



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

LUÍS FONSECA DE FREITAS

Oxidação do glicerol em reator de leito de lama laboratorial para produção seletiva de ácido glicérico e derivados empregando catalisadores de Pd/C, Cu-Pd/C e Ni-Pt/C

Recife

2018

LUÍS FONSECA DE FREITAS

Oxidação do glicerol em reator de leito de lama laboratorial para
produção seletiva de ácido glicérico e derivados empregando
catalisadores de Pd/C, Cu-Pd/C e Ni-Pt/C

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito parcial para a obtenção do título de
doutorado em Engenharia Química

Área de concentração: Reatores Químicos e
Catálise

Orientador: Profº. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientador: Prof.^a Dr^a. Sandra Maria Sarmento

Recife

2018

Catalogação na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

F899o Freitas, Luís Fonseca de.
Oxidação do glicerol em reator de leito de lama laboratorial para produção seletiva de ácido glicérico e derivados empregando catalisadores de Pd/C, Cu-Pd/C e Ni-Pt/C / Luís Fonseca de Freitas - 2018.
88folhas. Il.; Tab.; Abr.e Siglas.

Orientador: Profº. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.
Coorientador: Prof.ª Drª. Sandra Maria Sarmento.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.
Inclui Referências, Anexos e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Ácido glicérico. 3. Ácido oxálico. 4. Glicerol.
5. Oxidação. 6. Níquel-platina. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de. (Orientador).
II. Sarmento, Sandra Maria. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.)

BCTG/2018 - 402

LUIS FONSECA DE FREITAS

**Oxidação do glicerol em reator de leito de lama laboratorial para
produção seletiva de ácido glicérico e derivados empregando
catalisadores de Pd/C, Cu-Pd/C e Ni-Pt/C**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de doutorado em Engenharia Química.

Aprovada em: 13/09/2018

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Mohand Benachour
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Sérgio Lucena
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Deivson Cesar Silva Sales
Universidade de Pernambuco

Profº. Dr. Thibério Pinho Costa Souza
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico esse trabalho a minha família, em especial, a meus pais Luís Fonseca Neto e Vera Lúcia de Freitas Fonseca por terem me dado todos os alicerces que compõe a minha vida. E a minha amada, Dênia Kelly Farias de Alencar, que sempre esteve ao meu lado apoiando as minhas decisões ao longo da minha caminhada.

. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus, pela grande oportunidade que ele me concedeu de chegar até aqui, obtendo êxito no desenvolvimento deste trabalho científico e contribuindo para o avanço da área tecnológica brasileira.

Agradeço imensamente ao meu orientador, professor Nelson Medeiros de Lima Filho, ao qual tenho total respeito e admiração, por me incentivar a realizar esse trabalho e por sempre me apoiar em vários momentos da minha pesquisa.

Agradeço ao corpo docente e aos técnicos do programa de pós-graduação do departamento de engenharia química da **UFPE**, por terem contribuído para minha formação profissional e pessoal.

Agradeço aos meus grandes colegas do **LPC**, em especial, aos colegas: Rafael Araújo Melo, Thibério Pinho e Chesque Cavassano pela imensa ajuda que me deram ao longo do trabalho e por me incentivarem a vencer a esse novo desafio.

Agradeço ao corpo docente do **IFPE**, dos departamentos de eletrônica e segurança do trabalho, por me incentivarem e me elogiarem por estar concluindo mais esta etapa da minha vida.

Enfim, quero agradecer ao meu colega Fabiano Sousa Arruda Silva (in memoriam), por ter feito parte da minha vida. Fique com Deus caro amigo, e descanse em paz.

RESUMO

Nesta tese pretende-se transformar a glicerina obtida do processo do biodiesel, em ácidos orgânicos com alto valor agregado, e tornar a produção do biodiesel economicamente viável. A reação de oxidação do glicerol coproduto do biodiesel foi conduzida em um reator de leito de lama com volume nominal de 250mL, em regime de semi-batelada operando em solução aquosa alcalina ($\text{pH}=12$) e concentração inicial de glicerol 100 g/L e massa de catalisador de 2,5g, razão molar $[\text{NaOH}]/[\text{Glicerol}]$ de 1,2 e variando à temperatura entre 40°C e 70°C em um sistema pressurizado e sob agitação magnética. O oxigênio foi borbulhado no meio reacional a uma vazão de 150 mL/min, e sendo monitorado com auxílio de um rotâmetro enquanto que a pressão de trabalho foi variada entre 1bar, 6 bar e 10 bar e acompanhada por um transdutor de pressão. O trabalho buscou analisar o efeito da pressão, do teor de paládio incorporado ao suporte catalítico, influência da temperatura no catalisador bimetálico, influência das fases metálicas (cobre e do níquel) incorporadas aos catalisadores de platina e a influência da razão molar na tentativa de aperfeiçoar o andamento da reação, de forma que, alcançassem alta conversão e melhores seletividades em ácido glicérico. Também realizou-se as preparações dos catalisadores monometálicos de platina (1% e 5%) e bimetálicos Cu (10%) –Pd(1%)/C e Ni(10%)- Pt(1%)/C, bem como, as caracterizações (análise termogravimétrica, análise temperatura programada, análise imediata) para o suporte catalítico e absorção atômica para o catalisador Cu(10%)-Pd(1%)/C. Verificou-se que o método de impregnação úmida usada na preparação dos catalisadores garantiu uma boa conversão do glicerol (86%) e o uso do catalisador Cu (10%)-Pd (1%)/C na temperatura de 70°C garantiu uma seletividade de 93% de ácido glicérico. Também foi observado que essa alta seletividade foi alcançada por meio da adição de cobre ao catalisador de paládio Pd (1%)/C. Também pode ser visto, que a razão molar $[\text{NaOH}]/\text{Glicerol}$ de 1,2 manteve o pH do meio mais estável e garantiu o avanço da reação oxidativa, mesmo operando com 1 bar. Já variando a pressão de 6 bar para 10 bar fazendo uso do catalisador monometálico Pd (1%)/C, pode-se observar uma diminuição na seletividade do ácido glicérico e o aparecimento de reações consecutivas. A partir dos resultados obtidos do catalisador Cu (10%)-Pd (1%)/C foi proposta uma modelagem cinética levando em consideração a hipótese de Langmuir-Hinshelwood.

Palavras-chave: Ácido glicérico.Ácido oxálico.Glicerol.Oxidação.Níquel-platina.

ABSTRACT

This thesis intends to transform the glycerin obtained from the biodiesel process into organic acids with high added value, and make biodiesel production economically viable. The oxidation reaction of the glycerol co-product of the biodiesel was conducted in a slurry bed reactor with a nominal volume of 250mL, in a semi-batch system operating in aqueous alkaline solution (pH = 12) and initial access of glycerol 100g / L and mass of 2.5 g catalyst, [NaOH] / [Glycerol] molar ratio of 1.2 and varying at a temperature between 40 ° C and 70 ° C in a pressurized system under magnetic stirring. The liquid was reacted with a pressure of 150 mL / min and monitored with the aid of a rotameter while the working pressure was varied between 1 bar, 6 bar and 10 bar and accompanied by a pressure transducer. The work sought the effect of pressure from the palladium theoretical to the catalytic support, the influence of the temperature on the bimetallic catalyst, the influence of the metallic phases (copper and nickel) is incorporated into the platinum catalysts and the molar ratio force in the attempt to perfect the process of reaction, so that is achieved, the high frequency and the best practices of glycolic acid. Also prepared as monometallic catalyst preparations of platinum (1% and 5%) and bimetallic Cu (10%) -Pd (1%) / C and Ni (10%) - Pt (1%) / C, as well as characterizations (thermal analysis, medium temperature analysis, immediate analysis) for the thermal catalyst and the atomic absorption for the Cu (10%) - Pd (1%) / C catalyst. It was found that the impregnation method is used in the preparation of catalysts ensure a good glycerol conversion (86%) and the use of the Cu (10%) - Pd (1%) / C catalyst at a temperature of 70 ° C ensured a selectivity of 93% of glyceric acid. The cataloging index of palladium (1%) / C. In addition, the glycerol of 1.2 kept the pH of the medium more stable and guaranteed oxidative oxidation, even when operating at 1 bar. Already varying the pressure from 6 bar to 10 bar using the monodalic catalyst Pd (1%) / C, can be a pressure on the selectivity of the glycolic acid and the appearance of consecutive reactions. From the results obtained from the Cu (10%) - Pd (1%) / C catalyst, a kinetic modeling was proposed, taking into account a Langmuir-Hinshelwood hypothesis.

Keywords: Glyceric acid.Oxalic acid.Glycerol.Oxidation.Nickel-platinum

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Processo de transesterificação para produzir o biodiesel.....	14
Figura 2 –	Fluxograma do processo de produção de biodiesel.....	15
Figura 3 –	Capacidade e produção de biodiesel nas regiões brasileiras.....	17
Figura 4 –	Glicerinas formadas durante o processo de produção do biodiesel.....	19
Figura 5 –	Diferentes aplicações do glicerol na área industrial.....	20
Figura 6 –	Reator de leito de lama (Slurry)	22
Figura 7 –	Anions formados na oxidação do glicerol em condições básicas.....	32
Figura 8 –	Rotas de oxidação do glicerol com catalisador Pt(1%)/C.....	33
Figura 9 –	Rotas de oxidação do glicerol com catalisador Pt/C e Pd/C.....	34
Figura 10 –	Mecanismos propostos para oxidação do glicerol.....	35
Figura 11 –	Fluxograma de preparação dos catalisadores.....	40
Figura 12 –	Esquema laboratorial para oxidação do glicerol.....	41
Figura 13 –	Mecanismo de Langmuir – Hinshelwood, proposto para a reação de oxidação do glicerol catalisada por Cu(10%)-Pd(1%)/C.....	57

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 –	Óleos utilizados na produção de biodiesel.....	18
Gráfico 2 –	Efeito do teor de metal na oxidação do glicerol com catalisadores Pt(5%) e Pd (10%)/C	26
Gráfico 3 –	Influência da razão molar [NaOH/Glicerol].....	27
Gráfico 4 –	Ácidos orgânicos obtidos do catalisador de Pd (5%)/C em meio básico (pH=11)	28
Gráfico 5 –	Ácidos orgânicos formados com Pd/C sob diversos suportes.....	31
Gráfico 6 –	Análise termogravimétrica do carvão ativado (C119)	45
Gráfico 7 –	Análise de temperatura programada do Carvão Ativado (C119).....	46
Gráfico 8 –	Análise imediata do Carvão Ativado (C119)	47
Gráfico 9 –	Oxidação catalítica da glicerina 99%; Concentrações de constituintes (g/L); Catalisador: Pd(1%)/C; M=2,5g; Condições operacionais: T=40°C; P _{O₂} =6bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	48
Gráfico 10 –	Oxidação catalítica da glicerina 99%; Concentrações de constituintes (g/L); Catalisador: Pd(1%)/C; M=2,5g; Condições operacionais: T=40°C; P _{O₂} =10bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	48
Gráfico 11 –	Oxidação catalítica da glicerina 99%; Concentrações de constituintes (g/L); Catalisador: Pd(1%)/C; M=2,5g. Condições operacionais: T= 40°C; P _{O₂} =6 bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32 g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	49
Gráfico 12 –	Oxidação catalítica da glicerina 99%; Concentrações de constituintes (g/L); Catalisador: Pd(5%)/C; M=2,5g. Condições operacionais: T=40°C; P _{O₂} =10 bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32 g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	50
Gráfico 13 –	Seletividade em ácidos orgânicos. Catalisador: Pd(1%)/C; M=2,5g; Condições operacionais: T=40°C; P _{O₂} =6bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	50

Gráfico 14 – Seletividade em ácidos orgânicos. Catalisador: Pd(5%)/C; M=2,5g; Condições operacionais: T=40°C; P _{O₂} =6bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	51
Gráfico 15 – Evolução cinética do consumo da glicerina (99%) em função da temperatura Condições operacionais: Catalisador: Cu(10%)-Pd(1%)/C; M=5g; P _{O₂} = 1 bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	51
Gráfico 16 – Evolução cinética da formação do ácido glicérico em função da temperatura. Condições operacionais: Catalisador: Cu(10%)-Pd(1%)/C; M=5g; P _{O₂} = 1 bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	52
Gráfico 17 – Evolução cinética da formação do ácido tartrônico em função da temperatura. Condições operacionais: Catalisador: Cu(10%)-Pd(1%)/C; M=5g; P _{O₂} = 1 bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	52
Gráfico 18 – Evolução cinética da formação do ácido glicólico em função da temperatura. Condições operacionais: Catalisador: Cu(10%)-Pd(1%)/C; M=5g; P _{O₂} = 1 bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	53
Gráfico 19 – Evolução cinética da formação do ácido oxálico em função da temperatura. Condições operacionais: Catalisador: Cu(10%)-Pd(1%)/C; M=5g; P _{O₂} = 1 bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	53
Gráfico 20 – Evolução cinética da oxidação do glicerol em função do catalisador utilizado. Condições operacionais: Catalisador: Cu(10%)-Pd(1%)/C; M=5g; P _{O₂} = 1 bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	54
Gráfico 21 – Evolução cinética da formação do ácido oxálico em função da temperatura Condições operacionais: Catalisador: Ni(10%)-Pt(1%)/C; M=5g; P _{O₂} = 6 bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	55

Gráfico 22 – Evolução cinética da reação em função do tempo. Condições operacionais: Catalisador: Ni(5%)-Pt(1%)/C; M=2,5g; P _{O₂} = 6 bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =16 g/L; [NaOH]/[Glicerol]=0,6.....	56
Gráfico 23 – Evolução cinética da reação em função do tempo. Condições operacionais: Catalisador: Ni(5%)-Pt(1%)/C; M=2,5g; P _{O₂} = 6 bar; Sistema aberto (O ₂); C _{NaOH} =32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.....	57
Gráfico 24 – Comparaçao entre as concentrações experimentais e as calculadas a partir do modelo matemático, para o catalisador de Cu(10%)-Pd(1%)/C e concentrações de constituintes (mol/L). Condições operacionais: M=10 g; T=50 °C; P _{O₂} =10 bar; Sistema aberto (O ₂); Concentração de hidróxido de sódio igual a 32 g/L; Concentração da glicerina (100 g/L).....	64
Gráfico 25 – Comparaçao entre as concentrações experimentais e as calculadas a partir do modelo matemático, para o catalisador de Cu(10%)-Pd(1%)/C e concentrações de constituintes (mol/L). Condições operacionais: M=10 g; T=60 °C; P _{O₂} =10 bar; Sistema aberto (O ₂); Concentração de hidróxido de sódio igual a 32 g/L; Concentração da glicerina (100 g/L)	64
Gráfico 26 – Comparaçao entre as concentrações experimentais e as calculadas a partir do modelo matemático, para o catalisador de Cu(10%)-Pd(1%)/C e concentrações de constituintes (mol/L). Condições operacionais: M=5 g; T=70 °C; P _{O₂} =10 bar; Sistema aberto (O ₂); Concentração de hidróxido de sódio igual a 32 g/L; Concentração da glicerina (100 g/L)	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Percentual de biodiesel acrescido ao diesel no Brasil.....	18
Tabela 2 –	Glicerina bruta gerada na produção do biodiesel nas regiões brasileiras (mil/m ³)	20
Tabela 3 –	Avaliação dos catalisadores usados na oxidação do glicerol.....	33
Tabela 4 –	Características operacionais do forno Lindenberg Blue.....	40
Tabela 5 –	Catalisadores preparados e seus sais precursores.....	42
Tabela 6 –	Quantificação do teor de metal incorporada ao carvão ativado pela análise de AA.....	44
Tabela 7 –	Análise imediata do carvão ativado.....	47
Tabela 8 –	Etapas de adsorção e dessorção no processo oxidativo do glicerol.....	59
Tabela 9 –	Etapas de reação no processo oxidativo do glicerol.....	59
Tabela 10 –	Constantes de velocidade e de equilíbrio para o processo oxidativo do glicerol.....	63

NOMENCLATURAS

C_i	Concentração dos componentes	[mol/L ⁻¹]
C_{base}	Concentração da base	[mol/L ⁻¹]
D	Coeficiente de difusão molecular do oxigênio	[m ² .s]
E_a	Energia de ativação	[J.mol ⁻¹]
L	Comprimento	[m]
k_i	Constante da taxa de reação	[L.mol/min ⁻¹ g ⁻¹]
k_{AG}	Constante inversa de adsorção do glicerol	[s ⁻¹]
k_{iD}	Constante direta de dessorção dos produtos	[s ⁻¹]
K_J	Constante de equilíbrio de adsorção do componente	[L/mol ⁻¹]
k_o	Fator Pré- Exponencial	[mol/min ⁻¹ g ⁻¹]
O_2	Gás oxigênio	[ml/min]
P	Pressão	[bar]
R	Rendimento	[%]
\mathbf{R}	Constante do gás ideal	[atm.L.mol ⁻¹ K ⁻¹]
r_{Ai}	Taxa de adsorção do componente	[mol/L:min ⁻¹]
r_{Di}	Taxa de dessorção do componente	[mol/L:min ⁻¹]
S	Seletividade	[%]
T	Temperatura	[°C]
t	Tempo	[s]
X	Conversão	[%]
W	Proporção de massa do catalisador para o volume do reator	[kg.m ³]

ABREVIATURAS

AG Ácido Glicérico

AT Ácido tartrônico

AGL Ácido glicólico

AO Ácido oxálico

DHA Dihidroxiacetona

GLA Gliceraldeído

G Glicerol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Produção de biodiesel no Brasil.....	19
2.2	Glicerina.....	23
2.3	Ácidos orgânicos derivados da oxidação do glicerol.....	25
2.4	Processo catalítico heterogêneo.....	26
2.4.1	Reator trifásico (leito de lama)	27
2.5	Parâmetros que influenciam na oxidação do glicerol.....	28
2.5.1	Efeito da fase metálica.....	28
2.5.2	Efeito do pH do meio reacional.....	29
2.5.3	Efeito da pressão do gás.....	32
2.5.4	Efeito do promotor do catalisador.....	32
2.5.5	Efeito do suporte catalítico.....	33
2.5.6	Métodos de preparação do catalisador.....	34
2.6	Estudo da reação de oxidação do glicerol.....	36
2.7	Rotas químicas da oxidação do glicerol na formação dos ácidos orgânicos...	37
2.8	Mecanismos de oxidação do glicerol.....	39
2.9	Caracterização dos catalisadores e suporte.....	41
2.9.1	Análise de absorção atômica (AA)	41
2.9.2	Análise Termogravimétrica (ATG)	41
2.9.3	Análise de temperatura programada (TPO)	41
2.9.4	Análise imediata do suporte catalítico.....	42
2.10	Grandezas calculadas para quantificação dos produtos.....	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1	Materiais.....	43
3.2	Equipamentos.....	43
3.2.1	Forno de calcinação/redução dos catalisadores.....	43
3.2.2	Reator de calcinação/redução dos catalisadores.....	44
3.3	Métodos.....	44
3.3.1	Procedimento analítico.....	44
3.3.2	Preparação dos catalisadores.....	44

3.3.3	Procedimento experimental.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1	Preparação e caracterização dos catalisadores e suportes.....	47
4.1.1	Análise de absorção atômica (AA)	47
4.1.2	Análise Termogravimétrica (ATG)	48
4.1.3	Oxidação de temperatura programada (TPO)	49
4.1.4	Análise imediata do suporte catalítico.....	49
4.2	Avaliação da oxidação da glicerina livre.....	50
4.2.1	Influência da pressão.....	51
4.2.2	Influência do teor de paládio empregado no suporte.....	52
4.2.3	Influência da temperatura na presença do catalisador bimetálico.....	54
4.2.4	Influência do cobre e níquel nos catalisadores bimetálicos.....	57
4.2.5	Influência da razão molar [NaOH/Glicerol].....	58
4.3	Modelagem cinética.....	60
5	CONCLUSÕES E PESPECTIVAS.....	69
5.1	Conclusões.....	69
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	70
	REFERÊNCIAS.....	71
	APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO GLICEROL E DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	79
	APÊNDICE B – SELETIVIDADES, RENDIMENTOS E CONVERSÕES DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS OBTIDOS DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS EM LABORATÓRIO.....	80
	ANEXO A – NOMENCLATURA DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS OBTIDOS NA OXIDAÇÃO DO GLICEROL.....	87
	ANEXO B – LISTA DE REAGENTES UTILIZADOS NA PESQUISA DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL.....	88

1 INTRODUÇÃO

A oxidação catalítica heterogênea é um dos processos químicos que vem se destacando na valorização dos compostos industriais, entre eles, destaca-se a glicerina gerada como coproducto de biodiesel. Da produção de biodiesel, cerca de 10% em massa do produto da reação de transesterificação é formado pela glicerina bruta, resultando numa grande oferta deste subproduto de baixo valor agregado ao mercado (CUBAS *et al.*, 2012).

Além disto, a glicerina é bastante nociva ao meio ambiente e contém contaminantes residuais inerentes ao processo de transesterificação e, por esse motivo, a glicerina não pode ser repassada diretamente as indústrias de transformação impossibilitando seu uso, além de que, o seu tratamento para remoção dos contaminantes torna o processo oneroso e inviável (MENDES *et al.*, 2012).

A glicerina é um triálcool que possui grupos alcoólicos situados no centro e nas extremidades da molécula, o que lhe garante uma conformação molecular estável. Essa característica favorece sua atividade reacional com a fase metálica presente nos sítios ativos de catalisadores suportados, permitindo que interaja fortemente com os mais diversos meios reacionais básicos ou ácido (MARQUES, *et al.*, 2011).

Diante deste cenário, a oxidação catalítica heterogênea do glicerol em escala laboratorial foi utilizada de modo que, fosse possível analisar e quantificar os efeitos de diferentes parâmetros operacionais, tais como: teor de fase metálica, concentração de base no meio reacional, temperatura de operação, pressão do gás e efeito do promotor para o aprimoramento de novos processos catalíticos de transformação da glicerina industrial em ácidos orgânicos.

Na literatura, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos na tentativa de melhorar os resultados experimentais existentes para obtenção de melhores: rendimentos, seletividades e conversões nos ácidos formados.

O presente trabalho avaliou o uso do processo catalítico heterogêneo na oxidação do glicerol para formação do ácido glicérico e seus derivados em meio aquoso alcalino, com a utilização de catalisadores suportados em carvão ativado com diferentes fases metálicas (paládio, platina, cobre, níquel), realizando o ajustamento dos parâmetros operacionais afim de alcançar o ponto ótimo de operação.

O processo catalítico foi realizado em um reator de leito de lama, com borbulhamento de oxigênio e agitamento magnético, sob variações de pressões (1, 6 e 10 bar) e de temperatura (40º C a 70º C).

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho consistiu em investigar a viabilidade da aplicação da catálise heterogênea como alternativa no processo de transformação química do glicerol em ácido glicérico e seus derivados, por via oxidativa, fazendo uso de catalisadores a base de paládio e platina suportados em carvão ativado. Tendo como objetivos específicos:

- Realizar as preparações dos catalisadores: Pt(1%)/C, Pt(5%)/C, Cu(10%)-Pd(1%)/C, Ni(10%)-Pt(1%)/C e a caracterização do catalisador Cu(10%)-Pd(1%)/C e do suporte catalítico.
- Definir as condições de trabalho (temperatura, vazão de gás, concentração de base e pressão) que influenciam no processo oxidativo.
- Analisar os resultados obtidos entre os catalisadores, avaliando a seletividade, conversão e os rendimentos nos produtos formados;
- Averiguar o efeito da segunda fase metálica incorporada aos catalisadores Pt e Pd;
- Realizar o estudo cinético levando em consideração os efeitos de superfície;
- Propor uma modelagem que se ajuste aos pontos experimentais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado uma breve revisão bibliográfica abordando a valorização do glicerol oriundo do processo de biodiesel para a produção de ácidos orgânicos de alto valor agregado e bastante utilizados no campo industrial. Além de descrever o processo catalítico heterogêneo oxidativo, os parâmetros que influenciam o processo, as rotas químicas formadas e a preparação e caracterização dos catalisadores e do suporte catalítico.

