

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Departamento de Engenharia Química

G
E
Q



**Trabalho de Conclusão de
Curso**

**INFLUÊNCIA DE CATALISADORES SUPORTADOS
A BASE DE NÍQUEL DOPADO COM PALÁDIO PARA
OXIDAÇÃO SELETIVA DO GLICEROL PARA
PRODUÇÃO DO ÁCIDO GLICÉRICO**

Luís Felipe Brito de Medeiros

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Recife/PE

Outubro/2022

LUÍS FELIPE BRITO DE MEDEIROS

**INFLUÊNCIA DE CATALISADORES SUPORTADOS A BASE DE NÍQUEL
DOPADO COM PALÁDIO PARA OXIDAÇÃO SELETIVA DO GLICEROL PARA
PRODUÇÃO DO ÁCIDO GLICÉRICO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador (a): Nelson Medeiros de Lima Filho

Recife
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Medeiros, Luis Felipe Brito de.

Influência de catalisadores suportados a base de níquel dopado com
paládio para oxidação seletiva do glicerol para produção do ácido glicérico /
Luis Felipe Brito de Medeiros. - Recife, 2022.

59p. : il., tab.

Orientador(a): Nelson Medeiros de Lima Filho

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -
Bacharelado, 2022.

Inclui referências, apêndices.

1. glicerol. 2. oxidação. 3. catálise. 4. níquel. 5. paládio. I. Lima Filho,
Nelson Medeiros de . (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

LUÍS FELIPE BRITO DE MEDEIROS

**INFLUÊNCIA DE CATALISADORES SUPORTADOS A BASE DE NÍQUEL
DOPADO COM PALÁDIO PARA OXIDAÇÃO SELETIVA DO GLICEROL PARA
PRODUÇÃO DO ÁCIDO GLICÉRICO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Aprovado em: 08/11/2022

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Rafael Araújo Melo
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a minha família, em especial a minha mãe, Fatima Lyra, e minha avó, Rosa Lyra, por todo suporte antes e durante a graduação. Sem vocês nada disso seria possível.

A minha namorada, Alice Buarque, que me ajuda desde o ensino médio e foi extremamente importante na caminhada da graduação.

Aos meus amigos da graduação, Paulo, Ayrton, Rayssa, Sophia, Amanda, Michael, Carol, Emely, Humberto, Odja, Juliana, Thianny, e tantos outros, que tornaram todo o percurso mais leve e me motivaram a seguir apesar dos percalços.

A todos do Laboratório de Processos Catalíticos (LPC): Paulo, Chesque, Dayanne, Rafael, Michael, Gabryel, Elerson e Nathalia, pela oportunidade de trabalhar junto com vocês, pelas orientações, ensinamentos, risadas e por ter proporcionado um dos melhores períodos da universidade num trabalho muitas vezes temido. Em especial, agradeço ao Professor Nelson Medeiros pela oportunidade e orientações, ajudando a desenvolver esta pesquisa.

A todos os professores que tive durante a vida, vocês foram extremamente importantes para a conclusão deste curso, meu muito obrigado!

A todos que não foram citados e me ajudaram de alguma forma na conclusão da graduação, abraços!

RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de óleos vegetais, que devido a sua rápida expansão vem causando um acúmulo produtivo do glicerol, seu principal subproduto, formando numa quantidade de 10-20% em massa desse combustível. Por conta disso, formas de sintetizar moléculas de maior valor agregado a partir deste reagente são estudadas, dentre elas, a oxidação catalítica, capaz de sintetizar diversas outras moléculas, já que o glicerol é uma molécula altamente funcionalizada. Dentre estes produtos valiosos está o ácido glicérico, aplicado em diversas áreas, desde médica até cosmética. Essa molécula é seletivamente produzida a partir catalisadores de metais nobres, como Pd, Pt e Au. Alternativas na sua síntese são a utilização de catalisadores bimetalicos, aliando características de ambos os metais, a seletividade de um com outra qualidade de um metal menos nobre, barateando o catalisador e melhorando parâmetros da reação. Diante disso, o presente trabalho estudou a influência do Ni na oxidação catalítica do glicerol à ácido glicérico, uma escolha diferenciada, visto que é um metal especialmente escolhido para reações de hidrogenação. A partir das reações realizadas, através de condições escolhidas a partir de um planejamento fatorial, em reator batelada aquecido e agitado, foram observadas melhoras significativas com a utilização do catalisador bimetalico de Ni-Pd(10%-1%) em comparação a um catalisador monometalico de Pd(1%). A conversão do glicerol foi de 39%, havendo uma melhoria de 24,7%. Em relação à seletividade e o rendimento, as melhorias foram de 43,1% e 78,4%, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos, nas melhores condições obtidas considerando o planejamento experimental, foi realizada a modelagem cinética e determinação das constantes cinéticas à 60°C e energia de ativação para a formação de ácido glicérico, considerando um modelo pseudohomogeneo. Os valores encontrados foram: $k_1 = 0,0018 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0,0005 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 0,0004 \text{ s}^{-1}$ e $E_a = 80,369 \text{ kJ/mol}$. Em relação ao erro médio encontrado para o modelo proposto foram 1%, 5%, 9% e 8% para as concentrações de glicerol, ácido glicérico, ácido glicólico e ácido tartrônico, respectivamente, mostrando um bom ajuste dos dados e confiabilidade em relação a sua utilização.

Palavras-chave: glicerol; oxidação; catálise; níquel; paládio; biodiesel;

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable fuel produced from vegetable oils, which due to its rapid expansion has been causing a productive accumulation of glycerol, its main by-product, forming an amount of 10-20% by mass of this fuel. Because of this, ways to synthesize molecules of greater added value from this reagent are studied, among them, the catalytic oxidation, capable of synthesizing several other molecules, since glycerol is a highly functionalized molecule. Among these valuable products is glyceric acid, applied in several areas, from medical to cosmetic. This molecule is selectively produced from noble metal catalysts such as Pd, Pt and Au. Alternatives in its synthesis are the use of bimetallic catalysts, combining characteristics of both metals, the selectivity of one with another quality of a less noble metal, making the catalyst cheaper and improving reaction parameters. Therefore, the present work studied the influence of Ni in the catalytic oxidation of glycerol to glyceric acid, a different choice, since it is a metal specially chosen for hydrogenation reactions. From the reactions carried out, through conditions chosen from a factorial design, in a heated and stirred batch reactor, significant improvements were observed with the use of the Ni-Pd bimetallic catalyst (10%-1%) compared to a catalyst Pd(1%) monometallic. The glycerol conversion was 39%, with an improvement of 24.7%. Regarding selectivity and yield, the improvements were 43.1% and 78.4%, respectively. According to the results obtained, under the best conditions obtained considering the experimental design, kinetic modeling and determination of the kinetic constants at 60°C and activation energy for the formation of glyceric acid were performed, considering a pseudohomogeneous model. The values found were: $k_1 = 0.0018 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.0005 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 0.0004 \text{ s}^{-1}$ and $E_a = 80.369 \text{ kJ/mol}$. In relation to the average error found for the proposed model, they were 1%, 5%, 9% and 8% for the concentrations of glycerol, glyceric acid, glycolic acid and tartronic acid, respectively, showing a good fit of the data and reliability in relation to its use.

Palavras-chave: glycerol; oxidation; catalysis; nickel; palladium; biodiesel;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Reação de transesterificação para produção do biodiesel.....	21
Figura 2 - Percentuais da produção global do biodiesel no ano de 2020.....	22
Figura 3 - Percentuais do consumo global de biodiesel no ano de 2020	22
Figura 4 - Mapa das unidades produtoras de Biodiesel no Brasil	23
Figura 5 - Fluxograma simplificado do processo de produção e purificação do biodiesel	25
Figura 6 - Reação de hidrogenólise da glicerina	25
Figura 7 - Formas de eterificação do glicerol	26
Figura 8 - Exemplo de produtos da eterificação do glicerol.....	26
Figura 9 - Reação de acetilação do glicerol	27
Figura 10 - Reações da oxidação do catalítica do glicerol	28
Figura 11 - Sistema utilizado para as reações de oxidação do glicerol.....	35
Figura 12-Esquema do reator encamisado e acessórios para a reação de oxidação do glicerol.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 13 - Equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência.....	36
Figura 14 - Espectro de difração de raios X para o catalisador bimetálico de Pd-Ni (1%;10%).....	38
Figura 15 - Espectro de difração de raios X do catalisador bimetálico limitado de $2\Theta = 0$ até $2\Theta = 48^\circ$	38
Figura 16 - Espectro de difração de raios X limitado de $2\Theta = 43^\circ$ até $2\Theta = 81^\circ$	39
Figura 17 - Gráfico de cubo em relação a conversão.....	40
Figura 18 - Gráfico dos efeitos principais em relação a conversão do glicerol.....	41
Figura 19 - Diagrama de Pareto para os efeitos padronizados, mostrando a influência do fator para em relação a conversão do glicerol.....	42
Figura 20 - Gráfico normal dos efeitos padronizados mostrando a significância de cada um dos fatores com relação a conversão do glicerol	43
Figura 21 - Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados, mostrando a relação do efeito com a seletividade ao ácido glicérico	43
Figura 22 - Gráfico normal mostrando dos efeitos padronizados mostrando a significância de cada um dos parâmetros em relação a seletividade ao ácido glicérico	44
Figura 23 - Diagrama de Pareto para os efeitos normalizados em relação ao rendimento	45

