanol, esse último retorna ao processo (CASTILLO MARTINEZ *et al.*, 2013).

Essa rota sintética possui diversas limitações, tais como: o uso de uma matéria-prima que provém do petróleo, altos custos de produção e a baixo rendimento de L-ácido láctico que é o mais utilizado por ser o único apropriado para consumo humano. Dessa forma, as plantas que produziam ácido láctico por esta via migraram para o processo fermentativo. Há outras rotas químicas para síntese de ácido láctico tais como a degradação básica de açúcares, oxidação de propilenoglicol, oxidação nítrica do propeno e outros (CASTILLO MARTINEZ *et al.*, 2013; DATTA; HENRY, 2006).

### 2.5.2 Compostos produzidos a partir do Ácido Láctico

O ácido láctico possui dois grupos funcionais, ácido carboxílico e álcool, que permitem uma variedade de reações químicas. As reações primárias deste ácido são descarboxilação, descabonilação, redução, hidrogenação, condensação, esterificação e polimerização, como exposto na Figura 10 (SIMAKOVA; SALMI; MURZIN, 2014).

**Figura 10** – Exemplos de alguns compostos obtidos através da conversão do ácido láctico.



Fonte: Adaptado de Zhang, Lin e Cen (2008).

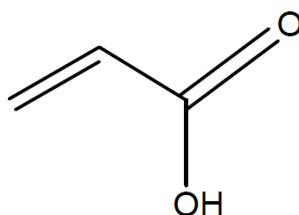
Com exceção do ácido acrílico, que será discutido detalhadamente a seguir, as principais aplicações dos compostos formados pelo ácido láctico, mostrados na Figura 10, são:

- **Ácido propanóico** – empregado para produção de herbicidas, perfumes e plásticos de celulose;
- **2,3-pentadieno** – utilizado como aromatizante em alimentos e como foto inibidor de polímeros;
- **Acetaldeído** – usado na manufatura de diversos compostos como cloral (tricloroacetaldeído) e butilenoglicol;
- **1,2-propanodiol** – empregado como anticongelante, na produção de resinas poliéster insaturadas, na produção de cosméticos, etc.;
- **Poli(ácido láctico)** – considerando que possui propriedades semelhantes ao tereftalato de polietileno (PET), pode substituí-lo em cerca de 20% de suas aplicações atuais.

## 2.6 ÁCIDO ACRÍLICO

O ácido 2-propenóico (Figura 11), conhecido como ácido acrílico, é um ácido carboxílico insaturado, líquido transparente, com odor acre, forma agulhas cristalinas quando solidificado (a 13,5°C) e miscível em água, álcoois, ésteres e muitos outros solventes orgânicos (OHARA *et al.*, 2012).

**Figura 11** – Estrutura molecular do ácido acrílico.



Fonte: Szedlacsek (2013).

Industrialmente, o ácido acrílico e seus ésteres, conhecidos como acrilatos, são utilizados para a produção de polímeros. Contudo, por se polimerizarem muito facilmente perante à luz e calor, são utilizados estabilizantes em sua produção, como o éter monometílico de hidroquinona e a própria hidroquinona que são eficientes apenas na presença de oxigênio (OHARA *et al.*, 2012; XIAOBO; JIANPING; PEILIN, 2006).

Os polímeros de ácido acrílico e acrilatos destacam-se por serem incolores, possuírem elasticidade, de fácil adesão, resistentes ao intemperismo e são estáveis a variações moderadas de temperatura. Em virtude dessas características, estes compostos são muito utilizados na produção de tintas, adesivos, polidores, fibras, detergentes, materiais superabsorventes - como os utilizados em fraldas descartáveis - entre outros (XIAOBO; JIANPING; PEILIN, 2006).

Com um crescimento anual de 4% entre 2006 e 2011, a produção anual de ácido acrílico e acrilatos atingiu o marco de aproximadamente 4,2 milhões de toneladas e, em 2014, a extensão do mercado foi estimada em 5,7 milhões de toneladas. Em 2015, a empresa multinacional Basf inaugurou o “Complexo Acrílico” em Camaçari, na região metropolitana de Salvador (Bahia - Brasil), uma integração de três plantas industriais para produzir acrilato de butila, ácido acrílico glacial e polímeros superabsorventes, o complexo tem a capacidade de produzir 160 mil toneladas de produtos por ano (BASF, 2015; BLANCO; LORIDANT; PINEL, 2016; GRAND VIEW RESEARCH, 2016).

Comercialmente, o ácido acrílico é produzido pela indústria petroquímica. Desde a década de 1960, vários processos foram desenvolvidos e patenteados para a produção deste composto tais como a hidrólise da acetonitrila, síntese catalítica do acetileno, técnica Reppe,

entre outros. A maioria desses processos foram substituídos por empresas petroquímicas devido ao baixo rendimento ou por utilizarem insumos e produzirem resíduos tóxicos e/ou muito corrosivos, dentre outros fatores. Esses processos foram sucedidos em sua maioria pela oxidação do propeno (XU; ZHU; CHEN, 2011).

Segundo Ohara *et al.* (2012), a oxidação do propeno para a produção de ácido acrílico pode ser realizada em uma ou duas etapas; o estudo dessa reação começou no final da década de 1950 e desde então várias patentes foram depositadas em referência aos dois processos. A oxidação em uma etapa possui algumas desvantagens em relação à de duas etapas, como o baixo rendimento da reação, de aproximadamente 50-60%, e a rápida desativação do catalisador.

Ainda de acordo com Ohara *et al.* (2012), a reação de duas etapas necessita de diferentes tipos de catalisadores e condições de processo em cada um dos estágios para atingir a conversão ótima. A primeira etapa dessa reação consiste no uso de catalisadores multicomponente (geralmente a base de molibdênio e bismuto) para propiciar a oxidação seletiva do propeno em acroleína (aldeído tóxico e inflamável), obtendo-se rendimentos acima de 85%. A segunda etapa é responsável pela oxidação dessa acroleína em ácido acrílico e catalisadores multicomponente de óxidos metálicos são os mais utilizados nesse processo. Contudo, ainda há vários estudos sobre os tipos de catalisadores que podem ser utilizados nesse segundo estágio para se obter o maior rendimento de ácido acrílico.

Uma vez que o mercado do ácido acrílico está subordinado à indústria do petróleo e suas adversidades como poluição, escassez de recursos e suas variações de mercado, houve um crescimento no número de pesquisas que estudam formas alternativas de fabricar esse ácido, tanto por rotas biológicas quanto por rotas químicas (XU; ZHU; CHEN, 2011).

Dentre as rotas químicas alternativas para produção desse ácido, destacam-se a oxidesidratação do glicerol e a desidratação do ácido láctico, tais reações serão expostas no tópico a seguir. O mesmo não será feito para as vias biológicas, visto que fogem do escopo do trabalho.

Todavia, de acordo com Blanco, Loridant e Pinel (2016), há um método de produção de ácido acrílico sendo estudado que envolve ambos os processos, uma etapa biológica e uma química. Tal método consiste na produção de ácido 3-hidroxiopropanóico (3-HP) através da fermentação de sacarídeos com microrganismos geneticamente modificados para obtenção de maior rendimento. Após, esse composto passa por uma etapa de purificação e, subsequentemente, por um processo de desidratação para formação de ácido acrílico.

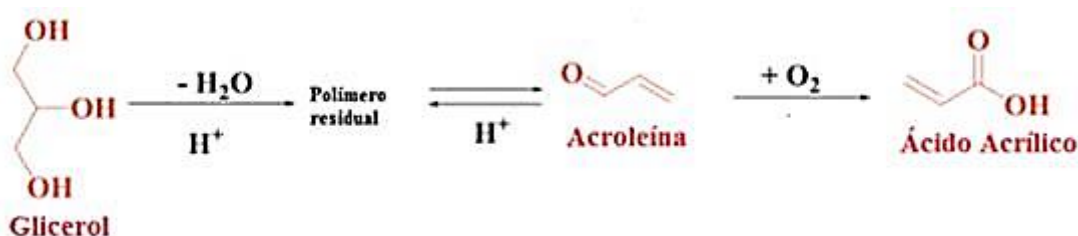
### 2.6.1 Produção de Ácido Acrílico a partir da Oxidesidratação do Glicerol

Como citado anteriormente, a acroleína é um importante insumo industrial, visto que é o intermediário para a formação de ácido acrílico e outros compostos. Em 1933, a empresa farmacêutica alemã *Scheering-Kahlbaum* depositou uma patente (nº 695.931) descrevendo o processo de desidratação do glicerol em acroleína em fase gasosa, utilizando catalisadores suportados de lítio-fosfato e cobre-fosfato sob temperaturas de 300°C a 600°C resultando um rendimento máximo de 75% (DELEPLANQUE *et al.*, 2010).

Segundo Blanco, Loridant e Pinel (2016), muitas outras pesquisas sucederam a patente de 1933, principalmente após o desenvolvimento da indústria do biodiesel, que ocasionou o excesso de glicerol no mercado. Entretanto, a maioria dos processos desenvolvidos apresentaram adversidades, como a desativação do catalisador, necessitando etapas de regeneração do mesmo, aumentando os custos e, assim, tornando-os economicamente inviáveis para a produção de ácido acrílico a partir da oxidação desta acroleína.

De acordo com Liu *et al.* (2014), sob aspectos econômicos, a conversão subsequente de acroleína em ácido acrílico logo após a sua síntese a partir do glicerol seria mais atrativo, uma vez que se faria desnecessário o armazenamento, tratamento e transporte de acroleína. Este processo é denominado oxidesidratação do glicerol, que consiste em etapas consecutivas de desidratação e oxidação, resultando na formação de ácido acrílico, tendo como intermediário a acroleína (Figura 12).

**Figura 12** – Reação de oxidesidratação do glicerol.



Fonte: Adaptado de Shen *et al.* (2014).

Ainda segundo Liu *et al.* (2014), a dificuldade desse processo reside na síntese de um catalisador que possua sítios ácidos e redox, que seja suficientemente estável e que promova condições ótimas de processos similares em ambas etapas. Com base nesse princípio, várias pesquisas concentraram-se em desenvolver catalisadores com estas características.

Dentre as pesquisas publicadas que abordam esse tema podem ser destacadas a de Deleplanque *et al.* (2010), que estudaram os processos de desidratação para produção de acroleína e oxidesidratação para produção de ácido acrílico frente às diferentes misturas de catalisadores, o melhor rendimento para produção de acroleína foi de 92%, sendo o catalisador fosfato de ferro. Entretanto, o maior rendimento para produção de ácido acrílico foi apenas de 28,4%, utilizando molibdênio/vanádio e tungstênio/vanádio como catalisadores. Shen *et al.* (2014) também estudaram os efeitos dos catalisadores molibdênio/vanádio e tungstênio/vanádio para produção de ácido acrílico, obtendo um rendimento máximo de 25,7%.

Liu *et al.* (2014), por sua vez, optaram por comparar o efeito de utilizar dois catalisadores diferentes, um com sítios ácidos e um com sítios redox, para realizar a oxidesidratação. O estudo consistiu em comparar a eficiência desses catalisadores em duas configurações diferentes dentro do reator: juntos em um leito fixo ou separados em dois leitos. O maior rendimento de ácido acrílico nos dois casos foi, respectivamente, igual a 25% e 75%. Outra pesquisa que pode ser destacada é a de Possato *et al.* (2017) que estudaram o efeito de tratamentos térmicos em catalisadores de molibdênio/vanádio no rendimento e na seletividade da reação, tendo como melhor resultado uma conversão de 97% de glicerol com 37% de seletividade para ácido acrílico.

### **2.6.2 Produção de Ácido Acrílico pela Desidratação do Ácido Lático**

Este tópico contempla o resumo dos processos disponíveis na literatura acerca da desidratação do ácido lático em ácido acrílico a partir de sínteses heterogêneas em reatores contínuos. A desidratação do ácido lático em ácido acrílico catalisada por água em altas temperaturas será melhor detalhada posteriormente.

A síntese de ácido acrílico a partir do ácido lático é o objeto de vários depósitos de patentes. O primeiro relato da possibilidade dessa reação foi em 1958, quando Holmen (1958) depositou nos Estados Unidos a patente de número 2.859.240, onde foi descrito a reação em fase gasosa do ácido lático catalisada por uma mistura de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) a uma temperatura de 400°C. O processo foi realizado em um reator tubular de leito fixo com uma alimentação de 15 mL.h<sup>-1</sup> resultando em uma seletividade de 68% para ácido acrílico.

Sawicki (1988), por sua vez, propôs em sua patente o uso do sal fosfato dissódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) suportado em sílica para a desidratação do ácido lático. O processo foi executado

em um reator tubular a uma temperatura de 350°C, o ácido láctico foi injetado no reator em uma concentração de 20% em massa e sob uma vazão de 0,34 mL.min<sup>-1</sup>. O resultado foi uma seletividade de 65% e um rendimento de 58% de ácido acrílico. Neste mesmo ano, foi reportado na patente de Paparizos, Dolhyj e Shaw (1988) um rendimento de 43% de ácido acrílico a partir da desidratação do ácido láctico a 340°C, utilizando-se fosfato de alumínio (AlPO<sub>4</sub>) como catalisador, esse último passando por um tratamento com amônia antes de ser utilizado.

Outra patente que pode ser destacada é a de Villalobos e Ioannis (2013), que obtiveram uma seletividade de 93% em ácido acrílico ao realizar a reação em um reator de quartzo a uma temperatura de 350°C, utilizando fosfato de potássio bibásico (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) tratado com nitrato de bário (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) como catalisador; além disso foi reportado que este catalisador foi estável por pelo menos 21 horas de reação, sem diminuição significativa na seletividade.

Segundo Blanco (2014), paralelamente ao depósito de patentes, muitos grupos de pesquisas se dedicaram a estudar a desidratação do ácido láctico e publicaram diversos trabalhos sobre o assunto, no qual aqueles com ênfase na síntese heterogênea concentraram-se, principalmente, no uso de sais e zeólitas modificadas como catalisadores do processo.

Wadley *et al.* (1997) publicaram um dos primeiros trabalhos de otimização das condições de processo para a desidratação do ácido láctico utilizando o método *Box-Behnken* (metodologia de otimização baseada na aplicação de planejamento experimental fatorial). Os três parâmetros escolhidos para otimização e seus respectivos intervalos de estudos foram temperatura (280-350°C), pressão (0,2-1,0 MPa) e tempo espacial (0,5-4,0 s). Todas as reações foram realizadas utilizando nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) suportado em sílica como catalisador em um reator de leito fixo vertical e de fluxo descendente. O melhor resultado foi um rendimento de 17% de ácido acrílico obtido a uma temperatura de 350°C, um tempo espacial de 2,2 s e uma pressão 0,2 MPa.

Além disso, com base nos resultados do planejamento, Wadley *et al.* (1997) fizeram reações adicionais em condições diferentes daquelas aplicadas, resultando em um rendimento de 26% de ácido acrílico a 370°C, 0,5 s e 0,4 MPa. Por fim, foram calculadas as constantes pré-exponenciais (A) e as energias de ativação (E<sub>a</sub>) da Equação de Arrhenius para todas as reações observadas na pesquisa, os resultados estão dispostos na Tabela 1. Com esse modelo, foi pressuposto que a formação de ácido acrílico é favorecida por altas temperaturas, baixos tempos espaciais e baixas pressões; o modelo se adequou bem aos dados experimentais para pressões

baixas, contudo, os rendimentos teóricos não corresponderam aos experimentais nas reações com pressões próximas a 1,0 MPa.

**Tabela 1** – Parâmetros cinéticos (315°C, 0,6 MPa).

Reação	Ordem da reação	A	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
Ácido láctico → Acetaldeído	1ª ordem	$9,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	115
Ácido láctico → 2,3-pentadieno	2ª ordem	$6,5 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	110
Ácido láctico → ácido acrílico	1ª ordem	$9,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	137
Ácido acrílico → produtos	1ª ordem	$9,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	132
2,3-pentadieno → produtos	1ª ordem	$9,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	138

Fonte: Adaptado de Wadley *et al.* (1997).

Assim como Wadley *et al.* (1997), Zhang *et al.* (2014) também utilizaram nitrato de sódio para a conversão catalítica do ácido láctico, analisando a influência do suporte e da quantidade de sal impregnada na eficiência da reação. Os suportes utilizados para a preparação do catalisador foram a sílica mesoporosa SBA-15 e a sílica pirogênica; as frações mássicas de nitrato de sódio impregnadas foram de 9 a 33%. O melhor resultado foi um rendimento de 44,8% de ácido acrílico obtido a partir do catalisador 23%  $\text{NaNO}_3/\text{SBA-15}$ .

Segundo Peng *et al.* (2014), sob altas temperaturas, sítios ácidos promovem a desidratação do ácido láctico. Contudo, uma acidez muito alta favorece as reações de descarboxilação e descarbonilação desse ácido, formando acetaldeído e afetando o rendimento de ácido acrílico; catalisadores básicos ou sem sítios ácidos também não são eficazes para esse processo. Nesse contexto, Peng *et al.* (2014) estudaram a acidez e a eficiência de sulfatos metálicos para a reação de desidratação; os sulfatos selecionados foram os de alumínio, níquel, zinco, magnésio, cálcio, bário e sódio. Ao operar o sistema a 400°C, com o ácido láctico a uma concentração de 20% em massa em uma solução aquosa, as maiores conversão e seletividade foram obtidas com o sulfato de bário que foram, respectivamente, 99,8% e 74%.

Tang *et al.* (2014) analisaram a eficiência de um outro sal de bário como catalisador dessa reação, o pirofosfato de bário ( $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), a qual foi realizada em um reator de quartzo de leito fixo com fluxo descendente a uma temperatura de 400°C. A concentração inicial de ácido láctico foi de 20% em massa em uma solução aquosa com uma vazão de  $1,0 \text{ mL.h}^{-1}$ . Nessas condições, foi possível obter uma conversão de 99,7% de ácido láctico com uma seletividade de 76% de ácido acrílico.

As zeólitas modificadas também são o foco de pesquisas sobre a síntese catalítica do ácido acrílico a partir do ácido láctico. Zhang *et al.* (2016), por exemplo, usaram a zeólita ZSM-

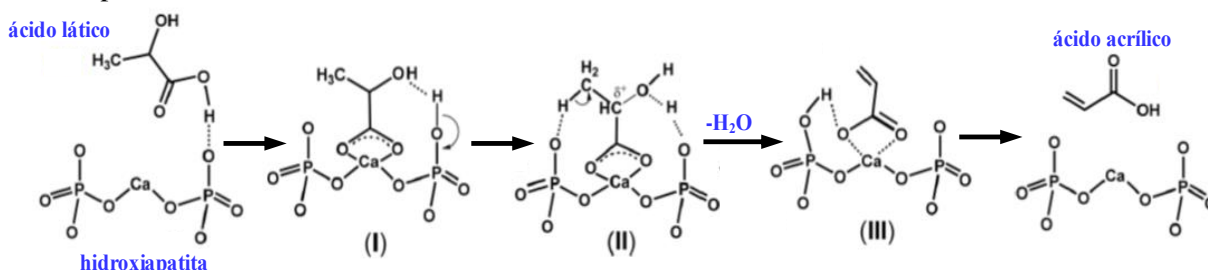


5, tratada com hidróxido de sódio (NaOH) e fosfato dissódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), como catalisador da reação. Para encontrar o melhor rendimento, foram avaliadas diferentes condições de processo, que sucederam em um reator de aço de leito fixo e uma concentração inicial de ácido láctico de 30% em massa em uma solução aquosa. O resultado mais favorável foi obtido quando a zeólita foi tratada com soluções de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e a reação realizada a uma temperatura de  $350^\circ\text{C}$  e uma pressão atmosférica. A conversão de ácido láctico e a seletividade para ácido acrílico foram, respectivamente, 96,9% e 77,9%.

Assim, como Peng *et al.* (2014), Yan *et al.* (2014) decidiram escolher um catalisador para a síntese de ácido acrílico tendo em consideração o efeito da acidez do catalisador na seletividade da reação de desidratação. Segundo Yan *et al.* (2014), a hidroxiapatita, que é um fosfato de cálcio que possui a fórmula estequiométrica  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , onde a razão molar entre cálcio (Ca) e fósforo (P) é igual a 1,67, é muito utilizada em catálises ácido-básicas. Além disso, uma variação na razão molar Ca/P entre 1,50 e 1,67 modificaria a estrutura molecular, alterando a proporção de sítios ácidos e básicos da hidroxiapatita e, em consequência, potencialmente favoreceria a desidratação do ácido láctico.

Em virtude dessa possibilidade, Yan *et al.* (2014) analisaram a eficiência de hidroxiapatitas preparadas com diferentes razões molares Ca/P e calcinadas em temperaturas diferentes, entre  $360^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$ . O melhor resultado, um rendimento de 62% de ácido acrílico, foi obtido com a hidroxiapatita de razão Ca/P igual a 1,62 calcinada a  $360^\circ\text{C}$ . Ademais, também foi proposto um provável mecanismo de desidratação do ácido láctico catalisada pela hidroxiapatita, como exposto na Figura 13. Na primeira etapa (I) ocorreria a adsorção do ácido láctico na superfície do catalisador, formando-se lactato pela interação da hidroxila com os átomos da superfície básica (P=O) e da carbonila com os átomos de cálcio. Assim, a cooperação catalítica ácido-básica propiciaria a desidratação do lactato na superfície do catalisador, formando-se acrilato (etapa II) e, por fim, ocorreria a dessorção deste último da superfície da hidroxiapatita (etapa III).

**Figura 13** – Mecanismo proposto para a desidratação de ácido láctico em acrílico catalisada por hidroxiapatita.



Fonte: Adaptado de Yan *et al.* (2014).

## 2.7 PROCESSO HIDROTÉRMICO

Segundo Fang e Xu (2014), com a crescente preocupação com impactos ambientais ocasionados pelo avanço científico-tecnológico, a escolha de um meio reacional apropriado se tornou significativa, dado que as reações químicas são executadas predominantemente em solventes. Em consequência, a água se tornou mais relevante nas últimas décadas para sínteses químicas em virtude de ser atóxica, não-inflamável, abundante, ambientalmente segura, além de poder substituir solventes orgânicos em diversas reações.

Todavia, a maioria dos componentes orgânicos, por sua vez, são pouco solúveis em água nas condições ambientes de pressão e temperatura, uma vez que nesse estado a água possui uma alta constante dielétrica. Com o aumento da temperatura, a forte interação entre as moléculas da água, ocasionada pelas ligações de hidrogênio, é atenuada e, próximo ao ponto crítico – o ponto onde não há distinção das fases líquida e gasosa de uma substância, alcançado pelo aumento de temperatura e pressão onde, acima desse ponto, o fluido passa a ser denominado supercrítico –, a constante dielétrica da água diminui consideravelmente, tornando-se equivalente às constantes dielétricas dos orgânicos e, em consequência, aumentando seu grau de solubilidade (FANG; XU, 2014).

A aplicação de fluidos supercríticos como solventes em diversos tipos de reações químicas possui certo destaque em escala laboratorial e industrialmente, visto que possuem características convenientes, como densidades maiores do que as dos gases e viscosidades menores do que as dos líquidos. Ademais, como suas propriedades dependem fortemente da temperatura e pressão em que se encontram, estas podem ser ajustadas para melhor se adequarem ao processo para o qual será utilizado (MARCUS, 2012).

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) supercrítico possui propriedades análogas às de hidrocarbonetos leves e é um dos fluidos supercríticos mais empregados industrialmente dado que o  $\text{CO}_2$  é um gás inerte, acessível em um alto grau de pureza, de baixo custo e pode ser convertido a seu estado supercrítico facilmente visto que sua temperatura crítica é de  $31^\circ\text{C}$ , embora seja necessário um compressor de alta pressão (KOPETZKI, 2011).

A água, porém, possui ponto crítico alto ( $374^\circ\text{C}$  e  $22,1\text{ MPa}$ ) e, devido a essas condições excessivas, obter um alto grau de seletividade nas reações em água supercrítica torna-se difícil. Por conseguinte, adotar condições mais brandas de processo, subcríticas, seria mais propício

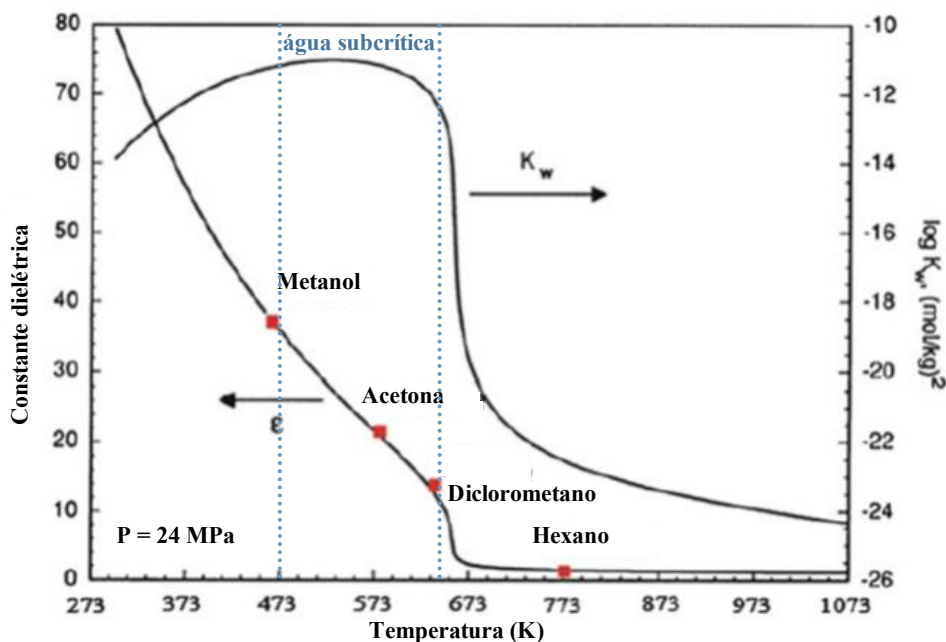
para o controle da reação e seletividade dos produtos. Não há definição clara sobre quais temperatura e pressão seriam necessários para alcançar essa região subcrítica, que também é referida como hidrotérmica. Marcus (2012), por exemplo, afirma que esse estado seria alcançado em temperaturas superiores a 300°C e inferiores à temperatura supercrítica, já Kopetzki (2011) aponta que o intervalo de temperatura seria entre 200 e 300°C, Zhang *et al.* (2012), contudo, apenas indica que água hidrotérmica seria aquela superior a 200°C e com pressão suficiente para que esta continue em seu estado líquido. Nesse trabalho, assim como em Srisamai (2016), a água subcrítica é aquela que possui temperaturas entre 200°C e 374°C e com pressão igual ou superior à pressão de vapor.