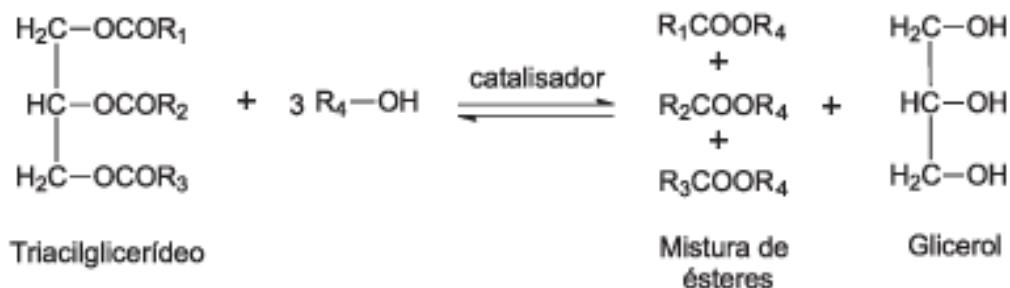
2.1 Produção de biodiesel no Brasil

A partir da crise do petróleo, várias pesquisas se iniciaram até o desenvolvimento os biocombustíveis. Os biocombustíveis são combustíveis biodegradáveis derivados de biomassa renovável oleaginosa (palma, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, algodão, soja, entre outros). Por se tratar de uma “química verde”, começa a se destacar e avançar consideravelmente em todo país, passando a pertencer a matriz energética brasileira (PORTA BRASIL, 2011).

O Brasil apresenta grandes vantagens para a produção de bicompostíveis, pois possui geografia favorável. E se situa em uma região tropical (altas taxas de luminosidade, temperaturas médias e a disponibilidade hídrica), o que o torna um país com uma maior potencialidade para produção de energia renovável (MELLO, *et al.*, 2007).

A reação de transesterificação é o processo mais utilizado para a produção do biodiesel, que consiste numa reação entre o óleo vegetal ou animal com um álcool em condições ambientais de temperatura e pressão, catalisada por um catalisador (básico, ácido ou enzimático) conforme é mostrado na Figura 1. Os álcoois mais utilizados no processo de transesterificação são: metanol, etanol, propanol, butanol e amílico (GERIS *et al.*, 2007).

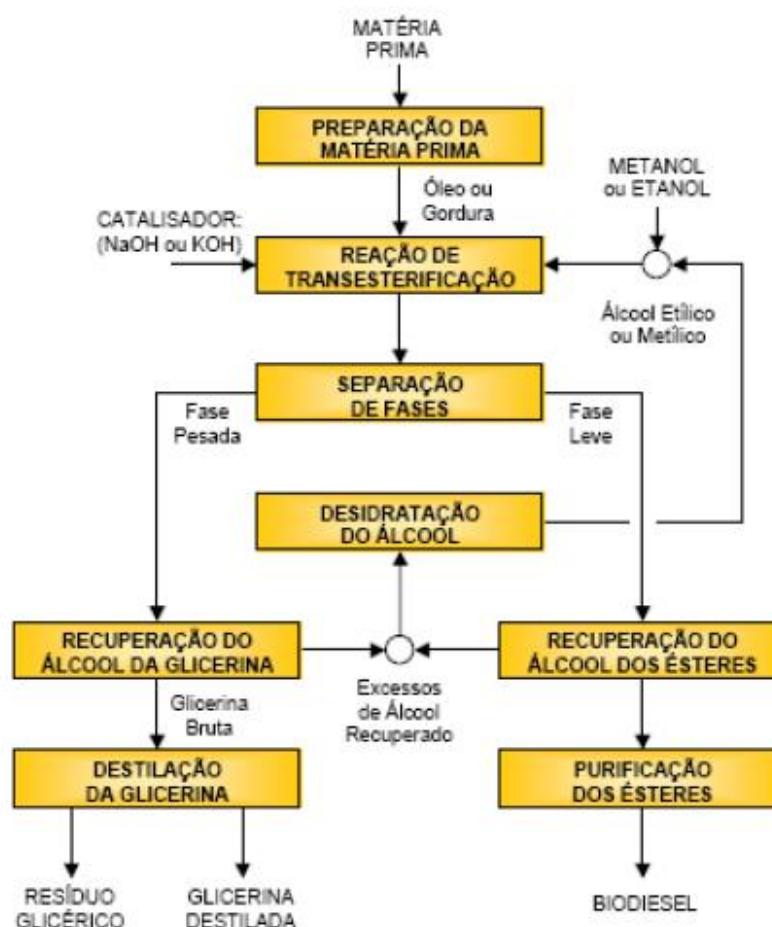
Figura 1: Processo de transesterificação para produzir o biodiesel



Fonte: Geris *et al* (2007)

O fluxograma de processo do biodiesel mostrado na Figura 2, e trata de um dos processos mais utilizados na produção de biodiesel no Brasil (MENDES, *et al.*, 2012).

Figura 2: Fluxograma do processo de produção de biodiesel

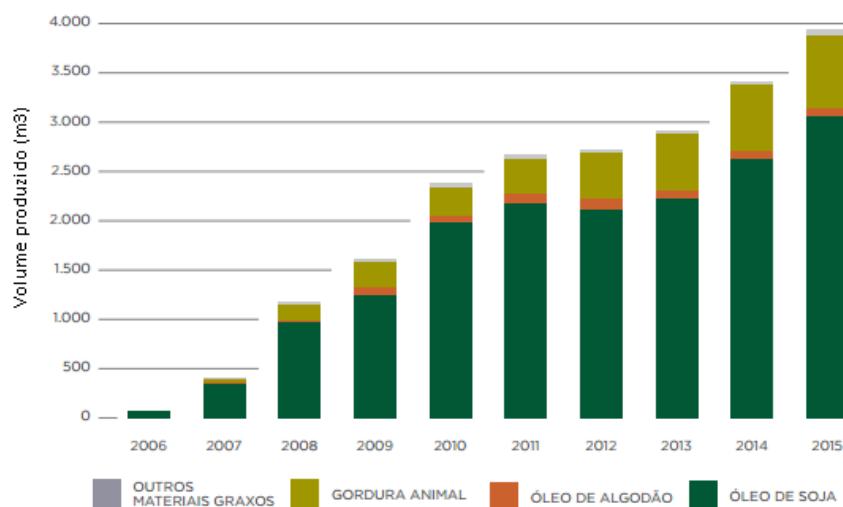


Fonte: Holanda, *et al* (2004)

Na atualidade, o óleo de soja ainda continua sendo a principal matéria-prima para a produção de biodiesel, equivalendo a 77,7%, seguido pela gordura animal com 18,8%, óleo de algodão com 2% e outros materiais graxos com 1,5% (ANP, 2016).

O Gráfico 1 mostra o volume produzido de biodiesel ao longo dos anos em relação aos tipos de óleos e materiais graxos utilizados no processo de transesterificação.

Gráfico 1: Óleos utilizados na produção de biodiesel



Fonte: ANP/SPD (2016)

A produção de biodiesel vem aumentando desde que foi criada a Lei Federal 11.097/05, que define o biodiesel como sendo um biocombustível e estabelece a obrigatoriedade de um acréscimo de biodiesel ao diesel desde o ano de 2006, onde este acréscimo segue aumentado ao passar dos anos, conforme é mostrado na Tabela 1.

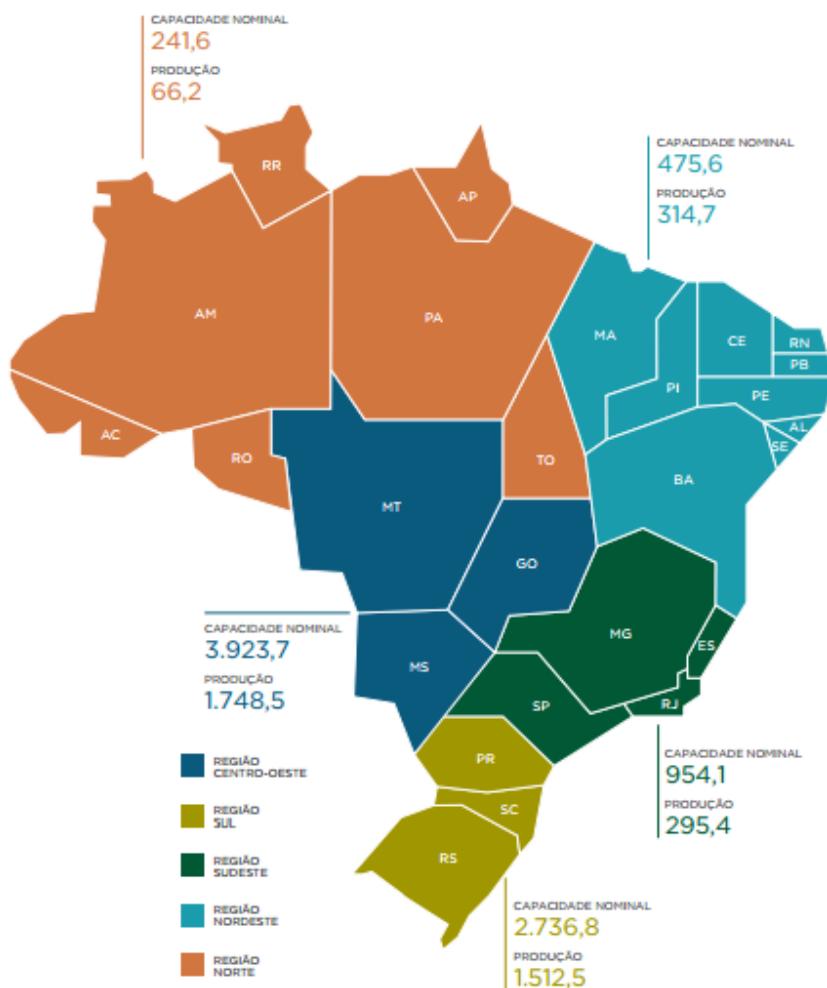
Tabela 1 - Percentual de biodiesel acrescido ao diesel no Brasil

Período	Percentual de biodiesel (%)
2006 – 2007	2
2008 – 2009	3
2009 – 2010	4
2010 – 2014	5
2014 – 2016	6
2018	10

Fonte: ANP/SPD (2016).

Outro ponto bastante levantado e discutido na produção do biodiesel é com relação a quantidade de contaminantes que estão presentes na sua composição. A presença desses contaminantes prejudica e interfere na qualidade das emissões resultante da queima do biodiesel, assim como, no desempenho e na integridade de motores e na segurança do seu transporte, manuseio e na estocagem. Entre os principais contaminantes presentes no biodiesel estão: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores, ácidos carboxílicos de baixa massa molecular e peróxidos (FERREIRA, *et al.*, 2009; ZHOU, *et al*, 2007). Na atualidade a capacidade de produção brasileira de biodiesel é bastante expressiva e varia de acordo com cada região do país conforme pode ser visto na Figura 3.

Figura 3: Capacidade e produção de biodiesel nas regiões brasileiras (m^3/ano)



Fonte: ANP/SPD (2016)

A região centro-oeste é aquela que mais se destaca na produção de biodiesel, seguida pelas regiões sul, sudeste, nordeste e norte. Um dos fatores preponderantes para que a região centro-oeste se destaque na produção de biodiesel está no fato de que é a maior produtora de soja do país (ANP, 2016). A Tabela 2 mostra o volume de glicerina bruta gerada na produção do biodiesel nas regiões brasileiras ao longo dos anos.

Tabela 2 - Glicerina bruta gerada na produção do biodiesel nas regiões brasileiras (mil/m³)

REGIÕES	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
NORTE	5.194	6.857	15.236	14.409	10.753	7.759	8.471	8.205
NORDESTE	15.601	16.894	17.547	16.275	30.527	27.979	21.463	25.515
SUDESTE	21.952	35.068	49.533	41.862	25.326	25.846	25.477	30.196
SUL	24.945	44.278	59.709	83.368	79.031	98.772	121.294	135.799
CT. OESTE	56.724	68.732	114.859	117.440	129.045	129.904	135.121	147.124
-	-	-	-	-	-	-	-	-
BRASIL	124.415	171.829	256.884	273.353	274.683	290.260	311.827	346.839

Fonte: ANP/SPD, (2016)

A produção brasileira de glicerina bruta como coproduto do biodiesel no ano de 2015 foi de cerca de 346.839 mil/m³, a região do centro oeste foi responsável por 42,4% dessa produção, seguida pela região: sul (39,2%), sudeste (8,7%), nordeste (7,4%) e norte (2,4%) (ANP/SPD,2016).

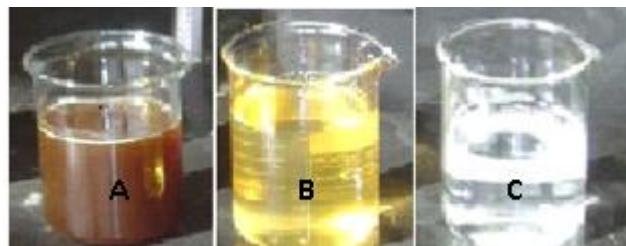
2.2 Glicerina

A glicerina (glicerol, propanetriol, propano 1,2,3-triol) é um composto considerado um triálcool que possui na sua estrutura três hidroxilas. Este álcool é incolor, viscoso, higroscópico e de sabor adocicado, solúvel em água e álcool pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (MARQUES, *et al.*, 2011).

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente (KNOTHE, *et al.*, 2006).

A glicerina gerada sem nenhum tratamento físico químico é chamada de glicerina bruta (**A**) possuindo altos índices de contaminantes e cerca de 10% de glicerol. Durante o processo de tratamento da glicerina bruta a mesma é submetida a uma etapa de separação de fases, ocorrendo a reação de hidrólise. Nesta etapa ocorre a separação da matéria graxa e resulta na formação da glicerina loira (**B**). A glicerina loira ainda prevalece alguns contaminantes (água e sais) e o teor de glicerol é de cerca de 80%. Em seguida, esta glicerina é enviada para processos de secagem e destilação, de onde são retirados o excesso de água, sais e os produtos voláteis. A glicerina nesta etapa é chamada de destilada (**C**) e o seu teor de glicerol é de 95% (DE BONI, 2008). Os tipos de glicerina formados ao longo do processo de transesterificação são mostrados na Figura 4.

Figura 4: Glicerinas formadas durante o processo de produção do biodiesel

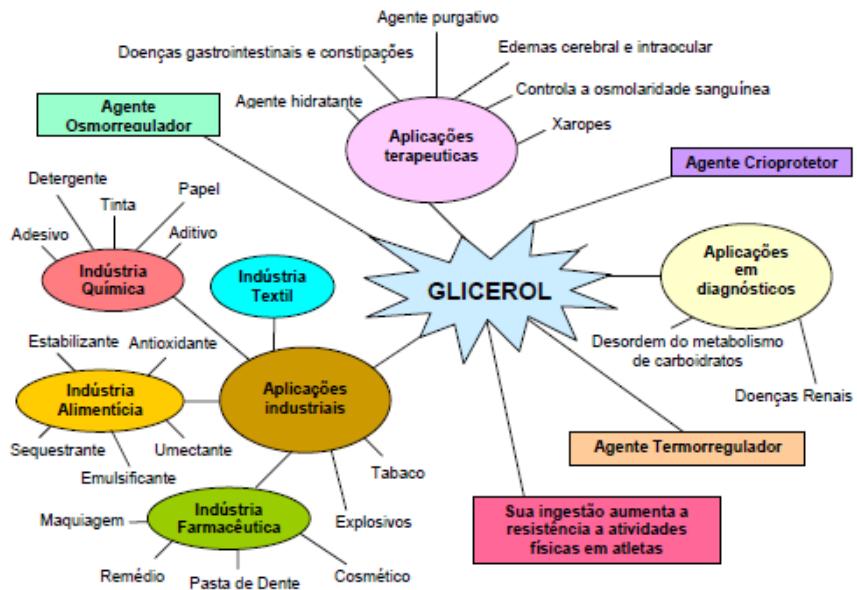


Fonte: De Boni (2008).

Porém, os processos de purificação exigem etapas complexas e onerosas para atingir a qualidade necessária para uso industrial. E, e por esse motivo, as confecções de produtos de baixo valor agregado precisam ser bem avaliados para que se verifique a sua viabilidade econômica (ROBRA *et al.*, 2006).

A glicerina destilada possui um teor de glicerol de 95% e alto grau de pureza e pode ser utilizada em indústria alimentícia, farmacêutica, química e têxtil para a produção de inúmeros produtos conforme é mostrado na Figura 5.

Figura 5: Diferentes aplicações do glicerol na área industrial



Fonte: Arruda *et al.* (2006)

2.3 Ácidos orgânicos derivados da oxidação do glicerol

Os produtos obtidos da oxidação do glicerol são ácidos orgânicos de grande importância na indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica, têxtil entre outras. Entre os principais ácidos formados estão: glicérico, tartrônico, glicólico e oxálico (FREITAS, 2009).

O ácido glicérico tem propriedades ácidas e alcoólicas. É muito utilizado em bebidas e alimentos como: umectantes e antioxidantes. Também é utilizado na área farmacêutica e na produção de cosméticos. O ácido glicólico é utilizado principalmente na indústria química para: confecção de resinas plásticas, na limpeza de metais (cobre), fabricação de polímeros biodegradáveis e também atua como aditivo na confecção de cosméticos, tintas e lubrificantes. (AMANIAMPONG,2018; GARCIA,2017; NARDIM,1999)

O ácido tartrônico é utilizado nos setores industriais para: tingimento de tecidos e como aditivos no campo têxtil. O ácido oxálico tem bastante diversidade de aplicações na área industrial. Entre suas aplicações estão: eliminação de ferrugem (mármore e metais), fixação de corantes em tecidos, fabricação de tintas, branqueamento de artigos de celulose e couro. (FU,2018; KASKOW,2018; MOTA,2009)

2.4 Processo catalítico heterogêneo

Um dos mecanismos mais utilizados para a oxidação do glicerol consiste no emprego do processo catalítico heterogêneo. A catálise heterogênea emprega o uso de catalisadores para acelerar as reações em direção ao equilíbrio sem, no entanto, ser consumido durante o processo. As vantagens no emprego da catálise heterogênea estão no fato de que o catalisador pode ser facilmente separado dos reagentes e produtos, não sofrer corrosão, ser termicamente estável, suportar variações de temperatura e pode ser regenerado (ARCANJO *et al.*, 2017).

A oxidação do glicerol por processos bioquímicos leva a uma cinética bastante lenta e complexa, diferentemente de processos oxidativo homogêneos e heterogêneos realizados na presença de oxigênio, e sob condições alcalinas e na presença de catalisadores suportados (ouro, platina e paládio) que fornecem uma cinética simples e rápida (JIN,2018; NING,2016; FROTA,2014).

A oxidação do glicerol através do processo oxidativo heterogêneo fornece uma mistura de compostos de grande importância industrial e de alto valor agregado formada por ácidos (glicérico, tartrônico, glicólico, oxálico, lático, acético, fórmico, pirúvico, hidroxipirúvico, cetomalônico), além da dihidroxiacetona e do gliceraldeído. Porém, a extração de um desses compostos da mistura é bastante dispendiosa necessitando o desenvolvimento e a investigação de catalisadores e condições reacionais que torne o processo mais seletivo e favoreça a formação de um produto específico (AMANIAMPONG,2018; MOTTA,2018; GARCIA,2017; DAI,2017; ANITHA,2016; DIMITRATOS,2016, JIN,2016; CHARNAJA, 2015; KAMPARS,2015; PURUSHOTHAMANA,2014; SULLIVAN,2014; KATRYNIOK, 2011).

Entre as vantagens no uso do processo oxidativo heterogêneo está o fato do catalisador suportado possuir uma grande área superficial específica, o que possibilita uma melhor interação entre as moléculas envolvidas nas reações oxidativas além de promover a estabilização de compostos ácidos em soluções básicas e a fácil recuperação do metal nobre incorporado ao suporte catalítico (ZHOU,2018; XUE,2018; VILLA,2018; ZHANG,2016).

2.4.1 Reator trifásico (leito de lama)

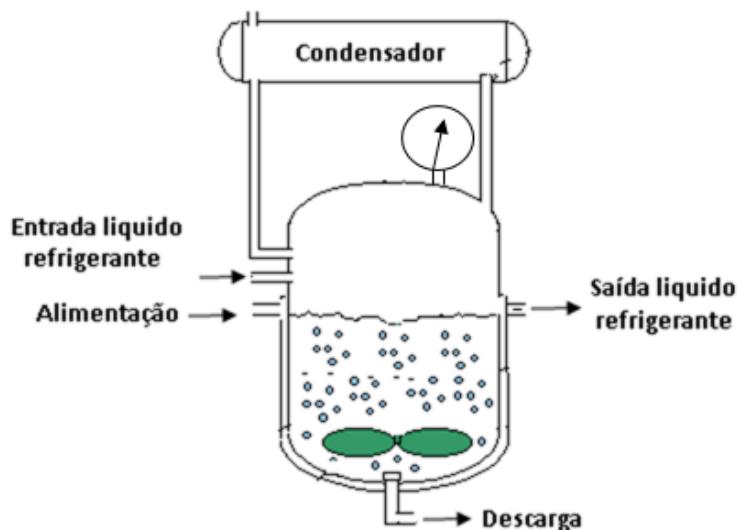
Um reator trifásico opera com três fases formando um sistema composto de uma fase sólida catalítica tipo SLURRY, finamente dividida e uma fase líquida pelo qual borbulha um gás formando uma lama. O sistema fica suspenso pela agitação mecânica ou turbulenta (LOPES, 2012).

O tipo, a geometria e as condições operacionais do reator trifásico influenciam diretamente os processos de transferência de massa e reação química e, consequentemente, sobre a atividade dos catalisadores e seletividades dos produtos (LOPES, 2012; CUNHA, 2009; CARRETTIN, 2004, SMITH, 1981).

O reator também possui uma camisa com entrada e saída do líquido refrigerante para manter a temperatura constante ao longo do experimento, além de possuir um manômetro para medição da pressão e um condensador para a condensação dos vapores. (KOSEK, *et al.*, 1999).

A Figura 6 mostra o modelo de um reator de leito de lama, tipo SLURRY, de onde a fase líquida e sólida encontram-se no meio reacional enquanto que o gás é borbulhado de forma contínua. A mistura reacional é agitada com auxílio de agitador magnético, de forma que, a mistura fique uniformizada. (BRAIINER, *et al.*, 2014)

Figura 6: Reator de leito de lama (Slurry)



Fonte: Kosek *et al.*, (1999)

2.5 Parâmetros que influenciam no processo de oxidação do glicerol

2.5.1 Efeito da fase metálica dos catalisadores

As fases metálicas presentes nos catalisadores suportados se comportam como sítios ativos em materiais (carvão ativado, alumina e óxidos), com atividade catalítica variando de metal para metal conforme a estrutura eletrônica, mas também de acordo com o rearranjo dos átomos na formação das superfícies catalíticas.

Catalisadores com diferentes teores de metal de ouro suportados pelo método de impregnação, afetam a seletividade dos ácidos formados no processo de oxidação do glicerol. (XUE,2018; ZHOU,2018, YANG,2017; HUTCHINGS,2013).

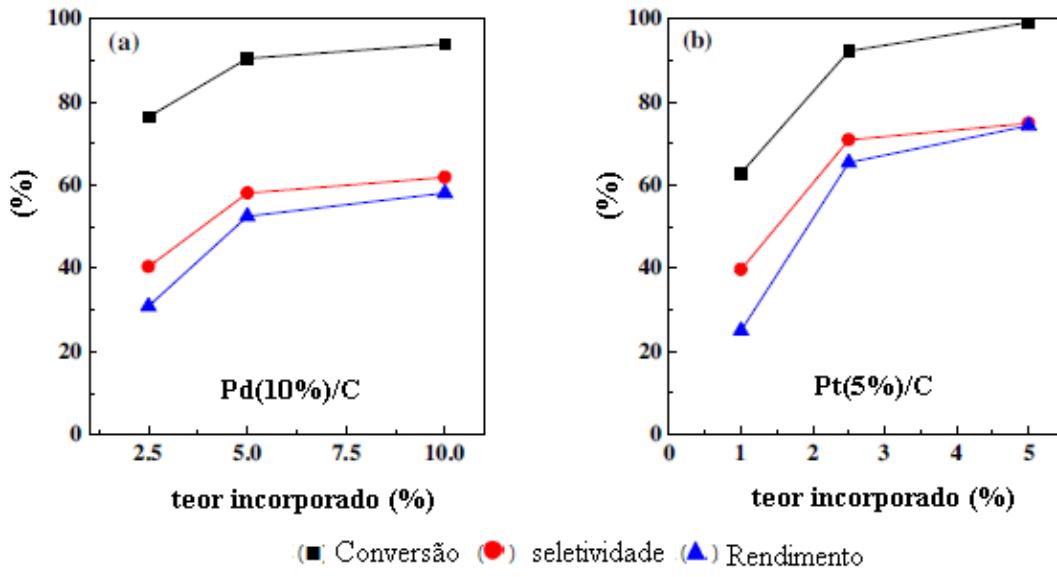
O uso de catalisadores monometálicos de paládio e platina podem sofrer o envenenamento no processo de oxidação e o uso do ouro pode atuar como um diluente reduzindo a quantidade de oxigênio adsorvida a esses elementos, favorecendo a atividade dos catalisadores (ZHOU,2018; XUE,2018; VILLA,2018; OTTONI,2018; DIMITRATOS,2006).