Figura 24 - Gráfico normal dos efeitos padronizados mostrando a significância de cada um dos fatores para o rendimento da reação em relação a formação do ácido glicérico	46
Figura 25 - Mecanismo de oxidação para a oxidação catalítica do glicerol.....	47
Figura 26 - Mecanismo reacional proposto para a modelagem matemática das reações de oxidação do glicerol.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 27 - Gráfico comparativo da modelagem matemática e dos pontos experimentais.....	50
Figura 28 - Gráfico da linearização dos valores da constante cinética à diferentes temperaturas para a reação de oxidação do glicerol ao ácido glicérico	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento fatorial.....	34
Tabela 2 - Condições do planejamento fatorial e suas respostas em termos de conversão do glicerol, seletividade ao ácido glicérico e rendimento ao ácido glicérico	39
Tabela 3 – Dados dos parâmetros de resposta para o catalisador bimetálico de Pd e Ni e do catalisador monometálico de níquel.....	44
Tabela 4 - Etapas da reação de oxidação do glicerol a partir do mecanismo completo	47
Tabela 5 - Etapas pseudo-homogêneas da reação de oxidação do glicerol	49
Tabela 6 - Valores das constantes cinéticas da reação de oxidação do glicerol de acordo com o mecanismo proposto	50

LISTA DE SIGLAS

UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
G	Glicerol
DHA	Dihidroxiacetona
AG	ácido glicérico
GLYAD	gliceraldeído
AT	ácido tartrônico
AGL	ácido glicólico
AP	ácido pirúvico
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
IUPAC	<i>international Union of Pure and Applied Chemistry</i>
DRX	Difração de raios X
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 BIODIESEL	21
2.2 GLICEROQUÍMICA.....	23
2.3 ÁCIDO GLICÉRICO	28
2.4 OXIDAÇÃO DO GLICEROL.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 MATERIAIS.....	32
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	32
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	33
3.3 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	33
3.4 ENSAIOS OXIDATIVOS	34
3.5 ANÁLISE DOS ENSAIOS	36
3.6 MODELAGEM CINÉTICA	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	38
4.2 ENSAIOS OXIDATIVOS	39
4.3 MODELAGEM CINÉTICA	46
5 CONCLUSÃO	53
REFERENCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de óleos de fontes animais e vegetais, que pode ser utilizado sozinho ou em blends de quaisquer proporções. A rápida expansão do biodiesel gerou um acúmulo produtivo do glicerol, seu principal subproduto, já que a quantidade gerada se aproxima de 10-20% do combustível. Esse triol é uma molécula altamente funcionalizada, capaz de percorrer várias vias e gerar vários produtos importantes para as indústrias alimentícias, farmacêuticas e de cuidados pessoais, podendo ser utilizada como solvente ou como composto intermediário para sínteses (Zhang, 2021; Brainer, 2014; Wolski, 2020).