### **2.7.1 Propriedades da Água Hidrotérmica**

As propriedades físico-químicas da água variam significativamente de acordo com suas temperatura e pressão. Essa mudança ocorre principalmente pela modificação estrutural ocasionada pelo enfraquecimento e ruptura das ligações de hidrogênio, a uma temperatura de 300°C, por exemplo, há cerca de 60% das ligações hidrogênio a menos em comparação à temperatura ambiente (KOPETZKI, 2011).

Dentre as propriedades da água subcrítica, destacam-se o produto iônico ( $K_w$ ) e a constante dielétrica ( $\epsilon$ ). A Figura 14 exibe o comportamento dessas duas características em função da temperatura em uma pressão constante de 24 MPa. Como explicitado anteriormente, com o enfraquecimento das ligações de hidrogênio a constante dielétrica da água decresce consideravelmente e assimila-se àquelas de solventes orgânicos regularmente utilizados, como metanol, acetona e diclorometano (FANG; XU, 2014; SRISAMAI, 2016).

**Figura 14** – Variações da constante dielétrica e produto iônico da água em relação a temperatura a uma pressão constante de 24 MPa.



Fonte: Adaptado de Fang e Xu (2014).

Ademais, a redução das ligações de hidrogênio intensifica o grau de autodissociação da água em íons hidrônio ( $H_3O^+$ ) e hidróxido ( $OH^-$ ), ou seja, aumentam o seu produto iônico. A 350°C, por exemplo, o  $K_w$  da água subcrítica é cerca de 1000 vezes maior do que aquele da água a temperatura ambiente e, além disso, o aumento da concentração de hidrônios resulta na redução do pH. Nessa mesma temperatura, 350°C, o ponto de neutralidade da água modifica de 7 para, aproximadamente, 5,5. Desse modo, a elevada quantidade de hidrônio e hidróxido em processos hidrotérmicos favorecem reações que necessitam de catalisadores ácidos ou básicos e, em alguns casos, podendo substituí-los (JIN; ENOMOTO, 2008; SRISAMAI, 2016).

Em processos hidrotérmicos, a água não atua apenas como solvente, mas também como reagente, catalisador e/ou produto, em virtude de suas características citadas precedentemente e de outras propriedades importantes, como sua viscosidade, polaridade, massa específica, compressibilidade isotérmica e difusividade (QADARIYAH *et al.*, 2011).

### 2.7.2 Conversão Hidrotérmica do Glicerol

O estudo sobre a aplicação da água hidrotérmica começou na década de 1970 e, desde então, diversos trabalhos foram publicados sobre seu emprego em diferentes tipos processos, como gaseificação de resíduos orgânicos (SCHMIEDER *et al.*, 2000), reciclagem de plásticos (GOTO, 2009), meio reacional para sínteses químicas (DUDD *et al.*, 2003), liquefação de

carvão mineral (SHI *et al.*, 2017) e processamento de biomassa ((BONN; CONCIN; BOBLETER, 1983; JIN; ENOMOTO, 2008, 2011; KRUSE; GAWLIK, 2003; WANG *et al.*, 2011).

Outra aplicação do processo hidrotérmico explorada é a conversão do glicerol, visto que além de haver um excesso do mesmo no mercado, este é capaz de produzir diversos compostos químicos de maior valor comercial. Além disso, a conversão hidrotérmica do glicerol é considerada um dos métodos mais promissores para produção de outras substâncias, uma vez que este processo tem o potencial de sintetizar compostos a partir da glicerina bruta proveniente da indústria do biodiesel, visto que a tecnologia hidrotérmica é capaz de processar matérias-primas mistas (com fases orgânica e inorgânica), uma vez que a maior impureza presente no glicerol bruto é a água, fazendo-se desnecessárias as etapas de desidratação e de purificação do glicerol bruto (SRISAMAI, 2016).

Sob condições de processo distintas, como temperatura, pressão e, principalmente, o tipo de catalisador utilizado, a degradação hidrotérmica do glicerol é capaz de produzir compostos diferentes. Em 1985, Antal *et al.* (1985) publicaram um trabalho sobre a degradação do glicerol em água supercrítica, sem a presença de um catalisador, a uma temperatura de 500°C; nesse processo apenas 38% do glicerol foi convertido, formando principalmente acetaldeído e acroleína.

Em 2002, Bühler *et al.* (2002) também estudaram o processo de degradação do glicerol em água sub e supercrítica sem um catalisador em um reator contínuo. O melhor resultado foi uma conversão de 31% de glicerol a 467°C e 45 MPa, transformado principalmente em acetaldeído; foi observado a formação de outros compostos em menor quantidade, como acroleína, metanol, etanol, formaldeído, monóxido de carbono, dióxido de carbono e outros.

Dessa forma, segundo Rodrigues (2016), para favorecer a seletividade dos produtos e a conversão do glicerol, além de diminuir as condições extremas utilizadas, grupos de pesquisas concentraram-se no uso de catalisadores no processo. A conversão catalítica pode ser realizada com auxílio de catalisadores ácidos ou básicos, homo ou heterogêneos. Entretanto, por não fazer parte do escopo deste trabalho, a conversão hidrotérmica do glicerol catalisada por ácidos será brevemente apresentada.

Como citado, a conversão não-catalítica do glicerol é capaz de produzir diferentes substâncias, principalmente acetaldeído e acroleína. Ao realizar o processo hidrotérmico com catalisadores ácidos, é possível aumentar significativamente o rendimento e a seletividade de

acroleína. Watanabe *et al.* (2007) investigaram a conversão do glicerol em acroleína em temperaturas de 300°C a 400°C e, utilizando ácido sulfúrico como catalisador, o melhor resultado foi uma seletividade de 81% de acroleína, contudo, obtida nas temperatura e pressão, respectivamente, iguais a 400°C e 34,5 MPa com uma concentração de 5 mM de ácido sulfúrico.

Cheng, Liu e Ye (2013), por sua vez, compararam a conversão da glicerina comercial e bruta em acroleína utilizando, também, ácido sulfúrico como catalisador. Ambas produziram resultados satisfatórios e semelhantes, seletividades acima de 80%, sob as mesmas condições hidrotérmicas, a uma temperatura de 335°C, e com a mesma concentração de ácido sulfúrico (25 mM). Reforçando a teoria exposta de que se faz desnecessário a purificação prévia da glicerina bruta para sua conversão hidrotérmica.

Com o objetivo de reduzir o uso de ácidos fortes para a síntese de acroleína através da degradação do glicerol, alguns grupos de pesquisas estudaram a eficiência de diferentes tipos de catalisadores, como sais metálicos (OTT *et al.*, 2006), óxidos metálicos (AKIZUKI; OSHIMA, 2013) e zeólitas (DE OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Apesar de existir em diversas referências o estudo da síntese da acroleína pelo glicerol, as referências na literatura acerca do uso de catalisadores básicos para a conversão do mesmo pelo processo hidrotérmico eram escassas até 2005. Um grupo de pesquisa japonês, motivados por essa exiguidade e pelo fato de que a glicerina bruta era predominantemente originada através da transesterificação básica do biodiesel, estudaram o efeito de um catalisador alcalino no processo hidrotérmico do glicerol. Kishida *et al.* (2005) reportaram que o glicerol poderia ser convertido em ácido láctico com altos rendimento e seletividade utilizando hidróxido de sódio como catalisador.

### **2.7.3 Produção de Ácido Láctico a partir do Glicerol**

Como exposto anteriormente, o ácido láctico é um composto químico que possui amplo interesse industrial, visto que é muito utilizado em setores economicamente relevantes, como o alimentício. Além disso, seus dois grupos funcionais permitem que seja convertido em substâncias de maior valor agregado, como ácido acrílico, ácido propanóico e poli(ácido láctico). O principal método de produção do ácido láctico ainda é pela fermentação de carboidratos, contudo, Kishida *et al.* (2005) publicaram o primeiro trabalho sobre a possibilidade do ácido láctico ser produzido a partir do glicerol.

Nesse trabalho, Kishida *et al.* (2005) analisaram o comportamento do processo hidrotérmico do glicerol catalisado por hidróxido de sódio (NaOH). A temperatura utilizada foi constante em todos os testes, igual a 300°C, a concentração inicial de glicerol também se manteve a mesma (0,33 M). O processo foi realizado em um reator batelada, com tempos de residência entre 60 e 150 minutos; também foi alterada a concentração de NaOH entre os testes, variadas entre 0,25 a 1,25 M. O produto principal identificado nos processos foi o ácido láctico, mas também foram verificadas pequenas concentrações de aldeído pirúvico, ácido acético e ácido fórmico. O melhor resultado foi o rendimento molar de ácido láctico de 90%, obtido com uma reação de 90 minutos e uma concentração de NaOH de 1,25 M.

Em 2009, o mesmo grupo de pesquisa publicou um novo artigo sobre a conversão de glicerol em ácido láctico. Neste trabalho, Shen *et al.* (2009) compararam a eficiência de hidróxidos de alumínio, metais alcalinos (lítio, sódio e potássio) e alcalinos-terrosos (magnésio, cálcio, estrôncio e bário) como catalisadores da reação. As condições de processo utilizadas foram as mesmas do trabalho anterior, temperatura de 300°C (com uma pressão de vapor gerada de 9 MPa), tempo reacional de 90 minutos e concentração inicial de glicerol igual a 0,33 M. O melhor resultado também foi o rendimento molar de ácido láctico de 90%, alcançado com o uso dos hidróxidos de sódio e de potássio, contudo, o hidróxido de potássio obteve esse resultado com uma concentração menor. Além disso, o hidróxido de alumínio mostrou-se ineficiente para catálise desse processo. Os hidróxidos de metais alcalinos foram mais eficientes do que os de alcalinos-terrosos e, por fim, foi concluído que a eficácia da reação não dependia apenas da concentração de íons hidróxidos no meio, mas também dos íons metálicos dos catalisadores presentes na reação.

Ramírez-Lópes *et al.* (2010), por sua vez, investigaram a conversão de glicerol comercial e bruto (85% puro) em ácido láctico ao utilizar altas concentrações de reagente. O catalisador escolhido, assim como nos trabalhos citados anteriormente, foi o hidróxido de sódio (NaOH). Para realizar esse estudo, o grupo de pesquisa adotou quatro variáveis: temperatura (250 - 290°C), tempo reacional (30 - 250 minutos), concentração de glicerol (2,5 - 3,5 M) e a razão molar NaOH/glicerol (1,1 - 1,75). O melhor rendimento de ácido láctico pela conversão da glicerina comercial foi de 84,5%, obtido a uma temperatura de 280°C, com um tempo reacional de 90 minutos, uma concentração inicial de glicerol de 2,5 M e uma razão molar de 1,1. Também foi possível observar que condições de processos superiores a essas favoreciam a produção de subprodutos, como ácido oxálico, ácido fórmico e ácido acrílico. Por fim, o

rendimento do processo do glicerol bruto foi semelhante ao comercial, de 85%, nas mesmas condições adotadas.

Zhang *et al.* (2012), diferente dos trabalhos publicados anteriormente, analisaram a eficiência de um reator tubular de fluxo contínuo para síntese de ácido láctico pela degradação hidrotérmica do glicerol, com hidróxido de sódio como catalisador, a fim de estabelecer uma linha de produção quantitativa desse ácido. Entretanto, o melhor resultado foi um rendimento de 60% em consequência da falta de homogeneização dos reagentes dentro do reator. Para aumentar a eficiência do processo ainda foram realizados experimentos com tempos de residências maiores, porém a parede do reator juntamente com a quantidade elevada de hidróxido de sódio, comportaram-se como catalisador de reações de degradação do ácido formado, diminuindo seu rendimento final.

Apesar de obter excelentes conversão e seletividade, uma adversidade do processo desenvolvido por Kishida *et al.* (2005) é a probabilidade de haver corrosão no reator, gerada pela alta concentração de NaOH e altas temperaturas. Com o objetivo de diminuir a quantidade de NaOH e a temperatura do processo, Roy, Subramaniam e Chaudhari (2011) investigaram a eficiência de três diferentes catalisadores heterogêneos a base de cobre (cobre suportado em sílica, óxido de cobre (I) e óxido de cobre suportado em alumina) para auxiliar na reação. Tais catalisadores mostraram-se ineficientes para formação de ácido láctico sem a presença de NaOH. Os três, contudo, conseguiram promover seletividades de ácido láctico acima de 70% a uma temperatura menor, de 200°C. No entanto, para obter tais resultados, foram necessários 6 horas de reação e a razão molar NaOH/glicerol ainda permaneceu elevada, igual a 1,1, a mesma de Ramírez-López *et al.* (2010).

Também com o objetivo de diminuir a corrosão provocada pelo hidróxido de sódio, Chen, Ren e Ye (2015) optaram por um sistema em semi-batelada ao invés de um catalisador heterogêneo. O processo consistiu em uma alimentação contínua de hidróxido de sódio no reator; a reação ocorreu por 220 minutos a uma temperatura de 300°C, obtendo uma conversão de 93% de glicerol e um rendimento de 82% de ácido láctico. Além disso, para comparar a corrosão desse processo com o processo em batelada, o grupo de pesquisa realizou uma reação teste com as mesmas condições de processo, porém com todo hidróxido de sódio adicionado à mistura reacional antes de iniciar a reação. O estudo obteve resultados satisfatórios, visto que a corrosão final do sistema semi-batelada foi cerca de 74% menor do que o processo em batelada nas mesmas condições.



Outros grupos de pesquisa, assim como Roy, Subramaniam e Chaudhari (2011), estudaram a eficiência de compostos a base de cobre para catalisarem a reação de conversão de glicerol em ácido láctico. Como Yin *et al.* (2016), que impregnaram três compostos com óxido de cobre – dióxido de zircônio, óxido de magnésio e hidroxiapatita. O catalisador de cobre suportado em dióxido de zircônio apresentou rendimentos de ácido láctico inferiores aos demais que, por sua vez, com duas horas de reação a uma temperatura de 230°C, resultaram em seletividades acima de 87%, porém a razão NaOH/glicerol foi igual a 1,1, ainda considerada elevada.

Moreira *et al.* (2016) também investigaram a eficácia de catalisadores de cobre, todavia o reator selecionado para desenvolvimento da pesquisa foi de fluxo contínuo e com leito fixo. Foram sintetizados três catalisadores no qual óxido de cobre foi impregnado em alumina e nos óxidos de zinco e magnésio. Foram estudados, também, três razões molares de NaOH/glicerol (0,5, 0,75 e 1,0). Foi possível obter um rendimento de ácido láctico acerca de 80% com todos os catalisadores, a uma temperatura de 240°C e com a maior razão molar estudada, porém as reações que utilizaram a menor quantidade de hidróxido de sódio obtiveram conversões abaixo de 40%.

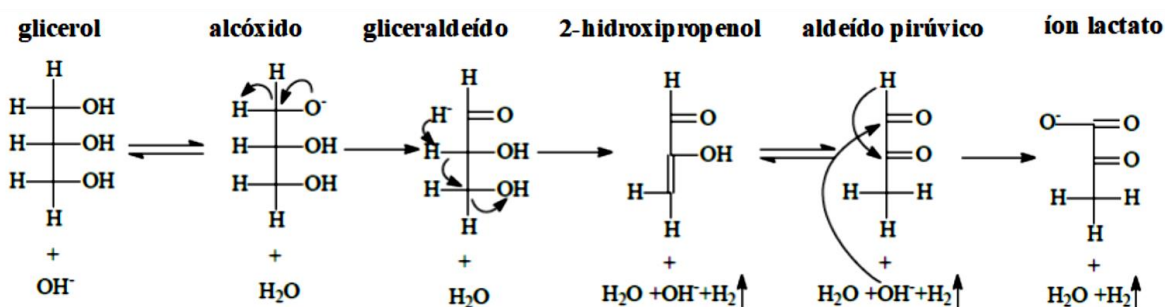
Arcanjo *et al.* (2017), por sua vez, estudaram a conversão de glicerol em ácido láctico ao utilizar catalisadores de paládio e platina suportados em carvão ativado (Pd/C e Pt/C). Nessa pesquisa, foram avaliados cinco parâmetros: porcentagem de metal impregnada, quantidade de catalisador usada, razão molar NaOH/glicerol, temperatura e tempo de reação. Assim como os trabalhos citados anteriormente, a melhor razão molar de NaOH/glicerol foi igual a 1,1. A massa de catalisador não influenciou na eficiência dos mesmos. O melhor resultado, seletividades próximas a 68%, foram obtidas com os catalisadores 10% Pd/C e 5% Pt/C. A temperatura reacional em todos os testes foi de 230°C e foi observado perda de atividade dos catalisadores após cinco ciclos.

#### 2.7.3.1 Mecanismo de Reação

Baseados nos resultados encontrados, Kishida *et al.* (2005) propuseram o provável mecanismo de reação de conversão do glicerol em ácido láctico pelo processo hidrotérmico catalisado por hidróxido de sódio, tal mecanismo encontra-se exposto na Figura 15. Segundo o trabalho, em um meio altamente alcalino, o glicerol transforma-se no íon alcóxido que, por sua vez, perde um íon de hidrogênio para formar gliceraldeído. Na sequência, esse último é

desidratado e, nessa etapa, são eliminadas moléculas de água e de hidrogênio, resultando na formação de 2-hidroxiopropenol. Esse composto forma aldeído pirúvico através do tautomerismo ceto-enol e, por fim, o processo de rearranjo ácido benzílico transforma esse aldeído em íons lactato. Esse mecanismo foi bem aceito e adotado por outros grupos de pesquisa em suas análises como em Moreira *et al.* (2016), Ramírez-López *et al.* (2010), Roy, Subramaniam e Chaudhari (2011) e Zhang *et al.* (2012).

**Figura 15** – Mecanismo da reação de glicerol em ácido láctico pelo processo hidrotérmico alcalino.



Fonte: Adaptado de Kishida *et al.* (2005).

### 2.7.3.2 A Função dos Íons Hidroxila (OH<sup>-</sup>) na Reação

Como observado nos artigos citados anteriormente, a quantidade de hidróxidos presente no meio influenciou significativamente a eficiência da reação, principalmente quanto a seletividade de ácido láctico em relação aos subprodutos. Segundo Chen (2011), conforme a equação global da conversão de glicerol em ácido láctico (Equação 2.1) proposta por Kishida *et al.* (2005), todo o ácido láctico formado reage imediatamente com as hidroxilas presentes no meio reacional para formar íons lactato; esse processo previne a decomposição e/ou a polimerização do produto nas condições extremas no qual se encontra.



Dessa forma, ainda de acordo com Chen (2011), a concentração de hidroxilas no meio é importante, pois o grupo não atua apenas como catalisador da reação, mas também como reagente. Conforme exposto anteriormente, Shen *et al.* (2009) também alcançaram essa conclusão ao estudar oito hidróxidos diferentes como catalisadores da reação. Na pesquisa foi

possível observar que quanto maior a alcalinidade e solubilidade em água do hidróxido, maior o rendimento de ácido láctico. Outra inferência importante no trabalho de Shen *et al.* (2009) foi que, apesar da concentração de hidróxido ter um papel importante na reação, uma concentração maior do que 1,25 M, não influencia significativamente o rendimento do produto.

Segundo Roy, Subramaniam e Chaudhari (2011), a concentração de hidroxila influencia a reação de degradação do glicerol por dois principais motivos, primeiramente a maior concentração de hidroxilas favorece a transformação de aldeído pirúvico em ácido láctico (Figura 15) e, uma vez que todo o ácido láctico formado transforma-se em íons lactato, o equilíbrio da reação desloca-se para a direita, a favor do produto. Contudo, Ramírez-López *et al.* (2010) observaram que apesar de uma maior concentração de hidroxilas beneficiar o rendimento de ácido láctico, uma razão molar  $\text{OH}^-/\text{glicerol}$  maior do que 1,1 diminui a eficiência do processo em virtude da quantidade elevada de hidroxila no meio reacional promover a formação de outros compostos, como o ácido fórmico.

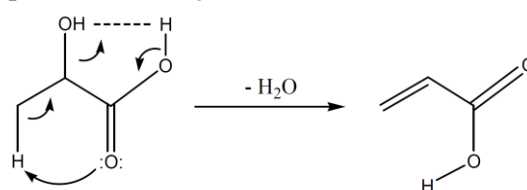
#### **2.7.4 Produção de Ácido Acrílico a partir do Ácido Láctico**

O ácido acrílico e seus acrilatos são amplamente utilizados para a produção de polímeros. Comercialmente esse ácido é sintetizado pela petroquímica e, apesar de existir diversas pesquisas sobre métodos alternativos de produzi-lo, ainda não há um processo eficaz o suficiente para competir ou substituir o atual. Dentre os processos alternativos, destaca-se a síntese de ácido acrílico a partir da desidratação do ácido láctico, contudo, como exposto, grande parte dos estudos estão orientados a otimizar a reação através do uso de catalisadores heterogêneos. A metodologia de desidratação de ácido láctico em água sub e supercrítica possui pouco destaque acadêmico e apenas uma pequena quantidade de artigos foram publicados sobre o assunto (SZEDLACSEK, 2013).

Mok, Antal e Jones (1989) estudaram a desidratação de ácido láctico em um reator contínuo a temperaturas de 325°C a 500°C com tempos de residência entre 28 a 195 segundos. Os principais compostos formados foram ácido acrílico, acetaldeído, ácido propanóico, ácido acético, hidrogênio e monóxido e dióxido de carbono, também foram detectados outros compostos em menor quantidade, como metano e eteno. O melhor resultado foi um rendimento molar de 18% de ácido acrílico obtido a uma temperatura de 385°C, com uma pressão de 34,5 MPa e um tempo de residência de 60 segundos.

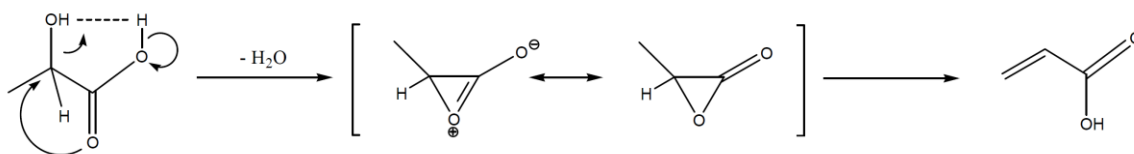
Além disso, Mok, Antal e Jones (1989) inferiram que a formação de ácido acrílico não é catalisada por um ácido ou uma base, esses compostos apenas inibem a reação. O melhor rendimento foi alcançado com pH neutro, ou seja, a reação seria puramente intramolecular. Nessa pesquisa ainda foi proposto dois prováveis mecanismos de reação. No primeiro (Figura 16), envolve uma eliminação do Tipo E2 iniciada pelo ataque do oxigênio do grupo carbonila em um hidrogênio do grupo metila. O segundo mecanismo (Figura 17), proposto conjectura que é formado um composto intermediário,  $\alpha$ -lactona, que rapidamente se desidrata em ácido acrílico.

**Figura 16** – Primeiro mecanismo proposto para a desidratação do ácido láctico.



Fonte: Szedlacsek (2013)

**Figura 17** – Segundo provável mecanismo proposto para a desidratação do ácido láctico.



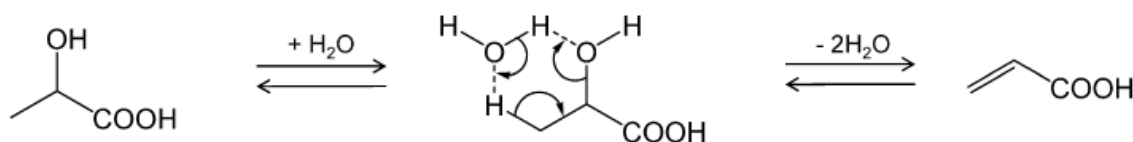
Fonte: Szedlacsek (2013).

Lira e McCrackin (1993) também estudaram a desidratação do ácido láctico em água sub e supercrítica. Nessa pesquisa foram investigados os efeitos da temperatura, da pressão, do tempo de residência, do pH e da adição de fosfato dissódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) e dos ácidos sulfúrico, nítrico e fosfórico. Com os resultados desse estudo, Lira e McCrackin (1993) contrariam a conjectura de Mok, Antal e Jones (1989), que afirmaram que o pH neutro concederia os melhores rendimentos. Uma vez que, apesar da adição de ácidos diminuir a eficiência da reação, a adição de 0,01M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  fez com que o melhor resultado, uma seletividade de 35%, obtida a 360°C, a uma pressão de 30,8 MPa e com um tempo de residência de 70 s, passasse a ser igual a 58%. Segundo os autores, a quantidade de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  não provocou um aumento na constante de velocidade de desidratação, o sal atuou como inibidor das outras reações competidoras.

O estudo mais recente sobre esse processo é o de Aida *et al.* (2009), que realizaram ensaios em um reator de fluxo contínuo a uma temperatura de 450°C e pressões entre 40 e 100 MPa. Os compostos obtidos em maior concentração foram ácido acrílico e acetaldeído,

mas também foram produzidos ácidos propanóico e acético em menor quantidade. O melhor resultado, obtido a 100 MPa e um tempo de residência de 0,8 segundos, foi uma conversão de 23% de ácido láctico e uma seletividade de 44% de ácido acrílico. Foi observado que o aumento na densidade da água no sistema acarretou no aumento da velocidade de reação de desidratação, isto é, diferentemente do que Mok, Antal e Jones (1989) haviam proposto, o mecanismo reacional de desidratação não é intramolecular, a reação é catalisada pela água. Desta forma, Aida *et al.* (2009) propuseram um novo mecanismo (Figura 18) no qual a água participa diretamente do processo, através da formação de um estado de transição em forma de anel com seis membros, ou seja, ao aumentar a densidade de água no processo, eleva-se a quantidade de moléculas de água no sistema e, assim, o processo de desidratação torna-se mais eficiente.