A oxidação do glicerol utilizando catalisador suportado bimetálico Pt (5,7%)- Bi (2,4%)/C em pH = 5, favorecia o ataque a função hidroxila secundaria do ácido tartrônico, que logo após foi oxidado ao ácido mesoxálico chegando a um rendimento de 65% e uma conversão de 80% a uma temperatura de 60°C e fazendo uso de ar comprimido. (ZHOU, 2018; VILLA,2018; GARCIA,2017; ZHANG,2016; WORZ,2009; FORDHAM,1997).

Demirel *et al.*, (2007) constataram a influência da platina na eficiência do catalisador de Au/C sob pressão atmosférica com pH constante na reação de oxidação do glicerol. Nos resultados obtiveram-se um aumento na seletividade para a dihidroxiacetona a partir de 26% usando catalisador (Au/C) para 36% (Au-Pt /C), com uma conversão de 50% do glicerol. (MOTTA,2018; LIU,2017; CHEN,2016; SOUZA,2015; RODRIQUEZ, 2014; PORTA,2004).

Arcanjo, *et al.*, (2017) confeccionaram catalisadores monometálicos de Pd(10%)/C e Pt(5%)/C suportados em carvão ativado para a oxidação do glicerol, verificando que um aumento do teor de metal impregnado ao suporte contribui no aumento das conversões, chegando a conversões de 93,8% com uso do catalisador de Pt/C e de 99,2% com uso do catalisador de Pd/C, conforme é mostrado no Gráfico 2.

Gráfico 2: Efeito do teor de metal na oxidação do glicerol com catalisadores
Pt (5%)/C e Pd (10%)/C



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

2.5.2 Efeito do pH do meio reacional

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos na oxidação do glicerol e tem se verificado que a faixa de pH do meio reacional é um parâmetro essencial para o andamento das reações, isto porque, a variação de pH ocasiona uma instabilidade nas estruturas das moléculas reagentes acarretando na formação de estruturas intermediárias que rapidamente são oxidadas para formação dos ácidos orgânicos. Essas estruturas intermediárias são responsáveis pela definição das rotas formadas ao longo da reação de oxidação e consequentemente nos índices de seletividade e de rendimento dos produtos formados.

A presença de uma base forte no meio reacional favorece o andamento da reação de oxidação do glicerol e este fato pode ser explicado de três formas distintas. Primeiramente, a presença de uma base forte favorece a formação de íons hidroxila (OH^-) e a presença destes íons desestabilizam a molécula do glicerol dando início à reação. Outra forma da base auxiliar na reação seria pelo fato desses íons hidroxila ficarem adsorvidos a fase metálica do catalisador e com isso haver uma reação entre esses íons e a molécula de glicerol. A terceira forma de a base contribuir seria pelo fato de se ter um pH alto favorecer a desidrogenação da molécula de glicerol o que resultaria no início da reação (WANG,2016; ZHANG,2016).

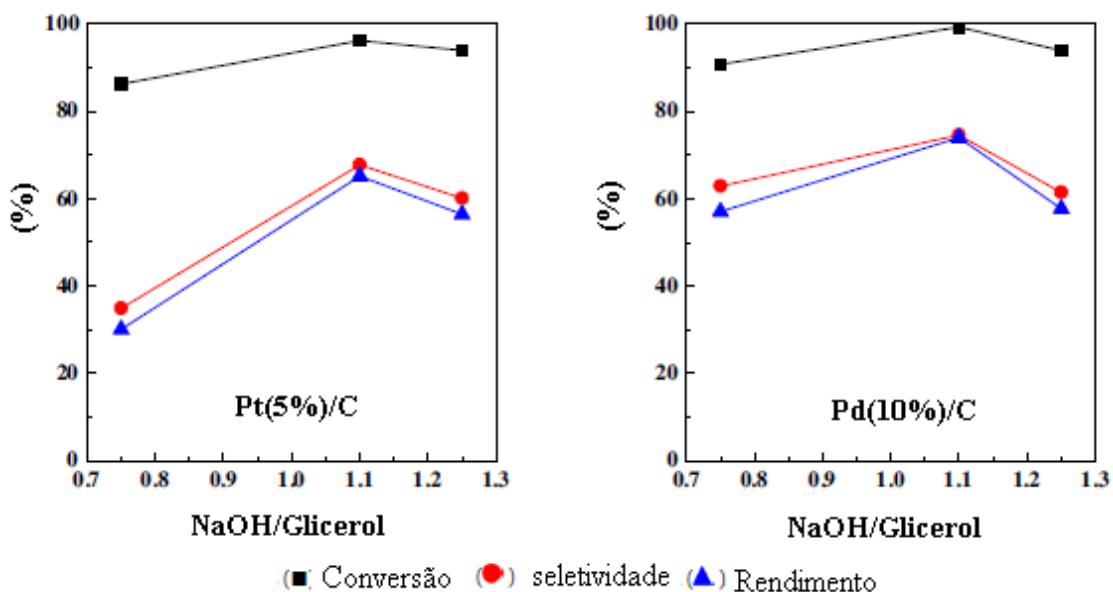
A presença de sítios ativos na superfície do catalisador não é suficiente para iniciar mecanismo de oxidação do glicerol, sendo necessária a presença de uma base (NaOH) para desidrogenar o reagente (glicerol) e, em seguida oxidar o intermediário formado. Experimentos com diferentes razões molares de [Glicerina/NaOH] foram realizados para verificar a influência da conversão da glicerina no curso da reação (OTTONO, 2018; DEMIREL-GULEN, 2005).

Gallezot *et al.*, 1997 verificaram que a reação de oxidação do glicerol em meio básico promove a oxidação das hidroxilas primárias formando ácido glicérico em compensação no meio ácido favorece a oxidação da hidroxila secundária formando dihidroxiacetona e ácido hidroxipirúvico.

Arcanjo, *et al.*, (2017) constataram que o aumentando na proporção NaOH/Glicerol até 1,25, as conversões alcançadas foram maiores e aproximadamente as mesmas para ambas as amostras, 93%. No entanto, a maior conversão de glicerol foi obtida para uma razão molar de 1,1, sendo 96% para o catalisador Pd(10%)/C e de 99% para o catalisador de Pt(5%) /C, respectivamente conforme é mostrado no Gráfico 3.

Gráfico 3 - Influência da razão molar [NaOH/Glicerol]

Condições de reação: 100mL de solução de glicerol (0,5mol/L)

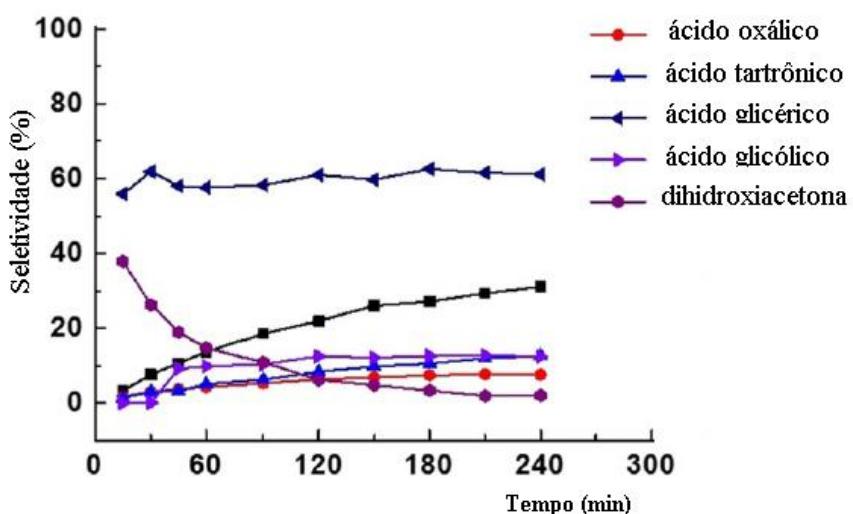


Fonte: Arcanjo *et al.*, 2017

Na presença do catalisador bimetálico (Pt-Bi/C) e observaram que a oxidação do glicerol depende da faixa de pH do meio reacional, pois numa faixa de pH (10-11), ocorre a formação dos ácidos tartrônico e oxálico enquanto que na faixa de pH (3-4) favorece a formação dos ácidos hidroxipirúvico e glicólico. (XUE, 2018; LIAG,2011; WORZ,2009; FORDHAM,1995; KIMURA,1993).

Durante a oxidação da solução aquosa de glicerol em meio básico (pH=9), temperatura de 60°C, sob pressão de oxigênio de 3 bar e fazendo uso do catalisador de Au(1%)-Pd(1,85%)/C foi verificado que a seletividade do ácido glicérico se manteve em 60% enquanto que a seletividade da DHA diminuiu para menos de 10%. A seletividade para o ácido glicólico, ácido oxálico e ácido tartrônico tiveram pequeno aumento durante o processo como pode ser visto no Gráfico 4 (FU, *et al.*, 2018).

Gráfico 4 - Ácidos orgânicos obtidos do catalisador de Pd (5%)/C em meio básico (pH=11)



Fonte: Fu, *et al.* (2018)

Forham *et al.*, (1996) perceberam que o pH do meio reacional influencia diretamente na reação de oxidação do glicerol e que o uso do catalisador de paládio, Pd (5%)/C favorece a formação do ácido glicérico em condição básica (pH=11), chegando a uma conversão de 90% e 80% de seletividade. Já o catalisador de platina, Pt/C favorece a formação do ácido tartrônico chegando a uma conversão 94% e 61% de seletividade.

Carrettin *et al.*, (2006) propuseram que a presença de uma base contribui para a formação de espécies OH⁻ que ajudam a desidrogenar a molécula do glicerol.

2.5.3 Efeito da pressão do gás

Várias pesquisas vêm sendo realizadas ao longo dos anos buscando descrever a relação existente entre o efeito da pressão do gás na conversão catalítica do glicerol em ácidos orgânicos por meio do processo oxidativo.

Duijverman *et al.*, (1987) observaram que o aumento da pressão do gás no processo oxidativo aquoso elevaria a possibilidade de ocorrer o bloqueio dos sítios ativos do catalisador por impurezas ou produtos secundários. Isto leva a diminuição da taxa de reação pois a maior parte do oxigênio dissolvido no meio reacional serão consumidos pela molécula orgânica adsorvida na superfície do metal e que consequentemente levará ao envenenamento do catalisador. Esse efeito pode ser evitado se a reação for conduzida em baixa concentração de oxigênio ou aproveitando a limitação da transferência de massa nos poros do catalisador.

Demirel-Gulen *et al.*, (2005) mostraram que a pressão do gás influencia muito pouco na taxa de reação de oxidação do glicerol, fazendo uso do catalisador monometálico de ouro (Au/C) e temperatura de 60°C.

2.5.4 Efeito do promotor do catalisador

Um promotor consiste na adição de um elemento químico durante a preparação do catalisador, no qual melhora a atividade ou a seletividade do mesmo, tornando-o mais ativo e/ou seletivo de modo que minimize a atividade catalítica para formação de produtos indesejáveis.

A presença de níquel impregnado ao catalisador de Pd/C, reduziu o envenenamento do catalisador por espécies intermediárias acumuladas nas superfícies do catalisador (CARVALHO,2017;WORZ,2004).

O emprego de promotores são amplamente utilizados nos processos catalíticos oxidativos para melhorar a taxa de reação e consequentemente a seletividade dos produtos desejados. Entre os elementos mais empregados estão: chumbo (Pb) e o bismuto (Bi) (ALARDIN,2001;BESSION,2000).

A impregnação de bismuto em catalisadores de platina e paládio serviram para diminuir a formação de subprodutos que ficam adsorvidos a esses catalisadores. Esses metais contribuem para diminuir o tamanho dos sítios ativos evitando assim que o catalisador seja envenenado, além de, adsorverem o oxigênio molecular e se tornarem novos sítios ativos que contribuíram

para oxidação de álcoois adsorvidos na sua superfície (ZHOU,2018; GARCIA, 2017;WORZ,2009; LIANG,2011; KIMURA,1993; MALLAT,1991).

Pequenas quantidades de ouro também vêm sendo empregadas como promotores na confecção de catalisadores de platina, e que isto produz uma melhoria significativa na taxa de reação e na conversão de produtos desejados, além de, diminuir o grau de envenenamento do catalisador, ocasionado pelo oxigênio ou pelos subprodutos adsorvidos (MOTTA,2018; LIU, 2017; DAI,2017; CHEN,2016; DIMITRATOS,2016; BESSON,1996).

A impregnação de ouro ao catalisador de platina, Au-Pt/C favorece a oxidação do glicerol. Durante a preparação do catalisador a platina foi reduzida com hidrogênio enquanto que o ouro foi reduzido com borohidreto de sódio (NaBH_4). O catalisador bimetálico alcançou uma conversão de 98,3%, sendo as seletividades dos ácidos formados: glicérico (39,8%), glicólico (46,9%), tartrônico (10,3%), hidroxipirúvico (1,6%), oxálico (1,4%) (DAI,2017; VILLA,2018; DIMITRATOS,2006).

A impregnação de ouro aos catalisadores de platina e paládio apresentou uma melhora em termos de atividade. Já o catalisador de paládio teve uma melhoria na sua seletividade para o ácido glicérico enquanto que no catalisador de platina ocorreu uma grande diminuição na seletividade do ácido glicérico e um aumento do ácido glicólico e tartrônico (MOTTA,2018; LIU,2017; CHEN,2016; THAW,2015; VILLA,2015; RODRIQUEZ,2014; FROTA,2014; BIANCCHI,2005).

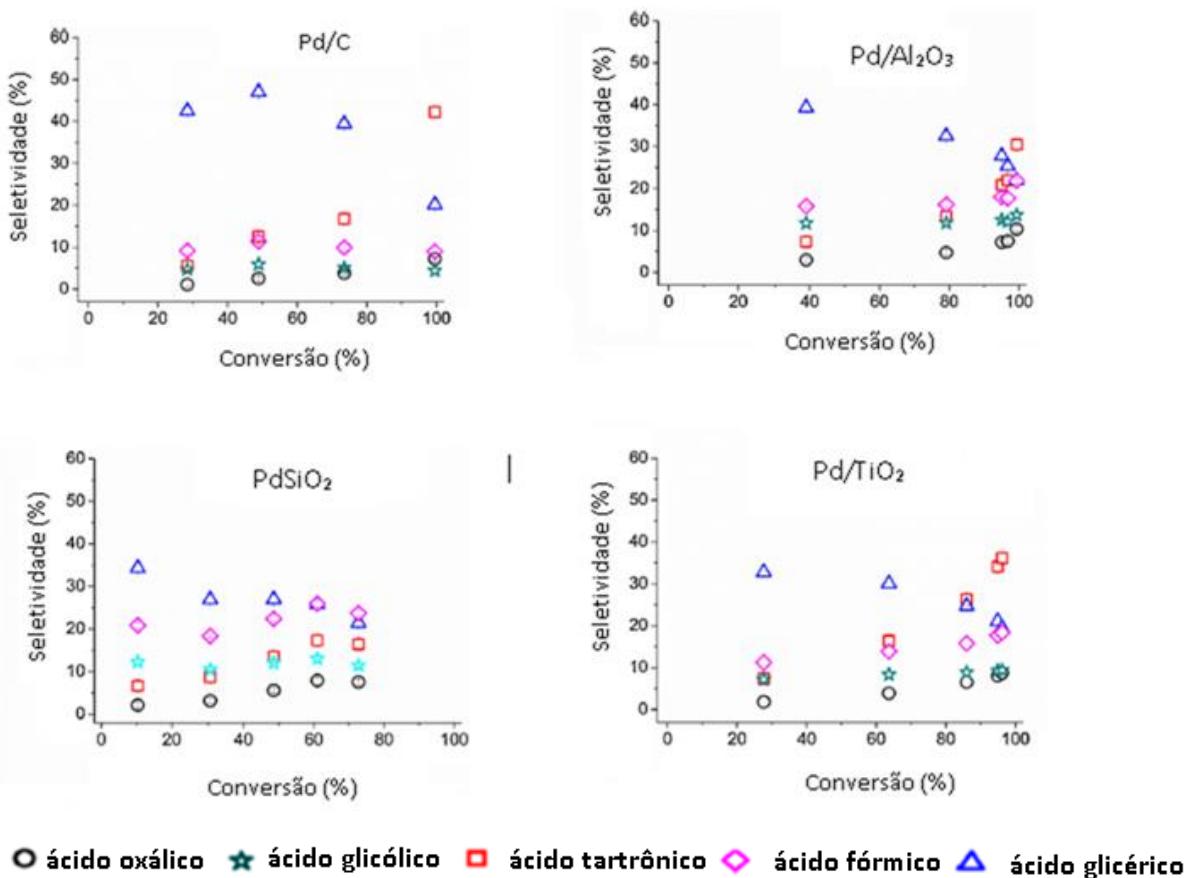
2.5.5 Efeito do suporte catalítico

A natureza e características do suporte escolhido normalmente tem uma influência decisiva sobre as propriedades e características do catalisador. Em um catalisador suportado, propriedades básicas, como porosidade, forma da partícula e resistência mecânica são determinadas pelo suporte usado. Os suportes possuem diversas funções, porém a mais importante é estabilizar a fase ativa sobre a superfície de tal forma que não ocorra a sinterização em temperaturas de reação, portanto devem possuir elevado ponto de fusão. (PRATI, 2010; FIGUEIREDO,1989)

Durante a oxidação do glicerol com catalisador de paládio sob diversos suportes catalíticos (C , Al_2O_3 , PdSiO_2 , Pd/TiO_2) conduzidos a uma pressão de oxigênio de 6 bar na temperatura de 60° C e em meio alcalino pode ser verificado que o catalisador de paládio suportado em carvão (Pd/C) apresentou a melhor taxa de conversão de glicerol, bem como a seletividade ao ácido glicérico (NAMDEO, *et al.*,2016).

A conversão e a seletividade dos ácidos orgânicos formados ao longo da reação de oxidação é mostrado no Gráfico 5.

Gráfico 5 – Ácidos orgânicos formados com Pd/C sob diversos suportes



Fonte: Namdeo *et al.*, (2016)

2.5.6 Métodos de preparação do catalisador

As técnicas de preparação são essenciais para definir as propriedades intrínsecas que compõem um catalisador, entre elas: estabilidade altas temperaturas, área superficial, atividade catalítica. Pois as mesmas contribuem para que o catalisador alcance uma boa seletividade e um alto rendimento ao produto desejado (NAMDEO, 2016; DIMITRATOS, 2016; PORTA, 2004).

A área superficial é uma propriedade bastante importante a ser verificado na preparação do catalisador, devido esta propriedade está relacionada diretamente com atividade do catalisador. Uma elevada área superficial contribui no aumento da atividade por unidade de

volume, contudo deve-se averiguar a relação da quantidade de área por quantidade de material (m^2/g), em razão de pode originar uma resistência à transferência de massa e consequentemente afetar a atividade e a seletividade do catalisador. (BRAINER,2014; HIRASAWA, 2013; HU,2011; KATRYNIOK,2011; FREITAS, 2009).

Outra propriedade que também deve ser verificado é com relação a estabilidade dos catalisadores a altas temperaturas. O catalisador deve possuir estabilidade quando submetido a altas temperaturas para suportar as etapas de calcinação e redução, bem como, não se venenar facilmente, suportar flutuações nas condições operatórias e poder ser regenerado pelo fato de se trabalhar com reagentes de altos custos (DIMITRATOS,2016; DEMIREL, 2005; CARRETTIN, 2004; HITCHINGS,2003; FORDHAM, 1997).

E por fim, outra propriedade a ser observada é a questão da atividade catalítica. A atividade catalítica está relacionada com a adsorção de compostos a superfície do catalisador. Durante a etapa de adsorção, forças de ligação são originadas entre a molécula reagente e a superfície do catalisador, de forma que, se o grau de adsorção for alto contribuirá para que moléculas menores fiquem adsorvidas e atuem como um “veneno” para o catalisador, por outro lado, se adsorção for baixa, a concentração de espécies adsorvidas será pequena e a reação será lenta.

Diante dos experimentos também pode ser verificado que os catalisadores monometálicos em meio básico (pH=11) preparados pelo método de impregnação obtiveram um rendimento de até 70%, enquanto que o método de co-impregnação se destacou na preparação de catalisadores bimetálicos em meio ácido (pH=4), obtendo rendimentos de até 74%.

Os rendimentos dos catalisadores (Pd/C e Pt-Bi/C) preparados por meio das técnicas de preparação (impregnação, deposição, troca iônica e co-precipitação), conforme pode ser visto na Tabela 4. (GARCIA,2017; NING,2016; LIANG,2011; WORZ, 2009; GALLEZOT, 1997).

Tabela 3 - Avaliação dos catalisadores usados na oxidação do glicerol

Reações	Catalisadores	Métodos de Preparação	pH	R (%)
1	Pd/C	Impregnação	11	70
2	Pt-Bi/C	Co-impregnação	2	37
3	Pt-Bi/C	Co-impregnação	11	83
4	Pt-Bi/C	Co-impregnação	4	74
5	Pt/C	Troca iônica	6	35
6	Pt-Bi/C	Deposição	1,5	39

Fonte: Garcia, *et al.*, 2017

2.6 Estudo da reação de oxidação do glicerol

As etapas de interações entre as fases fluida, sólida e gasosa na reação de oxidação do glicerol em um sistema trifásico segue o modelo de Langmuir Hinshelwood.

O modelo Langmuir Hinshelwood estabelece que após as reações entre espécies reagentes adsorvidas a superfície do catalisador (quimissorção), as mesmas se interagem favorecida pelo fato de que os átomos que compõe a superfície do catalisador têm um número de coordenação mais baixo que os átomos que se encontram no interior do sólido do catalisador. Após a formação da ligação química entre o catalisador e a molécula reagente ocorre um contrabalanço do número de coordenação e das forças que unem os átomos junto à superfície do catalisador gerando uma grande variação de entalpia e levando à ruptura das ligações (dessorção) e a formação dos novos produtos (LOPES, 1995; FIGUEIREDO, 1987).

As evoluções cinéticas dos diferentes componentes são expressas através das taxas de reações obedecendo a abordagem de Langmuir-Hinshelwood, que considera os sítios ativos como sendo distintos na superfície do catalisador.

A taxa de reação pode ser representada através da Equação (1).

$$r_i = \frac{k_i \omega C_i C_{base}}{[1 + \sum K_i C_i]} \quad (1)$$

Sendo os seus parâmetros:

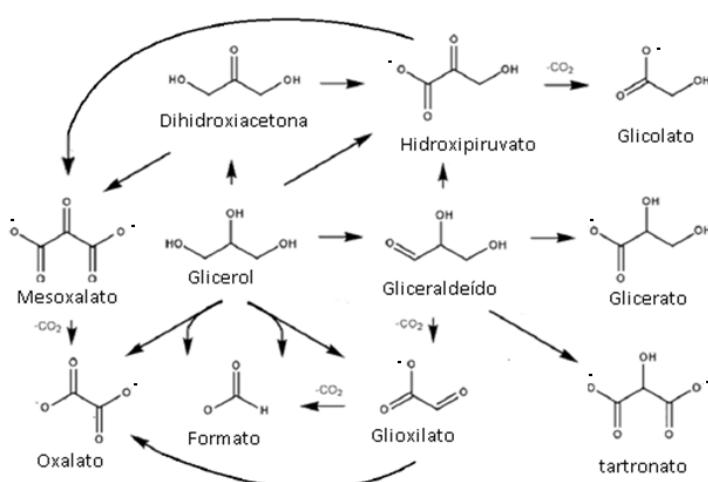
- r_i : Taxa de Reação (mol/L.min)
- C_i Concentração dos componentes (mol/L)
- ω : Proporção da massa de catalisador para o volume do reator (g/L)
- C_{base} Concentração da base (mol/L)
- K_i :Constante de equilíbrio (L/mol)
- k_i :Constante da taxa de reação do componente (L⁻¹mol⁻¹min g)

2.7 Rotas químicas de oxidação do glicerol na formação de ácidos orgânicos

Vários modelos cinéticos fenomenológicos têm sido propostos buscando descrever a formação dos ácidos orgânicos obtidos através do processo oxidativo catalítico com uso de catalisadores suportados monometálicos e bimetálicos.