Os principais produtos das reações de oxidação catalítica do glicerol são a 1,3 – dihidroxiacetona (DHA), ácido glicérico (AG), gliceraldeído (GLYAD), ácido tartrônico (AT), ácido glicólico (AGL) e ácido purúvico (AP). Esses produtos podem ser obtidos pela oxidação estequiométrica com a utilização de ácidos minerais, porém essa produção é danosa ao meio ambiente, sendo preferível a utilização de catalisadores heterogêneos de metais nobres e oxigênio molecular. Com a sua utilização, a seletividade da reação é bastante sensível, sendo dependente das condições da reação, como pH, temperatura, razão substrato-metais, natureza do suporte e estruturas geométricas e elétricas das nanopartículas metálicas (He, 2021; Demirel-Güllen, 2005).

Nas últimas décadas, a busca por intensificar o processo de oxidação do glicerol em ácidos orgânicos, vem sendo atrativa como meta de tecnologia limpa para o problema do excedente de glicerina da produção do biodiesel, e bastante estudada com a utilização de metais nobres em diversos suportes catalíticos (carvão ativado, alumina, dióxido de silício e dióxido de titânio, já que a existe uma sensibilidade estrutural da reação em relação a disposição das nanopartículas metálicas na superfície do suporte a ser utilizado (Demirel-Güllen, 2005). Essas nanopartículas metálicas podem ser impregnadas por várias metodologias, das quais, mais comuns, são citadas na literatura, com as suas respectivas condições de temperaturas de calcinação e redução das fases metálicas envolvidas na preparação do catalisador (Brainer *et al*, 2014; Freitas, 2018; Ferreira Filho, 2019).

Diversos trabalhos na literatura citam a utilização de platina, paládio e ouro, como metais seletivos para oxidação do glicerol, com alta seletividade para ácido glicérico, porém os dois últimos sendo mais seletivos em meios básicos. Entretanto

são citadas também melhoras com a utilização de catalisadores bimetálicos, levando a uma estabilização termodinâmica mais favorável à reação e a um efeito bifuncional na interação com os reagentes, sendo aplicado tanto na oxidação em reatores batelada quanto em oxidações eletroquímicas (Muneeb, 2016; Ribeiro, 2012; Freitas, 2018). Essa combinação de fatores pode influenciar diretamente os resultados de seletividade que se busca em relação a reação.

Por conta disso, o presente trabalho busca, como objetivo geral, entender a influência de catalisadores dopados com níquel em conjunto ao paládio; o primeiro, um metal conhecido pelas reações de hidrogenação, entretanto pouco utilizado em reações de oxidação (McCarthy *et al*, 1979; Li *et al*, 2015; Vogt *et al*, 2018). Já o segundo, um metal conhecido por sua alta seletividade à produção de AG (Ketchie *et al*, 2007; Chornaja *et al*, 2013; Freitas, 2018).

Os objetivos específicos são:

- Produzir um catalisador monometálico de Pd (1%) e um bimetálico de Pd-Ni (1% -10%);
- Realizar um planejamento fatorial para análise estatística da variação de fatores reacionais em parâmetros de resposta: conversão do glicerol, rendimento e seletividade em relação a produção do AG;
- Realizar ensaios oxidativos do glicerol em reator batelada aquecido e sob agitação, avaliando os parâmetros de conversão do glicerol, rendimento e seletividade em relação a produção do AG.
- Observar a influência do Ni, de acordo com a melhor condição obtida do planejamento fatorial, realizando a oxidação do glicerol e comparando os resultados do catalisador monometálico de Pd e o bimetálico de Pd-Ni;
- Realizar a modelagem matemática, determinar as constantes cinéticas e a energia de ativação para a produção do AG;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIODIESEL

O Biodiesel é um combustível renovável, e um dos mais importantes atualmente, podendo ser uma solução alternativa de fonte energética, por conta da escassez das fontes de petróleo pelos conflitos entre países produtores, e de sua tendência de queda na oferta (ARANHA, 2022; MONTERO E STOYTCHIEVA, 2011). No Brasil, esse combustível é utilizado em conjunto ao diesel oriundo do petróleo, em percentuais de 10-12%, com objetivo de redução de impactos ambientais na sua queima, tanto pela redução da emissão de gases SO_x e NO_x, quanto pela contribuição para o ciclo do CO₂ (BRASIL, 2016; MOTA e PESTANA, 2011).