**Figura 18** – Mecanismo proposto de desidratação de ácido láctico em ácido acrílico catalisado por água em temperatura supercrítica.



Fonte: Aida *et al.* (2009).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Todos os experimentos e análises realizados nesse trabalho para a produção dos ácidos láctico e acrílico foram executados no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC), pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. Neste tópico estão descritos os materiais e métodos utilizados para tal.

#### **3.1 MATERIAIS**

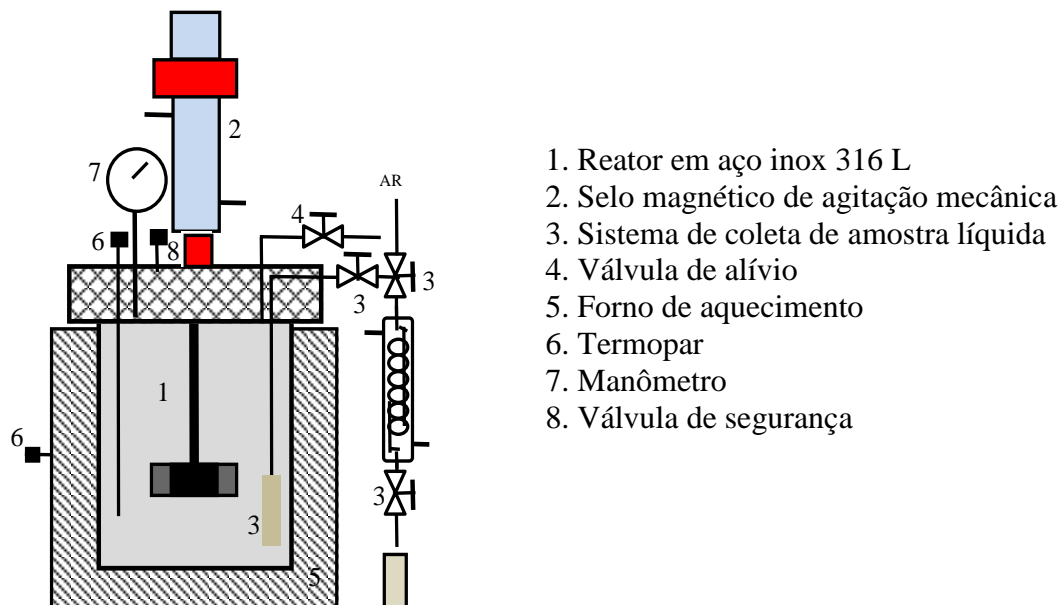
##### **3.1.1 Reagentes**

Glicerol P.A. (99,5%, Isofar - Brasil), água destilada e hidróxido de sódio em micropérolas P.A (97,0%, FMaia - Brasil) foram utilizados para a produção de ácido láctico a partir da conversão hidrotérmica alcalina. Ácido láctico (90%, Merck – Alemanha), ácido sulfúrico (96%, Dinâmica – Brasil) e ácido fosfórico (85%, Química Moderna – Brasil) foram utilizados para a produção de ácido acrílico pela desidratação em água hidrotérmica. Além desses reagentes, foram utilizados para os procedimentos analíticos: ácido acrílico (99%, Merck – Alemanha), acetaldeído (99,5%, Sigma-Aldrich – Brasil), ácido propanóico (99,5%, Sigma-Aldrich – Brasil), 2,3-pentadieno (97%, Sigma-Aldrich – Brasil), argônio (99,99%, White Martins – Brasil), hidrogênio (99,99%, Linde – Brasil)) e oxigênio (99,5%, Linde – Brasil).

##### **3.1.2 Equipamento**

Todas as reações hidrotérmicas foram realizadas em um reator tipo batelada (Modelo PARR 4570 HP/HT) em aço inoxidável que possui capacidade útil de 1 litro (Figura 19). O reator foi projetado para suportar altas pressões (até 34,5 MPa) e altas temperaturas (até 500°C), além disso, possui dois agitadores em série com seis pás tipo turbina. O controle de temperatura é realizado por uma resistência externa de aquecimento e uma serpentina interna para resfriamento. Ainda dispõe de dois aferidores de pressão, um manômetro e um transdutor de pressão. Todo o sistema é controlado por um controlador do tipo PID (modelo PARR 4857) com interface computacional.

**Figura 19** – Reator modelo Parr 4570 HP/HT utilizado para reações hidrotérmicas de síntese dos ácidos lático e acrílico.



Fonte: Autor (2018).

### 3.2 CONVERSÃO HIDROTÉRMICA EM MEIO ALCALINO DO GLICEROL

#### 3.2.1 Procedimento Experimental

Os ensaios foram realizados com soluções aquosas de 500 mL de glicerol com uma concentração inicial de  $100 \text{ g.L}^{-1}$ . Primeiramente foi estudado a influência da razão molar NaOH/glicerol (entre 1,0 e 1,4), as reações foram realizadas por 90 minutos a uma temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , com pressão autógena (pressão de vapor) e uma rotação dos agitadores de 500 rpm. Em seguida, foi analisada a influência da variação de temperatura ( $280^\circ\text{C}$  a  $320^\circ\text{C}$ ), em tempos reacionais entre 90 a 150 minutos e com as mesmas pressão e agitação do estudo precedente. As amostras foram colhidas em intervalos de tempo de 15 minutos.

#### 3.2.2 Procedimento Analítico

Em todas as reações, as amostras extraídas passaram por um processo de filtração antes de serem analisadas com auxílio de filtros descartáveis de  $0,20 \mu\text{m}$  de poro, e foram diluídas 10 vezes (1:10) antes de serem analisadas. A partir desse monitoramento analítico do processo, foram calculadas a conversão do reagente, o rendimento e a seletividade dos produtos, a partir das Equações 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$\text{Convers\~ao (\%)} = \left( \frac{C_{i,r} - C_{f,r}}{C_{i,r}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{C_p}{C_{i,r}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \left( \frac{C_p}{C_{i,r} - C_{f,r}} \right) \times 100 = \frac{\text{Rendimento}}{\text{Convers\~ao}} \times 100 \quad (3.3)$$

Sendo  $C_{i,r}$  a concentra\~ao inicial em mol.L<sup>-1</sup> do reagente;  $C_{f,r}$  a concentra\~ao final em mol.L<sup>-1</sup> do reagente ap\~os as rea\~oes; e  $C_p$  a concentra\~ao de produtos formados em mol.L<sup>-1</sup>.

Ap\~os as prepara\~oes das amostras, as solu\~oes resultantes foram analisadas a partir da cromatografia l\~iquida de alta efici\~encia (CLAE) por detector de \~indice de refra\~ao (Marca CG), sendo o cromat\~ografo equipado com v\~alvula de inje\~ao de 20 μL e utilizando colunas do tipo AMINEX HPX-87H, com a temperatura da coluna de 50°C. Como fase m\~ovel foi utilizada uma solu\~ao de 4 mM de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> preparada em \~agua Milli-Q, com vaz\~ao volum\~etrica da fase m\~ovel de 0,6 mL.min<sup>-1</sup>. Os compostos (reagente e produtos de rea\~ao) foram identificados primeiramente e quantificados com aux\~ilio de suas respectivas curvas anal\~iticas elaboradas a partir da inje\~ao de subst\~ancias padr\~ao em concentra\~oes conhecidas.

### 3.2.3 Modelo Matem\~atico

De acordo com estudos publicados (CHEN; REN; YE, 2015; SHEN *et al.*, 2009) a rea\~ao de convers\~ao hidrot\~ermica do glicerol em \~acido l\~atico em meio alcalino segue uma cin\~etica de primeira ordem. Desta forma, este foi o modelo matem\~atico adotado por esse trabalho para realizar a modelagem cin\~etica da evolu\~ao da concentra\~ao do glicerol em fun\~ao do tempo de rea\~ao. Entretanto, foi utilizada a metodologia descrita em Fogler (2002) de regress\~ao n\~ao-linear por m\~inimos quadrados para confirmar a ordem e as constantes de velocidades da rea\~ao.

#### 3.2.3.1 Desenvolvimento do Modelo

A taxa de rea\~ao da rea\~ao de primeira ordem de convers\~ao do glicerol em \~acido l\~atico em um reator batelada pode ser descrita pela Equa\~ao 3.4 e pela sua forma integral, Equa\~ao 3.5; ambas provenientes do balan\~co de massa isot\~ermico de um reator em batelada.



$$-\frac{dC_{gl}}{dt} = kC_{gl} \quad (3.4)$$

$$-\ln\left(\frac{C_{gl}}{C_{glo}}\right) = kt \quad (3.5)$$

Sendo  $t$  o tempo de reação (min),  $k$  a constante de reação de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $C_{glo}$  a concentração inicial de glicerol na reação ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) e  $C_{gl}$  a concentração de glicerol na reação em uma dado tempo  $t$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

Além da concentração, a constante de velocidade de reação depende da temperatura do sistema. Esta dependência pode seguir a Equação de Arrhenius (Equação 3.6), que representa a constante de velocidade ( $k$ ) em função da temperatura. A partir dessa equação é possível determinar a energia de ativação da conversão do glicerol em ácido láctico.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3.6)$$

Sendo  $T$  a temperatura de reação (K),  $A$  o fator pré-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ ),  $R$  a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) e  $E_a$  a energia de ativação ( $\text{J.mol}^{-1}$ ).

Dessa forma, a constante de velocidade de reação da Equação 3.5 pode ser substituída pela equação de Arrhenius (Equação 3.6), resultando no modelo de descrição da conversão de glicerol em ácido láctico, como exposto na Equação 3.7.

$$C_{gl} = C_{glo} \cdot \exp\left[-A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot t\right] \quad (3.7)$$

### 3.2.3.2 Regressão Não-Linear

A regressão não-linear tem como objetivo encontrar valores dos parâmetros cinéticos (ordem e constante de velocidade) que minimizam a soma dos quadrados ( $s^2$ ) da diferença entre o valores das concentrações de glicerol medida experimentalmente e calculada. Desta forma, ao realizar o balanço de massa isotérmico no reator em batelada, porém considerando que a reação possua uma ordem desconhecida ( $\alpha$ ), a Equação 3.4 torna-se:

$$-\frac{dC_{gl}}{dt} = kC_{gl}^\alpha \quad (3.8)$$

Sendo  $\alpha$  a ordem da reação de conversão do glicerol.

Ao realizar a integração da Equação 3.8, obtêm-se:

$$C_{glc} = [C_{glo}^{1-\alpha} - (1-\alpha)kt]^{1/(1-\alpha)} \quad (3.9)$$

Sendo  $C_{glc}$  a concentração calculada de glicerol na reação em uma dado tempo  $t$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

Desta forma, é possível utilizar uma ferramenta computacional (no presente estudo foi utilizado o Excel) para determinar os valores de  $\alpha$  e  $k$ , ou seja, ordem e constante de velocidade, que minimizem a soma dos quadrados da diferença entre o valores das concentrações de glicerol medida experimentalmente e calculada através da Equação 3.9 em cada um dos tempos reacionais. Ou seja, considerando  $N$  pontos experimentais, então a soma dos quadrados da diferença entre concentrações é dado por:

$$s^2 = \sum_{i=1}^N (C_{gli} - C_{glc})^2 = \sum_{i=1}^N \left[ C_{gli} - (C_{gl0}^{1-\alpha} - (1-\alpha)kt_i)^{1/(1-\alpha)} \right]^2 \quad (3.10)$$

Sendo  $s^2$  a soma do quadrado das diferenças de concentrações e  $C_{gli}$  a concentração de glicerol experimental medida no tempo  $t_i$  (mol.L<sup>-1</sup>).

### 3.2.3.3 Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Para descrever a conversão de glicerol ao longo do tempo no reator faz-se necessário determinar a energia de ativação da reação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ). Então, para determinar esses parâmetros cinéticos, foram utilizados os dados coletados de três ensaios que possuíam a mesma concentração de glicerol (100g.L<sup>-1</sup>) e a mesma razão molar NaOH/glicerol (1,2), com diferentes temperaturas (280, 290 e 300°C).

Primeiramente, foi determinado as constantes de velocidade de cada uma dessas reações, que corresponde ao coeficiente angular da curva resultante de  $-\ln(C_{gl}/C_{gl0})$  versus  $t$ . Após, a partir da linearização da equação de Arrhenius, foi elaborado o gráfico de  $\ln(k)$  versus  $T^{-1}$ , então foi possível determinar o fator pré-exponencial e a energia de ativação com auxílio dos valores do coeficiente linear e angular, respectivamente, da reta resultante. Por fim, tais valores foram implementados na Equação 3.7 e construídos gráficos da concentração do glicerol versus tempo.

### 3.2.3.4 Ajuste dos Dados Experimentais ao Modelo

A fim de verificar o ajustamento do modelo aos dados encontrados, foram construídas curvas da concentração de glicerol previstas pelo modelo e experimentais em relação ao tempo para cada uma das temperaturas estudadas e foram calculados os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) destas a partir da Equação 3.11.

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{C}_i - \bar{C})^2}{\sum(C_i - \bar{C})^2} \quad (3.11)$$

Sendo  $R^2$  o coeficiente de determinação,  $\hat{C}_i$  o valor da concentração de glicerol prevista no modelo em um certo tempo,  $C_i$  o valor da concentração de glicerol medida neste mesmo instante de tempo e  $\bar{C}$  a média dos valores previstos pelo modelo.

### 3.3 DESIDRATAÇÃO HIDROTÉRMICA DO ÁCIDO LÁTICO

#### 3.3.1 Procedimento Experimental

Visto que o objetivo do trabalho foi desenvolver uma metodologia para a produção de ácido acrílico através da desidratação do ácido láctico produzido pela conversão do glicerol, as condições de processo selecionadas para esta etapa experimental foram baseadas nesta premissa. Dessa forma, as reações foram efetuadas com uma solução aquosa de 500 mL de ácido láctico a 50 g.L<sup>-1</sup> com tempos de reação entre 180 a 240 minutos, pressão autógena e uma rotação dos agitadores de 500 rpm. Foram investigados a influência da variação de temperatura (280°C a 320°C) e adição no processo dos ácidos sulfúrico e fosfórico, ambos com concentrações entre 5 mM a 20 mM. As amostras foram colhidas em intervalos de tempo de 30 minutos.

##### 3.3.1.1 Reação em Duas Etapas para a Produção dos Ácidos Láctico e Acrílico

Primeiramente, foi realizada a conversão hidrotérmica alcalina do glicerol em ácido láctico com as melhores condições de processo determinadas pelos ensaios anteriores, conforme Item 3.2.1 dessa metodologia. Após, a solução final foi retirada do reator a fim de ser condicionada para a segunda etapa; esse processo consistiu em aferir o pH da solução, corrigi-lo com o auxílio do ácido que apresentou melhores rendimentos no processo de desidratação do ácido láctico (Item 3.3.1) e, por fim, corrigir a concentração para que fosse a mesma utilizada para a conversão do ácido láctico comercial. Novamente, as condições de processo utilizadas foram aquelas que apresentaram os melhores resultados nos ensaios predecessores.

### 3.3.2 Procedimento Analítico

Nesta etapa, após a coleta e filtração, as amostras foram diluídas a 20% (v/v). Em seguida, com auxílio de uma microseringa para cromatógrafos (10  $\mu\text{L}$ , Hamilton), foi injetado 1  $\mu\text{L}$  das soluções resultantes num cromatógrafo a gás (Trace-GC Ultra, Thermo Scientific) equipado com uma coluna capilar do tipo CP-FFAP (25 m de comprimento x 0,32 mm de diâmetro interno x 0,30  $\mu\text{m}$  de espessura de filme), e utilizando argônio como fase móvel a uma vazão de 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os compostos foram identificados por um detector tipo Ionização de Chama (FID - *Flame Ionization Detector*). A temperatura do injetor foi mantida a 200°C e a do detector FID a 250°C, o forno possuía uma temperatura inicial de 50°C que foi mantida por 2 minutos, após foi aquecido a uma rampa de 30°C. $\text{min}^{-1}$  até atingir a temperatura de 180°C, mantida por 6 minutos. Os resultados foram quantificados por comparação através do uso de curvas analíticas, elaboradas através da injeção no cromatógrafo de substâncias padrão em concentrações conhecidas.

Entretanto, não foi possível obter análises satisfatórias do padrão de ácido láctico para composição da curva analítica a partir do cromatógrafo a gás que ocorre devido ao fato do ácido láctico apresentar baixa volatilidade. Então, optou-se por analisar as amostras dessa etapa experimental, também a partir da cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE com detecção por um detector de arranjo de diodo – DAD (UV-VIS), além da cromatografia a gás, dessa maneira permitindo a quantificação mais precisa da concentração inicial de ácido láctico e consumo durante a reação.

O cromatógrafo utilizado (ProStar, Varian) estava equipado com uma válvula de injeção de 20  $\mu\text{L}$  e uma coluna do tipo AMINEX HPX-87H a uma temperatura de 50°C. A fase móvel utilizada foi uma solução de 4 mM de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  preparada em água permutada em um equipamento da marca Milli-Q, com uma vazão volumétrica da fase móvel de 0,6  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . E a faixa de detecção dos compostos identificados por UV-VIS de 230nm.

Por fim, após o monitoramento a partir da quantificação de reagente e produtos de reação, foram calculadas a conversão do ácido láctico, o rendimento e a seletividade dos produtos, através das Equações 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente, citadas anteriormente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

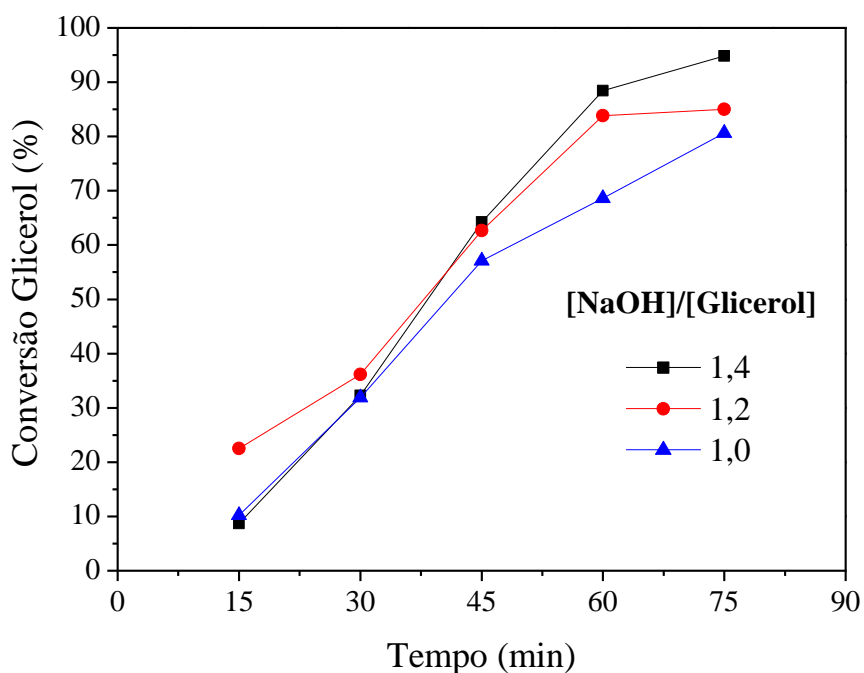
Os resultados neste capítulo estão apresentados conforme o desenvolvimento cronológico da pesquisa, obedecendo a ideia da produção de ácido acrílico a partir do glicerol utilizando dois processamentos distintos, o primeiro da conversão hidrotérmica alcalina do glicerol, seguida do processo de desidratação ácida do ácido lático obtido a partir do glicerol. Vale ressaltar que os dados de concentração dos reagentes e produtos em relação ao tempo das reações realizadas nesta pesquisa estão expostos nos Apêndices A, B e C.

### 4.1 CONVERSÃO HIDROTÉRMICA ALCALINA DO GLICEROL

#### 4.1.1 Influência da Razão Molar NaOH/Glicerol

Os resultados encontrados para a conversão do glicerol em função da razão molar está descrito na Figura 20.

**Figura 20** – Conversão de glicerol pelo tratamento hidrotérmico alcalino com diferentes razões molares NaOH/Glicerol. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.



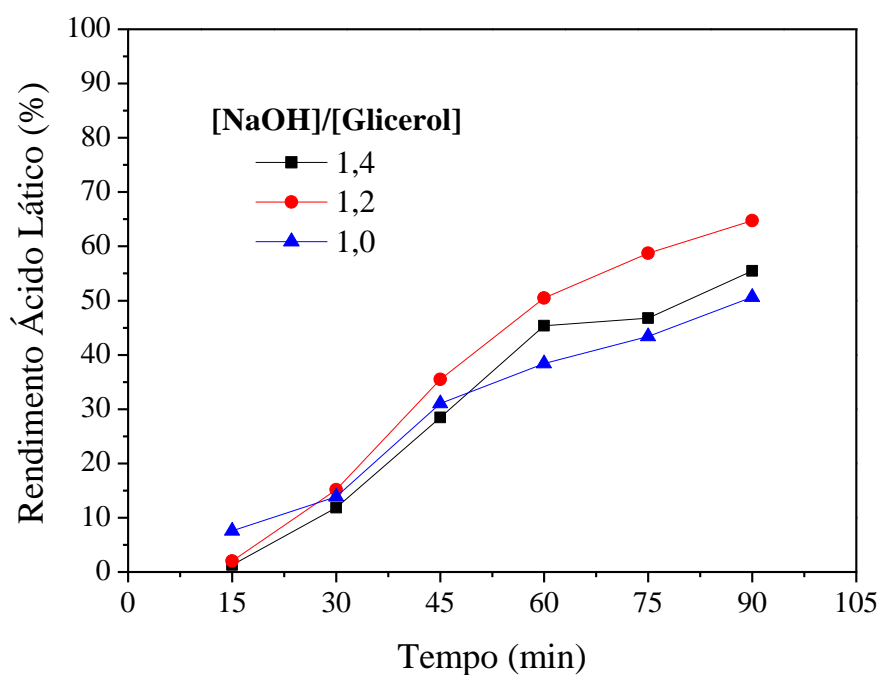
Fonte: Autor (2018).

A Figura 20 mostrou que a conversão de glicerol aumentou com o acréscimo da razão molar, chegando a 94,8% para razão molar igual a 1,4 após 75 minutos de reação. Esse comportamento também foi observado por Roy, Subramaniam e Chaudhari (2011) que

estudaram a influência de razões molares de hidróxido de sódio e glicerol entre 0,5 e 1,5 na produção de ácido láctico. As conversões de glicerol obtidas no estudo, iguais a 46,2%, 75,2% e 93,5%, respectivamente, foram similares às obtidas no presente trabalho. Além disso, a Figura 20 exibiu apenas os dados de conversão até 75 minutos de reação, devido aos pontos correspondentes a 90 minutos de reação nos três ensaios saírem do limite de detecção do cromatógrafo utilizado para análise.

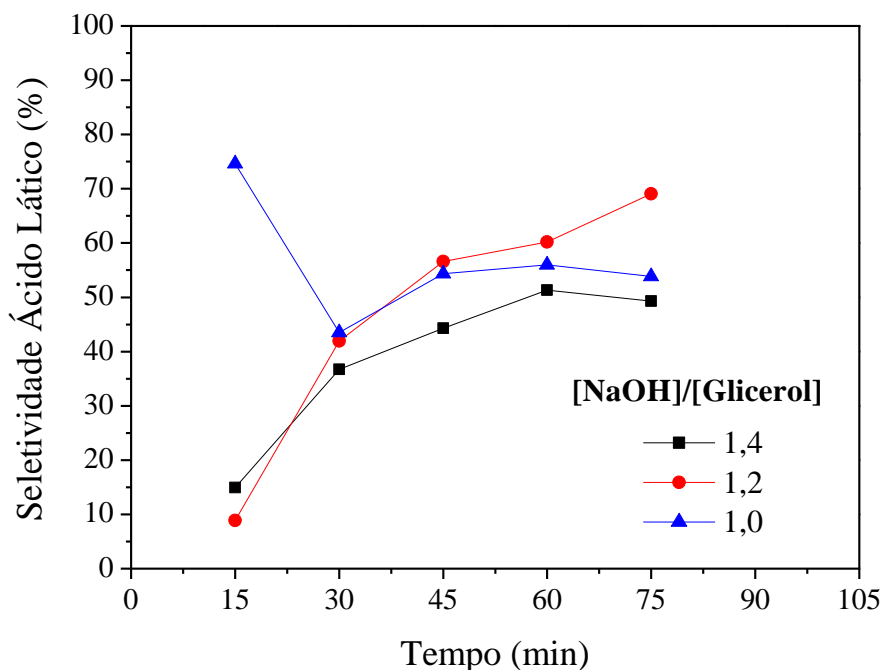
As Figuras 21 e 22 mostram, respectivamente, o rendimento e a seletividade de ácido láctico em função da razão molar NaOH/Glicerol.

**Figura 21** – Rendimento de ácido láctico no tratamento hidrotérmico alcalino do glicerol com diferentes razões molares NaOH/Glicerol. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.



Fonte: Autor (2018).

**Figura 22** – Seletividade de ácido láctico no tratamento hidrotérmico alcalino do glicerol com diferentes razões molares NaOH/Glicerol. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.



Fonte: Autor (2018).

A Figura 21 mostrou que o maior rendimento, igual a 64,7%, foi obtido com a razão molar NaOH/Glicerol de 1,2 no tempo de 90 minutos. E, apesar da reação com razão molar igual a 1,4 ser capaz de converter a maior parte de glicerol, apresentou um rendimento final (55,5%) menor em relação ao rendimento obtido no ensaio de 1,2. Além disso, a reação que utilizou a razão molar de 1,4 foi o ensaio que apresentou as menores seletividades em relação ao ácido láctico (Figura 22).