A oxidação do glicerol em fase líquida em meio alcalino com uso de catalisador de ouro, favorece a formação de aníons ao longo da reação de oxidação que contribui para formação de várias rotas cinéticas e a formação dos ácidos orgânicos. A Figura 7 mostra os principais ânions formados e as principais rotas cinéticas propostas ao longo da reação de oxidação do glicerol (DIMITRATOS,2016; SOUZA,2015; RODRIQUEZ,2014; FROTA, 2014; KATRYNIOK,2011; VILLA, 2010; KETCHIE, 2007; DEMIREL,2005; ONAL,2004; GARCIA,1995.

Figura 7 – Aníons formados a partir da oxidação do glicerol em condições alcalinas.

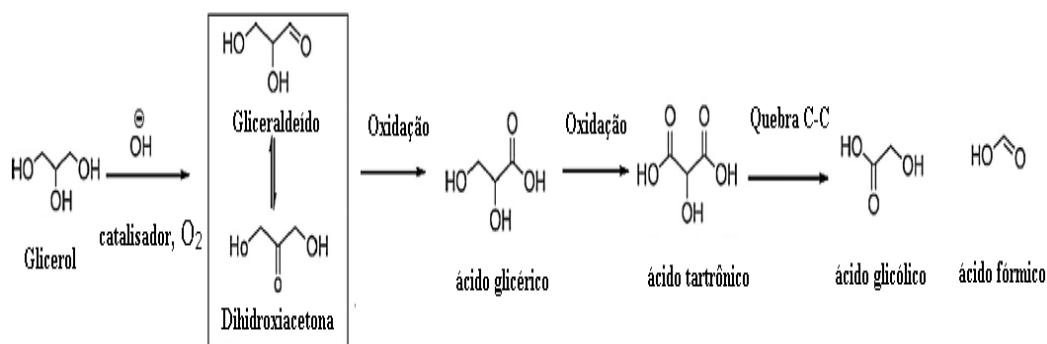


Fonte: Souza *et al.*, (2015)

A oxidação do glicerol através do catalisador monometálico de platina, Pt(1%)/C, obtiveram uma conversão de 79,7 % com seletividades de: ácido glicérico (60,9%), ácido tartrônico (12,2%), ácido glicólico (21,8%), ácido oxálico (3%), ácido hidroxipirúvico (2,1%). O mecanismo proposto para oxidação catalítica do glicerol usando o catalisador Pt(1%)/C é mostrada na Figura 8 (ARCANJO,2017; PURUSHOTHAMANA,2014; NIMLOS,2006; SIMONETTI,2007).

Figura 8- Rotas de oxidação do glicerol com catalisador de Pd (1%)/C

Glicerol (0,3 M), [NaOH/Glicerol] = 4, [Glicerol/Pt] =500:1, T= 50°C, p = 3 atm

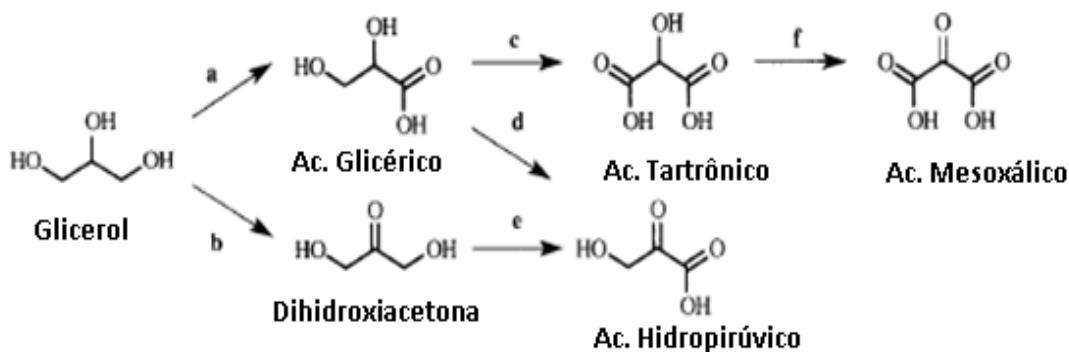


Fonte: ARCANJO, *et al*, (2017)

Ketchie *et al.*, (2007) verificaram que o catalisador de paládio, Pd/C usado na oxidação do glicerol para uma conversão de 50%, era obtido uma seletividade de 84% para o ácido glicérico enquanto que fazendo uso do catalisador de ouro se obtinha uma seletividade de 64%. (ZHOU,2018; KIMURA,2018; DIMITRATOS,2016, FROTA,2014)

Gallezot *et al.*, (1997) constataram que o uso de catalisadores monometálicos sem a presença de um promotor (bismuto) ou com pH básico, as funções alcoólicas primárias são preferencialmente oxidadas a ácidos carboxílicos, conforme as reações (**a**, **c** e **e**) sendo favorecidas com a utilização do catalisador de paládio. Já as funções alcoólicas secundárias são oxidadas conforme as reações (**b**, **d**, **f**) e são favorecidas com a utilização do catalisador de platina com bismuto. O mecanismo proposto de oxidação do glicerol é mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Rotas de oxidação do glicerol com catalisadores Pt/C e Pd/C



Fonte: GALLEZOT, *et al.*, (1997)

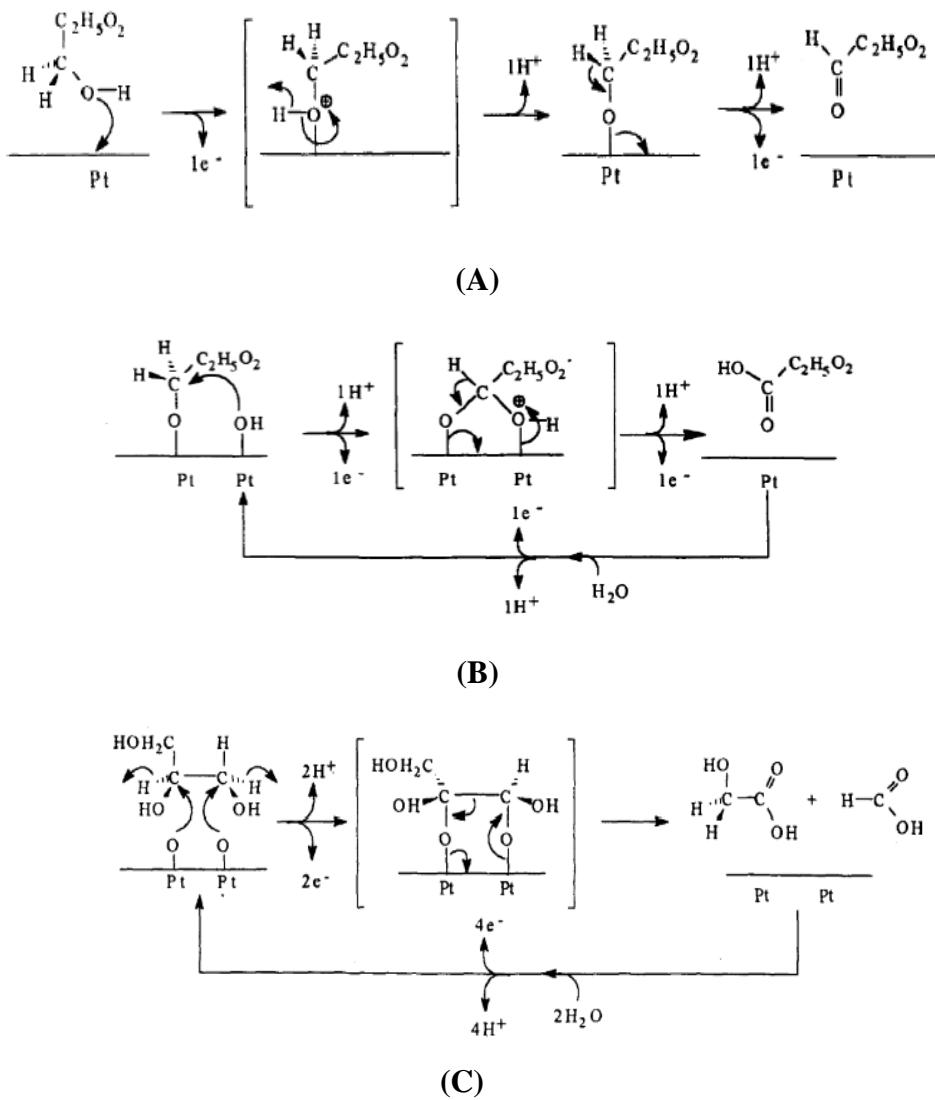
O uso do catalisador monometálico de paládio forneceu um rendimento de 70% de ácido glicérico e 83% de ácido tartrônico. Enquanto que o uso do catalisador monometálico de platina com bismuto em meio ácido forneceu um rendimento de 75% e uma seletividade de 80% para a dihidroxiacetona. Porém o rendimento caiu com o passar do tempo para cerca de 37% devido a desativação do catalisador. (KIMURA,2018; ZHOU, 2018; JIN,2016; BRAINER,2014; CORMA,2007; DEMIREL,2005; BESSON,2000).

2.8 Mecanismos de oxidação do glicerol

Vários mecanismos têm sido propostos buscando elucidar as etapas que ocorrem durante a reação de oxidação do glicerol na formação de ácidos orgânicos fazendo uso de catalisadores de paládio e de platina, visto que, esses elementos pertencem à mesma família da tabela periódica e com isso possuem características semelhantes físicas e químicas. (CARVALHO, *et al.*, 2017).

Roquet *et al.*, (1994) realizaram a oxidação do glicerol em meio ácido fazendo uso do catalisador monometálico de platina e propuseram mecanismos que esclareçam a origem dos ácidos orgânicos formados a partir da oxidação do glicerol, conforme pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 – Mecanismos propostos para oxidação do glicerol



Fonte: ROQUET, *et al.*, (1994)

O primeiro mecanismo proposto (A) mostra adsorção de um oxigênio terminal da molécula de glicerol sob um sitio ativo da platina e que após a reorganização eletrônica favorece a formação do gliceraldeído. Já o mecanismo proposto em (B), sugere que haja uma interação entre a molécula de glicerol com íons hidroxilos que foram adsorvidos a superfície da platina favorecendo a formação do ácido glicérico. E por fim, o mecanismo proposto (C), sugere um ataque de óxidos de platina a estrutura do glicerol resultando na formação dos ácidos glicólico e fórmico.

Ketchie *et al.*, (2007) propuseram que a primeira etapa para a formação dos ácidos orgânicos a partir da oxidação do glicerol em meio alcalino fazendo uso de catalisadores de ouro e/ou paládio envolve inicialmente a desprotonação de uma hidroxila do glicerol para formar o intermediário glicerolato, que logo em seguida é desidrogenado a gliceraldeído e que pode ser oxidado para formar o ácido tartrônico, lembrando que, a presença de hidroxila nas etapas reacionais contribui para minimizar as barreiras de ativação o que favorece as reações de oxidação.

2.9 Caracterização dos catalisadores e suporte catalítico

2.9.1 Análise de absorção atômica (AA)

O método consiste em determinar a quantidade metal impregnada ao suporte, usando como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons. Os elétrons ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma fonte de energia, que pode ser a chama de um gás e um comburente, como o acetileno a 3.000°C no caso da espectrometria de absorção atômica de chama, devolvem a energia recebida para o meio, voltando assim para a sua camada orbital de origem (VOGEL, 2002).

2.9.2 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica é uma técnica de caracterização de onde a variação de massa de determinada substância é acompanhada em função da variação crescente de temperatura. A curva termogravimétrica resultante fornece informações sobre a estabilidade térmica, composição da amostra inicial e dos compostos intermediários que porventura se formem no decorrer da variação da temperatura. (SCHMAL, 2012)

2.9.3 Análise de temperatura programada (TPO)

A oxidação à temperatura programada é uma técnica de caracterização onde a variação de massa de uma determinada substância é acompanhada em função da variação crescente de temperatura. A curva de TPO fornece informações sobre a cristalinidade da amostra inicial e dos compostos intermediários que porventura se formem no decorrer da variação da temperatura. (SCHMAL, 2012)

2.9.4 Análise imediata do suporte catalítico

A técnica utilizada para quantificar os constituintes dos materiais carbonáceos, tais como: matéria volátil, matéria fixa e cinzas. A matéria volátil refere-se ao material que se decompõe em atmosfera inerte, sob efeito da temperatura, geralmente entre 393°K e 1223°K. A matéria fixa é todo carvão que constitui a estrutura do material. As cinzas compõem o conjunto de impurezas do material. (SCHMAL,2012)

2.10 Grandezas calculadas para quantificação dos produtos

Durante o desenvolvimento da pesquisa, buscou estabelecer as condições operacionais ótimas que poderiam maximizar a conversão do glicerol, o rendimento e a seletividade dos ácidos orgânicos obtidos durante o processo oxidativo do glicerol. Os produtos formados foram quantificados em termos, seletividade, rendimento e conversão.

A conversão do reagente no processo de oxidação em produto foi determinada pela equação 2. (FOGLER,2014)

$$X_G(\%) = \left(\frac{C_G^0 - C_G}{C_G^0} \right) \times 100 \quad (2)$$

O rendimento de um produto, definido como a razão entre a concentração do produto obtido em uma dada conversão e a concentração inicial do reagente, foi determinado pela equação (3). (FOGLER,2014)

$$R_G(\%) = \frac{C_{produto}}{C_G^0} \times 100 \quad (3)$$

A seletividade, definida como a razão entre a concentração de um produto e a soma das concentrações dos produtos, foi estabelecida pela equação (4). (FOGLER,2014)

$$S_G(\%) = \frac{C_{produto}}{\sum produtos} \times 100 \quad (4)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e equipamentos utilizados para realização dos experimentos, além de descrever os métodos usados na preparação e caracterização dos catalisadores e do suporte catalítico.

3.1 Materiais

Os materiais empregados no desenvolvimento da presente pesquisa, bem como, na metodologia de preparação e caracterização dos catalisadores e na realização do procedimento analítico encontram-se no ANEXO II.

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados na preparação e análise dos catalisadores, são descritos nos itens a seguir.

3.2.1 Forno de Calcinação/Redução dos Catalisadores

Para calcinação e redução dos catalisadores preparados, foi usado um forno de aquecimento da marca LINDBERG/BLUE, modelo TF-55030C que opera nas condições descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Características operacionais do forno Lindenbergs Blue

Características Operacionais	Faixa de Operação
Voltagem	208 – 240 V
Amperagem	3,4 A
Potência	8 kW
Frequência	50-60 Hz
Temperatura de trabalho	500°C

3.2.2 Reator de Calcinação/Redução

A preparação dos catalisadores procedeu em um reator de leito fixo com fluxo de gás ascendente e composto por um cilindro de cerâmica com diâmetro interno de 5,0 cm e comprimento de 40 cm alimentado. A vazões dos gases hidrogênio (redução) e nitrogênio (calcinação), foram de 50 mL/min por um período de 4 h a uma temperatura de 500° C.

3.3 Métodos

3.3.1 Procedimento Analítico

A coleta das amostras foi iniciada após o estabelecimento da temperatura e pressão da reação. Tomando-se como tempo do processamento inicial "t₀" o tempo a partir do momento que o mesmo atinge a temperatura de operação. Amostras de 3mL foram coletadas a cada uma hora a partir de uma válvula de coleta que está interligada a um difusor poroso imerso no seio do líquido. Logo após as coletas das amostras, as mesmas foram resfriadas, diluídas e filtradas para serem analisadas por cromatografia líquida.

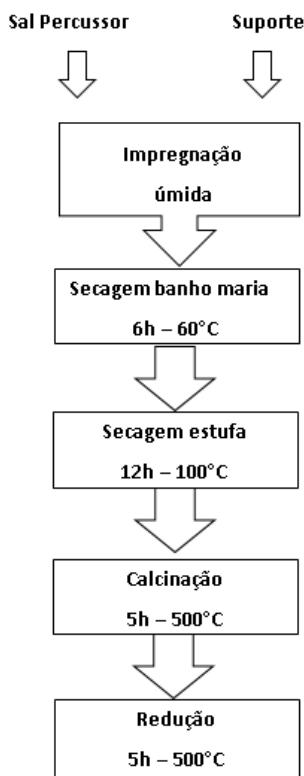
As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por índice de refração (VARIAN). Durante o método cromatográfico se fez uso de uma coluna AMINEX HPX 87H (BIO-RAD), e como fase móvel foi utilizado uma solução de ácido sulfúrico de 0,05 mM com uma vazão de 0,6 mL/min

3.3.2 Preparação dos catalisadores

A primeira etapa de preparação dos catalisadores consiste na impregnação úmida, no qual o sal precursor é solubilizado em meio aquoso e adicionado ao suporte catalítico que em seguida é coloca em agitação por um período de 48h. Após, primeira etapa, a suspensão é seca primeiramente a uma temperatura de 60°C por 6h com auxílio de um banho maria, nesta etapa é eliminado grande quantidade de água logo após a suspensão é colocada numa estufa para desumidificar o material completamente por período de 12 h numa temperatura de 100°C.

Com o material devidamente seco, procede-se a etapa de calcinação utilizando o gás nitrogênio, numa temperatura de 500°C por um período de 4 horas, em seguida é feita a etapa de redução com hidrogênio numa temperatura de 500°C por um período de 4 horas. A Figura 11 descreve o fluxograma usado na preparação dos catalisadores.

Figura 11- Fluxograma de preparação dos catalisadores



Na Tabela 5 estão listados os catalisadores formulados na pesquisa e os respectivos sais precursores utilizados durante a sua preparação.

Tabela 5 - Catalisadores preparados e seus sais precursores

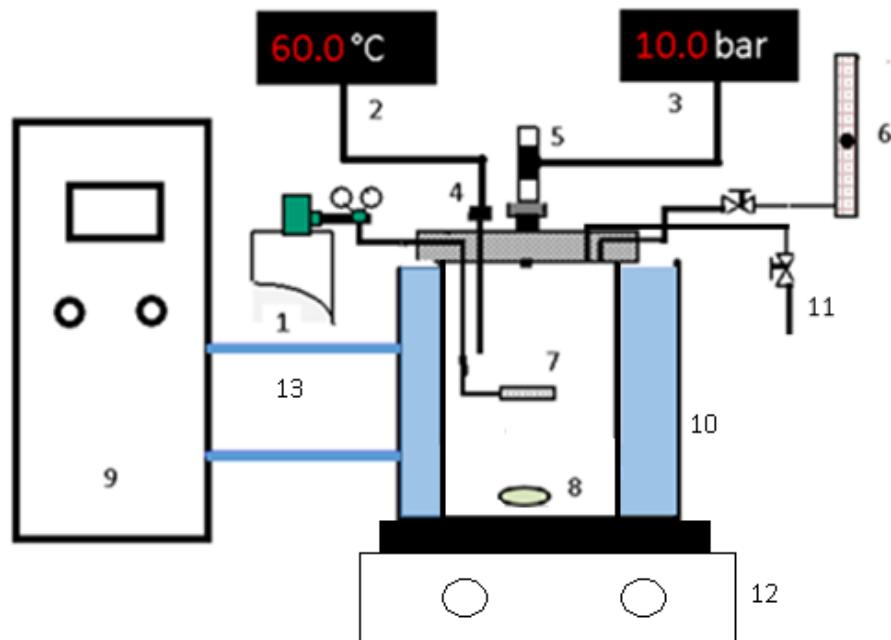
Catalisadores	Sais Precursors
Pd(1%)/C e Pd(5%)	Pd (NH ₃) ₄ Cl ₂ .H ₂ O
Cu(10%)-Pd(1%)/C	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O
Ni(10%)-Pt(1%)/C	Ni(NO ₃) ₂ .3H ₂ O

3.3.3 Procedimento Experimental

O sistema de oxidação do glicerol operou em batelada para as fases sólida e líquida, e contínuo para a fase gasosa. A pressão foi variada entre 1,6 e 10 bar, e monitorada por um transdutor de pressão, enquanto que a temperatura foi variada de 40°C a 70°C e monitorada por um termopar. A temperatura foi mantida constante com auxílio de um banho ultratermostático. A vazão de oxigênio foi mantida em 150mL/min, sendo acompanhada por um rotâmetro conectado ao reator. A concentração de base foi variada de 16g/L para 32g/L enquanto que o teor de fase metálica (paládio) foi variado de 1% para 5%.

Os testes catalíticos de oxidação do glicerol objetivaram avaliar a viabilidade deste processamento, tendo em vista, a otimização do processo em termos de seletividade dos ácidos orgânicos formados. Na Figura 12 está o esquema do sistema laboratorial utilizado na obtenção dos dados experimentais.

Figura 12 – Esquema laboratorial para oxidação do glicerol



- 1- Cilindro de Oxigênio, 2,3- Display, 4- Termopar, 5- Transdutor, 6- Rotâmetro, 7- Difusor de gás, 8- Agitador magnético, 9- Banho ultratermostático, 10- Camisa do reator, 11- coleta de amostras, 12 – Mesa agitamento magnético, 13 – Mangueiras para circulação do líquido refrigerante da camisa do reator.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Buscando viabilizar o processamento químico industrial da glicerina, coproducto da fabricação do biodiesel, a partir da reação de oxidação catalítica do glicerol, forma pura da glicerina, procedeu-se a produção de ácidos orgânicos. Neste contexto, foram preparados catalisadores a base de paládio, e com cobre e níquel suportados em carvão ativado, usando o método da impregnação úmida.

Tendo em vista a intensificação do processo, com o intuito de aumentar a conversão e seletividade em ácido glicérico, serão apresentados os resultados obtidos da preparação e caracterização dos catalisadores, avaliações reacionais, comportamento cinético e a modelagem proposta.

4.1 Preparação e caracterização de catalisadores

O enfoque principal deste trabalho foi preparar e caracterizar catalisadores mono e bimetálicos a base de platina e paládio como fases nobres incorporados junto a cobre e níquel no carvão ativado comercial - C119 fornecido pela CARBOMAFRA S.A., aplicados a reações de oxidação do glicerol em meio alcalino.

4.1.1 Análise de Absorção Atômica (AA)

O decréscimo na área específica do catalisador preparado pode ser explicado por uma boa quantidade das fases metálicas terem se adsorvido na superfície do carvão ativado, cujos resultados são confirmados a partir das análises de absorção atômica, conforme os valores apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Quantificação do teor de metal incorporada ao carvão ativado pela análise de AA

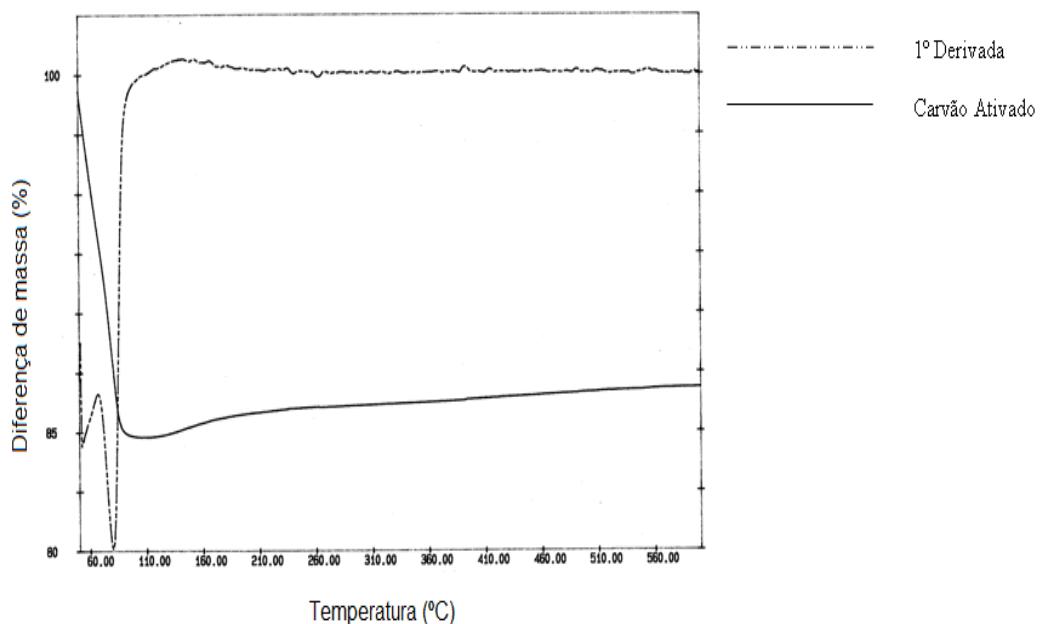
Catalisador Cu (10%)-Pd (1%)/C	Valor Calculado (g/L)	Valor Impregnado (g/L)	Valor Impregnado (%)	Eficiência de Impregnação (%)
Metal impregnado				
Cu	Cu (36,60)	Cu (28,75)	7,85	78,55
Pd	Pd (2,5)	Pd (1,98)	0,52	79,32

Como pode ser visto na Tabela 6, a preparação do catalisador Cu(10%)-Pd(1%)/C pelo método de impregnação úmida resultou na impregnação de 7,85% de Cu e de 0,52% de Pd sobre o carvão ativado. E a eficiência da impregnação foi de 78,55 % para o cobre e de 79,32% para o paládio. O catalisador se mostrou bastante ativo depois de ser utilizado por dez vezes e não desativou.