Seu processo produtivo é bastante simples, realizado, principalmente, pela transesterificação de óleos vegetais, oriundos da soja, palma, colza, entre outros, na presença de um catalisador básico com álcoois, como metanol ou etanol, como mostra a Figura 1. Em relação a matéria prima para produção do biodiesel, a maior utilização global é o óleo de palma (32%), entretanto, nacionalmente, a utilização mais expressiva vem do óleo de soja (67%) (TORROBA, 2021; ANP, 2022;). De todas as etapas produtivas, há a geração do éster, o combustível propriamente dito, e de subprodutos, como a glicerina e a torta ou farelo, que são sólidos provenientes da extração dos óleos (MOTA e PESTANA, 2011).

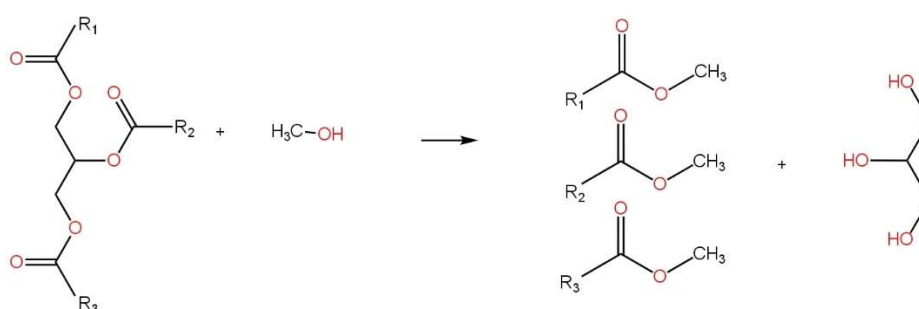


Figura 1-Reação de transesterificação para produção do biodiesel

Fonte: Adaptado de Mota e Pestana, 2011

Na última década, houve uma tendência crescente mundial tanto em relação ao consumo quanto produção do biodiesel, de 112% e 97%, respectivamente, por conta da aceleração dos países na busca por produções mais limpas em prol da

preservação do meio ambiente, diante da assinatura dos protocolos de Kyoto de 2015 e Paris 2020 (CEBDS, 2019; TORROBA, 2021).

Os três maiores produtores e consumidores Globais do combustível são Estados Unidos, Indonésia e Brasil, com 18%, 17% e 13% da produção e 21%, 17% e 13% do consumo, respectivamente, como mostram as Figuras 2 e 3 (TORROBA, 2021).