Então, existe a possibilidade de que uma maior razão molar entre hidróxido de sódio e glicerol possa deslocar o equilíbrio e favorecer reações secundárias em compostos não identificados. Nos estudos realizados por Arcanjo *et al.* (2017) e por Ramírez-López *et al.* (2010) foi concluído que esse comportamento indica que o elevado excesso de NaOH (razões molares altas) pode favorecer a produção de outros compostos a partir do glicerol ou até mesmo a degradação do ácido láctico formado, contudo a degradação do ácido láctico não foi observada no presente trabalho (o rendimento foi crescente). Segundo Srisamai (2016), algumas das

substâncias que potencialmente podem ser formadas a partir do glicerol em condições hidrotérmicas com excesso de hidróxido de sódio são o ácido acético e o ácido fórmico.

A Figura 22 também indicou que após 15 minutos de reação o ensaio com a razão molar de 1,0 apresentou uma seletividade alta (74,6%) e, após esse intervalo de tempo, a seletividade caiu significativamente, para 43,5% em 30 minutos de reação, o que pode ser devido a erros experimentais na análise da concentração de ácido láctico nesse tempo reacional.

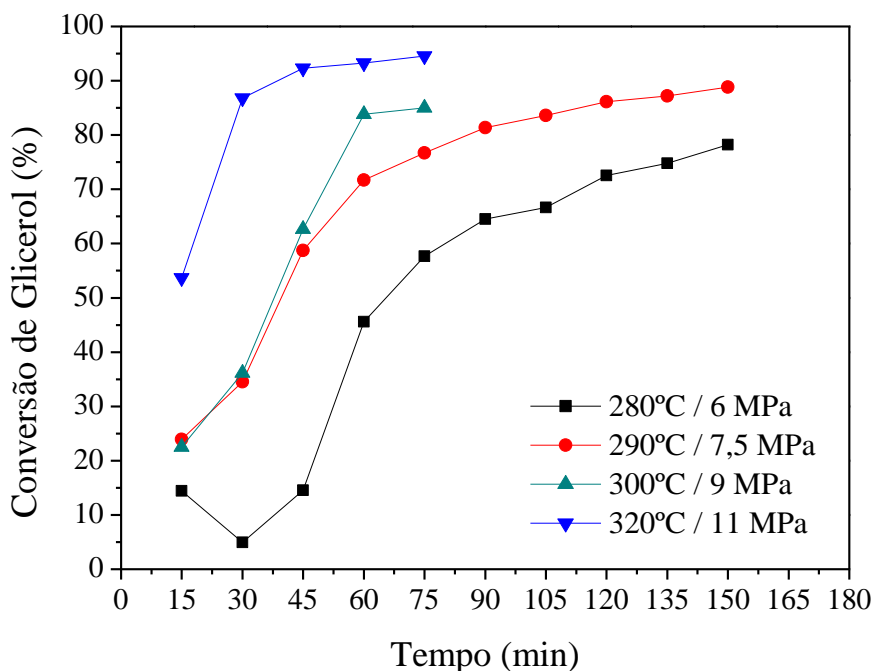
O maior rendimento de ácido láctico obtido neste estudo foi de 64,7%, inferior àqueles obtidos em estudos precedentes. Kishida *et al.* (2005) obtiveram um rendimento de 90% em ácido láctico ao realizar a conversão do glicerol com concentração inicial de 30,4 g.L<sup>-1</sup> a 300°C, com uma concentração de hidróxido de sódio igual a 50 g.L<sup>-1</sup>, por um tempo reacional de 90 minutos. Ou seja, a razão molar utilizada nos estudos de Kishida *et al.* (2005) foi cerca de 3,8, muito superior as empregadas nesta pesquisa e, mesmo assim, Kishida *et al.* (2005) não observaram degradação de ácido láctico ou uma baixa conversão. Entretanto, vale ressaltar que o reator utilizado pelo grupo de pesquisa possuía um volume reacional pequeno, 10 mL, e uma concentração inicial de glicerol baixa (70% menor) comparada a utilizada neste estudo. Ou seja, é possível que, além da razão molar NaOH/Glicerol, outros fatores de processo, como volume reacional e concentração inicial de reagente, possam interferir na eficiência do processo.

#### **4.1.2 Influência da Temperatura**

Além de ser analisada a influência da razão molar NaOH/Glicerol, foi investigado a influência da variação de temperatura. Desta forma, foram realizados três ensaios a 280°C, 290°C e 320°C e uma razão molar NaOH/Glicerol igual a 1,2. Essa razão foi a escolhida por apresentar o maior rendimento, conforme mostrado no Item 4.1.1. Além disso, para garantir uma conversão satisfatória, as reações com as duas temperaturas menores tiveram um tempo de reação igual a 150 minutos. Os resultados encontrados da conversão de glicerol nestes ensaios são mostrados na Figura 23. Vale ressaltar que para melhor comparar os resultados, também foi adicionado ao gráfico o resultado do ensaio com razão molar 1,2 a 300°C do Item 4.1.1.



**Figura 23** – Conversão de glicerol pelo tratamento hidrotérmico alcalino em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm.

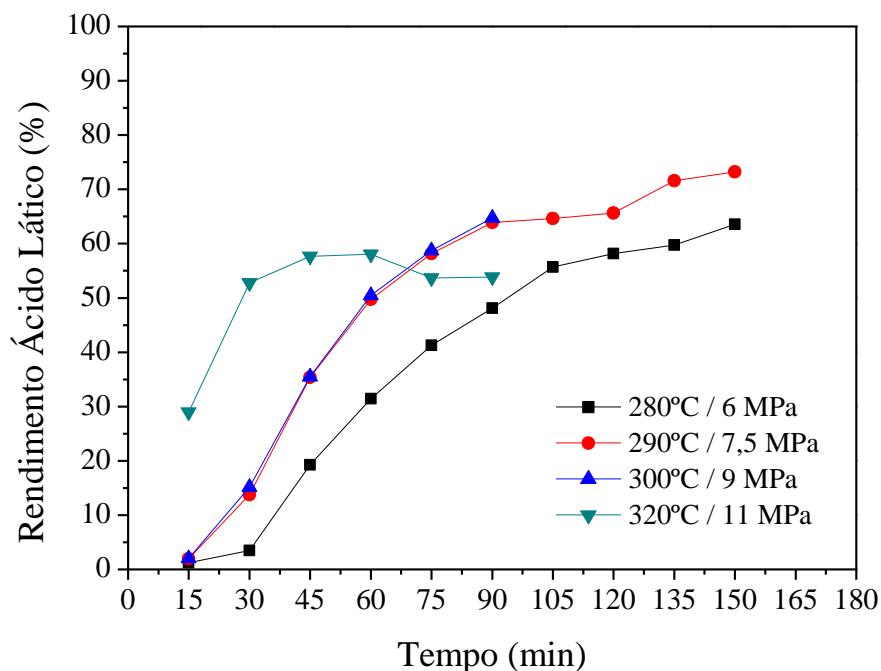


Fonte: Autor (2018).

Os resultados apresentados na Figura 23 mostram, como esperado, que o aumento de temperatura resultou no aumento da conversão de glicerol. As maiores conversões de glicerol foram obtidas a 320°C, alcançando 94,6% de conversão com 45 minutos de reação. Após esse tempo, não foi constatado nenhum aumento considerável na mesma. A reação a 290°C, apesar de necessitar de um maior intervalo de tempo, mostra tendência de uma conversão final similar a obtida no ensaio realizado a 300°C. O ensaio a 280°C teve um comportamento similar ao ensaio realizado a 290°C, contudo os pontos entre 15 e 60 minutos apresentam um declínio, não coerente com os demais resultados, provavelmente devido a erros experimentais.

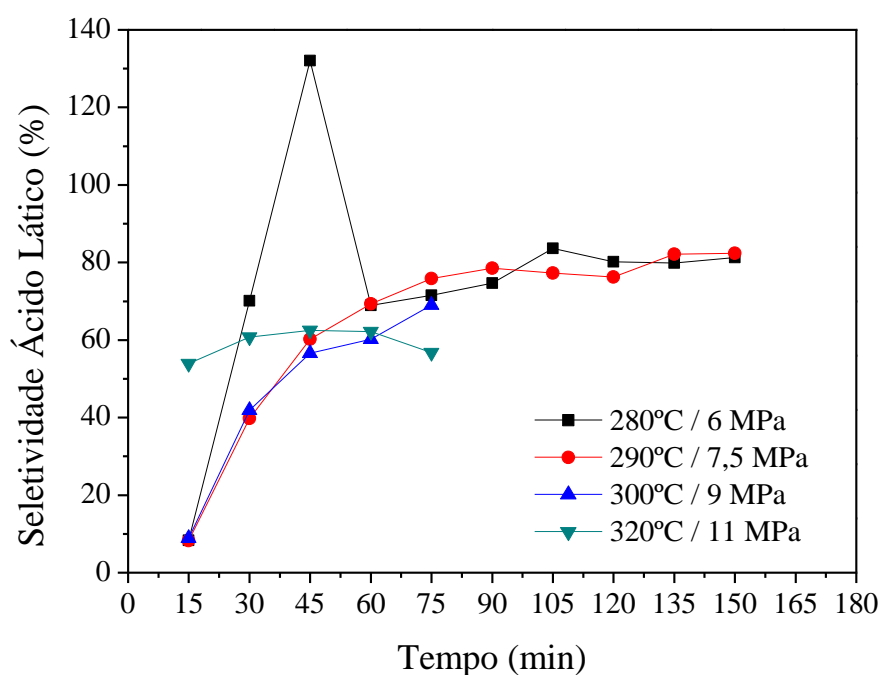
Os resultados de rendimento e seletividade em ácido lático nestes ensaios, por sua vez, estão descritos nas Figuras 24 e 25.

**Figura 24** – Rendimento de ácido láctico no tratamento hidrotérmico alcalino do glicerol em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm.



Fonte: Autor (2018).

**Figura 25** – Seletividade de ácido láctico no tratamento hidrotérmico alcalino do glicerol em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm.



Fonte: Autor (2018).

A Figura 24 mostrou que a 320°C o maior rendimento, 58%, o qual ocorreu em 60 minutos. Sendo verificado um decréscimo da concentração de ácido láctico no final do processo, mesmo havendo um aumento da conversão do glicerol com o incremento da temperatura. De acordo com Ramírez-López *et al.* (2010), da mesma forma que um excesso de hidróxido de sódio pode favorecer a seletividade de produtos de outras reações de conversão do glicerol e de degradação de ácido láctico, o aumento de temperatura pode ocasionar este mesmo efeito.

A Figura 25 exibiu que após 45 minutos de reação no ensaio a 280°C, a seletividade foi maior do que 100%, indicando erros experimentais nesse tempo na aferição da concentração de glicerol ou na aferição da concentração de ácido láctico. Roy, Subramaniam e Chaudhari (2011), por sua vez, ao estudarem a variação de temperatura entre 220 e 320°C observaram que a seletividade do ácido láctico permaneceu praticamente constante, cerca de 78%. No presente trabalho, todavia, é possível notar uma similaridade na curva de seletividade apenas nas reações com temperaturas iguais a 280°C e 290°C entre o intervalo de tempo entre 60 e 150 minutos, apesar de a reação a 280°C ter uma curva de rendimento menor. A maior seletividade nesses dois ensaios foram, respectivamente, iguais a 81,3% e 82,4%, ambos obtidos em 150 minutos de reação.

Ademais, nos ensaios realizados nas temperaturas de 290 e 300°C foi possível notar uma semelhança nas curvas de rendimento de ácido láctico (estão sobrepostas), contudo, a maior seletividade obtida na reação a 300°C foi igual a 69% após 75 minutos de reação, 13% inferior à seletividade a 290°C. É possível que, assim como no ensaio a 320°C, o aumento de temperatura tenha favorecido a seletividade de produtos de reações paralelas de conversão do glicerol, diminuindo a seletividade de formação de ácido láctico. A semelhança das curvas de rendimento nos dois ensaios, provavelmente, se deve pelo fato de que a 300°C a conversão de glicerol após 75 minutos de reação foi cerca de 9% superior a conversão a 290°C.

Dessa maneira, as melhores condições de processo para o estudo realizado sobre a conversão hidrotérmica alcalina do glicerol são uma temperatura de 290°C, uma razão molar NaOH/Glicerol igual a 1,2 e um tempo reacional de 150 minutos. Visto que nestas condições foram alcançados os maiores rendimento e seletividade de ácido láctico, respectivamente, iguais a 73,2% e 82,4%. Os trabalhos publicados por Kishida *et al.* (2005), Ramírez-López *et al.* (2010) Shen *et al.* (2009) reportaram rendimentos molares de ácido láctico, respectivamente, iguais a 90%, 84,5% e 90%, superiores aos obtidos no presente trabalho, essa diferença pode

ter sido promovida pelas diferentes condições operacionais empregadas em cada um dos estudos, incluindo o presente trabalho.

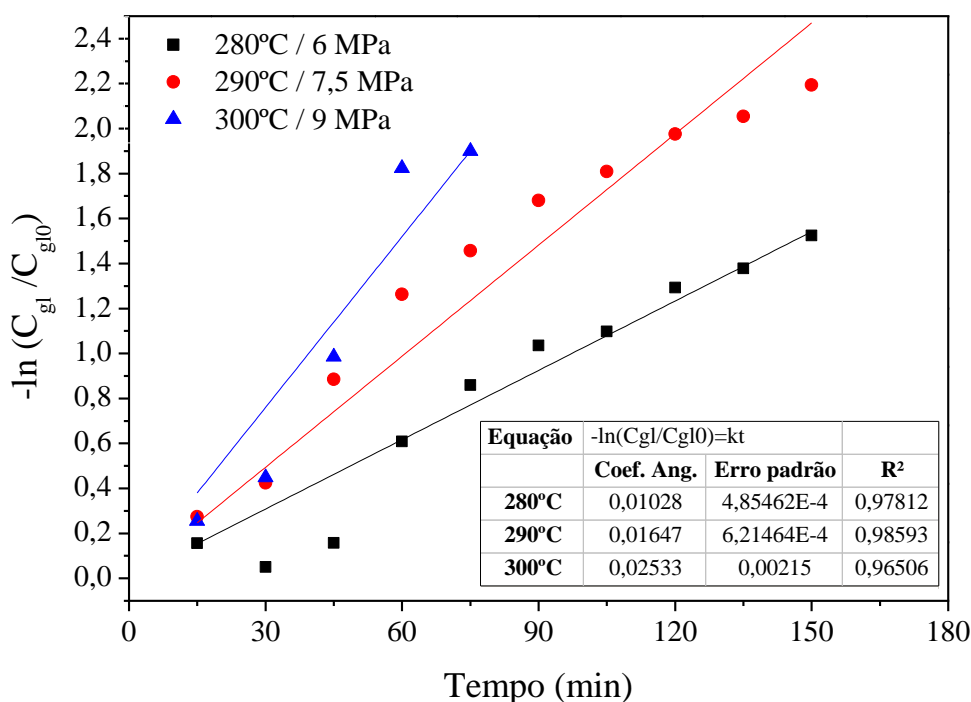
### 4.1.3 Análise da Cinética da Reação

#### 4.1.3.1 Determinação dos parâmetros cinéticos

Para se determinar os parâmetros cinéticos da conversão de glicerol em ácido láctico pelo tratamento hidrotérmico, foram utilizados os ensaios realizados nas temperaturas de 280°C, 290°C e 300°C, com a concentração inicial de 100 g.L<sup>-1</sup> de glicerol e razão molar NaOH/Glicerol igual a 1,2. A reação feita a 320°C não foi utilizada para esta etapa por possuir um comportamento do rendimento de ácido láctico diferente das demais (foi observado a degradação do produto). Como citado anteriormente, os estudos publicados (CHEN; REN; YE, 2015; SHEN *et al.*, 2009) expressam que a reação de conversão do glicerol em ácido láctico segue uma cinética de primeira ordem.

Dessa forma, seguindo o procedimento descrito no Item 3.2.3 deste trabalho, primeiramente é necessário determinar as constantes de velocidade (k). Estas, por sua vez, correspondem ao coeficiente angular da curva resultante de  $-\ln(C_{gl}/C_{gl0})$  versus  $t$  de cada uma das reações realizadas em temperaturas distintas (Figura 26).

**Figura 26** – Constantes de velocidade (k) experimentais em diferentes temperaturas.



Fonte: Autor (2018).

A partir dos dados obtidos da Figura 26, determinaram-se as constantes de velocidade ( $k$ ) das reações nas temperaturas de 280°C, 290°C e 300°C que foram, respectivamente, iguais a 0,0103 min<sup>-1</sup>, 0,0165 min<sup>-1</sup> e 0,0253 min<sup>-1</sup>. Figura 26 também mostrou que os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) estão em um intervalo de 0,96 - 0,99, contudo, foi possível observar que o erro padrão associado aos ajustes lineares foi elevado no ensaio a 300°C, no qual obteve um erro padrão na ordem de 10<sup>-3</sup>, em relação aos demais ensaios, que obtiveram um erro padrão na ordem de 10<sup>-4</sup>, o que também pode indicar o favorecimento de reações paralelas de conversão do glicerol.

Em sequência, para confirmar se a ordem de reação ( $\alpha$ ) adotada foi apropriada e, conseqüentemente, os valores das constantes de velocidade encontrados foram coerentes, foi utilizada a Equação 3.10 para confirmação destes parâmetros através da minimização da soma dos quadrados das diferenças de concentração de glicerol em função do tempo e da temperatura. Os resultados encontrados estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2** – Valores determinados pelo método de regressão não-linear para determinação da ordem e das constantes de velocidade da reação de conversão do glicerol.

Ensaio	280°C	290°C	300°C
<b>Ordem da reação (<math>\alpha</math>)</b>	1,1	1,1	1,00
<b>Constante de velocidade (min<sup>-1</sup>)</b>	0,0115	0,0191	0,0217

Fonte: Autor (2018).

Como pode ser observado na Tabela 2, através do método dos mínimos quadrados é possível afirmar que a reação de conversão hidrotérmica do glicerol em ácido láctico segue, de fato, uma cinética de primeira ordem. Além disso, apesar de ser observado uma diferença nos valores encontrados das constantes de velocidade por esse método e pelo gráfico (Figura 26), esta não é considerada significativa, uma vez que esses processos possuem erros associados em virtude de ambos dependerem dos resultados da concentração de glicerol obtidos experimentalmente. Em consequência, as constantes de velocidade adotadas para as etapas seguintes da modelagem cinética foram as determinadas na Figura 26.

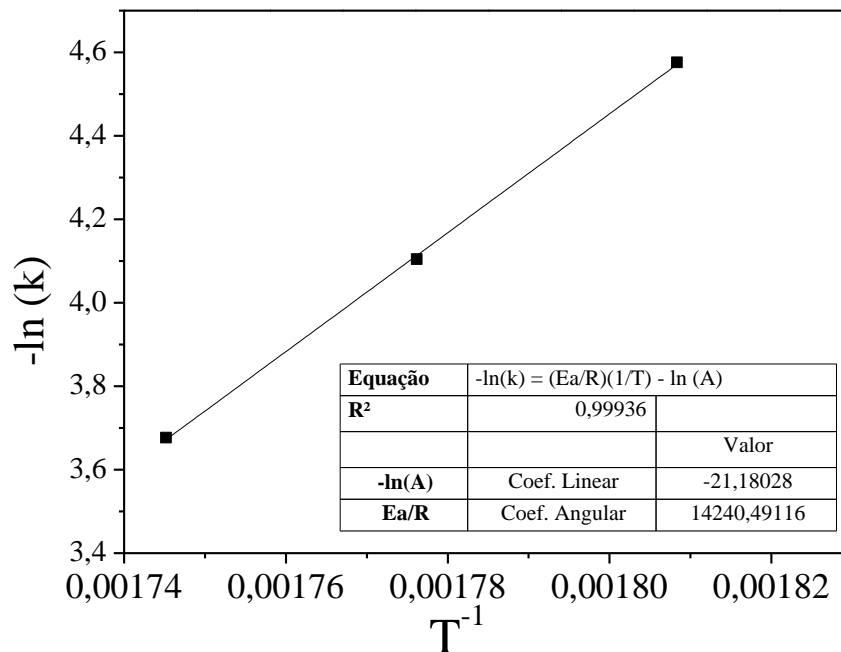
Assim, uma vez que a constante de velocidade segue a Equação de Arrhenius (Equação 3.6), é possível encontrar a energia de ativação necessária para a conversão de glicerol em ácido láctico e o coeficiente pré-exponencial através da linearização da Equação de Arrhenius (Equação 4.1).

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3.6)$$

$$-\ln k = -\ln A + \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (4.1)$$

Portanto, ao compor o gráfico de  $\ln(k)$  versus  $T^{-1}$  (Figura 27) e com auxílio da Equação 4.1, foi possível determinar o fator pré-exponencial (A) e a energia de ativação ( $E_a$ ) através dos valores do coeficiente linear e angular, respectivamente, da reta resultante. Uma vez que, de acordo com a Equação 4.1, o coeficiente linear da reta resultante seria igual a  $-\ln A$  e o coeficiente angular,  $E_a/R$ .

**Figura 27** – Representação gráfica de  $-\ln(k)$  versus  $T^{-1}$ .



Fonte: Autor (2018).

Sendo assim, os valores da energia de ativação necessária para a conversão do glicerol em ácido láctico e o fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius obtidos nesta pesquisa foram:

$$E_a = 118,39 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$A = 1,58 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$$

A energia de ativação obtida neste trabalho ( $118,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) é da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados por trabalhos precedentes. Como o de Kishida *et al.* (2005), que encontraram uma energia de ativação igual a  $174 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; e o trabalho de Chen, Ren e Ye

(2015) que estabeleceram que a energia mínima necessária para converter glicerol em ácido láctico era equivalente a  $114 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

#### 4.1.3.2 Validação do Modelo

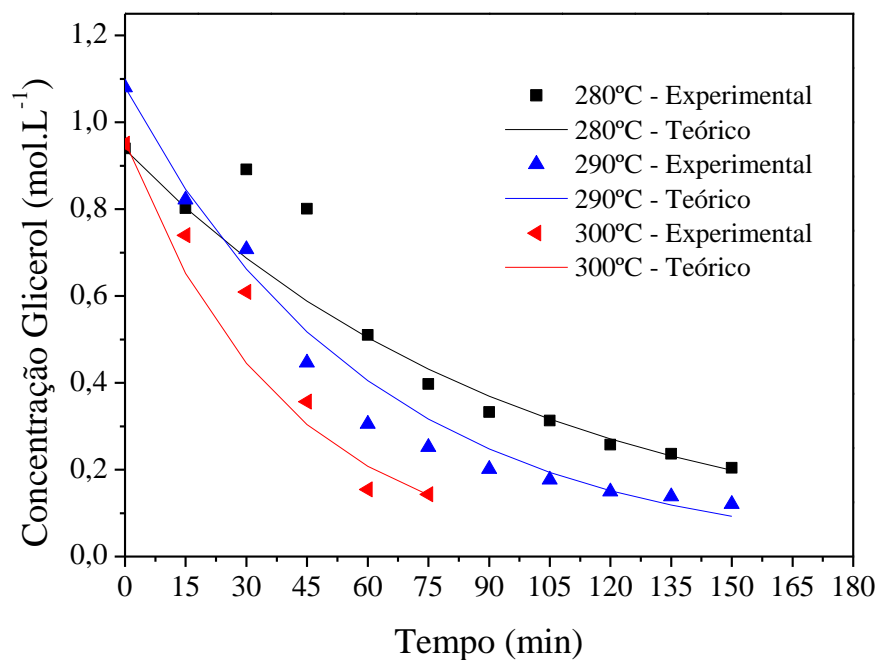
Com base nos valores obtidos no Item 4.1.3.1 e com auxílio da Equação 3.7, é possível determinar o modelo de descrição da concentração de glicerol em relação ao tempo e a temperatura de reação para o processo hidrotérmico alcalino (Equação 4.2).

$$C_{gl} = C_{gl0} \cdot \exp \left[ -A \cdot \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) \cdot t \right] \quad (3.7)$$

$$C_{gl} = C_{gl0} \cdot \exp \left[ -1,58 \times 10^9 \cdot \exp \left( \frac{-118,39 \times 10^3}{8,314 \times T} \right) \cdot t \right] \quad (4.2)$$

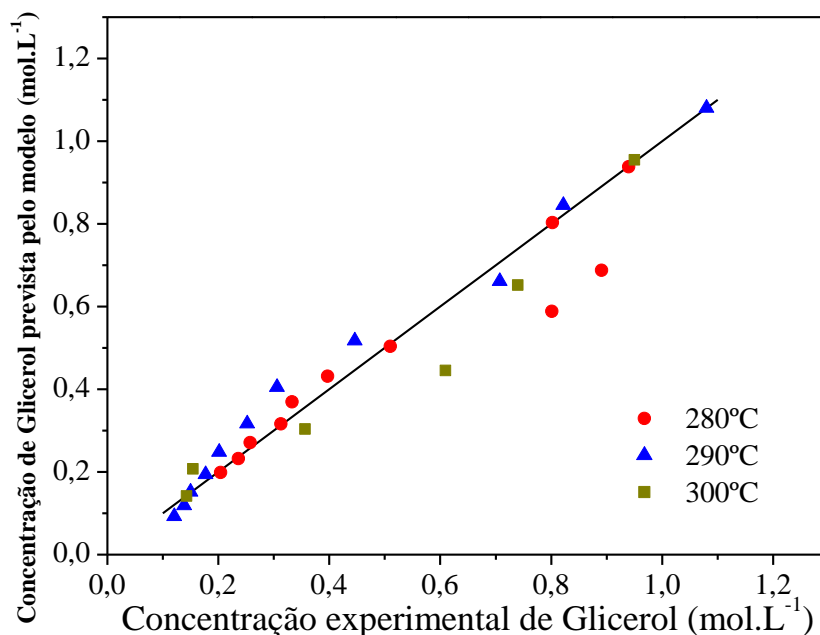
Sendo assim, foi possível construir as curvas da concentração de glicerol experimentais e previstas pelo modelo descrito na Equação 4.2 em relação ao tempo para cada uma das temperaturas utilizadas nos ensaios a fim de verificar se o modelo também consegue prever o seu comportamento. As curvas resultantes estão descritas na Figura 28. Além disso, foi construído o gráfico concentração teórica versus concentração experimental do glicerol (Figura 29).