4.1.2 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise de termogravimétrica acoplada à análise térmica diferencial (ATG/DTG) foi realizada para avaliar a estabilidade térmica, com relação à quantidade de água presente no material. As curvas de decomposição térmicas e de sua derivada são mostradas no Gráfico 6.

Gráfico 6 – Análise termogravimétrica do carvão ativado (C119)

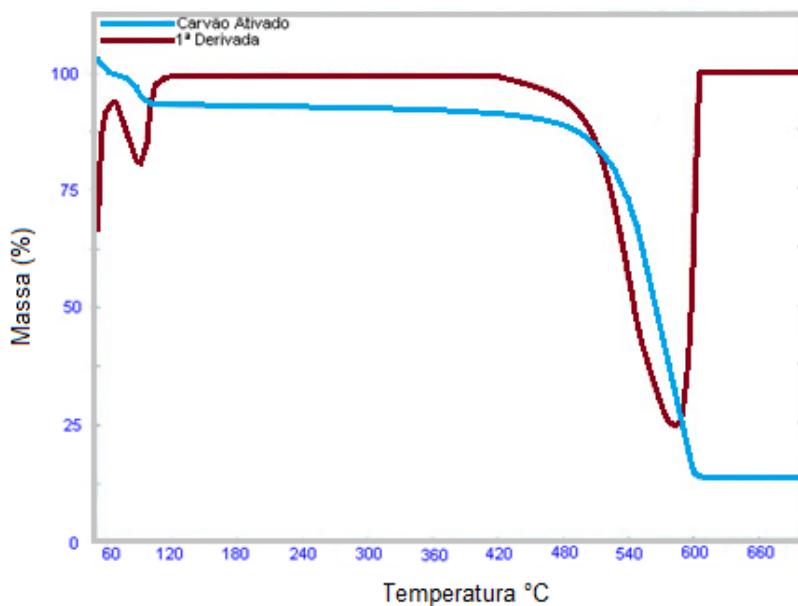


A partir da análise termogravimétrica, pode-se verificar que o carvão ativado C119, fornecido pela CABOMAFRA, é termicamente estável, pois apresentou uma queda de 13% em relação à massa inicial. Esta perda foi atribuída pela perda de água adsorvida do ambiente pelo sólido e estende-se até 100°C.

4.1.3 Oxidação a temperatura programada (TPO)

O suporte (carvão ativado) foi submetido à análise de oxidação à temperatura programada, na qual o perfil de gaseificação do carvão ativado, em sua forma natural, ou seja, na ausência de qualquer tipo de tratamento, pode ser visto no Gráfico 7.

Gráfico 7 – Análise de temperatura programada do Carvão Ativado (C119)



De acordo com a análise realizada, o suporte apresenta apenas um pico de gaseificação, entre 426°C e 608°C. Este comportamento mostra que o material utilizado para preparação do suporte é de origem homogênea e que não apresenta quantidades consideráveis de contaminantes, tornando possível a utilização deste carvão ativado como suporte de catalisadores.

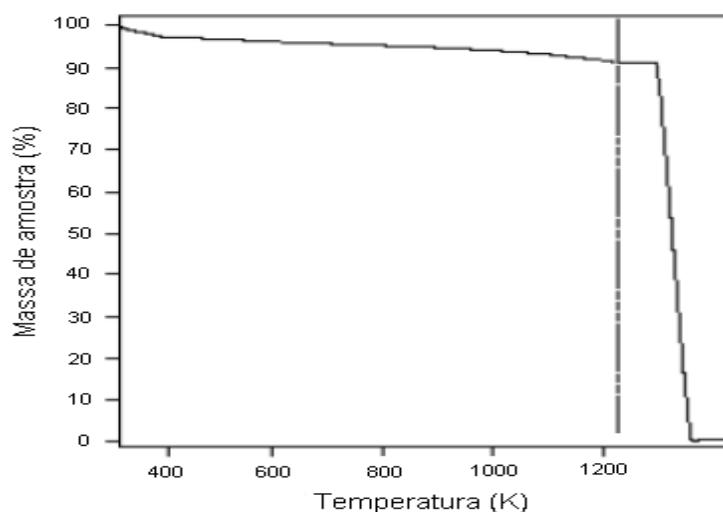
4.1.4 Análise Imediata do suporte catalítico

O suporte foi caracterizado em termos dos teores de matéria volátil, fixa e cinzas. O método de análise imediata foi aplicado em uma amostra do carvão ativado e os teores já citados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise imediata do carvão ativado

Suporte	Matéria volátil (%)	Matéria Fixa (%)	Cinzas (%)
Carvão Ativado (C119)	6,0	91,0	3,0

Já no Gráfico 8 é apresentado o perfil da análise imediata obtida para o suporte em estudo, carvão ativado, com rampa de aquecimento de 323 K até 1.223 K sob N₂, à taxa de 10K/min, seguida de patamar a 1.223 K durante 7 min sob N₂ e a 1.223 K, sob ar sintético, resultados fornecidos pela CARBOMAFRA S.A.

Gráfico 8 – Análise imediata do Carvão Ativado (C119)

Os resultados desta análise mostram um baixo valor do teor de cinzas, sugerindo um material com alto teor de pureza, estando de acordo com os resultados previstos a partir da análise de oxidação à temperatura programada.

4.2 Avaliação da Oxidação da Glicerina Pura

Para as avaliações reacionais, nas condições a serem otimizadas, foram utilizados os catalisadores preparados à base de paládio, cobre-paládio e níquel-platina suportados em carvão ativado.

4.2.1 Influência da pressão

Os resultados obtidos para o catalisador monometálico Pd (1%)/C, apresentados nos Gráficos 9 e 10, mostram as variações das concentrações da glicerina e dos produtos formados através da evolução cinética das reações de oxidação. A pressão do oxigênio foi a variável analisada nas operações, modificando-se a pressão de 6 bar para 10 bar.

Gráfico 9 - Oxidação catalítica da glicerina 99%; Concentrações de constituintes (g/L); Catalisador: Pd(1%)/C; M=2,5g; Condições operacionais: T=40°C; P_{O₂}=6bar; Sistema aberto (O₂); C_{NaOH}=32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.

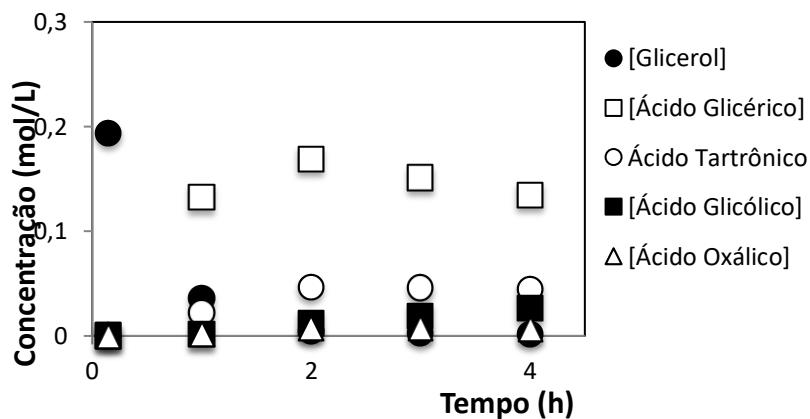
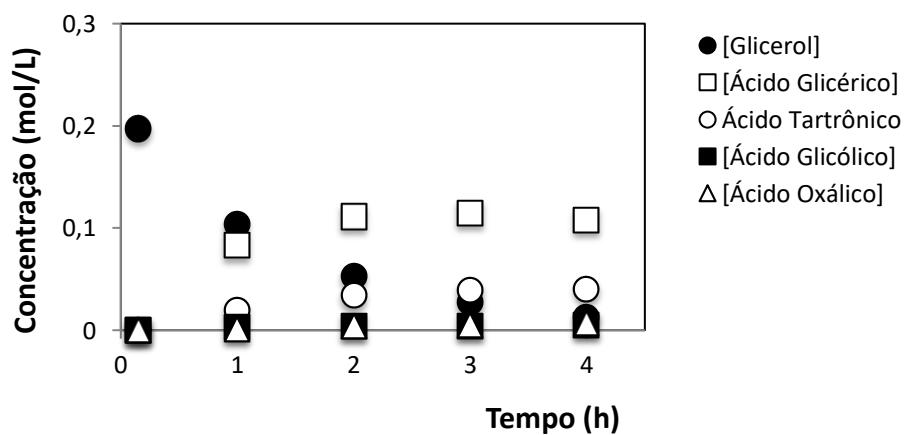


Gráfico 10 – Oxidação catalítica da glicerina 99%; Concentrações de constituintes (g/L); Catalisador: Pd(1%)/C; M=2,5g; Condições operacionais: T=40°C; P_{O₂}=10bar; Sistema aberto (O₂); C_{NaOH}=32g/L; [NaOH]/[Glicerol]=1,2.



Conforme pode ser visto nos Gráficos 9 e 10, o efeito da pressão de oxigênio influenciou na formação de ácido glicérico e derivados produzidos e consequentemente nas suas

seletividades. O aumento da pressão de 6 bar para 10 bar contribuiu de forma direta no aumento da seletividade em ácido glicérico, conforme pode ser verificado nas equações 5 e 6, para o tempo de 2 horas de reação. Passando de 0,11 mol/L para 0,17 mol/L, mais de 10% de aumento na seletividade (S_{AGL}).

$$S_{AGL}(t=2\text{h}; P=6 \text{ bar}) = \frac{0,11}{0,2-0,05} \times 100 = 73,3 \% \quad (5)$$

$$S_{AGL}(t=2\text{h}; P=10 \text{ bar}) = \frac{0,17}{0,2-0,001} \times 100 = 85,4 \% \quad (6)$$

A melhor explicação para esse efeito se deve ao fato de que o aumento da pressão, proporcionou um aumento direto da solubilidade do oxigênio na fase aquosa alcalina. Com isso as moléculas do glicerol, que se encontram na fase aquosa, em contato com o catalisador, ficaram mais próximas, junto ao oxigênio solúvel nos sítios ativos do catalisador, favorecendo a formação do ácido orgânico. As duas pressões estudadas favoreceram a alta conversão do glicerol, mas com seletividades distintas em ácido glicérico.

4.2.2 Influência do teor de paládio empregado no suporte

O efeito do teor de metal do catalisador sobre a reação de oxidação do glicerol foi avaliado para os catalisadores de Pd(1%)/C e Pd(5%)/C conduzidos na temperatura de 40°C e $P_{O_2} = 6$ bar conforme podem ser visto nos Gráficos 11 e 12.

Gráfico 11 – Oxidação catalítica da glicerina 99%; Concentrações de constituintes (g/L); Catalisador: Pd(1%)/C; M=2,5g. Condições operacionais: T= 40°C; $P_{O_2}=6$ bar; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=32$ g/L; $[NaOH]/[Glicerol]=1,2$.

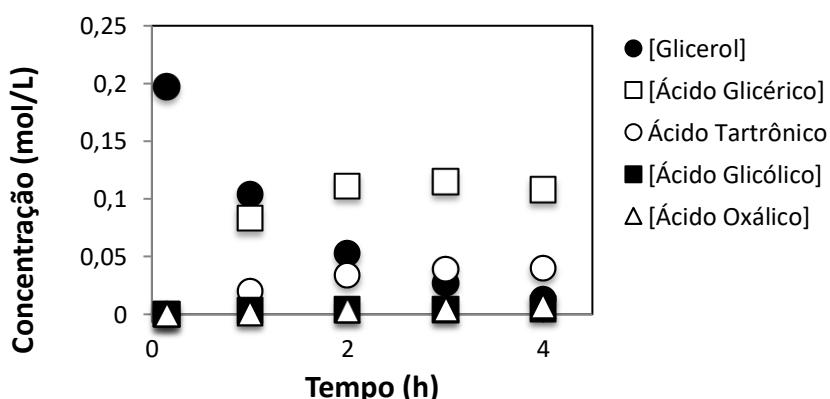
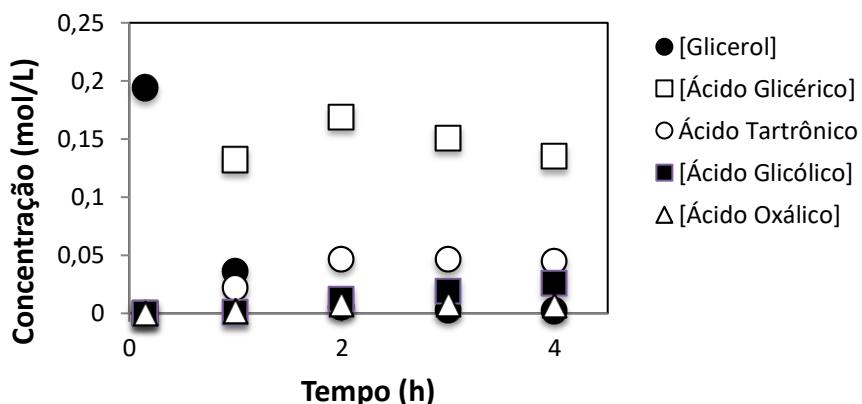


Gráfico 12 – Oxidação catalítica da glicerina 99%; Concentrações de constituintes (g/L); Catalisador: Pd(5%)/C; M=2,5g. Condições operacionais: T=40°C; P_{O_2} =10 bar; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=32$ g/L; $[NaOH]/[Glicerol]=1,2$.



O aumento do teor da fase metálica de 1% para 5% de paládio teve efeito direto na atividade catalítica, mostrando-se favorável ao aparecimento de reações consecutivas para a transformação do ácido glicérico em ácido tartrônico, mesmo assim causou um aumento da seletividade em ácido glicérico.

Pode-se propor que esta diferença tenha ocorrido devido a maior presença de sítios ativos na superfície do catalisador de Pd(5%)/C, o qual favorece a adsorção de mais moléculas de glicerol, proporcionando uma maior produção em ácido glicérico. Os resultados das seletividades dos ácidos formados a partir do uso dos catalisadores com teor de 1% e 5% podem ser observados nos Gráficos 13 e 14.

Gráfico 13 – Seletividade em ácidos orgânicos. Catalisador: Pd(1%)/C; M=2,5g; Condições operacionais: T=40°C; P_{O_2} =6bar; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=32$ g/L; $[NaOH]/[Glicerol]=1,2$.

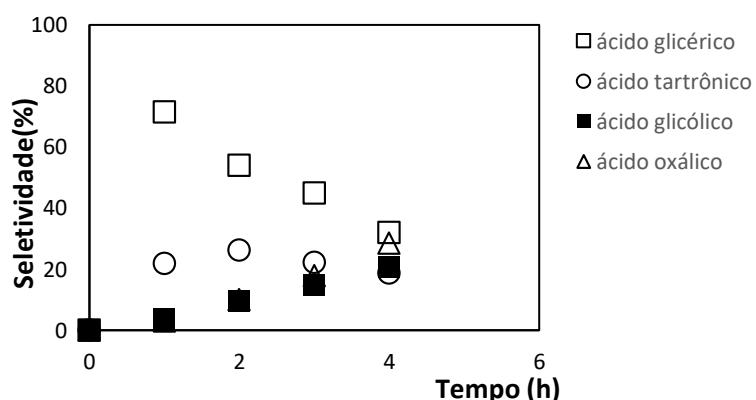
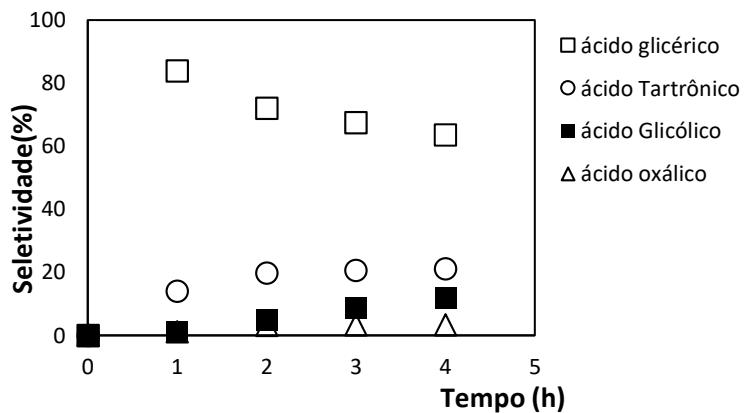


Gráfico 14 – Seletividade em ácidos orgânicos. Catalisador: Pd(5%)/C; M=2,5g; Condições operacionais: T=40°C; P_{O_2} =6bar; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=32\text{ g/L}$; $[NaOH]/[\text{Glicerol}]=1,2$.



4.2.3 Influência da temperatura na presença do catalisador bimetálico

A fim de se averiguar o efeito da temperatura do meio reacional, utilizou-se uma razão molar (1,2), 2,5 g de massa de catalisador Cu(10%)-Pd(1%)/C, concentração de hidróxido de sódio igual a 32 g/L e o sistema aberto para a fase gasosa (O_2). Os resultados são apresentados nos Gráficos 15, 16, 17, 18 e 19 em termos das temperaturas 50°C, 60° e 70°C.

Gráfico 15 – Evolução cinética do consumo da glicerina (99%) em função da temperatura. Condições operacionais: Catalisador: Cu(10%)-Pd(1%)/C; M=5g; $P_{O_2}=1\text{ bar}$; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=32\text{ g/L}$; $[NaOH]/[\text{Glicerol}]=1,2$.

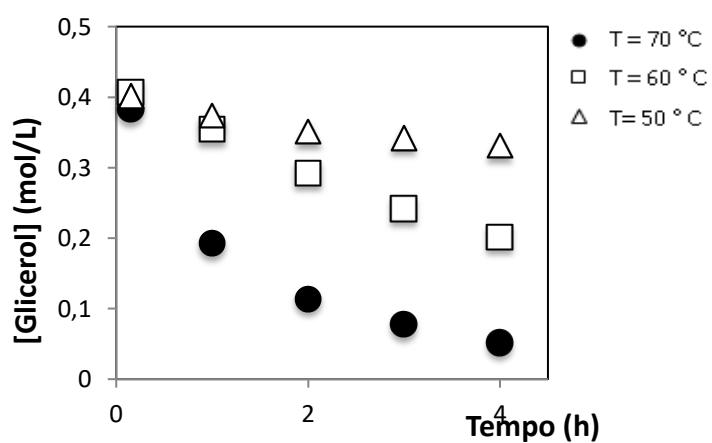


Gráfico 16 – Evolução cinética da formação do ácido glicérico em função da temperatura. Condições operacionais: Catalisador: Cu(10%)-Pd(1%)/C; M=5g; P_{O_2} = 1 bar; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=32\text{g/L}$; $[NaOH]/[\text{Glicerol}]=1,2$.

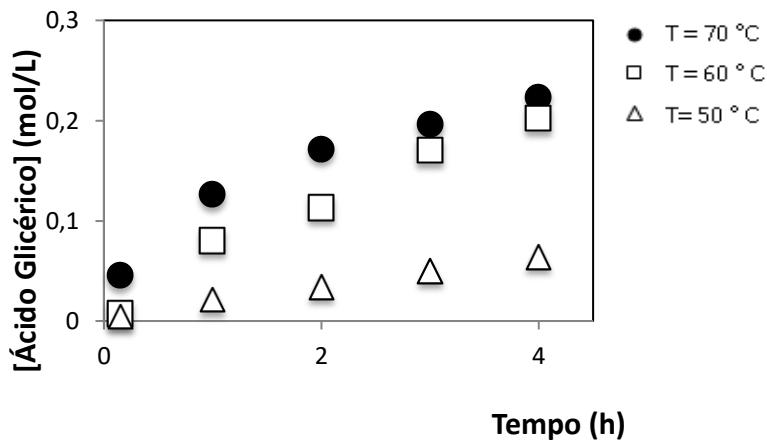


Gráfico 17 – Evolução cinética da formação do ácido tartrônico em função da temperatura. Condições operacionais: Catalisador: Cu(10%)-Pd(1%)/C; M=5g; P_{O_2} = 1 bar; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=32\text{g/L}$; $[NaOH]/[\text{Glicerol}]=1,2$.

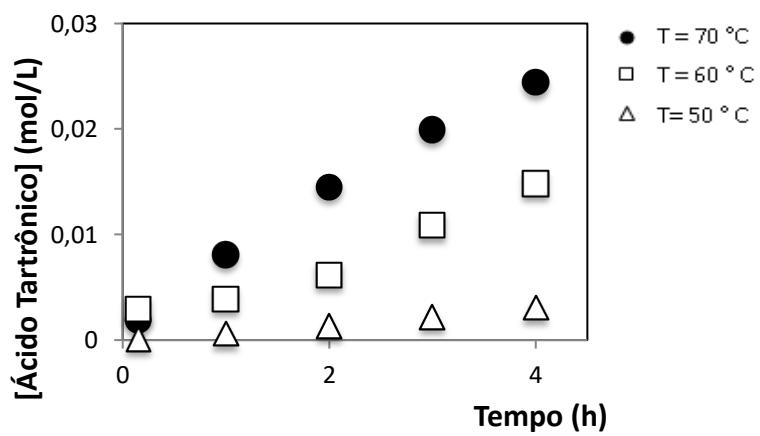


Gráfico 18 – Evolução cinética da formação do ácido glicólico em função da temperatura. Condições operacionais: Catalisador: Cu(10%)-Pd(1%)/C; M=5g; P_{O_2} = 1 bar; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=32\text{g/L}$; $[NaOH]/[\text{Glicerol}]=1,2$.

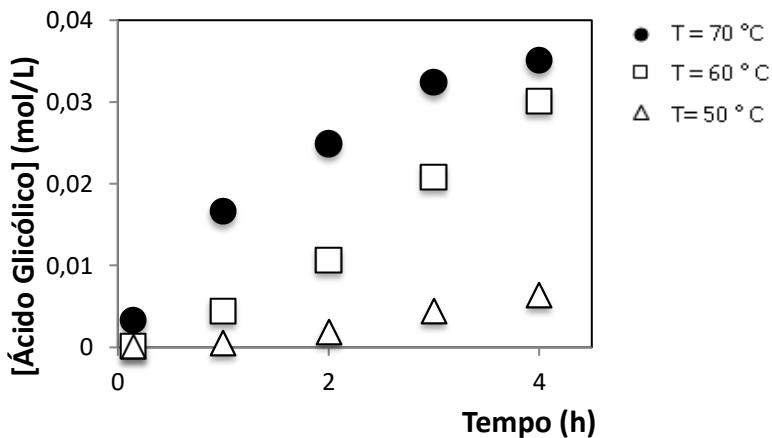
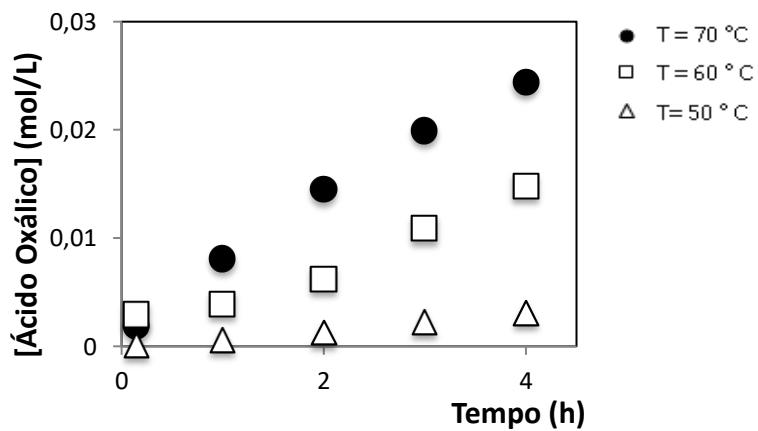


Gráfico 19 – Evolução cinética da formação do ácido oxálico em função da temperatura. Condições operacionais: Catalisador: Cu(10%)-Pd(1%)/C; M=5g; P_{O_2} = 1 bar; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=32\text{g/L}$; $[NaOH]/[\text{Glicerol}]=1,2$.