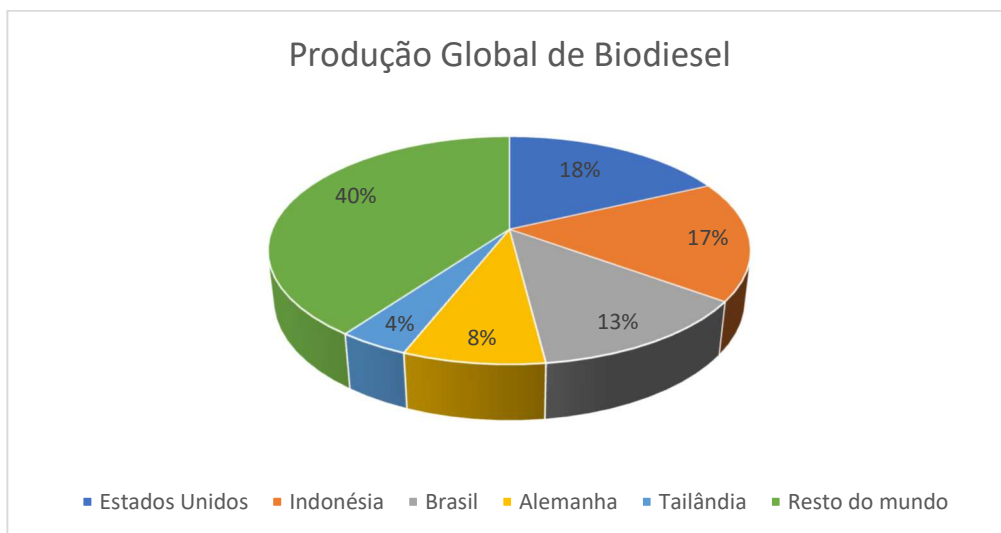


Figura 2 - Percentuais da produção global do biodiesel no ano de 2020

Fonte: adaptado Toroba, 2021

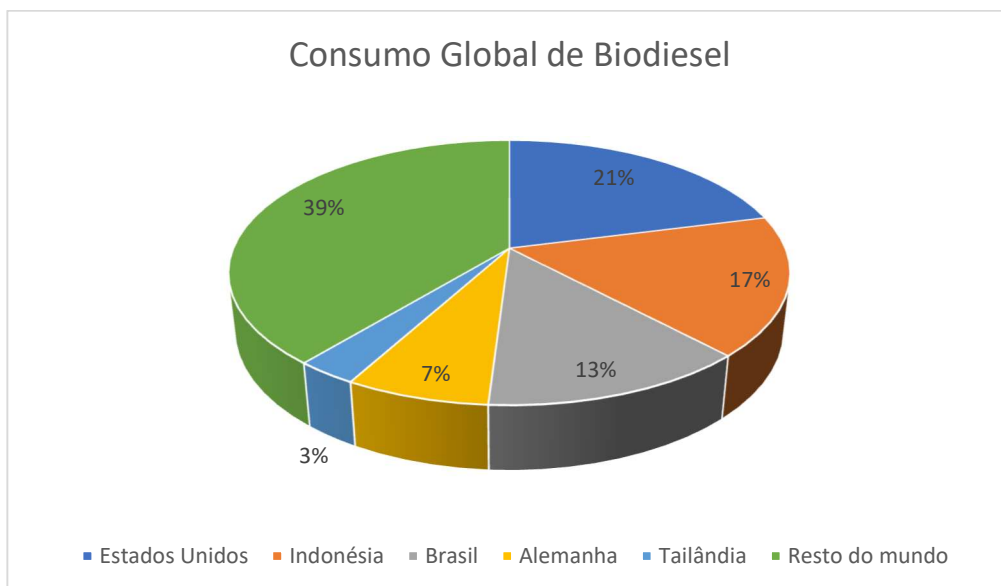


Figura 3 - Percentuais do consumo global de biodiesel no ano de 2020

Fonte: adaptado Toroba, 2021

De acordo com o mapa dinâmico de produtores de Biodiesel desenvolvido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), existem 57 instalações produtoras do combustível no território nacional, concentradas

principalmente no eixo centro-oeste – sul, como mostra a Figura 4, com aumento de 7 unidades de 2021 para 2022 (ANP, 2022).



Figura 4 - Mapa das unidades produtoras de Biodiesel no Brasil

Fonte: ANP, 2022

No ano de 2021, foram produzidos cerca de 7 Milhões (M) de m^3 , com 47% da produção concentrada na região sul. As vendas nacionais se concentram principalmente para a região sudeste do país, que concentra maior frota de caminhões e indústrias do país, com 2,6 M de m^3 (ANP, 2022).

Pela grande importância do biodiesel e aumento de sua produção, tem-se o acúmulo do seu subproduto, a glicerina, que de todo óleo vegetal utilizado na produção do combustível, tem-se a proporção de 10% em massa convertida à essa molécula, candidata a síntese de diversos outros compostos de maior valor agregado (UMPIERRE e MACHADO, 2013).

2.2 GLICEROQUÍMICA

A Gliceriquímica é a área da química voltada para o estudo e produção de substâncias de maior valor agregado a partir da molécula do glicerol, que pelo aumento produtivo da produção de biodiesel, vem se acumulando, necessitando de um destino adequado. Essas novas substâncias capazes de serem produzidas, podem ser aplicadas em diversas áreas, como na indústria química, alimentícia, cosmética e farmacêutica (BEHR *et al.*, 2007; MENDES E SERRA, 2012; TAN *et al.*, 2013; UMPIERRE E MACHADO, 2013; SANTANA *et al.*, 2016).

O glicerol, composto puro, tem molécula nomeada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) como propano – 1,2,3 – triol, foi descoberta em 1783 pelo químico C. W. Scheele, observando, em seus estudos, a formação de um

líquido de sabor adocicado. Que posteriormente, recebeu, por M.E. Chevreul em 1811, o nome glicerol, derivado do grego “glykos” que significa doce (BEHR *et al.*, 2007; MENDES E SERRA, 2012; TAN *et al.*, 2013).