**Figura 28** – Curvas de concentração de glicerol em relação do tempo (previsto e experimental) em diferentes temperaturas.



Fonte: Autor (2018).

**Figura 29** – Concentração teórica versus concentração experimental de glicerol na conversão hidrotérmica alcalina.



Fonte: Autor (2018).

A Figura 28 mostrou que dois pontos de concentração experimental na curva de 280°C extrapolaram a tendência predominante de consumo do glicerol em relação ao tempo. Já a Figura 29 mostra que, apesar desses pontos, os valores calculados para a concentração de glicerol a 280°C foram próximos aos valores encontrados experimentalmente. O mesmo também é observado para a reação realizada a 290°C. Entretanto, foi possível observar que há certa diferença entre os valores calculados da concentração de glicerol e os valores obtidos experimentalmente na reação a 300°C. Fato que pode ser confirmado pelo cálculo do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Ao calcular o coeficiente de determinação através da Equação 3.11, foi possível observar o quanto o modelo consegue explicar os dados experimentais; quanto mais próximo de 1, maior é o grau de ajustamento do modelo à amostra. Uma vez que o ensaio experimental a 280°C possui dois pontos que visivelmente possuem comportamento de consumo de glicerol diferente dos demais, o coeficiente de determinação calculado dessa temperatura foi muito baixo, cerca de 0,72. Todavia, ao retirá-los da equação, o coeficiente de determinação alterou para 0,97, mostrando que de fato o modelo possui um bom ajustamento a essa temperatura. Esse e os demais  $R^2$  calculados estão descritos na Tabela 3.

**Tabela 3** – Coeficientes de determinação do modelo para as curvas em diferentes temperaturas.

Ensaio	280°C	290°C	300°C
<b>Coeficiente de determinação (<math>R^2</math>)</b>	0,97	0,98	0,85

Fonte: Autor (2018).



A Tabela 3 evidencia que o modelo explica apenas 85% da variância da concentração de glicerol no ensaio a 300°C, inferior as demais reações, conforme explicitado anteriormente na Figura 29. Contudo, o modelo de concentração de glicerol para o tratamento hidrotérmico pode ser considerado apropriado e, conseqüentemente, o bom ajustamento entre os dados experimentais e teóricos (previstos pelo modelo) em diferentes temperaturas indica que a conversão do glicerol em ácido láctico realmente segue uma cinética de primeira ordem.

#### 4.1.3.3 Produção de Ácido Láctico

A partir do modelo cinético desenvolvido também foi possível prever a concentração de ácido láctico ao longo do tempo à medida que é formado pela conversão de glicerol. A concentração de ácido láctico é descrita pela Equação 4.3.

$$C_{al} = S_{al} \cdot C_{glo} \cdot \left[ 1 - \exp \left( -A \cdot \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) \cdot t \right) \right] \quad (4.3)$$

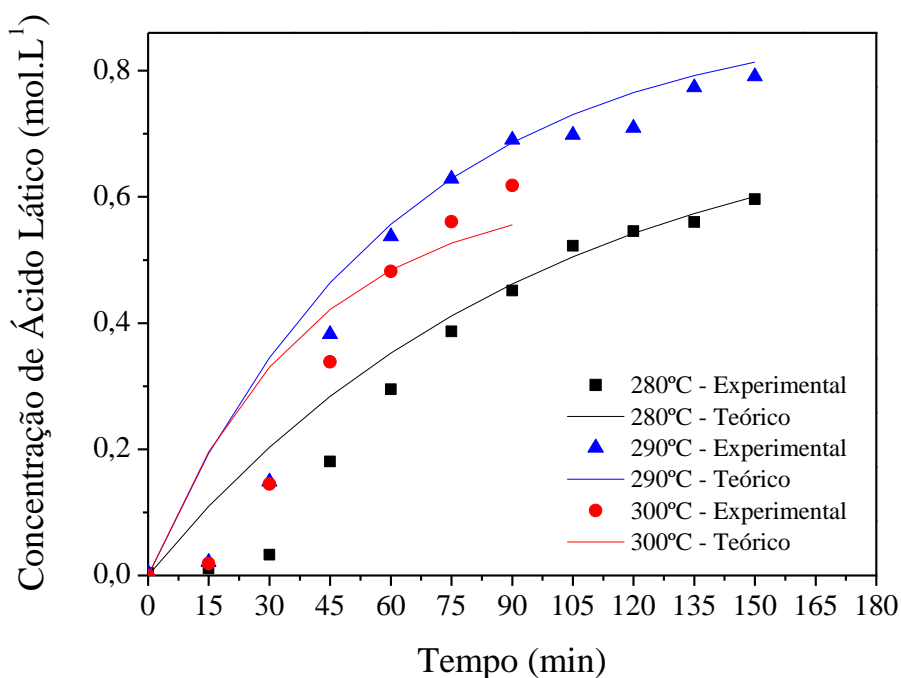
Sendo  $C_{al}$  a concentração de ácido láctico na reação em uma dado tempo  $t$  (mol.L<sup>-1</sup>) e  $S_{al}$  a seletividade média de ácido láctico convertido pelo glicerol.

Como pode ser observado, a Equação 4.3 não pode ser utilizada se não houver o conhecimento prévio da seletividade de ácido láctico formado pela conversão de glicerol a uma dada temperatura. Uma vez que, como verificado nos tópicos anteriores, a conversão de glicerol e o rendimento de ácido láctico não são correspondentes, indicando que o glicerol pode ser convertido em outros produtos. Dessa forma, ao adicionar a seletividade como fator ponderante na Equação 4.3, o modelo pode prever com mais acurácia a formação de ácido láctico ao longo do tempo de reação. Assim, como já foram determinados a energia de ativação e o fator pré-exponencial, estes podem ser substituídos na Equação 4.3 e com isso obter o modelo de produção de ácido láctico (Equação 4.4).

$$C_{al} = S_{al} \cdot C_{glo} \cdot \left[ 1 - \exp \left[ -1,58 \times 10^9 \cdot \exp \left( \frac{-118,39 \times 10^3}{8,314 \times T} \right) \cdot t \right] \right] \quad (4.4)$$

Dessa forma, foi possível construir as curvas da concentração de ácido láctico experimentais e previstas pelo modelo descrito na Equação 4.4 em relação ao tempo para cada uma das temperaturas. As curvas resultantes estão descritas na Figura 30

**Figura 30** – Curvas de concentração de ácido láctico em relação do tempo (previsto e experimental) em diferentes temperaturas.



Fonte: Autor (2018).

A Figura 30 mostra que diferentemente dos trabalhos precedentes no qual foi realizado a modelagem cinética desta reação (CHEN; REN; YE, 2015; RODRIGUES, 2016), o modelo não se adequa às concentrações de ácido láctico aferidas nos primeiros 45 minutos de reação. É possível que esta diferença seja causada pelas condições de processo distintas como o volume reacional, a concentração inicial de reagente, a concentração de hidróxido, a rampa de aquecimento, o tempo de reação, entre outros. Porém, as concentrações previstas após esses pontos são bem ajustáveis ao encontrado experimentalmente, ou seja, o modelo consegue explicar bem a variância da concentração de ácido láctico a partir de 60 minutos de processo. Este comportamento exibido pela concentração de ácido láctico ao longo do tempo de reação também foi observado por Tao *et al.* (2016).

Conforme explicitado na Figura 15, existem quatro compostos intermediários na conversão hidrotérmica alcalina do glicerol em ácido láctico, íon alcóxido, gliceraldeído, 2-hidroxipropenol e aldeído pirúvico. Uma vez que esses compostos não foram identificados nas análises realizadas no presente trabalho, existe a possibilidade de que no início da reação esses compostos estivessem presentes em maior concentração, ainda não convertidos em ácido láctico.

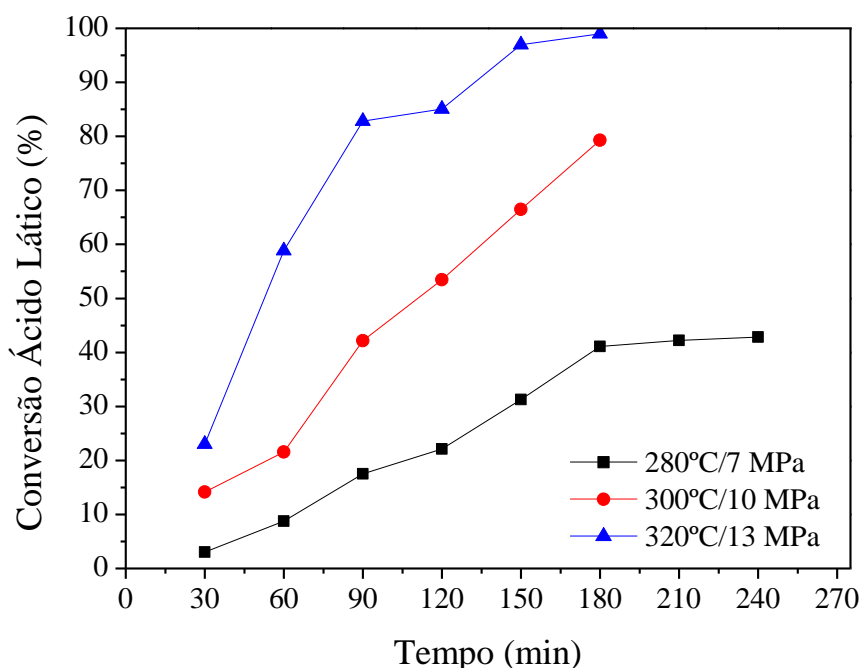
## 4.2 DESIDRATAÇÃO HIDROTÉRMICA DO ÁCIDO LÁTICO

### 4.2.1 Reação Sem a Adição de Ácidos

Como foi descrito precedentemente, apesar de existir uma quantidade considerável de trabalhos sobre a desidratação do ácido lático para formação de ácido acrílico, poucos abordam esse processo em água sub e supercrítica. Também foi exposto que o reator utilizado para os ensaios dessa pesquisa é um reator batelada. Não foram encontrados, contudo, referências sobre a desidratação de ácido lático em ácido acrílico a temperaturas hidrotérmicas em um reator batelada.

Desta forma, a determinação do tempo reacional foi baseada na análise imediata das amostras assim que as mesmas eram coletadas do reator a fim de quantificar a conversão de ácido lático. Os resultados encontrados da análise da conversão estão apresentados na Figura 31.

**Figura 31** – Conversão de ácido lático em água hidrotérmica em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido lático – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm.



Fonte: Autor (2018).

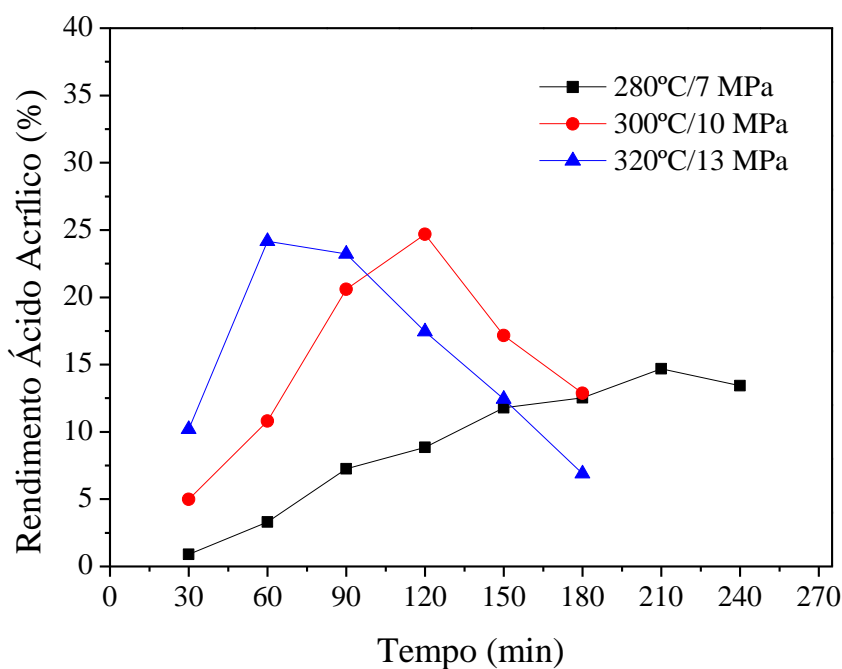
As soluções aquosas foram submetidas a três temperaturas diferentes. Como pode ser observado na Figura 31, após 180 minutos de reação a 320°C foi possível obter uma conversão próxima a 100% de ácido lático. Na temperatura 300°C, a conversão apresentou um aumento quase linear, o tempo de 180 minutos foi insuficiente para determinar o tempo de equilíbrio com valor máximo de conversão igual a 79,3%. A 280°C, contudo, após 180 minutos de reação,

apenas 41% de ácido láctico havia reagido e as amostras coletadas após esse tempo apresentaram pouca variação do valor da conversão, o que pode indicar que tenha entrado em equilíbrio. Após 240 minutos, a conversão foi apenas de 42%, então a reação foi interrompida.

O sistema em batelada foi capaz de gerar conversões superiores de ácido láctico em relação aos reatores contínuos nesse mesmo processo. Mok, Antal e Jones (1989), obtiveram uma conversão máxima de 51% a 385°C e 30,8 MPa sem o uso de catalisadores em um reator contínuo. Já Aida *et al.* (2009), obtiveram uma conversão de apenas 23% a 400°C e 100 MPa, também sem o uso de catalisador, e um tempo de residência de 0,8 segundos.

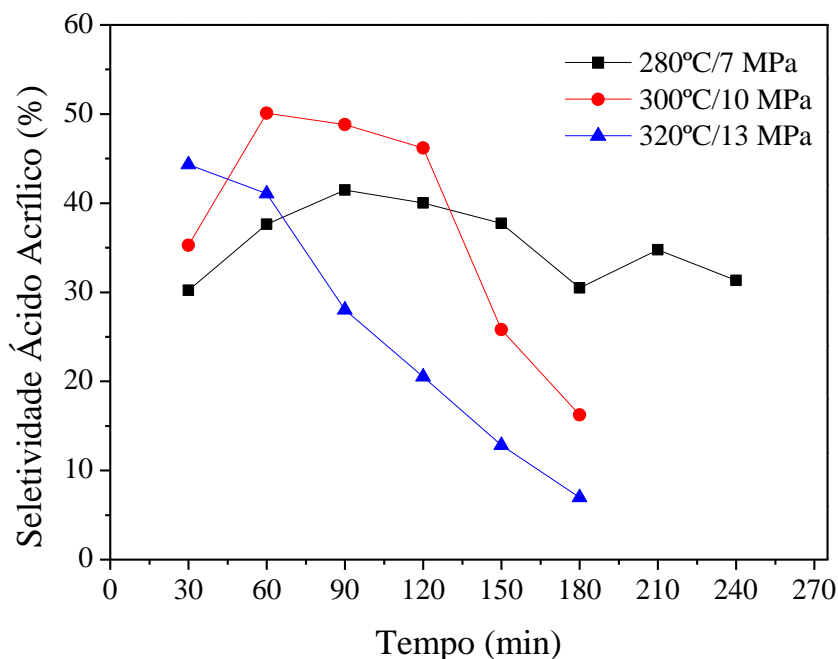
O rendimento e a seletividade de ácido acrílico nesses ensaios então descritos nas Figuras 32 e 33, respectivamente

**Figura 32** – Rendimento de ácido acrílico em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm.



Fonte: Autor (2018).

**Figura 33** – Seletividade de ácido acrílico em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm.



Fonte: Autor (2018).

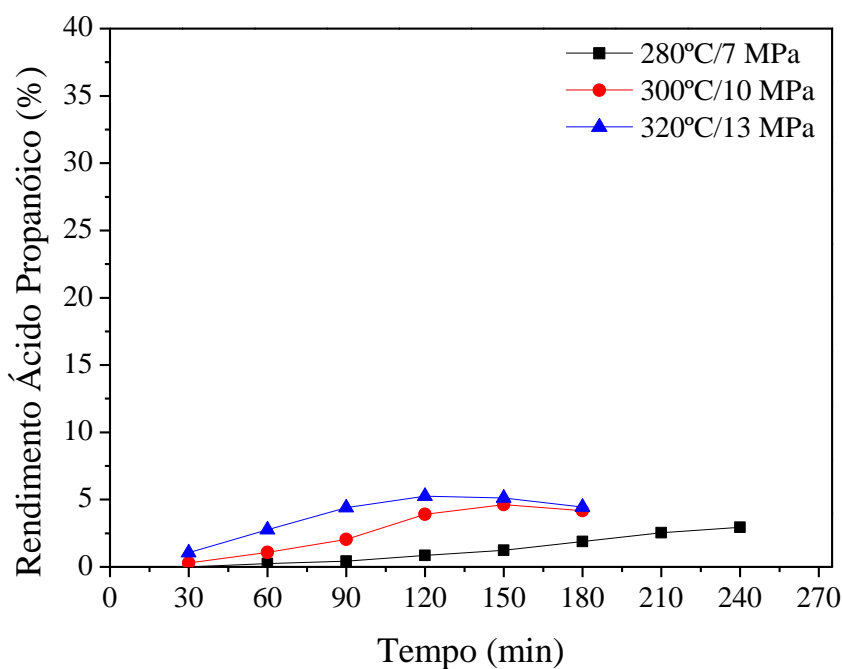
A 280°C, o maior rendimento de ácido acrílico foi igual a 14,7%, equivalente a uma seletividade de 34% com 210 minutos de reação, comparável a seletividade encontrada por Lira e McCrackin (1993), 35%, ao realizar a conversão do ácido láctico em um reator contínuo a 360°C com um tempo de residência de 70 segundos. Também pode ser observado na Figura 33 que a seletividade do ensaio a 280°C apresentou pouca variação (30-40%) durante todo o processo.

Os ensaios realizados a 300°C e 320°C resultaram em rendimentos similares 24,7% (120 minutos) e 24,2% (60 minutos), respectivamente, porém seletividades distintas nesses mesmos intervalos de tempo, que foram, respectivamente, iguais a 46,2% e 41,1%. Todavia, como pode ser notado, estes resultados foram alcançados em tempos reacionais diferentes e que nas temperaturas mais altas, o rendimento máximo foi alcançado em menores tempos de reação, porém sua degradação foi acelerada, como pode ser observado na Figura 33, a 320°C há uma queda acentuada na seletividade, chegando a 7% ao final da reação, isso pode ser devido ao aumento da velocidade da reação tanto de formação do ácido acrílico como da degradação do mesmo.

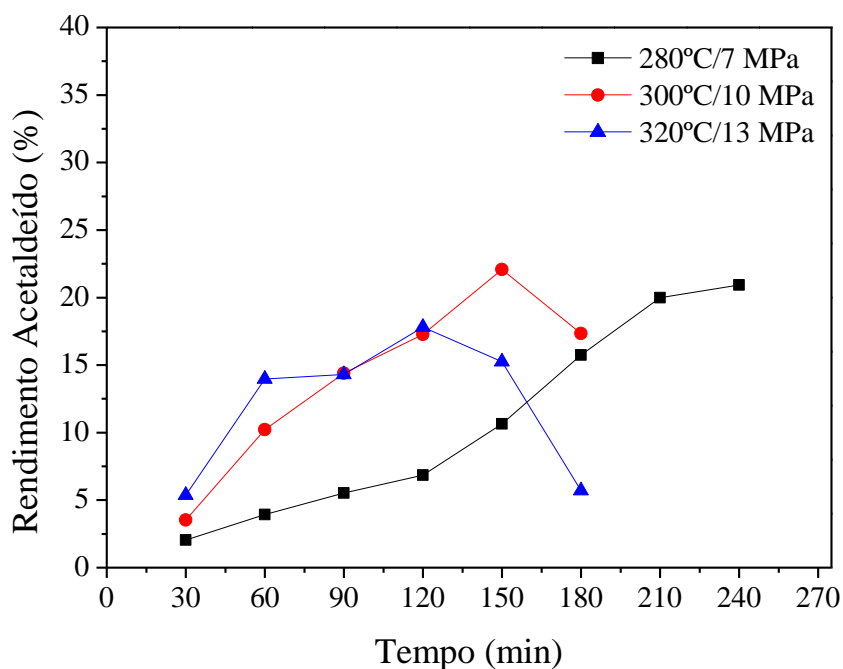
Após a conversão máxima em ambas reações, a concentração de ácido acrílico diminuiu consideravelmente, principalmente a 320°C. Segundo Zhang *et al.* (2016), este comportamento é esperado, uma vez que as condições de processo favorecem a hidrogenação do ácido acrílico em ácido propanóico. O hidrogênio, por sua vez, é produzido pela descarboxilação do ácido láctico, como explicitado a seguir.

Além de ser formado pela hidrogenação do ácido acrílico, de acordo com Yan *et al.* (2014), o ácido propanóico também pode ser formado pela redução do ácido láctico. A concentração deste ácido no decorrer das reações está apresentada na Figura 34a. Além disso, outras reações concorrentes de conversão do ácido láctico também ocorrem nestas condições reacionais, onde foram observados a formação de acetaldeído (Figura 34b), formado pelas reações de descarbonilação e descarboxilação, e 2,3-pentadieno (Figura 34c), formado pela condensação do mesmo.

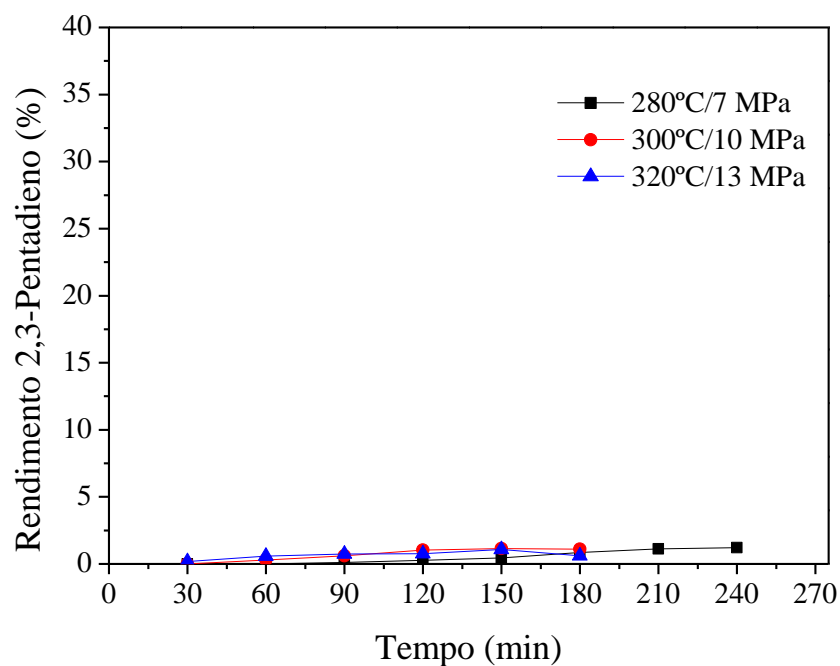
**Figura 34** – Rendimento do ácido propanóico (a), acetaldeído (b) e 2,3-pentadieno (c) em diferentes temperaturas. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor (2018).

Assim como o ácido acrílico, os três compostos apresentaram uma diminuição da concentração após a sua conversão máxima nos ensaios de 300°C e 320°C. Uma vez que não há referências sobre esse tipo de reação em um reator batelada, pode ser pressuposto que a redução observada do rendimento foi causada pela degradação térmica desses compostos em outros não identificados. Para a temperatura de 280°C, no tempo reacional não foi observada degradação desses produtos e, nos dois últimos pontos, pode-se observar que as concentrações

destes produtos pouco variam com o tempo, podendo possivelmente ter entrado em um estado de equilíbrio, efeito semelhante foi observado na evolução da conversão com o tempo. Segundo Zhai *et al.* (2014), o acetaldeído pode sofrer processos de redução e de oxidação convertendo-se em etanol e ácido acético, respectivamente.

Na Figura 34b pode ser observado que o segundo composto de maior concentração produzido pelo tratamento hidrotérmico do ácido láctico foi o acetaldeído, chegando a uma conversão de 22,1% a 300°C e 150 minutos de reação. Apesar dos outros dois compostos apresentarem um rendimento baixo, abaixo de 10%, a sua presença, juntamente com a formação de acetaldeído, demonstra, assim como em Aida *et al.* (2009), que obter ácido acrílico em altos rendimento e seletividade sem a presença de um catalisador torna-se difícil devido o ácido láctico ser um ácido carboxílico instável.

Contudo, apesar destes ensaios apresentarem rendimentos relativamente baixos em ácido acrílico, os resultados ainda foram superiores do que os das pesquisas de conversão de ácido láctico em reatores contínuos em água sub e supercrítica encontrados na literatura (AIDA *et al.*, 2009; LIRA; MCCRACKIN, 1993; MOK; ANTAL; JONES, 1989).

#### **4.2.2 Reações com Adição de Ácidos**

Como explicitado anteriormente, o objetivo deste trabalho foi converter o ácido láctico formado pelo tratamento hidrotérmico do glicerol em ácido acrílico e, como exposto no tópico anterior, a concentração de hidróxido de sódio utilizada para tal foi muito elevada. Além disto, o composto formado nesse processo devido a alcalinidade é o lactato de sódio. Desta forma, uma das etapas do processo para a reação contínua seria a neutralização da solução final da conversão do glicerol para transformar o lactato de sódio em ácido láctico.

Segundo Lira e McCrackin (1993), a adição de ácidos minerais no processo hidrotérmico de conversão do ácido láctico diminui a formação de ácido acrílico. Então, foram escolhidos dois ácidos minerais fortes, sulfúrico e fosfórico, para analisar qual dos dois, ao serem utilizados para a neutralização da mistura reagente final da conversão hidrotérmica do glicerol, dificultaria menos a formação de ácido acrílico pela desidratação do ácido láctico.