Ao se comparar os resultados obtidos, considerando a influência da temperatura, pode-se observar que o aumento da mesma na reação de oxidação do glicerol influenciou os rendimentos dos ácidos orgânicos, principalmente de 50°C para 70°C.

Porém as etapas consecutivas foram minimizadas com a presença da segunda fase metálica, seja ela cobre ou níquel. Comprovando que o aumento da temperatura para 70°C

proporcionando uma conversão de 86% de glicerol, mas manteve ainda uma boa seletividade de 74,84% em ácido glicérico.

O aumento da temperatura de 50°C para 70°C, provém ao sistema mais energia, e essa energia contribui para o aparecimento de outros ácidos orgânicos como o tartrônico, glicólico e oxálico, como já observado anteriormente. A introdução do cobre ao catalisador controlou a evolução das reações consecutivas, desfavorecendo a permanência do ácido glicérico na superfície do catalisador. É importante observar que em temperatura mais elevadas tem-se menos oxigênio dissolvido, fazendo com que as oxidações dos ácidos sejam em menores níveis.

4.2.4 Influência do Cobre e Níquel nos catalisadores bimetálicos

O efeito da colocação da segunda fase metálica nos catalisadores de Cu(10%)-Pd(1%)/C e Ni(10%)-Pt(1%)/C, com a incorporação de metais como platina e pládio, causaram um efeito direto na seletividade em ácido glicérico. Os resultados obtidos nos ensaios experimentais da oxidação do glicerol, mantendo-se as mesmas condições operacionais, podem ser verificados nas Gráficos 20 e 21.

Gráfico 20 – Evolução cinética da oxidação do glicerol em função do catalisador utilizado. Condições operacionais: Catalisador: Cu(10%)-Pd(1%)/C; M=5g; P_{O_2} = 1 bar; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=32\text{g/L}$; $[NaOH]/[\text{Glicerol}]=1,2$.

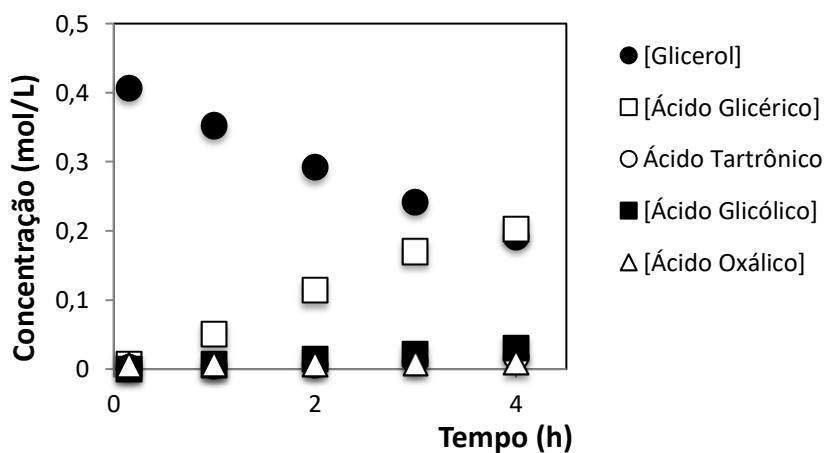
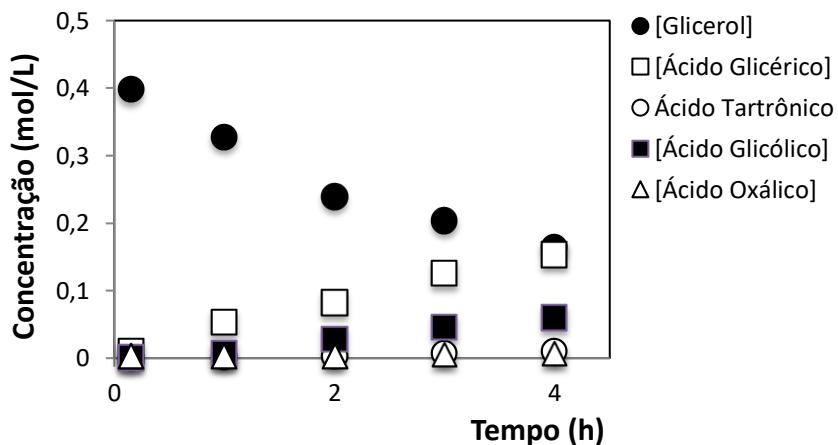


Gráfico 21 – Evolução cinética da formação do ácido oxálico em função da temperatura
 Condições operacionais: Catalisador: Ni(10%)-Pt(1%)/C; M=5g; P_{O_2} = 6 bar; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=32\text{ g/L}$; $[NaOH]/[Glicerol]=1,2$.



Nesse contexto, as fases metálicas (cobre e níquel) inseridas na superfície do suporte (carvão ativado C119) contribuíram diretamente para o aumento da seletividade em ácidos orgânicos, com ênfase para o ácido glicérico que chegou a atingir 94% de conversão e 65% de seletividade fazendo uso do catalisador de Cu(10%)-Pd(1%)/C, enquanto que o catalisador Ni(10%)-Pt(1%)/C obteve uma conversão de 53% e 59% de seletividade respectivamente.

Em seguida foi realizada a preparação de novo catalisador diminuindo o teor de fase metálica níquel de 10% para 5% (Ni(5%)-Pt(1%)/C), no intuito de se verificar a possibilidade do aumento da conversão e seletividade, variando a razão molar $[NaOH]/[Glicerol]$ e mantendo as condições operacionais já otimizadas.

4.2.5 Influência da razão molar $[NaOH/Glycerol]$

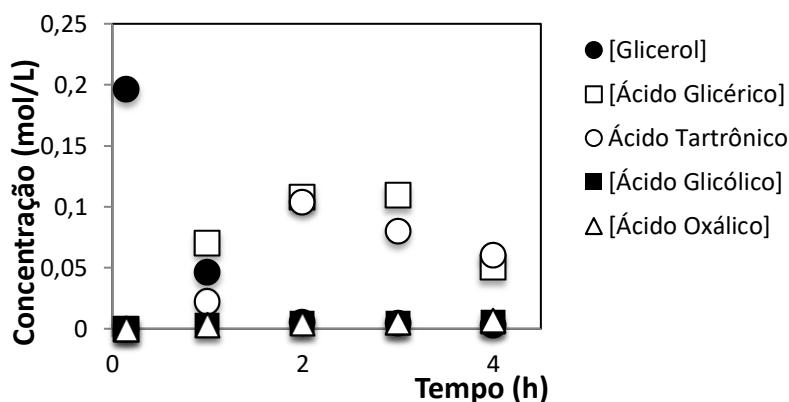
O efeito da concentração do hidróxido de sódio na oxidação do glicerol mostra a influência direta desta base na conversão e na seletividade dos produtos. Na reação de oxidação, altas taxas de reação são alcançadas em $pH = 12$ e, ao longo da reação, o mesmo vai diminuindo até atingir um $pH=3$.

Tem sido mostrado em vários trabalhos na literatura (Dimitratos *et al.*, 2016; Carrettin *et al.*, 2003; Demirel-Gulen *et al.*, 2005; Bianchi *et al.*, 2005; Gallezot *et al.*, 1997; Garcia *et al.*, 1995;) que a presença do hidróxido de sódio no meio reacional contribui para a

desprotonação da molécula do glicerol, o que a torna instável e favorece a reação com o oxigênio nos sítios ativos do catalisador.

A fim de se averiguar o efeito da concentração do hidróxido de sódio na reação de oxidação do glicerol para obtenção dos ácidos orgânicos, foi utilizado o catalisador de Ni(5%)-Pt(1%)/C em condições reacionais fixas ($P_{O_2} = 6$ bar e $T = 40^\circ C$), e utilizando duas concentrações diferentes de hidróxido de sódio de 16g/L para 32 g/L. Os resultados estão apresentados nas Gráficos 22 e 23. Antes de iniciar esses experimentos, foi realizado um outro experimento com ausência de base, onde ficou constatado que a reação de oxidação do glicerol não ocorria.

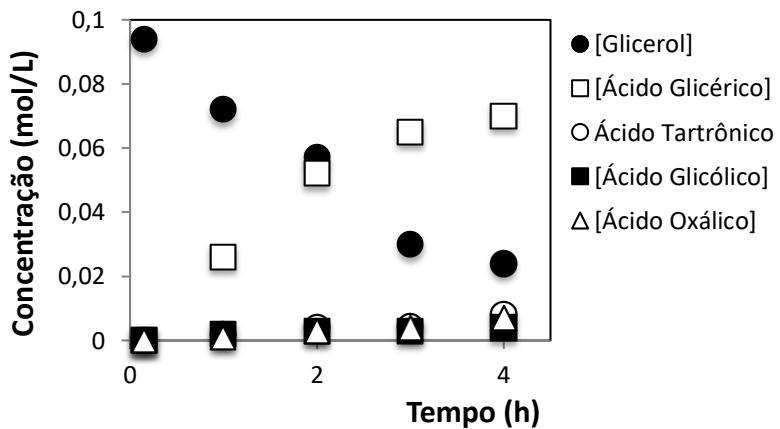
Gráfico 22 – Evolução cinética da reação em função do tempo. Condições operacionais: Catalisador: Ni(5%)-Pt(1%)/C; M=2,5g; $P_{O_2} = 6$ bar; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=16$ g/L; $[NaOH]/[Glicerol]=0,6$.



De acordo com o primeiro experimento realizado com a concentração de hidróxido de sódio de 16 g/L, conforme pode ser visto na Gráfico 22, nas primeiras horas de reação o ácido glicérico foi o ácido mais favorecido na reação, porém com o andamento da reação, o mesmo foi convertido em outros ácidos, principalmente o ácido tartrônico.

Já a reação de oxidação do glicerol realizada com a concentração de hidróxido de sódio de 32 g/L, conforme apresentada na Gráfico 23, ocorreu com o favorecimento na formação do ácido glicérico durante todo o período reacional.

Gráfico 23 – Evolução cinética da reação em função do tempo. Condições operacionais: Catalisador: Ni(5%)-Pt(1%)/C; M=2,5g; P_{O_2} = 6 bar; Sistema aberto (O_2); $C_{NaOH}=32\text{ g/L}$; $[NaOH]/[Glicerol]=1,2$.

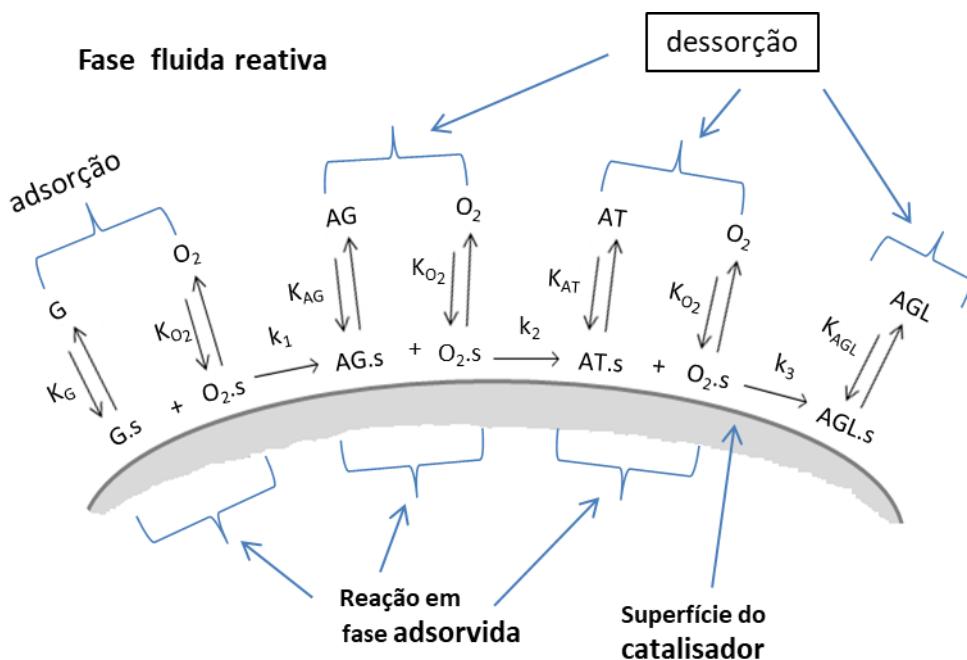


Os resultados confirmam, em ambos os casos, que a presença do hidróxido de sódio no meio reacional proporciona a formação de íons hidroxila que auxiliam no andamento das reações de oxidação do glicerol. Acrescenta-se que estes íons podem levar ao aparecimento de reações consecutivas, a depender da fase metálica utilizada na preparação do catalisador.

4.3 Modelagem Cinética

Os resultados obtidos para a evolução cinética foram interpretadas considerando que a superfície do catalisador Cu(10%)-Pd(1%)/C empregado na reação de oxidação, possui a mesma atividade para adsorção, e que existe interação entre as moléculas de glicerol e oxigênio adsorvidas. Em sitios ativos distintos, aplicam-se as hipóteses de Langmuir-Hinshelwood para o mecanismo representado esquematicamente pela Figura 13.

Figura 13 – Mecanismo de Langmuir – Hinshelwood, proposto para a reação de oxidação do glicerol catalisada por Cu(10%)-Pd(1%)/C.



A aplicação do modelo proposto leva em consideração três hipóteses fundamentais: a primeira de que a adsorção das espécies envolvidas no processo obedece ao modelo de Langmuir;

A segunda hipótese é que a etapa de reação entre as fases adsorvidas na superfície do catalisador sofre uma forte dependência da solubilidade do oxigênio a partir do meio reacional alcalino, tornando-se etapa limitante para as reações de oxidação; A terceira hipótese indica que a dessorção é a etapa controladora das reações consecutivas entre os produtos de reação e o oxigênio adsorvido nos sítios ativos livres da superfície do catalisador.

O mecanismo cinético proposto considera algumas etapas na formação dos ácidos glicérico, tartrônico e glicólico, e desconsidera a presença do intermediário instável o gliceraldeído. Considera ainda que a quimissorção molecular do oxigênio e adsorção do glicerol e dos produtos de reação na superfície do catalisador ocorrem segundo hipótese de Langmuir-Hinshelwood. Os sítios ativos distintos ocorrem para o oxigênio e o glicerol oriundos das etapas de oxidação dos diferentes componentes envolvidos na reação.

As equações de 7 a 11, mostrados na Tabela 8 compõem as etapas de adsorção e dessorção do glicerol e dos ácidos orgânicos formados durante o processo oxidativo. Admitindo-se rápidos equilíbrios de adsorção seguidos de interações reativas, adota-se $K_G = k_{1,ad}/k_{-1,des}$, $K_O_2 = k_{2,ad}/k_{-2,des}$, $K_{AG} = k_{3,ad}/k_{-3,des}$, $K_{AT} = k_{4,des}/k_{-4,ad}$, $K_{AGL} = k_{5,des}/k_{-5,ad}$.

Tabela 8- Etapas de adsorção e dessorção no processo oxidativo do glicerol

Etapas	Constantes de equilíbrio	Equações
$G + s \xrightleftharpoons[k_{-1,d}]{k_{1,ad}} G.s$	$K_G = \frac{k_{1,ad}}{k_{-1,des}}$	7
$O_2 + s \xrightleftharpoons[k_{-2,d}]{k_{2,ad}} O_2.s$	$K_{O_2} = \frac{k_{2,ad}}{k_{-2,des}}$	8
$AG.s \xrightleftharpoons[k_{-3,d}]{k_{3,ad}} AG + s$	$K_{AG} = \frac{k_{3,des}}{k_{-3,ad}}$	9
$AT.s \xrightleftharpoons[k_{-4,d}]{k_{4,ad}} AT + s$	$K_{AT} = \frac{k_{4,des}}{k_{-4,ad}}$	10
$AGL.s \xrightleftharpoons[k_{-5,d}]{k_{5,ad}} AGL + s$	$K_{AGL} = \frac{k_{5,des}}{k_{-5,ad}}$	11

As equações de 13 a 16, mostrados na Tabela 9 compõem as etapas de reação do glicerol e dos ácidos orgânicos formados durante o processo oxidativo. Considerando Θ_G , Θ_{O_2} , Θ_{AG} , Θ_{AT} e Θ_{AGL} como sendo as frações de sítios ativos ocupados pelos reagentes e produtos e k_1 , k_2 , k_3 e k_4 como sendo as constantes de velocidade.

Tabela 9 - Etapas de reação no processo oxidativo do glicerol

Etapas de reação	Taxas de reação	Equações
$G.s + O_2.s \xrightarrow{k_1} AG.s$	$r_1 = k_1 \Theta_G \Theta_{O_2}$	13
$AG.s + O_2 \xrightarrow{k_2} AT.s$	$r_2 = k_2 \Theta_{AG} \Theta_{O_2}$	14
$AG.s + O_2.s \xrightarrow{k_3} AGL.s$	$r_3 = k_3 \Theta_{AG} \Theta_{AGL}$	15
$AGL.s + O_2.s \xrightarrow{k_4} AO.s$	$r_4 = k_4 \Theta_{AGL} \Theta_{AO}$	16

Para fins de quantificação das evoluções cinéticas dos diferentes componentes são expressas as taxas de reações segundo abordagem de Langmuir-Hinshelwood, e incluídas nos balanços cinéticos para os componentes da fase líquida segundo as equações 17 e 18.

$$r_i = \frac{k_i K_J K_{O_2} C_J C_{O_2}}{(1 + K_G C_G + \sum K_J C_J) + (1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (17)$$

$$E_a = \frac{k_i}{k_o} e^{\frac{-1}{RT}} \quad (18)$$

Com os respectivos parâmetros e unidades indicados abaixo.

- r_i = Taxa de reação ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
- C_J = Concentração dos ácidos formados ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- C_G = Concentração do glicerol ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- K_J = Constante de equilíbrio de adsorção dos ácidos ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- K_G = Constante de equilíbrio de adsorção do glicerol ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- k_i = Constante da taxa de reação ($\text{L} \cdot \text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)
- k_{oi} = Fator Pré-Exponencial ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)
- E_a = Energia de Ativação ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R = Constante do gás ideal ($\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T = Temperatura (K)

Ao se considerar que a velocidade de adsorção foi tomada a partir da hipótese postulada, segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood, que propõe a adsorção em sítios ativos distintos obtém-se as seguintes equações 19 a 23:

$$\frac{dC_G}{dt} = \frac{k_1 \omega C_{base} K_G C_G K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL} + K_{AO} C_{AO})(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (19)$$

$$\frac{dC_{AG}}{dt} = \frac{k_1 \omega C_{base} K_G C_G K_{O_2} C_{O_2} C_G - k_2 \omega C_{base} K_{AG} K_{O_2} C_{O_2} C_{AG}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL} + K_{AO} C_{AO})(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (20)$$

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = \frac{k_2 \omega C_{base} K_{O_2} K_{AG} C_{O_2} C_{AG} - k_3 \omega C_{base} K_{AT} K_{O_2} C_{O_2} C_{AT}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL} + K_{AO} C_{AO})(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{AGL}}{dt} = \frac{k_3 \omega C_{base} K_{O_2} K_{AT} C_{O_2} C_{AT} - k_4 \omega C_{base} K_{AGL} K_{O_2} C_{O_2} C_{AGL}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL} + K_{AO} C_{AO})(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (22)$$

$$\frac{dC_{AO}}{dt} = \frac{k_4 \omega C_{base} K_{O_2} K_{AGL} C_{O_2} C_{AGL}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL} + K_{AO} C_{AO})(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (23)$$

Considerando o excesso de oxigênio na operação do processo de oxidação, os balanços de massa das quatro famílias de constituintes são escritos, conforme as Equações 24 a 28.

$$\frac{dC_G}{dt} = \frac{k'_1 \omega C_{base} K_G C_G}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL} + K_{AO} C_{AO})} \quad (24)$$

$$\frac{dC_{AG}}{dt} = \frac{k'_1 \omega C_{base} K_G C_G - k'_2 \omega C_{base} K_{AG} C_{AG}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL} + K_{AO} C_{AO})} \quad (25)$$

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = \frac{k'_2 \omega C_{base} K_{AG} C_{AG} - k'_3 \omega C_{base} K_{AT} C_{AT}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL} + K_{AO} C_{AO})} \quad (26)$$

$$\frac{dC_{AGL}}{dt} = \frac{k'_3 \omega C_{base} K_{AT} C_{AT} - k'_4 \omega C_{base} K_{AGL} C_{AGL}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL} + K_{AO} C_{AO})} \quad (27)$$

$$\frac{dC_{AO}}{dt} = \frac{k'_4 \omega C_{base} K_{AGL} C_{AGL}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL} + K_{AO} C_{AO})} \quad (28)$$

E as constantes globais de velocidade são expressas segundo as equações 29 a 32.

$$k'_1 = \frac{k_1 K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (29)$$

$$k'_2 = \frac{k_2 K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (30)$$

$$k'_3 = \frac{k_3 K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (31)$$

$$k'_4 = \frac{k_4 K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (32)$$

Considerando as condições iniciais para os balanços molares, são mostradas na equação 33.

$$C_G = C_G(t_0); C_{AG} = C_{AG}(t_0); C_{AT} = C_{AT}(t_0); C = C_{AGL}(t_0) \quad (33)$$

Sendo t_0 o tempo inicial de reação, tempo a partir do qual a mistura reacional atinge a temperatura de reação na pressão atmosférica.

O sistema de equações diferenciais encontrados a partir da hipótese do modelo de Langmuir-Hinshelwood foi resolvido numericamente pelo método de integração Runge-Kutta de 4ª ordem, e suas soluções ajustadas aos dados experimentais de forma a obter-se os valores das constantes envolvidas no processo.

O procedimento de otimização recorre à minimização de uma função objetivo (f_0) definida como a diferença quadrática entre os valores experimentais e os calculados das concentrações dos componentes da reação é definida segundo a equação 34.

$$f_0 = \sum (C_{i,exp} - C_{i,cal})^2 \quad (34)$$

Os cálculos foram efetuados utilizando-se como ferramenta computacional o software Visual Fortran versão 8.0, proporcionando a resolução do sistema de equações diferenciais elaboradas. Os valores calculados de C_G , C_{AG} , C_{AT} e C_{AGL} são comparados aos valores experimentais. O procedimento de minimização (método do complexo Box, 1956) foi aplicado procurando minimizar a função objetivo construtiva com base nos valores experimentais e valores calculados a partir do modelo proposto.

Os valores das constantes de equilíbrio e velocidades encontrados na modelagem matemática para o catalisador Cu(10%)-Pd(1%)/C, em meio alcalino nas temperaturas de 50°, 60°C e 70°C são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10- Constantes de velocidade e de equilíbrio para o processo oxidativo do glicerol

Constantes de Velocidade e Equilíbrio	TEMPERATURA		
	50°C	60°C	70°C
k_1'	$6,60 \times 10^{-2}$	$4,76 \times 10^{-1}$	$8,13 \times 10^{-2}$
k_2'	$1,69 \times 10^{-1}$	$2,18 \times 10^{-1}$	$1,56 \times 10^{-2}$
k_3'	$22,89 \times 10^{-1}$	$4,06 \times 10^{-1}$	$9,43 \times 10^{-1}$
k_4'	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-1}$	$3,93 \times 10^{-1}$
K_G	$5,67 \times 10^{-1}$	$1,62 \times 10^{-1}$	$1,03 \times 10^{-1}$
K_{AG}	$1,00 \times 10^{-1}$	$1,34 \times 10^{-1}$	$9,18 \times 10^{-1}$
K_{AT}	$1,01 \times 10^{-1}$	$3,57 \times 10^{-1}$	$3,09 \times 10^{-1}$
K_{AGL}	$18,84 \times 10^{-1}$	$1,65 \times 10^{-1}$	$1,80 \times 10^{-1}$
K_{AO}	$1,49 \times 10^{-1}$	$4,67 \times 10^{-1}$	$11,7 \times 10^{-1}$
ERRO	6,45	6,10	4,55

Os gráficos 24, 25 e 26 ilustram a comparação entre os valores teóricos e experimentais para as famílias de componentes C_G , C_{AG} , C_{AT} , C_{AGL} e C_{AO} , nas suas respectivas condições de operação.