Dessa forma, foram realizados seis ensaios de desidratação do ácido láctico com adição dos ácidos sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) com concentrações iniciais iguais a 5 mM, 10 mM e 20 mM a fim de analisar como esses compostos influenciam o processo. Além disso, apesar dos ensaios anteriores realizados nas temperaturas de 300°C e 320°C apresentarem

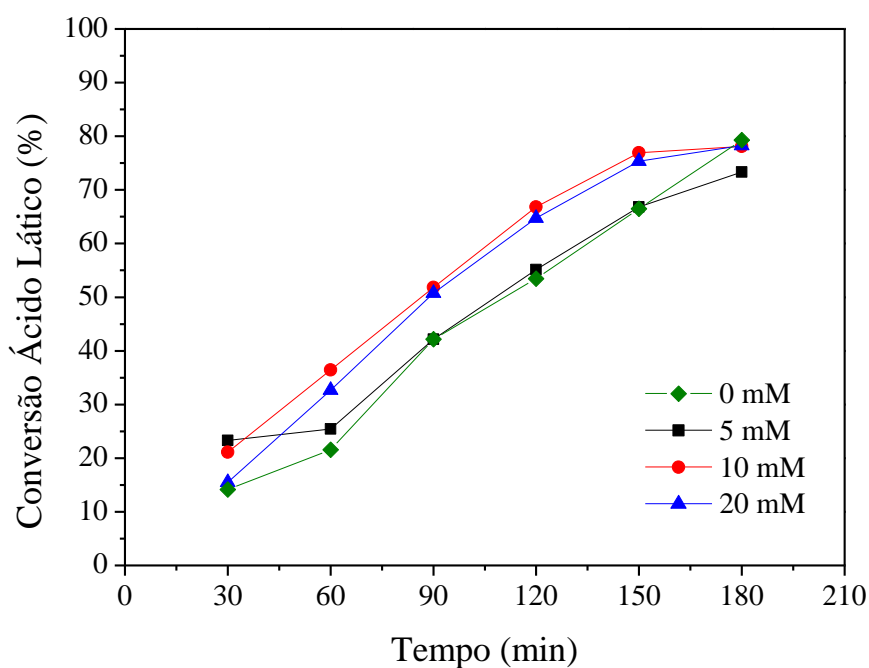


rendimentos equivalentes, a temperatura escolhida para os novos ensaios foi a de 300°C, uma vez que apresentou a maior seletividade.

#### 4.2.2.1 Ácido Sulfúrico

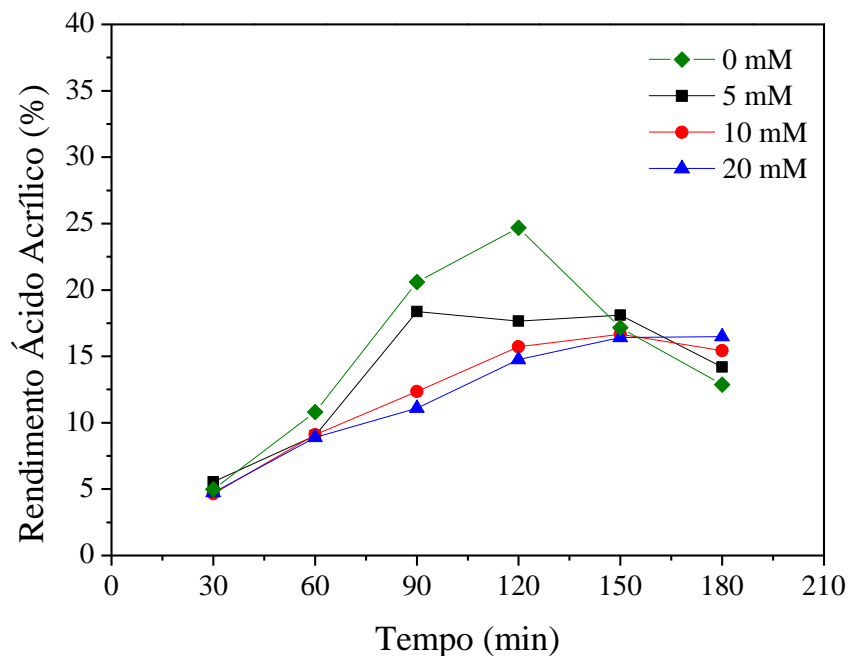
Os resultados da conversão de ácido láctico no tratamento hidrotérmico com a adição de ácido sulfúrico em diferentes concentrações, bem como o rendimento e a seletividade de ácido acrílico, estão descritos nas Figuras 35, 36 e 37, respectivamente. Vale ressaltar que foram adicionados a esses gráficos as curvas do ensaio realizado a 300°C sem a presença de ácidos minerais (exposto no Item 4.2.1).

**Figura 35** – Conversão de ácido láctico com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.



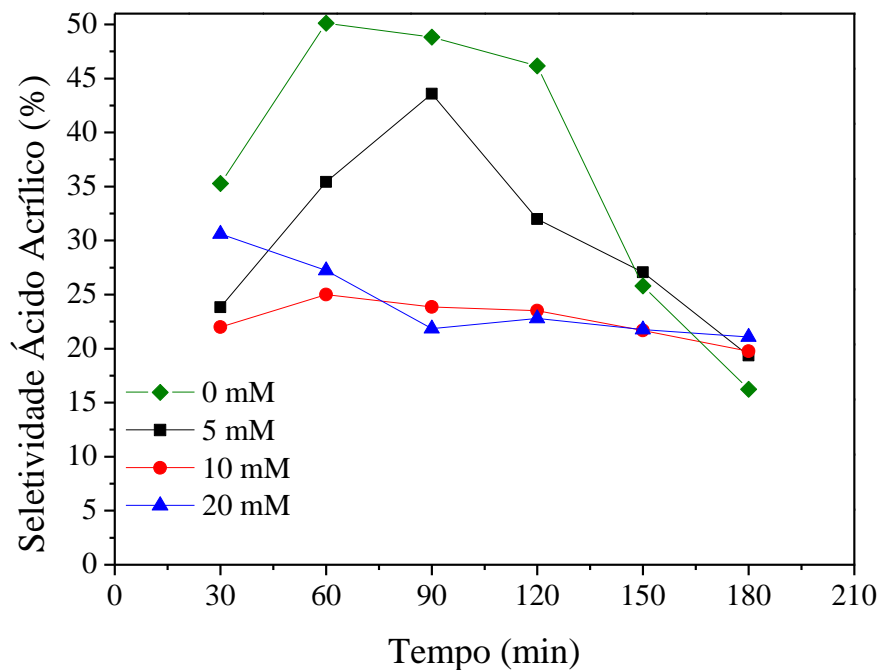
Fonte: Autor (2018).

**Figura 36** – Rendimento de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.



Fonte: Autor (2018).

**Figura 37** – Seletividade de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.



Fonte: Autor (2018).

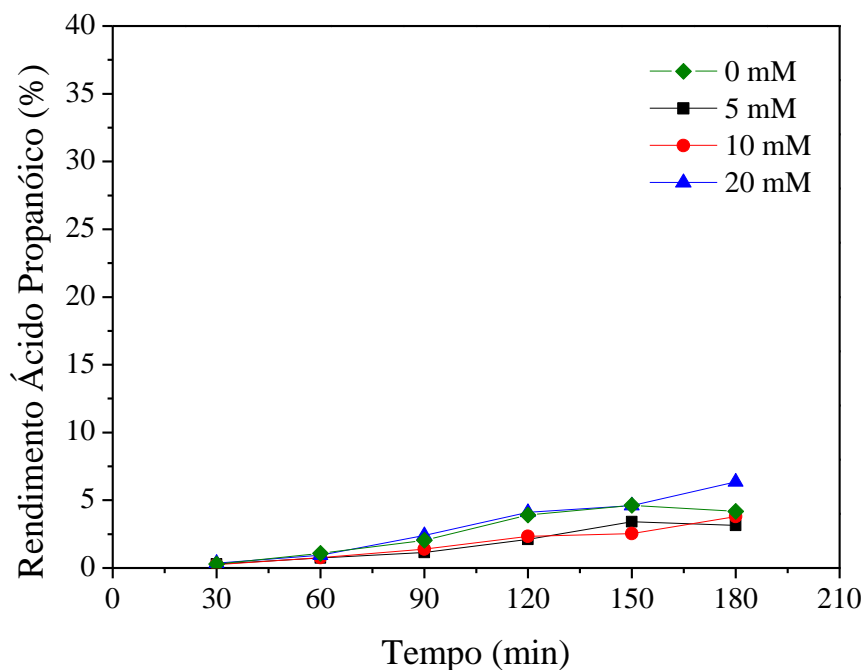
Observa-se na Figura 35 que para as três concentrações, a conversão de ácido láctico apresentou um comportamento quase linear, onde a concentração de 5 mM apresentou valores inferiores, com mesmo tempo reacional, de conversão em comparação as curvas com concentrações iguais a 10 mM e 20 mM, porém valores similares à reação sem a presença deste ácido mineral. Também é possível notar que as reações com concentrações de 10 mM e 20 mM estão quase sobrepostas, o que indica que o aumento de concentração do ácido sulfúrico não refletiu em uma melhora na conversão do ácido láctico. As reações com adições de 10 e 20 mM de ácido sulfúrico apresentaram comportamento similares e conversões de ácido láctico finais similares a reação com 0 mM e seus valores foram iguais a 78,1% e 78,3%, respectivamente.

Na Figura 36, observa-se um valor máximo de rendimento de ácido acrílico e sua queda com a evolução da reação nos ensaios a 5 mM e 10 mM, com um valor máximo de 18,4% (em 90 minutos de reação) e 16,7% (em 150 minutos de reação), respectivamente. As seletividades finais (Figura 37) nos três ensaios foram semelhantes (cerca de 20%), além disso a curva de seletividade da reação com 5 mM de ácido sulfúrico apresentou um comportamento diferente das demais, no qual é observado um aumento de seletividade após 90 minutos de reação, chegando a 43,6% e, posteriormente, um decrescimento acentuado até o final do processo. Nos outros dois ensaios, há uma baixa variação da seletividade entre o começo e o fim da reação, em ambos o intervalo de seletividade foi entre 20 e 30%.

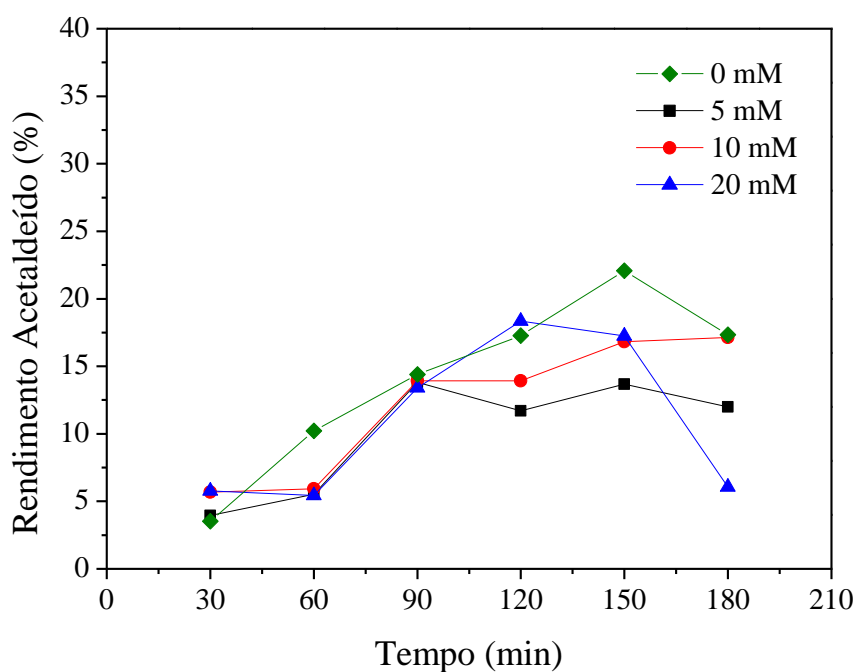
A degradação de ácido acrílico que, assim como o ensaio sem a presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pode ser promovida pela presença de hidrogênio no sistema, resultando na hidrogenação de ácido acrílico em ácido propanóico, foi menor em relação à reação sem a presença do ácido mineral. Então, é provável que a diminuição progressiva do pH pela adição de ácido sulfúrico tenha retardado a reação de formação de ácido acrílico, dessa forma, uma vez que o ácido acrílico é formado mais lentamente, o efeito de diminuição do rendimento desse composto ao longo do tempo (observado nos ensaios anteriores sem a presença de ácido sulfúrico) não fosse visualizado na reação de 20 mM e apenas a 180 minutos na reação de 10 mM.

A formação dos outros compostos identificados, ácido propanóico, acetaldeído e 2,3 – pentadieno, estão descritos na Figura 38.

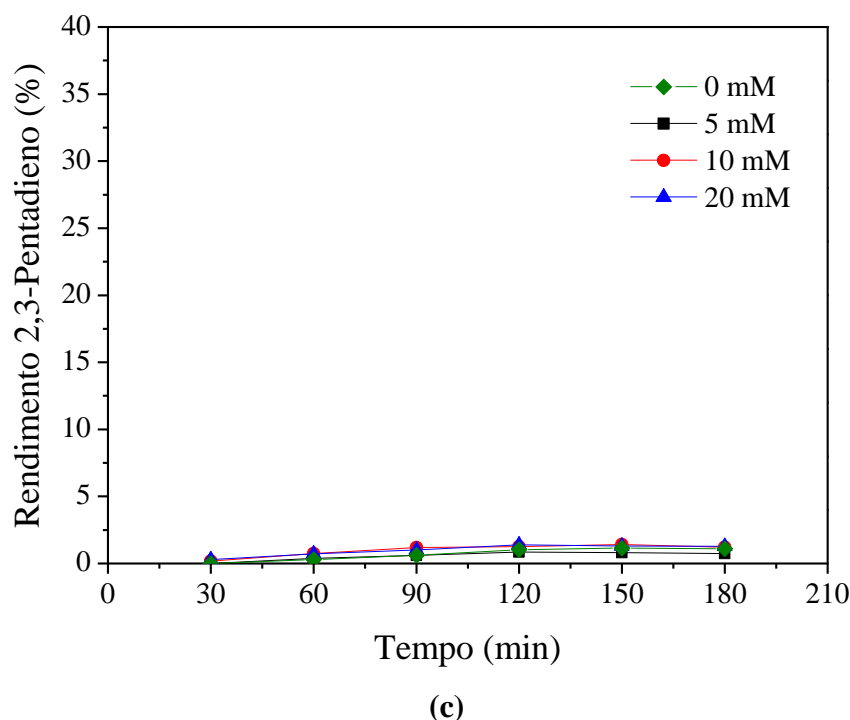
**Figura 38** – Rendimento do ácido propanóico (a), acetaldeído (b) e 2,3-pentadieno (c), com diferentes concentrações iniciais de ácido sulfúrico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.



(a)



(b)



Fonte: Autor (2018).

O ácido propanóico apresentou um aumento do rendimento com o tempo e com concentração inicial de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 38a). É possível inferir que a adição de ácido sulfúrico influenciou principalmente sua formação a partir do ácido láctico, uma vez que, como exposto anteriormente, em maiores concentrações de ácido sulfúrico não foi observado uma diminuição significativa na concentração de ácido acrílico que, como exposto, pode ser degradado em propanóico através de sua hidrogenação.

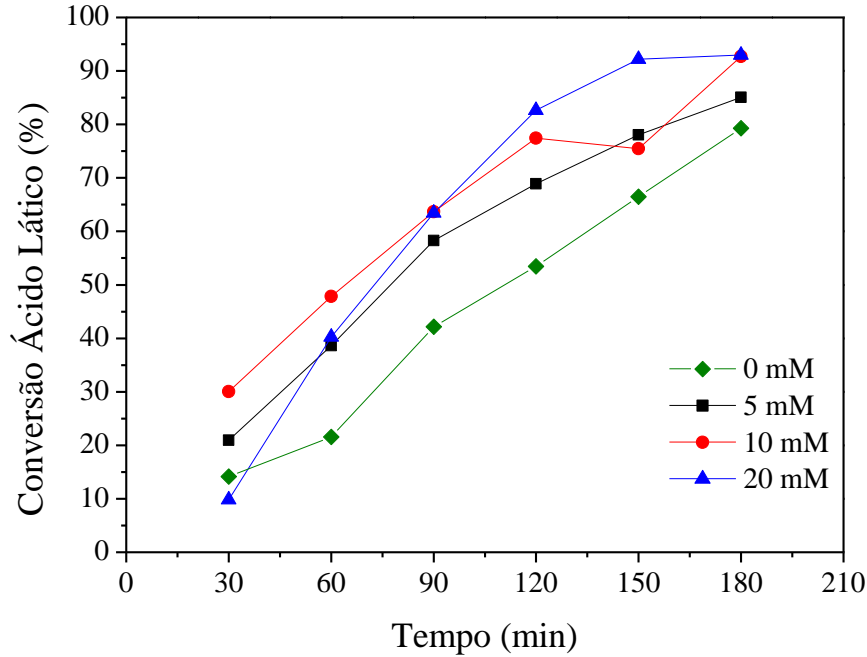
A formação de acetaldeído na reação com 20 mM de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentou um comportamento diferente dos outros dois ensaios, no qual foi observado um acentuado crescimento na conversão e após uma diminuição significativa da concentração de acetaldeído no meio. É possível que a maior concentração de ácido sulfúrico tenha provocado uma degradação maior de acetaldeído em compostos não identificados. Por fim, os rendimentos de 2,3-pentadieno foram baixos, inferiores a 2% em todos os ensaios e apresentando uma diminuição no rendimento após o seu valor máximo.

#### 4.2.2.2 Ácido Fosfórico

Os resultados da conversão de ácido láctico no tratamento hidrotérmico com a adição de ácido fosfórico em diferentes concentrações, bem como o rendimento e a seletividade de ácido acrílico, estão apresentados nas Figuras 39, 40 e 41, respectivamente. Vale ressaltar que foram

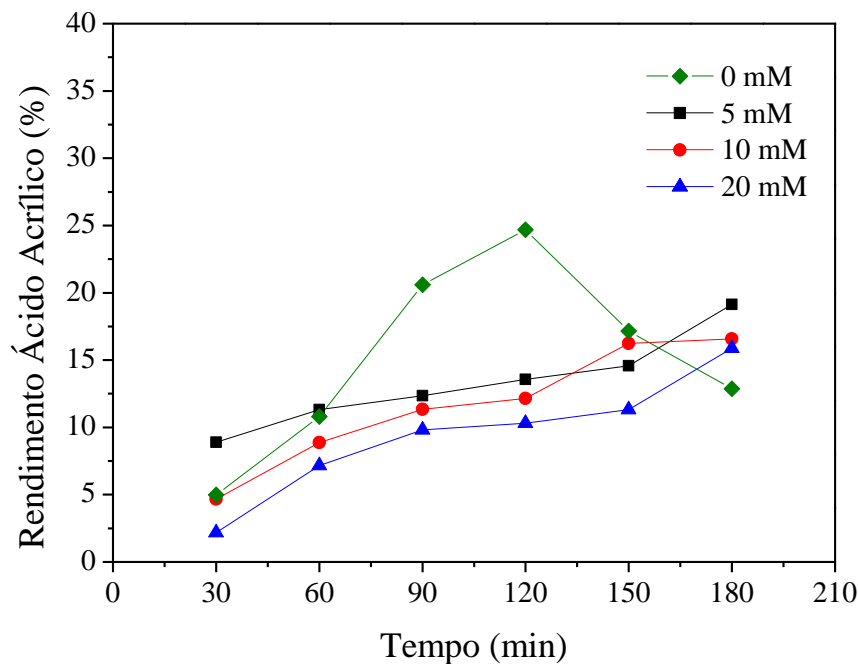
adicionados a esses gráficos as curvas do ensaio realizado a 300°C sem a presença de ácidos minerais (exposto no Item 4.2.1).

**Figura 39** – Conversão de ácido láctico com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.



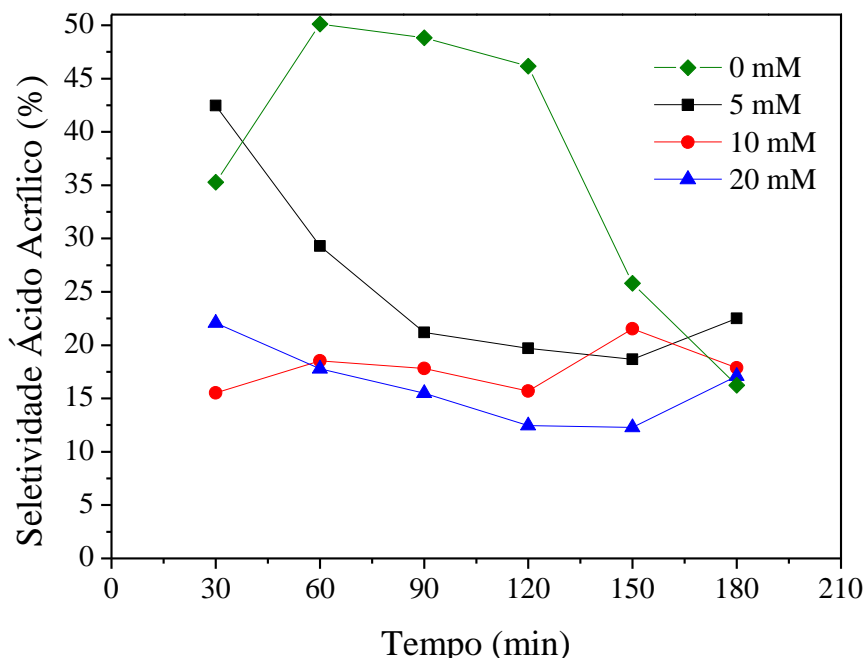
Fonte: Autor (2018).

**Figura 40** – Rendimento de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.



Fonte: Autor (2018).

**Figura 41** – Seletividade de ácido acrílico com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.



Fonte: Autor (2018).

A Figura 39 mostra que as reações com adições de 10 mM e 20 mM de ácido fosfórico apresentaram conversões de ácido láctico finais similares, cerca de 93%, enquanto a reação a 5 mM apresentou uma conversão de 85,1%. Também foi possível observar que o rendimento de todos os ensaios com ácido fosfóricos foram superiores aqueles sem a presença desse ácido mineral. Na Figura 40 nota-se que o aumento da concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> resultou em menores rendimentos finais de ácido acrílico, além disto, apesar de apresentar uma conversão menor, o ensaio com 5 mM resultou em maior rendimento, porém ainda inferior ao rendimento na reação com 0 mM.

Ademais, observa-se na Figura 41 que, apesar de haver o aumento no rendimento de ácido acrílico nos três ensaios, é observado a diminuição da seletividade, que é mais acentuada na curva de 5 mM, no qual a seletividade diminuiu de 42,5% (em 30 minutos de reação) para 18,7% (em 150 minutos de reação).

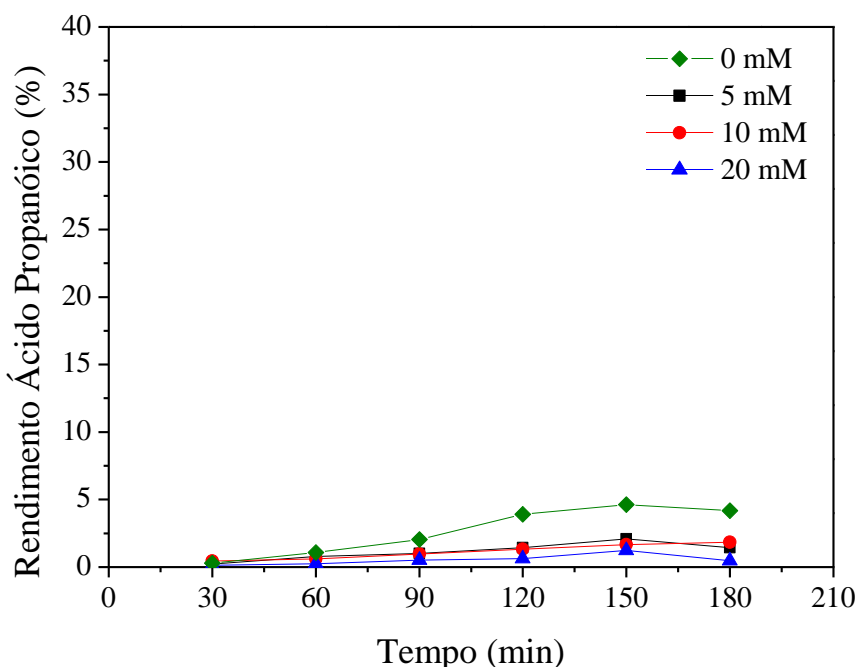
Segundo Guo *et al.* (2016), o motivo para a diminuição da seletividade ao longo do tempo e a diminuição do rendimento final de ácido acrílico com o aumento da concentração de ácido fosfórico, mesmo com o acréscimo observado na conversão de ácido láctico, é pelo fato

de que íons fosfatos podem facilitar a descarbonilação de ácido láctico para formar acetaldeído. Também foi verificado que, ao contrário do ensaio sem ácido fosfórico, não houve uma diminuição da concentração de ácido acrílico, que permaneceu crescente em relação ao tempo reacional.

De acordo com Gunter, Miller e Jackson (1994), além de favorecer a reação de descarbonilação, o íon fosfato pode promover a estabilidade do grupo carboxila do ácido láctico diminuindo, assim, a formação de acetaldeído pelo processo de descarboxilação. Então, é possível que o comportamento observado da conversão de ácido acrílico, crescente com relação ao tempo, seja em virtude de uma menor concentração de hidrogênio formado na reação de descaboxilação e, conseqüentemente, diminuindo a degradação de ácido acrílico pelo processo de hidrogenação em ácido propanóico.