Gráfico 24 – Comparação entre as concentrações experimentais e as calculadas a partir do modelo matemático, para o catalisador de Cu(10%)-Pd(1%)/C e concentrações de constituintes (mol/L). Condições operacionais: M=10 g; T=50 °C; $P_{O_2}=10$ bar; Sistema aberto (O_2); Concentração de hidróxido de sódio igual a 32 g/L; Concentração da glicerina (100 g/L).

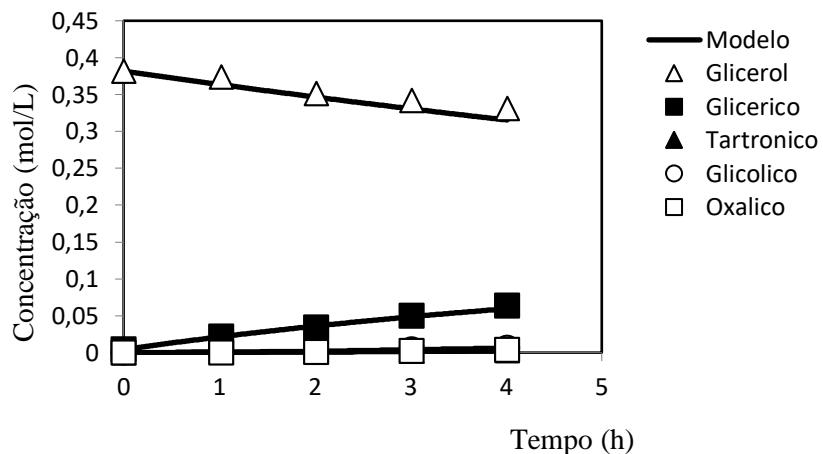


Gráfico 25 – Comparação entre as concentrações experimentais e as calculadas a partir do modelo matemático, para o catalisador de Cu(10%)-Pd(1%)/C e concentrações de constituintes (mol/L). Condições operacionais: M=10 g; T=60 °C; $P_{O_2}=10$ bar; Sistema aberto (O_2); Concentração de hidróxido de sódio igual a 32 g/L; Concentração da glicerina (100 g/L).

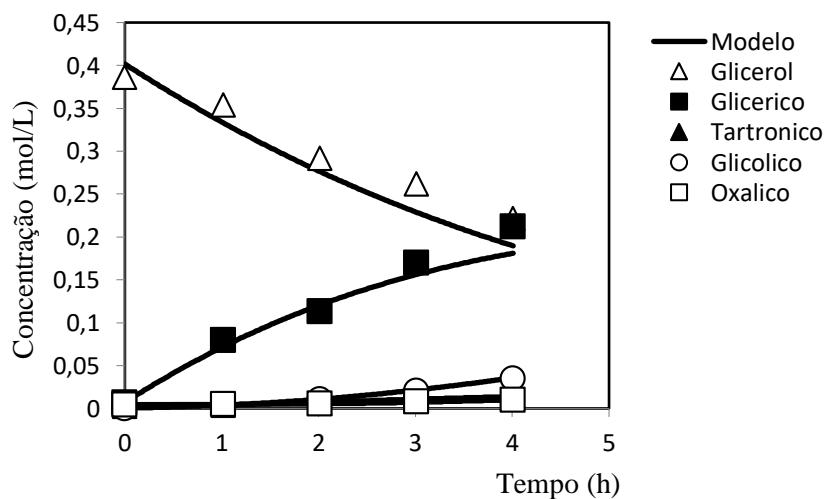
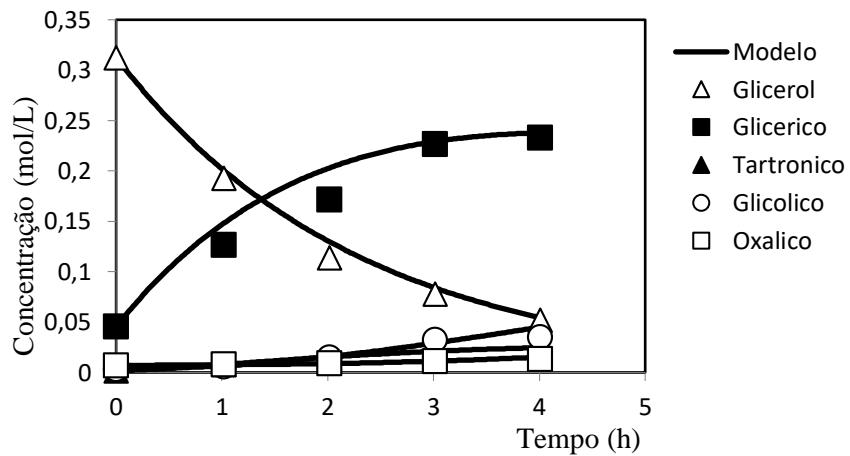


Gráfico 26 – Comparação entre as concentrações experimentais e as calculadas a partir do modelo matemático, para o catalisador de Cu(10%)-Pd(1%)/C e concentrações de constituintes (mol/L). Condições operacionais: M=5 g; T=70 °C; P_{O₂}=10 bar; Sistema aberto (O₂); Concentração de hidróxido de sódio igual a 32 g/L; Concentração da glicerina (100 g/L).



A partir dos resultados observados na Tabela 10 e pelos Gráficos 24,25 e 26 é possível verificar o bom ajuste dos dados experimentais com as curvas obtidas pela modelagem matemática. O erro médio definir o erro entre o modelo fenomenológico e os dados experimentais ficaram na faixa de 4,55 a 6,45 % confirmando uma boa correlação entre os calculados e experimentais.

5 CONCLUSÕES E PESPECTIVAS

5.1 Conclusões

Na busca do objetivo de valorização da glicerina do biodiesel o enfoque deste trabalho obteve soluções que podem auxiliar no aumento da seletividade em ácido glicérico a partir da transformação catalítica do glicerol, coproducto do biodiesel, pela via catalítica da oxidação heterogênea com oxigênio molecular.

Para tal fim foram sintetizados: a preparação, a caracterização dos catalisadores que em conjunto com as condições reacionais adequadas (pH, pressão, [NaOH/Glicerol], temperatura e fase metálica) que foram capazes de oxidar o glicerol em ácidos orgânicos para obtenção de boas conversões e seletividades e bons rendimentos.

A partir das condições reacionais estudadas e dos sistemas catalíticos confeccionados conclui-se que:

- O método de impregnação úmida empregado na preparação dos catalisadores mono e bimetálicos, garantiu a formulação dos catalisadores de Pd, Cu-Pd, Ni-Pd garantindo uma conversão do glicerol acima de 70% e seletividade máxima em torno de 93% em ácido glicérico;

- As caracterizações dos teores de fase metálica incorporadas ao suporte na confecção dos catalisadores bimetálicos apresentaram eficiência de impregnação de 78,55% e 79,32% para o cobre e paládio respectivamente.

- O catalisador com teor de 1% de paládio, teve papel importante na produção de ácido glicérico, e a adição de cobre com teor de 10% manteve a seletividade em ácido glicérico alta mesmo a temperatura de 70°C, evitando o aumento da reação consecutiva de degradação do ácido glicérico;

- O catalisador Cu(10%)-Pd(1%)/C se mostrou o mais efetivo com sua utilização na temperatura de 70°C, garantindo uma conversão do glicerol em torno de 86% e seletividade em ácido glicérico de 93%;

- A razão molar [NaOH]/[Glicerol] de 1,2 estudada permitiu manter o pH= 12 do meio mais estável, garantindo o avanço da reação mesmo a pressão de 1 bar e confirma a proposição do mecanismo cinético fenomenológico elaborado para as etapas de reação;

Na faixa de pressão avaliada com o catalisador monometálico Pd(1%)/C, pode-se observar que o aumento da pressão de 6 bar para 10 bar leva a uma modificação na seletividade

de ácido glicérico, e como consequência causa o aparecimento das reações consecutivas, aumentando a formação de ácidos derivados;

- A influência da temperatura no processo foi avaliada com o catalisador Cu(10%)-Pd(1%)/C e vista como uma solução do aumento da conversão do glicerol em 86%, mantendo uma boa seletividade de ácido glicérico em torno de 75% para a temperatura mais alta de 70°C;

- A evolução cinética da reação como a influência da temperatura, permitiu a formulação e aplicação do modelo cinético segundo hipótese de Langmuir-Hinshelwood, levando em consideração os efeitos de superfícies, que considerou sítios distintos para adsorção do oxigênio e sítios iguais para reagente e produtos de reação. E os ajustes do modelo os dados experimentais ocorreram com desvios de 4,55 a 6,45 %.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar a influência da diminuição da concentração de hidróxido de sódio, com o aumento da pressão para o catalisador Cu(10%)-Pd(1%)/C em sistema a leito de lama agitado somente por borbulhamento de gás, no intuito da mudança da seletividade para a produção de dihidroxiacetona, já que a sua formação é recomendada a pH abaixo de 7;

- Modificar o sal precursor a ser impregnado na superfície do carvão ativado de nitrato para citrato de cobre, no intuito de se melhorar a sua dispersão na superfície do suporte.

- Estudar o efeito da vazão do gás no processo oxidativo do glicerol;

REFERÊNCIAS

- ABBADI, A., Selective Chemo-Catalytic Routes for Preparation of Beta-Hidroxypyruvic Acid, *Appl. Catal.A.Gen.* 148, pag113-122.
- ALARDIN, F., RUIZ, P., DELMONB, B. and DEVILLERS, M., Bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid, *Appl. Catal,* p.125-136,2001.
- AMANIAMPONG, P., N., TRINH, Q., T., VARGHESE, J., J., BEHLING, R., VALANGE, S., MUSHRIF, S., JEROME, F., Unraveling the mechanism of the oxidation of glycerol to dicarboxylic acids over a sonochemically synthesized copper oxide catalyst, *Green Chem.,* v. 20, p. 2730-2741, 2018.
- ANP, Produção Nacional de Biodiesel Puro B100, <http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Producao_de_biodiesel_m3.xls>. Acesso em: 01 de abril de 2015.
- ANP, Biodiesel, <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: 01 de abril de 2015.
- ANITHA, M., KAMARUDIN, S., K., KOFLI, N., T., The potential of glycerol as a value-added commodity, *Chemical Engineering Journal*,v.295,p.119-130,2016.
- ARCANJO, R., A., SILVA, I., J., CASTELLÓN, E., R., MOLINAB, A., I., VIEIRA, R., S., Conversion of glycerol into lactic acid using Pd or Pt supported on carbon as catalyst, *Catalysis Today*, v. 279, pg. 317-326, 2017.
- ARRUDA, P., V., Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica, *Revista Analítica*, p. 56-62, v.26, 2007.
- AUGUGLIARO, V., HAMED, H.A., NAZER,E.I., LODDO, V., MELE, A., PALMISANO, G., PALMISANO, L. , YURDAKAL, S., Partial photocatalytic oxidation of glycerol in TiO₂ water suspensions, *Catalysis Today*, Vol. 151, pg. 21–28, 2010.
- BRAINER, J., E., N., SALES, D., C., S., MEDEIROS, E., B., M., MEDEIROS, N., M., L., ABREU, C., A., M., Wet Oxidation of Glycerol into fine Organic acids: Catalyst Selection and Kinetic evaluation, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.31, p. 913-923, 2014.
- BESSON, M., GALLEZOT, P., Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts, *Catalysis Today*, v.31, p.127-141,2000.
- BIANCHI, C., L., CANTON, P., DIMITRATOS, N., PORTA, F., PRATI, L., Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals, *Catalysis Today*, p.102–212, 2005.

BONI, D., L. A. B., Tratamento da Glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para biodiesel, Canoas: ULBRA, 2008. 115p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambientes e Materiais, Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2008.

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

CARRETTIN, S. et al, Oxidation of glycerol using supported gold catalysts, *Topics in Catalysis*, v.27, p.131- 136, 2004.

CARVALHO, J., R., Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para aulas práticas de química orgânica, *Química Nova*, v.30, p.1369-1317, 2007.

CORMA, A., IBORRA, S., VELTY, A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.*, p. 107, 2007.

CHORNAJA, S., ZHIZHKUN, S., DUBENCOVS, K., STEPANOVA, O., SPROGE, E., KAMPARS, V., KULIKOVA, L., SERGA, V., CVETKOVS, A., PALCEVSKIS, E., New methods of glyceric and lactic acid production by catalytic oxidation of glycerol. New method of synthesis of a catalyst with enhanced activity and selectivity, *Chemija*, v.26, p.113–119, 2015.

CORMA, A., IBORRA, S. and VELTY, A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.*, p.107, 2007.

CROTTI, C., FARNETTIB, E., Selective oxidation of glycerol catalyzed by iron complexes, *Journal of Molecular Catalysis*, v.396, p.353–359, 2015.

CUBAS, J. L. et al. Neutralização da glicerina bruta obtida pela transesterificação dos óleos de crambe, cárcamo e soja, Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, Gorduras e Biodiesel, 2010.

CUNHA, T.S.L., Estudo de uma reação catalítica heterogênea em um reator trifásico, disponível em: <http://www.eq.ufc.br/THC/TFC_2009_saraiva.pdf>, Acesso 2015.

DE BONI, L., A., B., Tratamento da Glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel, Dissertação de Mestrado, 2008.

DAI, C., SUN, L., LIAO, H., KHEZRI, B., WEBSTER, R., D., FISHER, A., C., XU, Z., J., *Electrochemical production of lactic acid from glycerol oxidation catalyzed by AuPt nanoparticles*, v.356, p.14-21, 2017.

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

DEMIREL, S., LUCAS, M., WARNA, J., SALMI, T., MURZIN, D. and CLAUS, P., Reaction kinetics and modeling of the gold catalysed glycerol oxidation. *Top. Catal.* v.44, p.299-305,2005.

DEMIREL, S., Oxidation of mono and polyalcohols with gold: Comparison of carbon and ceria supported catalysts, *Catalysis Today*, v.122, p.292-300, 2007.

DEMIREL, S., LEHNERT, K., LUCAS, M., CLAUS, P., Use of renewables for the production of chemicals: glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts. *Applied Catalysis*, v.70, p. 637, 2007.

DIMITRATOS, N., LOPEZ-SANCHEZ, J., A., LENNON, D., PORTA, F., PRATI, L., VILLA, A., Effect of particle size on monometallic and bimetallic (Au, Pd) / C on the liquid phase oxidation of glycerol, *Catalysis Letters*, p.147–153, 2016.

DIMITRATOS, N., Au,Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on grafite using the immobilization method Synthesis and catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol, *Appied Catalysis*,v.291,p.210-214,2005.

FELIZARDO, P.; M. G., Produção de Biodiesel a Partir de Óleo Usado de Fritura. QUERCUS – Centro de Informação de Resíduos. Outubro 2003.

FERREIRA, S., LOBO, I., CRUZ, R.,Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos, *Quimica Nova*, v.32, p.1596-1608, 2009.

FENG, T., XIE, A., DU, J., PAN, F., CHEN, P., ZHU, S., LUO, S., YAO, C., Glycerol Oxidation over the Pt-Cerium Oxide/Porous Polyaniline Catalyst, *J. Electrochem. Soc.*, V. 165, p.2750- 2757, 2018.

FIGUEIREDO, J.L. et al, Catálise Heterogênea, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Cap 2 - pgs 35 a 43 e 219 a 228, 1987.

FOGLER, S., Cálculo de Reatores – O essencial da engenharia das reações químicas, 1º Edição, LTC, 2014.

FORDHAM, P., BESSON, M., GALLEZOT, P., Selective catalytic oxidation of glyceric acid to tartronic and hydroxypyruvic acids, *Appl. Catal.*, v.133, p.179-184 1995.

FORDHAM, P., Catalytic oxidation with air of tartronic acid to mesoxalic acid on bismuth-promoted platinum, *Catalysis Letters*, v.46, p.195-199, 1997.

FREITAS, L., F., Valorização do Glicerol por Oxidação Catalítica, 2009, Dissertação de mestrado, UFPE, Recife, 2009.

FROTA, E., PURGATTO, A., LINARES, J., Pt/C, Au/C and Pd/C Catalysts for Alkaline-based Direct Glycerol Fuel Cells, *Chemical Engineering Transactions*, v.41, p.253-258, 2014.

FU, J., HE Q., MIEDZIAK, P., BRETT, G., HUANG, X., PATTISON, S., DOUTHWAITE, M., HUTCHINGS, G., J., The Role of Mg (OH)₂ in the So-Called “Base-

Free” Oxidation of Glycerol with AuPd Catalysts, Chemistry a European Journal, v.24, p. 2396-2402, 2018.

GALLEZOT, P., Selective oxidation with air on metal catalysts, Catal. Today, v.37, p.405-418,1997.

GARCIA, BESSON, R., GALLEZOT, M., Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals, Applied Catalysis,v.127, p.165–176, 1995.

GARCIA, R., et al, Chemoseletive catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals, Applied Catalysis, v.127, p.165-176,1995.

GARCIA, A., C., BIRDJA, Y., Y., TREMILIOSI, G., KOPER, M., T., M., glycerol electro-oxidation on bismuth-modified platinum single crystals, Journal of Catalysis, v. 346, p. 117-124, 2017.

GERIS, R., SANTOS, N., A., AMARAL, B., A., MAIA, I., S., CASTRO, V., D., GUO, L., ZHOU, J., MAO, J., GUO, X. and ZHANG, S., Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols, Appl. Catal,v.367,p.93-98 2009.

I., H., KIMURA, S., TERAOKA, Y., CHIKU, M., HIGUCHI, E., THI, B., LAM, X., Mechanism of glycerol oxidation reaction on silver-modified palladium electrode in alkaline médium, International Journal of Hydrogen Energy, 2018.

KIMURA, H., Selective oxidation of glycerol on aplatinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor, Appl. Catal, v.105,p.147-158,1993.

KIMURA, H., TSUTO, K., WAKISAKA, T., KAZUMI, Y., INAYA, Y., Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst, Appl. Catal, v.96,p.217-228, 1993.

HOLANDA, A., Biodiesel e inclusão social / Ariosto Holanda. — Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, p.1-200,2004.

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

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

HUTCHINGS, G., J., KIELY, C., J., Strategies for the Synthesis of Supported Gold Palladium Nanoparticles with Controlled Morphology and Composition, Accounts of Chemical Research, v.46 (8), pg.1759-1772, 2013.

KASKOW, I., DECYK, P., SOBCZAK, I., The effect of copper and silver on the properties of Au-ZnO catalyst and its activity in glycerol oxidation, Applied Surface Science, v.444, p.197-207, 2018.

KATRYNIOK, KIMURA, B., SKRZYNASKA, H., GIRARDON, E., FONGARLAND, J., S., CAPRON, P., DUCOULOMBIER., R., MIMURA, N., DUMEIGNIL, P., S., Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals, Green Chemistry, v.13, p.1960, 2011.

KETCHIE, W. C., MURAYAMA, M., DAVIS, R. J., Promotional effect of hydroxyl on the aqueous phase oxidation of carbon monoxide and glycerol over supported Au catalysts, Top. Catalysis, v.44, p.307-317, 2007a.

KETCHIE, W. C., MURAYAMA, M. and DAVIS, R. J., Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts, J. of Catalysis, v.250, p.264-273, 2007b.

KIMURA, H., TSUTO, K., WAKISAKA, T., KAZUMI, Y., INAYA, Y., Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst, Appl. Catalysis, v.96, p.217-228, 1993.

KIMURA, H., Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed bed reactor, Appl. Catalysis, v.105, p.147-158, 1993.

JIN., X., ZHAO, M., ZENG, C., YAN, W., SONG, Z., Oxidation of Glycerol to Dicarboxylic Acids Using Cobalt Catalysts, ACS Catalysis, v.6. p.4576-4583, 2016.

KOSEK, J., Disponível: http://old.vscht.cz/appl_research/jkk_polymer.html

LARSEN, A., C., Co-Digestão Anaeróbica de glicerina bruta e efluente de fecularia, Dissertação de Mestrado em Engenharia Agrícola, 2009.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de biodiesel, São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LIANG, D., SHIYU, C., JING, G., WANG, J., CHEN P., ZHAOYIN, H., CHIN, J., Glycerol Oxidation with Oxygen over Bimetallic Pt-Bi Catalysts under Atmospheric Pressure Catalysis, v.32, p.1831–1837, 2011.

LOPES, C., E., Reator de leito de lama, 2012. Disponível: <http://carlosedison.blogspot.com.br/2012/06/reator-de-leito-de-lama-slurry-bed.html>.

MALLAT, T., BAIKER, A., Catalyst potential: A key for controlling alcohol oxidation, Catalysis Today, v.24, p.143-150, 1995.

LIU, M., T., CHEN, L., X., C., LI, D., N., WANG, A., J., ZHANG, Q., L., FENG, J., J., One-pot controlled synthesis of AuPd@Pd core-shell nanocrystals with enhanced electrocatalytic performances for formic acid oxidation and glycerol oxidation, Journal of Colloid and Interface Science, v.508, p. 551-558, 2017

MALLAT, T. and BAIKER, A., Catalyst potential: A key for controlling alcohol oxidation, Catal. Today, v. 24, p.143-150, 1995.

MARQUES, E., P., SILVA, V., D., ALMEIDA, J., M., S., COSTA, H., D., CAVALCANTE, G., H., R., MARQUES, A., L., B., METODOLOGIA ANALÍTICA PARA GLICEROL EM BIODIESEL: cenário atual, Cad. Pesq., São Luís, v. 18, n. especial, dez. 2011.

MELLO, F., O., T., PAULILLO, L., F., VIAN, C., E., F., O BIODIESEL NO BRASIL: panorama, perspectivas e desafios, Informações Econômicas, v.37, São Paulo, 2007.

MENDES, D., B., SERRA, J., C., V., Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento, Revista Liberato, v.13, p.1-9, 2012.

MOTA, C. J.A., SILVA, C., X., A., GOLÇALVES, V., L., C., Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel, *Quim. Nova*, V.32, p. 639-648, 2009.

MOTTA, D., TRUJILLO, S., F.J., DIMITRATOS, N., VILLA, A., PRATI, L., An investigation on AuPt and AuPt-Bi on granular carbon as catalysts for the oxidation of glycerol under continuous flow conditions, *catalysis today*, v. 308, p. 50-57, 2018.

NARDIN, P., GUTERRES, S.S., Alfa-Hidroxiácidos: Aplicações cosméticas e Dermatológicas, Caderno de Farmácia, v.15, p. 7-14, 1999.

NAMDEO, A., MAHAJANI, S., M., SURESH, A., K., Palladium catalysed oxidation of glycerol - Effect of catalyst support, *Journal of Molecular Catalysis*, v.421, p.45–56, 2016.

NING, X., LI, Y., YU, H., PENG, F., WANG, H., YANG, Y., Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone, *Journal of Catalysis*, v.335, p.95–104, 2016.

NIMLOS, Mark R. et al, Mechanisms of Glycerol Dehydration, *Journal Physical Chemistriy*, v.110,p.6145-6156,2006.

OLMOS, C., M., CHINCHILLA, L., E., RODRIGUES, E., G., DELGADO, J., HUNGRIA, A., B., BLANCO, G., PEREIRA, M., F., R., ORFAO, J., J., M., CALVINO, J., CHEN, X., Synergistic effect of bimetallic Au-Pd supported on ceria-zirconia mixed oxide catalysts for selective oxidation of glycerol, *Applied Catalysis B: Environmental*,v.197, p. 222-235, 2016.

ÖNAL, Y., SCHIMPF, S., CLAUS, Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts, *Journal of Catalysis*, v.223, p.122–133, 2004.

OTTONI, C., A., RAMOS, C., E., D., SOUZA, R., F., B., SILVA, S., G., SPINACE, E., V., NETO, A., O., Glycerol and Ethanol Oxidation in Alkaline Medium Using PtCu/C Electrocatalysts, *Int. J. Electrochem. Sci.*, v.13, p.1893 – 1904, 2018.

PORTE, F., Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold on carbon catalyst: an insight into reaction selectivity, *Journal of catalysis*, v.224, 397-403, 2004.

PORTAL BRASIL (2011). Biodiesel. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/11/biodiesel>> Acesso em 07/06/2018.

PRATI, L., Au on MgAl₂O₄ spinels: The effect of support surface properties in glycerol oxidation, Journal of Catalysis, v.275, p.108–116, 2010.

PURUSHOTHAMANA, R., K., P., J. van Haveren, D.S. van Es, I. Melián-Cabrera, J.D.Meeldijk, H.J. Heeres, Study of glycerol electrochemical conversion into added value compounds,Appl. Catal. B: Environ.v.147, p.92–100,2014.

ROBRA, S., Uso da glicerina bruta em biodigestão anaeróbica: aspectos tecnológicos, ambientais e ecológicos, (Dissertação de Mestrado), 2006.

RODRIGUES, E., G., PEREIRA, R., M., F., CHEN, X., DELGADO, J., J., JOSÉ, J., M., Selective Oxidation of Glycerol over Platinum-Based Catalysts Supported on Carbon Nanotubes, Órfão Industrial & Engineering Chemistry, v.52, p.17390-17398, 2013.

RODRIGUEZ, A., A., WILLIAMS, C., T., MONNIER, J., R., Selective liquid-phase oxidation of glycerol over Au–Pd/C bimetallic catalysts prepared by electroless deposition, Applied Catalysis, v.475, p.161–168,2014.

ROQUET, Kinetics and Mechanisms of the Eletrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by Chromatographic analysis of the reaction-products-potencial and Ph effects, Eletrochimica Acta, v.39, p.2387-2394,1994.

SANTANA, P., L., Modelos Matemáticos para reator trifásico aplicados à hidrogenação do o-cresol. Tese de mestrado. Faculdade Estadual de Campinas, São Paulo, 1995.

SCHMAL, M., Catálise heterogênea, Rio de janeiro: Synergia: COPPE/UFRJ, 2012

SHEEHAM, An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles, national Renewable Energy Laboratory, 1998.

SIMONETTI, D.A, et al,Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum–rhenium catalysts,Journal of Catalysis v.247,p.298–306,2007.

SMITH, J., M., Chemical Engineering Kinetics, 3rd edition, McGraw-Hill, 1981.

SOUZA, N., E., Aspectos fundamentais das reações de eletro-oxidação de glycerol e álcoois similares sobre ouro, Tese de doutorado, Instituto de Química de São Carlos Universidade de São Paulo, 2015.

SULLIVAN, J., A., BURNHAM, S., The selective oxidation of glycerol over model Au/TiO₂catalysts ,The influence of glycerol purity on conversion and product selectivity,catalysis Communications,v.56,p.72-75, 2014.

THAW, C., E., CAMPISI, S., WANG, D., PRATI, L., VILLA, A., Selective Oxidation of Raw Glycerol Using Supported AuPd Nanoparticles, Catalysts, v.5, p. 131-144, 2015.

VILLA, A., Dimitratos,N., Chan-Thaw, C., E.,Hammond, C., Prati,L., Hutchings, G.,J., Glycerol Oxidation Using Gold-Containing Catalysts, Accounts of Chemical Research, p. 1403-1412, v. 48, 2015.

VILLA, A., JOUVE, A., TRUJILLO, F., J., S., MOTTA, D., PRATI, L.N., Exploring the Effect of Au/Pt Ratio on Glycerol Oxidation in Presence and Absence of a Base, Catalysts, v.54, p. 2018.

VILLERMAUX, J., Génie de la Reaction Chimique – Conception et Fonctionnement des reacteurs, Tec&Doc, 1993.

VOGEL, A., I., MENDHAM, J., DENNEY, R., C., BARNES, J., D., THOMAS, E., M., J., K., Análise Química Quantitativa, 6^a ed, 2002.

WANG, H., Thia, L., Li,N., Ge, X., Liu, Z.,Wang, X., Pd Nanoparticles on Carbon Nitride–Graphene for the Selective Electro-Oxidation of Glycerol in Alkaline Solution, ACS Catalysis, p. 3174-3180, v. 5, 2015.

WANG, X., SHANG, C., WU, G., LIU, X., LIU, H., Base-Free Selective Oxidation of Glycerol over LDH Hosted Transition Metal Complexes Using 3% H₂O₂ as Oxidant, Catalysts, v.6,p.101,2016.

WORZ, N., BANDNER, A., CLAUS, P., Platinum-Bismuthcatalyzed oxidation of glycerol: Kinetics and the origin of selective deactivation, J. Phys. Chem, v.114, p.1164-1172,2009.

WORZ, N., BRANDNER, A., CLAUS, P., Platinum-Bismuth catalyzed oxidation of glycerol: Kinetics and the origin of selective deactivation. J. Phys. Chem, v.114, p.1164-1172, 2009.

XUE, W., WANG, Z., LIANG, Y., XU, H., LIU, L., DONG, J., Promoting Role of Bismuth on Hydrotalcite-Supported Platinum Catalysts in Aqueous Phase Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone, Catalysts, v. 20, 2018.

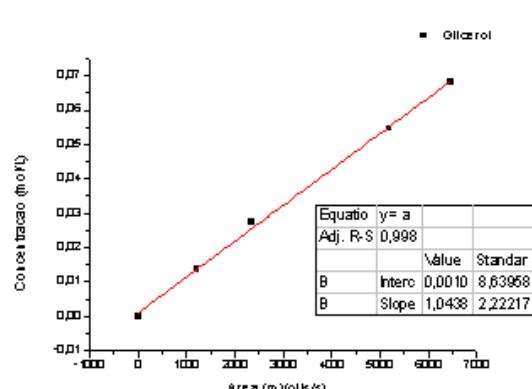
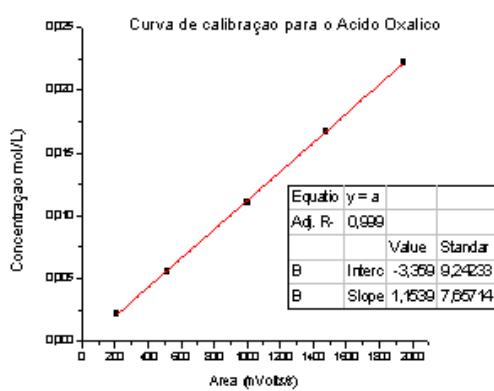
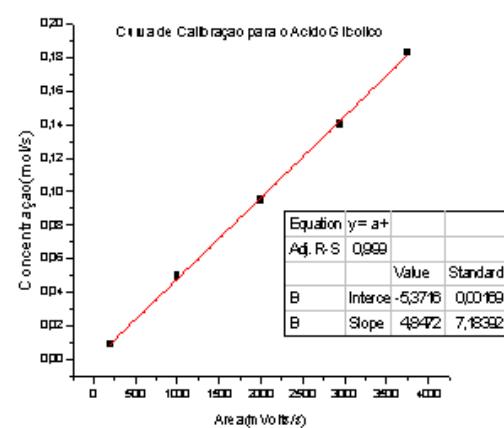
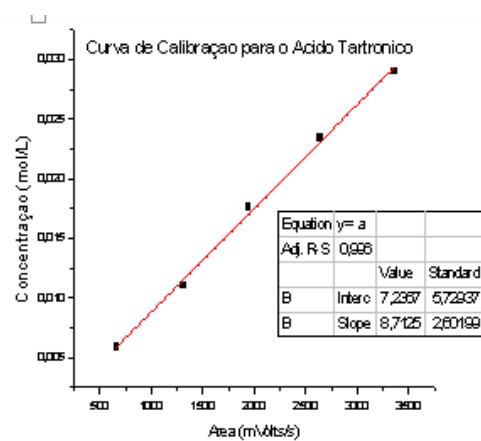
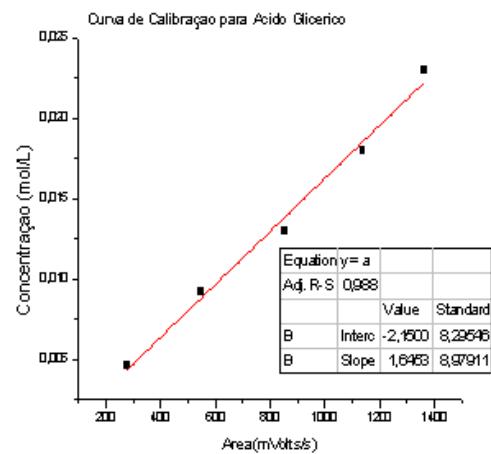
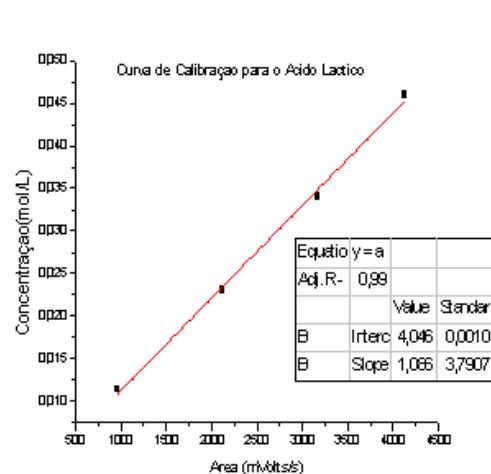
YANG, L., LI, X., SUN, Y., YUE, L., FU, J., LU, X., HOU, Z., Selective oxidation of glycerol in base-free conditions over N-doped carbon film coated carbon supported Pt catalysts, catalysis communications,v.101, p. 107-110, 2017

ZHANG, C., WANG, T., LIU, X., DING, Y., Cu-promoted Pt/activated carbon catalyst for glycerol oxidation to lactic acid, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,v.424, p.91-97,2016.

ZHOU, C-H., BELTRAMINI, J., FAN, Y-X., LU, G., Q., Chemoselective catalytic of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, The Royal Society of Chemistry, v.37, p.527-549, 2008.

ZHOU, Y., F., SHEN, Y., Selective electro-oxidation of glycerol over Pd and Pt@Pd nanocubes, v.90, p. 106-110, 2018.

APENDICE A - Curvas de Calibração do Glicerol e dos Ácidos Orgânicos



APENDICE B – Seletividades, rendimentos e conversões dos ácidos orgânicos obtidos através dos experimentos realizados em laboratório

Tabela AI.1 - Concentrações dos ácidos obtidos na oxidação do glicerol Pd (1%)/C.

Tempo (h)	Glicerol (mol/L)	Ac. Glicérico (mol/L)	Ac. Tartrônico (mol/L)	Ac. Glicólico (mol/L)	Ac. Oxálico (mol/L)
0	0,198	0	0	0	0
1	0,104	0,066	0,020	0,003	0,003
2	0,080	0,021	0,0105	0,004	0,004
3	0,061	0,013	0,0065	0,004	0,005
4	0,049	0,007	0,0044	0,005	0,007

Condições de reação: $\text{PO}_2=6 \text{ bar}$, $T=40^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}= 32 \text{ g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}= 125 \text{ mL}$

Tabela AI.2 - Conversões e rendimentos dos ácidos obtidos a partir do Pd (1%)/C

t (h)	X _G (%)	RAGL (%)	RTAR (%)	RGLIC (%)	ROXA (%)
0	0	0	0	0	0
1	47,75	0,70	0,21	0,03	0,03
2	22,44	0,92	0,45	0,17	0,17
3	24,44	0,67	0,33	0,22	0,27
4	19,18	0,64	0,37	0,41	0,57

Condições de reação: $\text{PO}_2=8 \text{ bar}$, $T=40^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}= 32 \text{ g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}= 125 \text{ mL}$

Tabela AI.3 - Seletividades dos ácidos obtidos a partir do Pd (1%)/C.

t (h)	STAR (%)	STAR (%)	SGLIC (%)	SOXA (%)
0	0	0	0	0
1	71,50	21,84	3,56	3,11
2	53,97	26,30	9,69	10,04
3	44,99	22,26	14,79	17,95
4	31,99	18,76	20,62	28,63

Condições de reação: $\text{PO}_2=10 \text{ bar}$, $T=40^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}= 32 \text{ g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}= 125 \text{ mL}$

Tabela AI.4 - Concentrações dos ácidos obtidos na oxidação do glicerol Pd (1%)/C.

Tempo (h)	Glicerol (mol/L)	Ac. Glicérico (mol/L)	Ac. Tartrônico (mol/L)	Ac. Glicólico (mol/L)	Ac. Oxálico (mol/L)
0	0,197	0	0	0	0
1	0,104	0,083	0,020	0,003	0,001
2	0,053	0,111	0,0338	0,004	0,004
3	0,027	0,115	0,0392	0,004	0,005
4	0,013	0,108	0,0401	0,005	0,007

Condições de reação: $\text{PO}_2=10 \text{ bar}$, $T=40^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5 \text{ g}$, $C_{\text{NaOH}}=32 \text{ g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125 \text{ mL}$

Tabela AI.5: Conversões e rendimentos dos ácidos obtidos a partir do Pd (1%)/C.

t (h)	X _G (%)	R _{AGL} (%)	R _{TAR} (%)	R _{GLC} (%)	R _{oxa} (%)
0	0	0	0	0	0
1	47,33	89	22	1	1
2	48,64	22	67	8	8
3	49,76	43,5	14,8	6	20
4	52,86	76,6	28,4	34	47

Condições de reação: $\text{PO}_2=10 \text{ bar}$, $T=40^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5 \text{ g}$, $C_{\text{NaOH}}=32 \text{ g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125 \text{ mL}$

Tabela AI.6 - Seletividades dos ácidos obtidos a partir do Pd (1%)/C.

t (h)	S _{AGL} (%)	S _{TAR} (%)	S _{GLC} (%)	S _{oxa} (%)
0	0	0	0	0
1	77,45	18,93	3,08	0,54
2	72,82	22,06	2,52	2,61
3	70,25	23,89	2,65	3,21
4	67,76	25,09	2,99	4,16

Condições de reação: $\text{PO}_2=10 \text{ bar}$, $T=40^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5 \text{ g}$, $C_{\text{NaOH}}=32 \text{ g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125 \text{ mL}$

Tabela AI.7 - Concentrações dos ácidos obtidos na oxidação do glicerol Pd (1%)/C.

Tempo (h)	Glicerol (mol/L)	Ac. Glicérico (mol/L)	Ac. Tartrônico (mol/L)	Ac. Glicólico (mol/L)	Ac. Oxálico (mol/L)
0	0,196	0	0	0	0
1	0,026	0,196	0,025	0,001	0,000
2	0,005	0,188	0,0320	0,001	0,000
3	0,001	0,173	0,0338	0,002	0,001
4	0,001	0,161	0,0261	0,002	0,026

Condições de reação: $\text{PO}_2=6 \text{ bar}$, $T=60^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=32\text{g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125 \text{ mL}$

Tabela AI.8: Conversões e rendimentos dos ácidos obtidos a partir do Pd (1%)/C

t (h)	X _G (%)	R _{AGL} (%)	R _{TAR} (%)	R _{GLC} (%)	R _{GLC} (%)
0	0	0	0	0	0
1	86,63	100	12,81	0	1
2	80,52	95,69	16,3	5	2
3	75,36	87,96	17,2	1	7
4	58,33	82,03	13,31	1	13

. Condições de reação: $\text{PO}_2=6 \text{ bar}$, $T=60^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=32\text{g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125 \text{ mL}$

Tabela AI.9 - Seletividades dos ácidos obtidos a partir do Pd (1%)/C.

t (h)	S _{AGL} (%)	S _{TAR} (%)	S _{GLIC} (%)	S _{SOXA} (%)
0	0	0	0	0
1	88,32	11,31	0,31	0,1
2	84,88	14,47	0,47	0,18
3	82,35	16,10	0,90	0,66
4	75,01	12,17	0,89	11,92

Condições de reação: $\text{PO}_2=6 \text{ bar}$, $T=60^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=32 \text{ g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125 \text{ mL}$

Tabela AI.10 - Concentrações dos ácidos obtidos na oxidação do glicerol Pd (5%)/C.

Tempo (h)	Glicerol (mol/L)	Ac. Glicérico (mol/L)	Ac. Tartrônico (mol/L)	Ac. Glicólico (mol/L)	Ac. Oxálico (mol/L)
0	0,194	0	0	0	0
1	0,036	0,132	0,022	0,001	0,002
2	0,005	0,169	0,0465	0,012	0,008
3	0,003	0,151	0,0461	0,019	0,008
4	0,002	0,135	0,0447	0,026	0,007

Condições de reação: $\text{PO}_2=6 \text{ bar}$, $T=40^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=32\text{g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125 \text{ mL}$

Tabela AI.11: Conversões e rendimentos dos ácidos obtidos a partir do Pd (5%)/C.

t (h)	X _G (%)	R _{AGL} (%)	R _{TAR} (%)	R _{GLC} (%)	R _{OXA} (%)
0	0	0	0	0	0
1	81,72	83,93	14,03	0,9	1,12
2	86,69	71,94	19,79	5,04	3,22
3	33,33	67,40	20,60	8,64	3,36
4	30,00	63,56	21,02	12,03	3,39

Condições de reação: $\text{PO}_2=6 \text{ bar}$, $T=40^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=32\text{g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125 \text{ mL}$

Tabela AI.12 - Seletividades dos ácidos obtidos a partir do Pd (5%)/C.

t (h)	S _{AGL} (%)	S _{TAR} (%)	S _{GLC} (%)	S _{OXA} (%)
0	0	0	0	0
1	83,93	14,03	0,9	1,12
2	71,94	19,79	5,04	3,22
3	67,40	20,60	8,64	3,36
4	63,56	21,02	12,03	3,39

Condições de reação: $\text{PO}_2=6 \text{ bar}$, $T=40^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=32\text{g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125 \text{ mL}$

Tabela AI.13 - Concentrações dos ácidos obtidos na oxidação do glicerol Pd (5%)/C.

Tempo (h)	Glicerol (mol/L)	Ac. Glicérico (mol/L)	Ac. Tartrônico (mol/L)	Ac. Glicólico (mol/L)	Ac. Oxálico (mol/L)
0	0,198	0	0	0	0
1	0,104	0,066	0,020	0,003	0,003
2	0,053	0,033	0,0338	0,004	0,004
3	0,027	0,023	0,0218	0,004	0,005
4	0,013	0,013	0,0126	0,005	0,007

Condições de reação: $\text{PO}_2=6\text{ bar}$, $T=60^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=32\text{g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125\text{mL}$

Tabela AI.14: Conversões e rendimentos dos ácidos obtidos a partir do Pd (5%)/C.

t (h)	X _G (%)	R _{AGL} (%)	R _{TAR} (%)	R _{GLC} (%)	R _{ROXA} (%)
0	0	0	0	0	0
1	47,75	70	21	3	3
2	48,64	65	67	8	8
3	49,76	87	82	16	20
4	52,86	93	89	34	47

Condições de reação: $\text{PO}_2=6\text{ bar}$, $T=60^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=32\text{g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125\text{ mL}$

Tabela AI.15 - Seletividades dos ácidos obtidos a partir do Pd (5%)/C.

t (h)	S _{AGL} (%)	S _{TAR} (%)	S _{GLC} (%)	S _{SOXA} (%)
0	0	0	0	0
1	71,50	21,84	3,56	3,11
2	44,24	45,25	5,16	5,35
3	42,40	39,97	7,97	9,67
4	35,48	33,78	12,87	17,87

Condições de reação: $\text{PO}_2=6\text{ bar}$, $T=60^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=32\text{g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125\text{ mL}$

Tabela AI.16 - Concentrações dos ácidos obtidos na oxidação do glicerol Ni(5%)-Pt(1%)/C.

Tempo (h)	Glicerol (mol/L)	Ac. Glicérico (mol/L)	Ac. Tartrônico (mol/L)	Ac. Glicólico (mol/L)	Ac. Oxálico (mol/L)
0	0,196	0	0	0	0
1	0,036	0,07	0,022	0,002	0,001
2	0,005	0,108	0,104	0,008	0,012
3	0,004	0,109	0,08	0,008	0,019
4	0,003	0,05	0,06	0,007	0,026

Condições de reação: $\text{PO}_2=6$ bar, $T=25^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=32\text{g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125\text{ mL}$

Tabela AI.17: Conversões e rendimentos dos ácidos obtidos a partir do Ni(5%)-Pt(1%)/C

t (h)	X _G (%)	R _{AGL} (%)	R _{TAR} (%)	R _{GLC} (%)	R _{OXA} (%)
0	0	0	0	0	0
1	81,63	4,4	14	1	1
2	86,11	34,8	33,5	26	39
3	20,00	100	80	8	19
4	25,00	50	60	7	26

Condições de reação: $\text{PO}_2=6$ bar, $T=25^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=32\text{ g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125\text{ mL}$

Tabela AI.18 - Seletividades dos ácidos obtidos a partir do Ni(5%)-Pt(1%)/C

t (h)	S _{AGL} (%)	S _{TAR} (%)	S _{GLC} (%)	S _{OXA} (%)
0	0	0	0	0
1	73,68	23,16	2,11	1,05
2	46,55	44,83	3,45	5,17
3	50,46	37,04	3,70	8,80
4	34,97	41,96	4,90	18,18

Condições de reação: $\text{PO}_2=6$ bar, $T=25^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=32\text{g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125\text{ mL}$

Tabela AI.19 - Concentrações dos ácidos obtidos na oxidação do glicerol Ni(5%)-Pt(1%)/C.

Tempo (h)	Glicerol (mol/L)	Ac. Glicérico (mol/L)	Ac. Tartrônico (mol/L)	Ac. Glicólico (mol/L)	Ac. Oxálico (mol/L)
0	0,094	0,000	0	0	0
1	0,072	0,026	0,002	0,002	0,001
2	0,057	0,052	0,0041	0,003	0,003
3	0,030	0,045	0,0045	0,003	0,004
4	0,028	0,070	0,0081	0,004	0,007

Condições de reação: $\text{PO}_2=6 \text{ bar}$, $T=25^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=16\text{g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125\text{ mL}$

Tabela AI.20: Conversões e rendimentos dos ácidos obtidos a partir do Ni(5%)-Pt(1%)/C

t (h)	X _G (%)	R _{AGL} (%)	R _{TAR} (%)	R _{GLC} (%)	R _{OXA} (%)
0	0	0	0	0	0
1	24,24	3,1	4	1	5
2	19,66	8,8	4	2	2
3	47,47	14,5	12	1	9
4	8,69	25,3	29	6	25

Condições de reação: $\text{PO}_2=6 \text{ bar}$, $T=25^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=16\text{ g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125\text{ mL}$

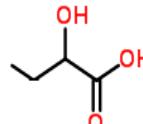
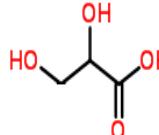
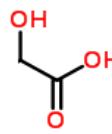
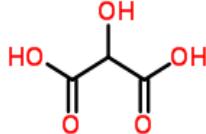
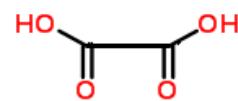
Tabela AI.21 - Seletividades dos ácidos obtidos a partir do Ni(5%)-Pt(1%)/C

t (h)	S _{AGL} (%)	S _{TAR} (%)	S _{GLC} (%)	S _{OXA} (%)
0	0	0	0	0
1	87,17	5,23	5,11	2,49
2	83,37	6,48	5,49	4,66
3	80,36	8,04	4,99	6,61
4	78,50	9,06	4,66	7,78

Condições de reação: $\text{PO}_2=6 \text{ bar}$, $T=25^\circ\text{C}$, $M_{\text{cat}}=2,5\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=16\text{ g/L}$, $V_{\text{Glicerol}}=125\text{ mL}$

ANEXO A - Nomenclaturas dos ácidos orgânicos obtidos na oxidação do glicerol

Tabela 12 – Nomenclaturas e estruturas dos ácidos obtidos pela oxidação do glicerol

Nomenclaturas	Estruturas Funcionais
Ácido Láctico Ácido 2-hidroxi-propanóico Ácido α -hidroxi-propanóico	
Ácido Glicérico Ácido di-hidróxi-propiônico	
Ácido Glicólico Ácido α -hidroxiacético Ácido hidroxietanóico	
Ácido Tartrônico Ácido Hidroxipropanodiôico Ácido 2- hidroximalônico	
Ácido Oxálico Ácido Etanodiôico	

ANEXO B – Lista de reagentes utilizados na pesquisa de oxidação do glicerol

Tabela 13 – Reagentes utilizados no processo de oxidação do glicerol

Reagentes	Marca
Ácido Glicérico	Sigma - Aldrich
Ácido Tartrônico	Alfa Aesar
Ácido Glicólico	Sigma - Aldrich
Ácido Oxálico	Sigma – Aldrich
Ácido sulfúrico	Vetec
Argônio	White Martins
Nitrogênio	White Martins
Hidrogênio	White Martins
Oxigênio	White Martins
Carvão Ativado	Carbomafra S.A
Glicerol	Vetec
Hidróxido de sódio	Vetec
Sal de Paládio Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ .3H ₂ O	Sigma – Aldrich
Sal de Níquel Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Vetec
Sal de Cobre Cu(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Sigma – Aldrich
Sal de Platina Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ .3H ₂ O	Sigma – Aldrich