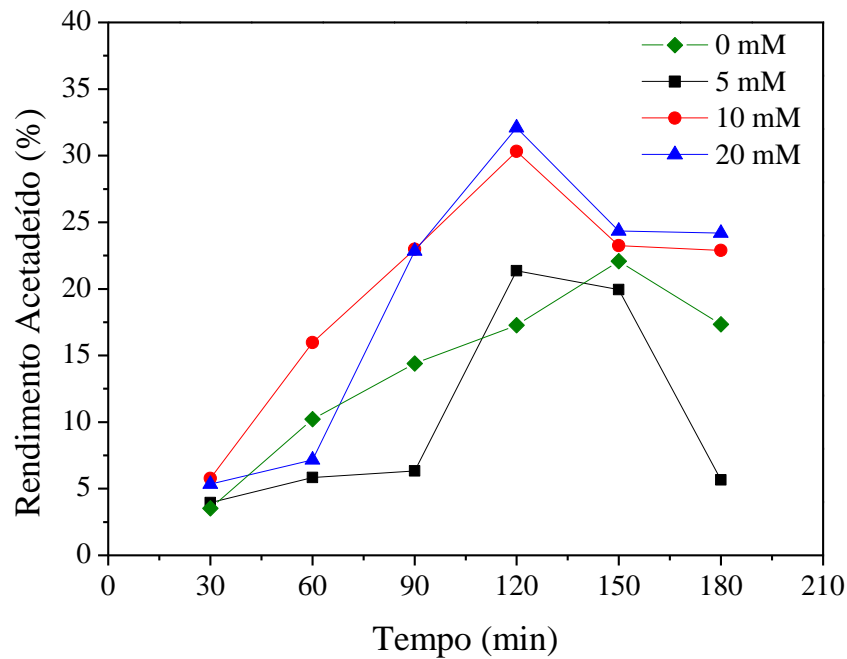
O rendimento de ácido propanóico, acetadeído e 2,3-pentadieno estão descritos na Figura 42.

**Figura 42** – Rendimento do ácido propanóico (a), acetaldeído (b) e 2,3-pentadieno (c), com diferentes concentrações iniciais de ácido fosfórico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.

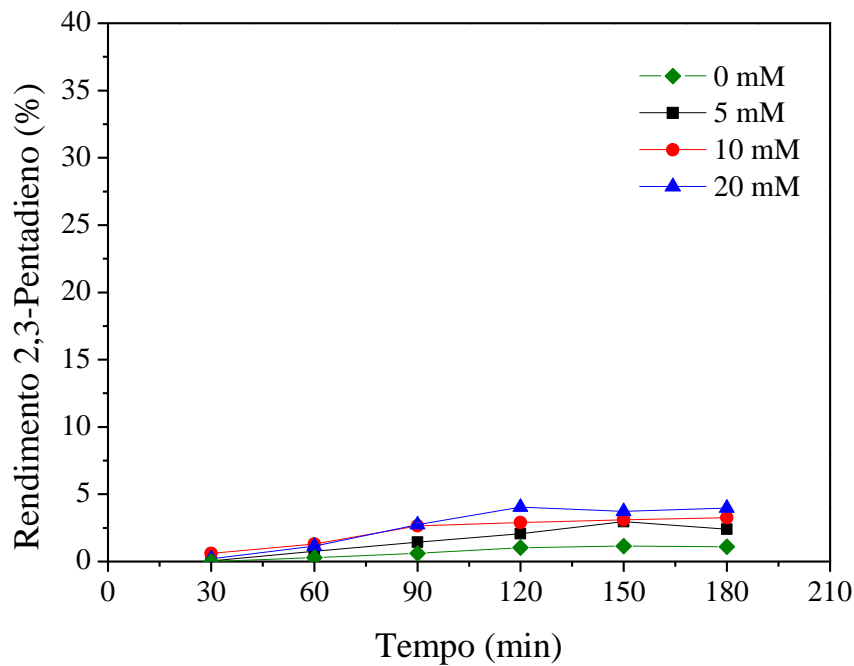


(a)





(b)



(c)

Fonte: Autor (2018).

Observa-se na Figura 42a que o rendimento de ácido propanóico diminui com o aumento da concentração de ácido fosfórico e que após seu rendimento máximo há uma redução. Os maiores rendimentos deste ácido obtidos a 5 mM, 10 mM e 20 mM de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foram respectivamente iguais a 2,1, 1,8 e 1,2%. Como explicitado, o íon fosfato pode diminuir o processo de descarboxilação do ácido láctico em ácido acrílico, ou seja, reduzindo a

concentração de hidrogênio no meio, o que pode diminuir a formação de ácido propanóico pela hidrogenação de ácido acrílico e, com isto, reduzir seu rendimento.

A Figura 42b mostra que os maiores rendimentos de acetaldeído nas curvas de 10 mM e 20 mM, iguais a 30,3% e 32,1%, foram obtidos no mesmo tempo, em 120 minutos de reação e em ambos ensaios após esta conversão máxima foi observado degradação do mesmo em produtos não identificados. A reação com 5 mM de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  também obteve o maior rendimento (21,4%) a 120 minutos, porém nesta curva a queda do rendimento final de acetaldeído foi mais acentuada, chegando a 5,7% no final da reação.

O rendimento de 2,3-pentadieno aumentou com a elevação da concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , os maiores rendimentos obtidos a 5 mM, 10 mM e 20 mM foram respectivamente iguais a 3,0%, 3,3%, e 4,0%, foi observado uma leve diminuição do rendimento após seu valor máximo. Segundo, Gunter, Miller e Jackson (1994), este comportamento é esperado, uma vez que a presença de íons fosfatos na reação pode promover a condensação de ácido láctico.

#### 4.2.2.3 Comparação dos Resultados

A Tabela 4 mostra as maiores conversões de ácido láctico, bem como os melhores rendimentos e seletividades dos compostos identificados nos ensaios apresentados anteriormente (Itens 4.2.1, 4.2.2.1 e 4.2.2.2) realizados na uma temperatura de 300°C e 10 MPa, com e sem a presença dos ácidos sulfúrico e fosfórico.

**Tabela 4** – Comparação dos resultados do tratamento hidrotérmico do ácido láctico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.

Reações	Sem Ácidos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
		5mM	10mM	20mM	5mM	10mM	20mM
<b>Conversão de Ácido Láctico (%)</b>	79,3	73,4	78,1	78,3	85,1	92,7	93,0
<b>Ácido Acrílico</b>							
Rendimento (%)	24,7	18,4	16,7	16,5	19,1	16,6	15,9
Seletividade (%)	31,1	25,1	21,4	21,1	22,4	17,9	17,1
<b>Ácido Propanóico</b>							
Rendimento (%)	4,6	3,4	2,5	4,6	2,1	1,8	1,2
Seletividade (%)	5,8	4,6	3,2	5,9	2,5	1,9	1,3
<b>Acetaldeído</b>							
Rendimento (%)	22,1	13,8	17,1	18,3	21,4	30,3	32,1
Seletividade (%)	27,9	18,8	21,9	23,4	25,1	32,7	34,6
<b>2,3-Pentadieno</b>							
Rendimento (%)	1,2	0,9	1,4	1,4	3,0	3,3	4,0
Seletividade (%)	1,5	1,2	1,8	1,8	3,5	3,6	4,3

Fonte: Autor (2018).

Como pode ser observado, a adição de cada um dos ácidos na reação ocasionou comportamentos similares na conversão de ácido láctico, no qual é notado um aumento na conversão ao elevar a concentração inicial de ácidos, que é mais ressaltada ao elevar a concentração inicial de 5 mM para 10 mM. Verificou-se ainda que a adição de ácido sulfúrico levou a uma diminuição integral da conversão em relação ao ensaio sem ácidos, a adição de ácido fosfórico aumentou significativamente a conversão de ácido láctico, chegando a 93%.

Apesar da conversão de ácido láctico ser maior ao adicionar ácido fosfórico, o rendimento em ácido acrílico, porém, foi muito similar aos valores obtidos nos ensaios com ácido sulfúrico, que tiveram conversão de ácido láctico menor. Consequentemente, as seletividades das reações realizadas com ácido sulfúrico foram maiores do que as executadas com ácido fosfórico. Esses comportamentos exibidos pelos resultados dos ácidos láctico e acrílico também foram

observados por Lira e McCrackin (1993) ao estudarem a influência da adição dos ácidos sulfúrico e fosfórico no processo de desidratação em água supercrítica do ácido láctico em um reator contínuo.

Em relação ao acetaldeído, o uso de ácido sulfúrico no processo fez com o que houvesse uma diminuição na produção do mesmo, se comparado ao ensaio sem adição de ácidos. E, como citado, a elevada produção de acetaldeído com a adição de ácido fosfórico ocorre pelo favorecimento da reação de descarbonilação pelo íon fosfato.

Sobre o ácido propanóico, as concentrações finais na presença de ácido fosfórico foram menores do que a reação sem a presença de ácidos. Pode ser pressuposto que esse comportamento foi em virtude de uma menor concentração de hidrogênio no reator pela inibição do processo de descarboxilação e, com isso, uma menor hidrogenação de ácido acrílico em ácido propanóico. Essa afirmativa se corrobora pelo fato de que quanto maior a concentração de ácido fosfórico no meio, menor a formação de ácido propanóico, chegando a 1,2% a 20 mM de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Por fim, o ácido fosfórico também favoreceu a condensação de ácido láctico em 2,3-pentadieno, alcançando uma conversão de 4%. Os resultados de rendimento de 2,3-pentadieno obtidos pela adição de ácido sulfúrico não foram muito distintos dos obtidos sem a presença de ácidos.

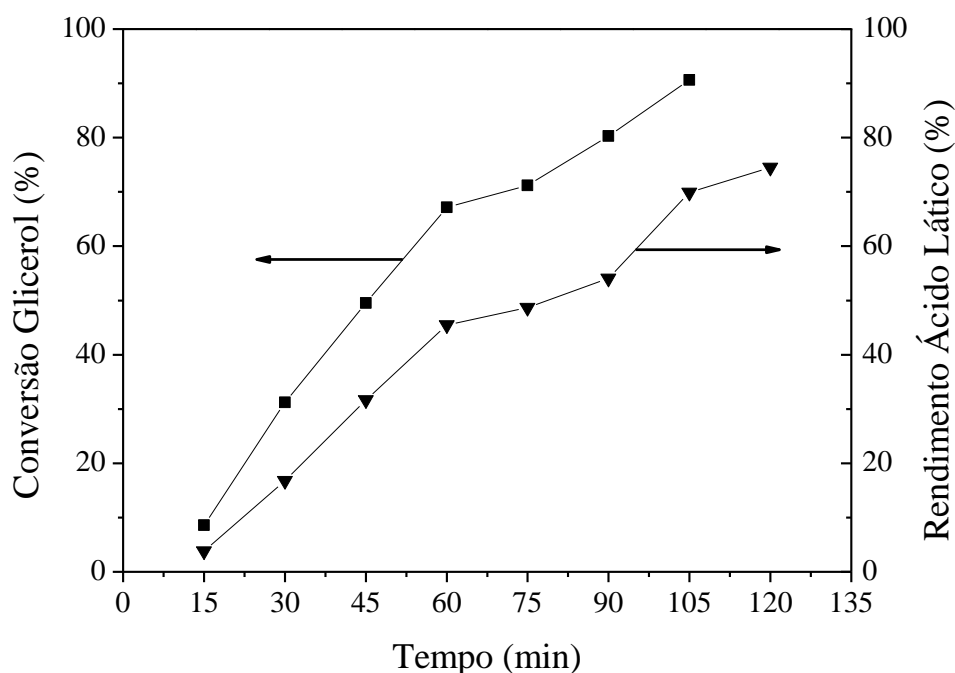
Dessa forma, é possível inferir que a influência da adição de ácidos no tratamento hidrotérmico do ácido láctico não é promovida apenas pela diminuição do pH ocasionada pela presença dos íons hidrônios, mas também pela presença dos íons ametais. Por consequência, uma vez que a adição de ácido fosfórico, apesar de aumentar a formação de acetaldeído e diminuir a seletividade de ácido acrílico, resultou em um aumento na conversão de ácido láctico e uma diminuição da hidrogenação de ácido acrílico para ácido propanóico. Então, ele foi o escolhido para realizar a neutralização da solução final do processo de conversão do glicerol em ácido láctico no tratamento hidrotérmico alcalino.

### 4.3 PRODUÇÃO DOS ÁCIDOS LÁTICO E ACRÍLICO A PARTIR DO GLICEROL

Nesta etapa da pesquisa, primeiramente foi efetuado a conversão hidrotérmica do glicerol em ácido lático nas melhores condições operacionais que proporcionaram um maior rendimento de produto, determinadas precedentemente. Ou seja, foi realizado uma reação a partir de  $100 \text{ g.L}^{-1}$  de glicerol, com uma razão molar NaOH/Glicerol igual a 1,2, uma rotação dos agitadores de 500 rpm, uma temperatura de  $290^{\circ}\text{C}$  e com pressão autógena.

Entretanto, o tempo reacional foi diferente, pois foi necessário esperar o resfriamento do reator para abri-lo e fazer o tratamento da solução final, então este tempo foi levado em consideração e a reação foi interrompida após 120 minutos, 30 minutos a menos do que o procedimento anterior. Os resultados encontrados da conversão de glicerol e do rendimento de ácido lático ao longo do tempo estão descritos na Figura 43.

**Figura 43** – Conversão de glicerol e rendimento de ácido lático pelo tratamento hidrotérmico alcalino. Condições: concentração inicial de glicerol –  $100 \text{ g.L}^{-1}$ ; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura –  $300^{\circ}\text{C}$ ; pressão de vapor – 9 MPa.



Fonte: Autor (2018).

A Figura 43 mostrou que a conversão final de glicerol foi cerca de 90,7%, um pouco superior ao ensaio realizado precedentemente – descrito do item 4.1 – que foi igual a 88,8%. O rendimento final de ácido lático também foi levemente melhor, igual a 74,5%, comparado a 73,2% do ensaio anterior. Entretanto, as seletividades de ambas reações foram as mesmas e iguais a 82%.

Após essa etapa experimental e após o resfriamento do reator, a solução final foi coletada e analisada para efetuar o tratamento para a segunda parte do experimento, a conversão de ácido láctico em ácido acrílico. A solução final (mistura reagente) possuía um rendimento de ácido láctico de 64,6%, este decaimento era esperado, uma vez que o ácido láctico permaneceu no reator pelo tempo necessário para que voltasse a temperatura ambiente, possibilitando a degradação de ácido láctico em outros produtos não identificados.

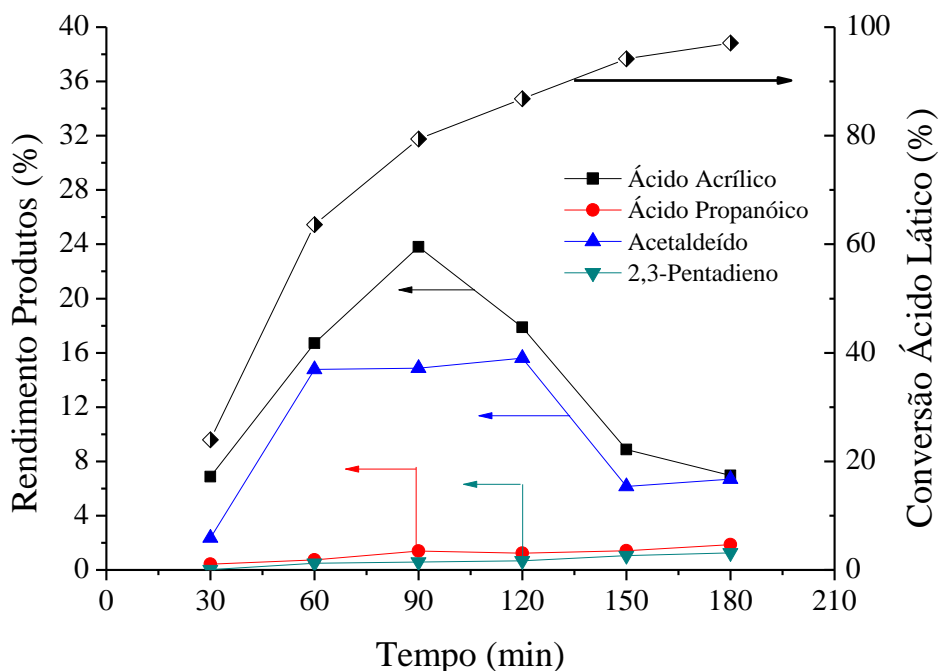
Após a análise da concentração da mistura reagente, foram aferidos o volume e o pH da mesma. A medição de volume foi necessária em virtude da retirada de amostras da solução ao longo da reação e para auxiliar na correção da concentração inicial para a segunda reação que, como explicitada no Item 4.2, a concentração inicial de ácido láctico para a sua conversão em ácido acrílico foi igual a  $50 \text{ g.L}^{-1}$ .

O pH final da conversão hidrotérmica alcalina do glicerol foi igual a 13,24, muito elevado. Conforme exposto anteriormente, o maior rendimento de ácido acrílico foi obtido apenas com uma solução aquosa de ácido láctico, sem adição de ácidos e, conforme Lira e McCrackin (1993), um pH elevado também impede a desidratação de ácido láctico em ácido acrílico. Desta forma, para compreender o quanto o pH da solução final deveria ser reduzido, foi aferido o pH de uma solução aquosa de  $50 \text{ g.L}^{-1}$  de ácido láctico e esta, por sua vez, apresentou um pH igual a 1,51.

Conforme exposto anteriormente, o ácido mineral escolhido para fazer a neutralização da solução foi o ácido fosfórico. Então, com auxílio de um pHmetro para acompanhamento do decaimento do pH, foram adicionados 59 mL de ácido fosfórico e o pH resultante foi igual a 1,51. Na sequência, a concentração foi corrigida para  $50 \text{ g.L}^{-1}$  pela adição de água, resultando em uma solução final de ácido láctico com pH igual a 1,52.

Posteriormente a etapa de tratamento, foram adicionados 500 mL desta solução resultante no reator que foi submetida a uma temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$  por 180 minutos. Os resultados encontrados da conversão do ácido láctico, bem como do rendimento dos compostos identificados - ácido acrílico, ácido propanóico, acetaldeído e 2,3-pentadieno - estão descritos na Figura 44.

**Figura 44** – Conversão de ácido láctico e rendimento dos produtos identificados no tratamento hidrotérmico para produção de ácido acrílico. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.



Fonte: Autor (2018).

Comparado aos resultados anteriores observados, a conversão de ácido láctico nesse ensaio foi maior, igual a 97%, em relação aos ensaios realizados no Item 4.2 (Tabela 4), nas mesmas condições do processo, a reação efetuada com o ácido láctico comercial sem adição de ácido fosfórico resultou em uma conversão de 79,3%, já com a adição de 20 mM de ácido fosfórico, a conversão foi de cerca de 93%.

É possível que o sal resultante da neutralização com ácido fosfórico da solução final do tratamento hidrotérmico alcalino do glicerol, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, tenha agido como catalisador da reação. De fato, Lira e McCrackin (1993) observaram que a adição de uma pequena concentração de fosfato dissódico (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) no processo de desidratação supercrítica de uma solução aquosa de ácido láctico promoveu um aumento na conversão de ácido láctico e no rendimento de ácido acrílico.

A Figura 44 ainda mostra que após alcançarem o maior rendimento, o ácido acrílico e o acetaldeído apresentaram um decaimento na concentração, o mesmo comportamento apresentado nos ensaios anteriores, provavelmente devido as condições severas do processo, sofreram degradação. É provável que parte do ácido acrílico tenha se degradado em ácido propanóico pelo processo de hidrogenação, favorecido pela presença de hidrogênio produzido

pela descarboxilação de ácido láctico. Os rendimentos de ácido propanóico e 2,3-pentadieno, apesar de pequenos, foram crescentes ao longo do tempo da reação.

A fim de melhor comparar os resultados encontrados dos produtos identificados em relação aos ensaios anteriores (sem adição de ácido e com adição de ácido fosfórico), foi construída uma tabela (Tabela 5) com os maiores rendimentos de cada um deles.

**Tabela 5** – Comparação dos resultados do estudo da desidratação hidrotérmica do ácido láctico produzido pelo tratamento hidrotérmico do glicerol (reação em duas etapas) e direta do ácido láctico comercial. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.

Reações	Reação em duas etapas	Sem Ácidos	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
			5mM	10mM	20mM
Ácido Acrílico					
Rendimento (%)	23,8	24,7	19,1	16,6	15,9
Seletividade (%)	24,5	31,1	22,4	17,9	17,1
Ácido Propanóico					
Rendimento (%)	1,9	4,6	2,1	1,8	1,2
Seletividade (%)	1,9	5,8	2,5	1,9	1,3
Acetaldeído					
Rendimento (%)	14,9	22,1	21,4	30,3	32,1
Seletividade (%)	15,4	27,9	25,1	32,7	34,6
2,3-Pentadieno					
Rendimento (%)	1,25	1,2	3,0	3,3	4,0
Seletividade (%)	1,28	1,5	3,5	3,6	4,3

Fonte: Autor (2018).

Conforme explicitado, existe a possibilidade de que o sal resultante da neutralização com ácido fosfórico, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, tenha agido como catalisador da reação e elevando a conversão de ácido láctico para cerca de 97%. Além disso, apesar do íon fosfato favorecer a descarboxilação de ácido láctico, neste processo, o composto mais influenciado foi o acetaldeído, uma vez que seus rendimento e seletividade foram os menores encontrados em relação aos demais ensaios.

É possível afirmar ainda que a neutralização da solução inicial foi eficaz uma vez que o rendimento de ácido acrílico foi similar a reação sem a presença de ácidos, porém com uma seletividade menor. O sal resultante da neutralização não apresentou nenhuma influência aparente no rendimento de ácido acrílico. Ademais, em relação a reação sem a presença de ácidos, esta nova reação apresentou uma menor concentração de ácido propanóico.

Vale ressaltar que apesar desse ensaio de reação em duas etapas apresentar resultados satisfatórios, no sentido de que foi possível produzir ácido acrílico a partir do ácido láctico



formado pelo tratamento hidrotérmico alcalino do glicerol nas mesmas proporções que a reação efetuada com ácido láctico comercial, não foram realizados mais testes por ter sido observado indícios de corrosão no reator devido a neutralização com ácido fosfórico aplicada ao sal de lactato de sódio formado no processo hidrotérmico alcalino do glicerol.

Dessa maneira, é preciso ser desenvolvido um processo de esterificação do lactato de sódio com a posterior hidrólise do respectivo éster formado, no intuito da aplicação de uma quantidade menor de ácido fosfórico no processo de neutralização. Devendo dessa maneira, diminuir os efeitos de corrosão em equipamentos a serem aplicados em escala de bancada.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1 CONCLUSÕES

Na conversão hidrotérmica alcalina do glicerol, a investigação sobre as melhores condições de processo indicou que a razão molar entre hidróxido de sódio e glicerol de 1,2 apresentou uma maior conversão de 73,2% do glicerol, com rendimento em ácido láctico de 64,7% e seletividade de 82%, comprovando a importância do papel da razão molar, no qual valores diferentes da razão 1,2 (ótima) provocaram a diminuição da conversão causada pela insuficiência de hidróxido de sódio, convertendo menos glicerol ou pelo excesso, podendo provocar o deslocamento do equilíbrio e favorecer reações secundárias

Além disso, também foi verificado que o aumento da temperatura para 320°C promove uma maior conversão de glicerol, de 94,2%, porém o mesmo não foi verificado para o aumento do rendimento em ácido láctico, que foi de 53%, mostrando que a temperatura maior promoveu a degradação do ácido láctico formado, a partir do aparecimento de reações consecutivas. Dessa forma, os maiores rendimento de 73,2% e seletividade de 82% em ácido láctico foram obtidos com uma razão NaOH/glicerol igual a 1,2 a uma temperatura de 290°C, inferior a 300°C, que é a temperatura aplicada com maior frequência em trabalhos precedentes.

Ademais, também foi realizada a modelagem cinética desse processo, no qual foram determinados os parâmetros cinéticos e a equação de descrição da concentração de glicerol em relação ao tempo. O modelo cinético de primeira ordem apresentou um bom ajuste aos dados experimentais de concentração de glicerol nos ensaios com diferentes temperaturas. A partir dos parâmetros, também foi elaborada a equação de previsão da concentração de ácido láctico em relação ao tempo.

Em contrapartida, a reação de desidratação hidrotérmica do ácido láctico comercial em ácido acrílico não se mostrou tão eficiente. Ao investigar o aumento da temperatura no processo, foi observado que há um aumento na conversão de ácido láctico, porém o mesmo não foi observado para o rendimento de ácido acrílico que, além de ser pouco formado (rendimento máximo de 24,7% a 300°C e 120 minutos de reação), foi rapidamente degradado. Foram identificados ainda três subprodutos nesse processo, ácido propanóico, acetaldeído e 2,3-pentadieno, com rendimentos máximos, respectivamente, iguais a 5,3% (320°C, 120 min), 22,1% (300°C, 150 min) e 1,2% (280°C, 240 min).

Além disso, na investigação da escolha do ácido mineral para a neutralização da mistura reagente final do processo hidrotérmico do glicerol, mostrou-se que a sua influência não foi

promovida apenas pela diminuição do pH, mas também pelo tipo do íon ametal presente. O ácido que apresentou os melhores resultados foi o ácido fosfórico, por aumentar a conversão do ácido láctico e por diminuir o grau de degradação do ácido acrílico.

Por fim, foi investigada a conversão do ácido láctico, oriundo do tratamento hidrotérmico do glicerol, em ácido acrílico. Foi obtido uma conversão igual a 97,05% de ácido láctico e um rendimento de 23,8% de ácido acrílico, após 90 minutos de reação, a uma temperatura de 300°C e pressão de vapor de 10 MPa. Foi evidenciado que, apesar de o processo ser satisfatório no sentido de que a eficiência de conversão deste ácido láctico foi semelhante ao ácido láctico comercial, foi observado corrosão no reator, impossibilitando a realização de mais testes. Além disso, o rendimento final de ácido acrílico foi inferior aos trabalhos publicados sobre a desidratação de ácido láctico em reatores contínuos na presença de catalisadores heterogêneos.

## 5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros citam-se:

- Investigação de diferentes concentrações iniciais de glicerol para aumento do rendimento de ácido láctico;
- Realização da segunda etapa da reação de desidratação em reatores de fluxo contínuo construído com material mais resistente a corrosão;
- A introdução de mais uma etapa no processo da produção do ácido acrílico a partir do glicerol colocando uma etapa de purificação do ácido láctico por um processo de esterificação, evitando desta maneira custo com a neutralização do lactato de sódio;
- Realização da reação de desidratação do ácido láctico utilizando uma fase orgânica para extração do ácido acrílico formado, evitando a sua degradação a partir das reações consecutivas;
- Estudo de catalisadores homogêneos a base de fosfato dissódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) para produção de ácido acrílico.

## REFERÊNCIAS

- AIDA, T. M.; IKARASHI, A.; SAITO, Y.; WATANABE, M.; SIMITH, R. L.; ARAI, K.. Dehydration of lactic acid to acrylic acid in high temperature water at high pressures. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 50, p. 257–264, 2009.
- AKIZUKI, M.; OSHIMA, Y. Effects of water density on acid-catalytic properties of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> in supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 84, p. 36–42, 2013.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, n. March, p. 119–130, 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Anuário Estatístico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2017**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario\\_Estatistico\\_ANP\\_2017.pdf](http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2017.pdf)>. Acesso em: 29 set 2017.
- ANTAL, M. J.; MOK, W. S. L.; ROY, J. C.; RAISSI, A. T. Pyrolytic sources of hydrocarbons from biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 8, n. C, p. 291–303, 1985.
- ARCANJO, M. R. A.; SILVA, I. J. S. J.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; INFANTES-MOLINA, A.; VIEIRA, R. S. Conversion of glycerol into lactic acid using Pd or Pt supported on carbon as catalyst. **Catalysis Today**, v. 279, p. 317–326, 2017.
- BASF. **BASF inaugurates world-scale acrylic acid complex in Camaçari, Brazil**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.basf.com/en/company/news-and-media/news-releases/2015/06/p-15-260.html>>. Acesso em: 29 set 2017.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glycerol: a brief history and their application in stereoselective syntheses. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.
- BLANCO, E. **Catalyseurs phosphates pour la d'eshydratation de l'acide lactique en acide acrylique**. Tese de Doutorado. Lion, França: Université Claude Bernard - Lyon I, 2014.
- BLANCO, E.; LORIDANT, S.; PINEL, C. **Reaction Pathways and Mechanisms in Thermocatalytic Biomass Conversion II**. Singapore: Springer Singapore, 2016.
- BONN, G.; CONCIN, R.; BOBLETER, O. Hydrothermolysis - a new process for the utilization of Biomass. **Wood Science and Technology**, v. 17, n. 3, p. 195–202, 1983.
- BP. **BP Statistical Review of World Energy 2017**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>>. Acesso em: 12 dez 2017.
- BUFFONI, I. N.; GATTI, M. N.; SANTORI, G. F.; POMPEO, F.; NICHIO, N. N. Hydrogen from glycerol steam reforming with a platinum catalyst supported on a SiO<sub>2</sub>-C composite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 18, p. 12967–12977, 2017.
- BÜHLER, W.; DINJUS, E.; EDERER, H. J.; KRUSE, A.; MAS, C. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 22, n. 1, p. 37–53, 2002.
- MARTINEZ, F. A. C.; SALGADO, J. M.; GONZÁLEZ, J. M. D.; CONVERTI, A.; OLIVEIRA, R. P. Lactic acid properties, applications and production: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 70–83, 2013.
- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Química verde no Brasil: 2010 - 2030**. Brasília: [s.n.].

CHEN, L. **Conversion of glycerol to lactic acid under low corrosive conditions with homogeneous and heterogeneous catalysts**. Dissertação de Mestrado. Tennesse, Estados Unidos: University of Tennessee, Knoxville, 2011.

CHEN, L.; REN, S.; YE, X. P. Glycerol conversion to lactic acid with sodium hydroxide as a homogeneous catalyst in a fed-batch reactor. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 114, n. 1, p. 93–108, 21 fev. 2015.

CHENG, L.; LIU, L.; YE, X. P. Acrolein production from crude glycerol in sub- and supercritical water. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 4, p. 601–610, 2013.

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

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA (CNPE): RESOLUÇÃO Nº 11, DE 14 DE DEZEMBRO DE 2016. 2016.

DATTA, R.; HENRY, M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 81, n. 7, p. 1119–1129, jul. 2006.

DE OLIVEIRA, A. S.; VASCONCELOS, S. J. S.; SOUSA, J. R.; SOUSA, F. F.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: Activity and deactivation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 765–774, 2011.

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

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**. 1. ed. London: Springer-Verlag London, 2008. v. 1

DUDD, L. M.; VERNADOU, E.; VERDUGO, E. G.; LICENCE, P.; BLAKE, A. J.; WILSON, C.; POLIAKOFF, M. Synthesis of benzimidazoles in high-temperature water. This work was presented at the Green Solvents for Catalysis Meeting held in Bruchsal, Germany, 13–16th October 2002. Electronic supplementary information (ESI) available: analytical data for compounds 3a. **Green Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 187–192, 2003.

FANG, Z.; XU, C. C. **Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. v. 2

FOGLER, H. C., **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3ª ed., Editora LTC, 2002.

GOTO, M. Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 3, p. 500–507, 2009.

GUNTER, G. C.; MILLER, D. J.; JACKSON, J. E. Formation of 2,3-Pentanedione from Lactic Acid over Supported Phosphate Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 148, n. 1, p. 252–260, jul. 1994.

GUO, Z.; THENG, D. S.; TANG, K. Y.; ZHANG, L.; HUANG, L.; BORGNA, A.; WANG, C. Dehydration of lactic acid to acrylic acid over lanthanum phosphate catalysts: the role of Lewis acid sites. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 34, p. 23746–23754, 2016.

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, 2017.

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

HOLMEN, R. E. **Production of Acrylates by Catalytic Dehydration of Lactic Acid and Alkyl Lactates**. Estados Unidos. n 2.859.240, 4 nov. 1958.

JAIMES, J. H. B. Produção de Ácido Acrílico de Fonte Renovável a Partir do Ácido Lático por Fermentação do Melaço de Cana-de-Açúcar. p. 174, 2013.

JIN, F.; ENOMOTO, H. Application of hydrothermal reaction to conversion of plant-origin biomasses into acetic and lactic acids. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2463–2471, 29 abr. 2008.

JIN, F.; ENOMOTO, H. Rapid and highly selective conversion of biomass into value-added products in hydrothermal conditions: chemistry of acid/base-catalysed and oxidation reactions. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 2, p. 382–397, 2011.

JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress**, v. 26, n. 4, p. 338–348, 2007.

KISHIDA, H.; FANGMING, J.; ZHOUYO, Z.; TAKEHIKO, M.; HEIJI, E. Conversion of Glycerin into Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Reaction. **Chemistry Letters**, v. 34, n. 11, p. 1560–1561, 2005.

KOPETZKI, D. **Exploring Hydrothermal Reactions — From Prebiotic Synthesis to Green Chemistry**. [s.l.] University of Potsdam, 2011.

KRUSE, A.; GAWLIK, A. Biomass Conversion in Water at 330 - 410 ° C and 30 - 50 MPa . Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 267–279, 2003.

LIRA, C. T.; MCCRACKIN, P. J. Conversion of Lactic Acid to Acrylic Acid in Near-Critical Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 2608–2613, 1993.

LIU, R.; WANG, T.; CAI, D.; JIN, Y. Highly efficient production of acrylic acid by sequential dehydration and oxidation of glycerol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 21, p. 8667–8674, 2014.

MARCUS, Y. **Supercritical Water: A Green Solvent, Properties and Uses**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

MOK, W. S.; ANTAL, M. J.; JONES, M. Formation of acrylic acid from lactic acid in supercritical water. **American chemical society**, v. 42, n. 12, p. 4596–4602, 1989.

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

OHARA, T.; SATO, T.; SHIMIZU, N.; PRESCHER, G.; SCHWIND, H.; WEIBERG, O.; MARTEN, K.; GREIM, H. Acrylic Acid and Derivatives. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 60, n. 10 C, p. 1–18, 2012.

OTT, L.; LEHR, V.; URFELS, S.; BICKER, M.; VOGEL, H. Influence of salts on the dehydration of several biomass-derived polyols in sub- and supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, n. 1, p. 80–93, 2006.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material**. [s.l: s.n.].

PAPARIZOS, C.; DOLHYJ, S. R.; SHAW, W. G. **Catalytic Conversion of Lactic Acid and Ammonium Lactate to Acrylic Acid**, 1988.

PENG, J.; LI, X.; TANG, C.; BAI, W. Barium sulphate catalyzed dehydration of lactic acid to acrylic acid. **Green Chem.**, v. 16, n. 1, p. 108–111, 2014.

POSSATO, L. G.; CASSINELLI, W. H.; MEYER, C. I.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Thermal treatments of precursors of molybdenum and vanadium oxides and the formed MoxVyOz phases active in the oxydehydration of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 532, p. 1–11, 2017.

PURUSHOTHAMAN, R. P. **Oxidation of glycerol to biobased chemicals using supported mono - and bimetallic noble metal catalysts**. Tese de Doutorado. Groninga, Holanda: University of Groningen, 2014.

QADARIYAH, L.; MAHFUD; SUMARNO; MACHMUDAH, S.; WAHYUDIONO; SASAKI, M.; GOTO, M. Degradation of glycerol using hydrothermal process. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9267–9271, out. 2011.

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.

RAMÍREZ-LÓPEZ, C. A.; OCHOA-GOMÉZ, J. R.; FERNANDÉZ-SANTOS, M.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; ALONSO-VICARIO, A.; TORRECILLA-SORIA, J. Synthesis of lactic acid by alkaline hydrothermal conversion of glycerol at high glycerol concentration. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 14, p. 6270–6278, 2010.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

GRAND REVIEW RESEARCH. **Acrylic Acid Market Analysis, By Product (Acrylate Esters, Glacial Acrylic Acid), By End-Use (Surfactants and Surface Coatings, Organic Chemicals, Adhesives, Textiles, Water Treatment, Personal Care Products), Bio Acrylic Acid Downstream Potential And Seg.** Disponível em: <<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/acrylic-acid-market>>. Acesso em: 10 out 2017.

RODRIGUES, A. K. D. O. **Produção de ácido láctico a partir da conversão hidrotérmica do glicerol via catálise homogênea e heterogênea**. Tese de Doutorado. Fortaleza, Ceará: Universidade Federal do Ceará, 2016.

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

SALAZAR, J. B.; FALCONE, D. D.; PHAM, H. N.; DATYE, A. K.; PASSOS, F. B.; DAVIS, R. J. Selective production of 1,2-propanediol by hydrogenolysis of glycerol over bimetallic Ru-Cu nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 482, p. 137–144, 2014.

SAWICKI, R. A. **Catalyst for Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid**. Estados Unidos, n. 4.729.978, 8 mar 1988.

SCHMIEDER, H.; ABELN, J.; BOUKIS, N.; DINJUS, E.; KRUSE, A.; KLUTH, M.; PETRICH, G.; SADRI, E.; SCHACHT, M. Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 17, n. 2, p. 145–153, abr. 2000.

SHEN, L.; YIN, H.; WANG, A.; LU, X.; ZHANG, C. Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 168–177, 2014.

SHEN, L.; ZHOU, X.; WANG, A.; YIN, H.; YIN, H.; CUI, W. Hydrothermal conversion of high-concentrated glycerol to lactic acid catalyzed by bimetallic CuAu<sub>x</sub> (x = 0.01–0.04) nanoparticles and their reaction kinetics. **RSC Adv.**, v. 7, n. 49, p. 30725–30739, 2017.

SHEN, Z. et al. Effect of alkaline catalysts on hydrothermal conversion of glycerin into lactic acid. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 19, p. 8920–8925, 2009.

SHI, Z.; JIN, F.; ZHANG, Y.; WU, B.; KISHITA, A.; TOHJI, K.; KISHIDA, H. Effect of hydrothermal treatment on structure and liquefaction behavior of Baiyinhua coal. **Fuel Processing Technology**, v. 167, n. August, p. 648–654, 2017.

SIMAKOVA, I. L.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Production of Lactic Acid / Lactates from Biomass and Their Catalytic Transformations to Commodities Pa i vi Ma k. **Chemical Review**, v. 114, p. 1009–1971, 2014.

SRISAMAI, S. **Hydrothermal Transformations of Glycerol into value-added Chemicals using Zeolite-based Catalysts Suna Srisamai**. Tese de Doutorado. Londres, Inglaterra: Imperial College London, 2016.

SZEDLACSEK, H. S. **On the dehydration of lactic acid in near- and supercritical water**. Dissertação de Mestrado. Darmstadt, Alemanha: Darmstadt University of Technology, 2013.

TANG, C.; PENG, J.; FAN, G.; LI, X.; PU, X.; BAI, W. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over dibarium pyrophosphate. **Catalysis Communications**, v. 43, p. 231–234, 2014.

TANG, C.; PENG, J.; LI, X.; ZHAI, Z.; BAI, W.; JIANG, N.; GAO, H.; LIAO, Y. Efficient and selective conversion of lactic acid into acetaldehyde using a mesoporous aluminum phosphate catalyst. **Green Chemistry**, v. 17, p. 1159–1166, 2015.

TAO, M.; ZHANG, D.; GUAN, H.; HUANG, G.; WANG, X. Designation of highly efficient catalysts for one pot conversion of glycerol to lactic acid. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1–13, 19 set. 2016.

TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D. S. G. Biodiesel: uma energia alternativa e verde. **Vértices**, v. 12, n. 3, p. 17–40, 2010.

VILLALOBOS, J. L.; IOANNIS, D. C. **Catalytic Conversion of Lactic Acid to Acrylic Acid** Estados Unidos, 2013.

WADLEY, D. C. et al. Lactic Acid Conversion to 2, 3-Pentanedione and Acrylic Acid over Silica-Supported Sodium Nitrate : Reaction Optimization and Identification of Sodium Lactate as the Active Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 165, p. 162–171, 1997.

WANG, F. W.; TAM, M. S.; KIKITKAR, P. B.; JACKSON, J. E.; MILLER, D. J. Hydrothermal conversion of cellulose into lactic acid with nickel catalyst. **Research on Chemical Intermediates**, v. 37, n. 2–5, p. 487–492, 2011.



WATANABE, M.; IIDA, T.; AIZAWA, Y.; AIDA, T. M.; INOMATA, H. Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 6, p. 1285–1290, 2007.

XIAOBO, X. U.; JIANPING, L. I. N.; PEILIN, C. E. N. Advances i n the Research and Development of Acrylic Acid Production from Biomass. **Chinese J. Chem. Eng.**, v. 14, n. 4, p. 419–427, 2006.

XU, Z.; ZHU, L.; CHEN, H. Acrylic Acid. **Comprehensive Biotechnology**, p. 201–206, 2011.

YAN, B.; TAO, L. Z.; LIANG, Y.; XU, B. Q. Sustainable Production of Acrylic Acid: Catalytic Performance of Hydroxyapatites for Gas-Phase Dehydration of Lactic Acid. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 1931–1943, 6 jun. 2014.

YIN, H.; ZHANG, C.; YIN, H.; GAO, D.; SHEN, L.; WANG, A. Hydrothermal conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by Cu/hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO<sub>2</sub> and reaction kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 332–343, 2016.

ZHAI, Z.; LI, X.; TANG, C.; PENG, J.; JIANG, N.; BAI, W.; GAO, H.; LIAO, Y. Decarbonylation of lactic acid to acetaldehyde over aluminum sulfate catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 25, p. 10318–10327, 2014.

ZHANG, G.; JIN, F.; WU, B.; CAO, J.; ADAM, Y. S.; WANG, Y. Hydrothermal conversion of glycerin into lactic acid by a continuous-flow reactor. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 10, n. 1, 2012.

ZHANG, J.; FENG, X.; ZHAO, Y.; JI, W.; AU, C. T. Sodium nitrate modified SBA-15 and fumed silica for efficient production of acrylic acid and 2,3-pentanedione from lactic acid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1353–1358, 2014.

ZHANG, J.; LIN, J.; CEN, P. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over sulfate catalysts. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 86, n. 6, p. 1047–1053, dez. 2008.

ZHANG, X.; LIN, L.; ZHANG, T.; LIU, H.; ZHANG, X. Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over modified ZSM-5 catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 934–941, 2016.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A – CONVERSÃO HIDROTÉRMICA ALCALINA DO GLICEROL

**Tabela 6** – Reação 1. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; razão molar NaOH/Glicerol – 1,0; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.

Tempo (min)	Concentração de Glicerol (mol.L <sup>-1</sup> )	Concentração de Ácido Lático (mol.L <sup>-1</sup> )
0	1,03	-
15	0,93	0,08
30	0,70	0,14
45	0,44	0,32
60	0,32	0,40
75	0,20	0,45
90	-	0,52

**Tabela 7** – Reação 2. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.

Tempo (min)	Concentração de Glicerol (mol.L <sup>-1</sup> )	Concentração de Ácido Lático (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,95	-
15	0,74	0,02
30	0,61	0,14
45	0,36	0,34
60	0,15	0,48
75	0,14	0,56
90	-	0,62

**Tabela 8** – Reação 3. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; razão molar NaOH/Glicerol – 1,4; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 9 MPa.

Tempo (min)	Concentração de Glicerol (mol.L <sup>-1</sup> )	Concentração de Ácido Lático (mol.L <sup>-1</sup> )
0	1,06	-
15	0,96	0,01
30	0,72	0,13
45	0,38	0,30
60	0,12	0,48
75	0,05	0,49
90	-	0,59

**Tabela 9** – Reação 4. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 280°C; pressão de vapor – 6 MPa.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Glicerol (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Lático (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0,94	-
<b>15</b>	0,80	0,01
<b>30</b>	0,89	0,03
<b>45</b>	0,80	0,18
<b>60</b>	0,51	0,29
<b>75</b>	0,40	0,39
<b>90</b>	0,33	0,45
<b>105</b>	0,31	0,52
<b>120</b>	0,26	0,54
<b>135</b>	0,24	0,56
<b>150</b>	0,20	0,59

**Tabela 10** – Reação 4. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 290°C; pressão de vapor – 7,5 MPa.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Glicerol (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Lático (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	1,08	-
<b>15</b>	0,82	0,02
<b>30</b>	0,71	0,15
<b>45</b>	0,45	0,38
<b>60</b>	0,30	0,54
<b>75</b>	0,25	0,63
<b>90</b>	0,20	0,69
<b>105</b>	0,18	0,70
<b>120</b>	0,15	0,71
<b>135</b>	0,14	0,77
<b>150</b>	0,12	0,79

**Tabela 11** – Reação 6. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 320°C; pressão de vapor – 11 MPa.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Glicerol (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Lático (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	1,05	-
<b>15</b>	0,49	0,30
<b>30</b>	0,14	0,55
<b>45</b>	0,08	0,61
<b>60</b>	0,07	0,61
<b>75</b>	0,05	0,56
<b>90</b>	-	0,57

## APÊNDICE B – DESIDRATAÇÃO HIDROTÉRMICA DO ÁCIDO LÁTICO

**Tabela 12** – Reação 1. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 280°C; pressão de vapor – 7 MPa.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Ácido Láctico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Acrílico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Propanóico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Acetaldeído (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de 2,3- Pentadieno (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0,53	-	-	-	-
<b>30</b>	0,52	0,005	0,000	0,011	0,000
<b>60</b>	0,49	0,017	0,001	0,021	0,000
<b>90</b>	0,45	0,039	0,002	0,030	0,001
<b>120</b>	0,42	0,048	0,005	0,037	0,001
<b>150</b>	0,37	0,064	0,007	0,057	0,002
<b>180</b>	0,32	0,067	0,010	0,085	0,005
<b>210</b>	0,31	0,079	0,014	0,108	0,006
<b>240</b>	0,31	0,072	0,016	0,113	0,006

**Tabela 13** – Reação 2. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Ácido Láctico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Acrílico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Propanóico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Acetaldeído (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de 2,3-Pentadieno (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0,54	-	-	-	-
<b>30</b>	0,46	0,027	0,001	0,019	0,000
<b>60</b>	0,42	0,058	0,006	0,055	0,002
<b>90</b>	0,31	0,111	0,011	0,078	0,003
<b>120</b>	0,25	0,133	0,021	0,093	0,006
<b>150</b>	0,18	0,093	0,025	0,119	0,006
<b>180</b>	0,11	0,069	0,023	0,094	0,005

**Tabela 14** – Reação 3. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 320°C; pressão de vapor – 13 MPa.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Ácido Láctico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Acrílico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Propanóico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Acetaldeído (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de 2,3-Pentadieno (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0,55	-	-	-	-
<b>30</b>	0,42	0,056	0,006	0,029	0,001
<b>60</b>	0,23	0,132	0,015	0,076	0,003
<b>90</b>	0,09	0,127	0,024	0,078	0,004
<b>120</b>	0,08	0,096	0,029	0,097	0,004
<b>150</b>	0,02	0,068	0,028	0,083	0,005
<b>180</b>	0,01	0,038	0,024	0,031	0,003

**Tabela 15** – Reação 4. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa; concentração inicial de ácido sulfúrico – 5 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Ácido Láctico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Acrílico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Propanóico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Acetaldeído (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de 2,3- Pentadieno (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0,55	-	-	-	-
<b>30</b>	0,42	0,031	0,002	0,022	0,000
<b>60</b>	0,41	0,049	0,004	0,030	0,002
<b>90</b>	0,32	0,101	0,006	0,076	0,003
<b>120</b>	0,25	0,097	0,012	0,064	0,005
<b>150</b>	0,18	0,099	0,019	0,075	0,004
<b>180</b>	0,15	0,078	0,017	0,066	0,004

**Tabela 16** – Reação 5. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa; concentração inicial de ácido sulfúrico – 10 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Ácido Láctico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Acrílico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Propanóico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Acetaldeído (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de 2,3- Pentadieno (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0,55	-	-	-	-
<b>30</b>	0,44	0,026	0,001	0,032	0,001
<b>60</b>	0,35	0,050	0,004	0,033	0,004
<b>90</b>	0,27	0,068	0,008	0,077	0,006
<b>120</b>	0,18	0,087	0,013	0,077	0,007
<b>150</b>	0,13	0,092	0,014	0,093	0,008
<b>180</b>	0,12	0,086	0,021	0,095	0,007



**Tabela 17** – Reação 6. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa; concentração inicial de ácido sulfúrico – 20 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Ácido Láctico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Acrílico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Propanóico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Acetaldeído (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de 2,3- Pentadieno (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0,56	-	-	-	-
<b>30</b>	0,47	0,026	0,002	0,032	0,002
<b>60</b>	0,37	0,050	0,005	0,030	0,004
<b>90</b>	0,27	0,062	0,013	0,075	0,006
<b>120</b>	0,20	0,082	0,023	0,102	0,008
<b>150</b>	0,14	0,091	0,026	0,096	0,007
<b>180</b>	0,12	0,092	0,035	0,034	0,007

**Tabela 18** – Reação 7. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa; concentração inicial de ácido fosfórico – 5 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Ácido Láctico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Acrílico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Propanóico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Acetaldeído (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de 2,3- Pentadieno (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0,60	-	-	-	-
<b>30</b>	0,47	0,053	0,001	0,024	0,001
<b>60</b>	0,37	0,067	0,005	0,035	0,005
<b>90</b>	0,25	0,074	0,006	0,038	0,009
<b>120</b>	0,19	0,081	0,009	0,128	0,012
<b>150</b>	0,13	0,087	0,012	0,120	0,018
<b>180</b>	0,09	0,115	0,009	0,034	0,014

**Tabela 19** – Reação 8. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa; concentração inicial de ácido fosfórico – 10 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Ácido Láctico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Acrílico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Propanóico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Acetaldeído (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de 2,3- Pentadieno (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0,58	-	-	-	-
<b>30</b>	0,41	0,027	0,003	0,034	0,004
<b>60</b>	0,30	0,051	0,004	0,093	0,008
<b>90</b>	0,21	0,066	0,006	0,133	0,015
<b>120</b>	0,13	0,071	0,008	0,176	0,017
<b>150</b>	0,14	0,094	0,010	0,135	0,018
<b>180</b>	0,04	0,096	0,011	0,133	0,019

**Tabela 20** – Reação 9. Condições: concentração inicial de ácido láctico – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa; concentração inicial de ácido fosfórico – 20 mM.

<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Ácido Láctico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Acrílico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Ácido Propanóico (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de Acetaldeído (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de 2,3- Pentadieno (mol.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	0,57	-	-	-	-
<b>30</b>	0,51	0,012	0,001	0,031	0,001
<b>60</b>	0,34	0,041	0,002	0,041	0,007
<b>90</b>	0,21	0,056	0,003	0,130	0,016
<b>120</b>	0,10	0,059	0,004	0,183	0,023
<b>150</b>	0,045	0,064	0,007	0,139	0,021
<b>180</b>	0,040	0,091	0,003	0,138	0,023

### APÊNDICE C – Reação em Duas Etapas para Produção dos Ácidos Lático e Acrílico a partir do Glicerol

**Tabela 21** – Reação 1. Condições: concentração inicial de glicerol – 100 g.L<sup>-1</sup>; razão molar NaOH/Glicerol – 1,2; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 290°C; pressão de vapor – 7,5 MPa.

Tempo (min)	Concentração de Glicerol (mol.L <sup>-1</sup> )	Concentração de Ácido Lático (mol.L <sup>-1</sup> )
0	1,04	-
15	0,95	0,04
30	0,72	0,17
45	0,53	0,33
60	0,34	0,47
75	0,30	0,51
90	0,20	0,56
105	0,09	0,73
120	-	0,78

**Tabela 22** – Reação 9. Condições: concentração inicial de ácido lático – 50 g.L<sup>-1</sup>; rotação dos agitadores – 500 rpm; temperatura – 300°C; pressão de vapor – 10 MPa.

Tempo (min)	Concentração de Ácido Lático (mol.L <sup>-1</sup> )	Concentração de Ácido Acrílico (mol.L <sup>-1</sup> )	Concentração de Ácido Propanóico (mol.L <sup>-1</sup> )	Concentração de Acetaldeído (mol.L <sup>-1</sup> )	Concentração de 2,3-Pentadieno (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,53	-	-	-	-
30	0,40	0,036	0,002	0,012	0,001
60	0,19	0,088	0,004	0,078	0,002
90	0,11	0,125	0,007	0,078	0,003
120	0,07	0,094	0,006	0,082	0,004
150	0,03	0,046	0,007	0,032	0,006
180	0,02	0,037	0,010	0,035	0,007