É uma molécula orgânica sinônimo da glicerina - seu nome comercial - apresentando concentrações iguais ou superiores a 95%. O composto é um tri-álcool, de baixa toxicidade biológica e ambiental, praticamente não tóxico à humanos, incolor, inodoro, viscoso e de gosto adocicado. Apresenta ponto de fusão e ebulição 18°C e 290°C, respectivamente, e um alto nível de formação de pontes de hidrogênio devido a seus grupos funcionais, sendo altamente solúvel em compostos polares e insolúveis em hidrocarbonetos (TAN *et al.*, 2013, MENDES E SERRA, 2012).

Para ser utilizada industrialmente, a glicerina oriunda da área petroquímica ou dos subprodutos da produção do biodiesel necessita de uma purificação adequada, tornando seu excedente produtivo uma matéria-prima chave na produção de compostos químicos em vários setores industriais (MENDES E SERRA, 2012).

Atualmente, como citam Mendes e Serra, 2012 e Santana *et al.*, 2016, as formas de aproveitamento do subproduto industrial são:

- Aproveitamento do seu poder calorífico, em desuso pela possibilidade da liberação da acroleína (composto tóxico e cancerígeno) caso a queima ocorra sem controle;
- Produção de lenha artificial para combustão;
- Hidrólise e destilação, permitindo a recuperação dos álcoois e da glicerina pós-produção do biodiesel.

A hidrólise e destilação são utilizadas para que, da massa reacional da produção de biodiesel, se possa obter uma glicerina com o alto grau de pureza que a valorização do glicerol necessita. Ao fim do processo de transesterificação, mostrado na Figura 5, tem-se uma solução com pureza em torno dos 60% em glicerina, conhecida como glicerina loira. Posteriormente, ocorre uma destilação à vácuo com temperatura controlada, evitando assim a polimerização do componente, e uma condensação, também controlada, seguida de uma desodorização e clarificação (MENDES e SERRA, 2012).

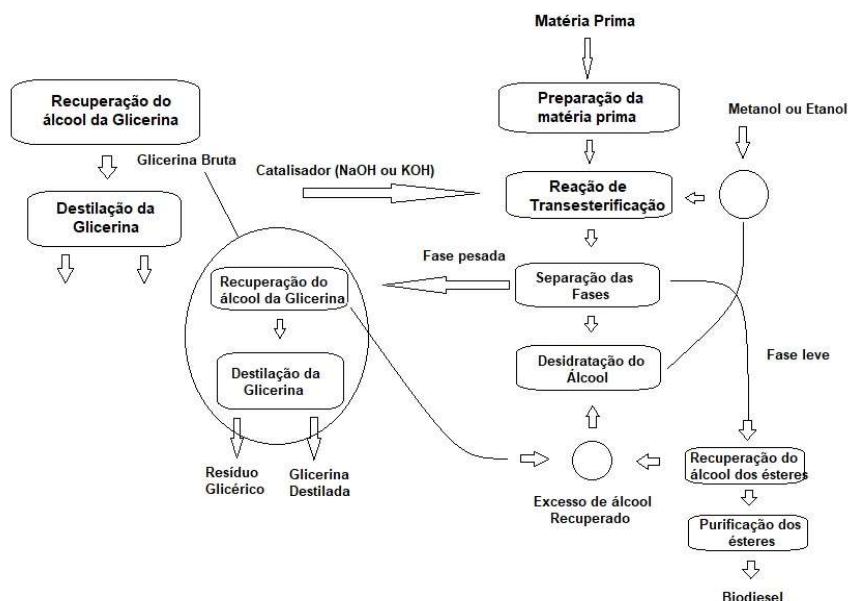


Figura 5 - Fluxograma simplificado do processo de produção e purificação do biodiesel

Fonte: Adaptado de Mendes e Serra, 2012

Uma das formas de aproveitamento da glicerina é a hidrogenólise. O processo consiste, normalmente, da utilização de catalisadores metálicos a base de Cu, Ni e Pd, para produção de 1,2 ou 1,3 – propanodiol, como mostra a Figura 6. Estes produtos podem ser utilizados diretamente como aditivos, devido a suas propriedades anticongelantes, ou como reagente na produção farmacêutica e têxtil (MOTA E PESTANA, 2011; ZHAO *et al.*, 2020).

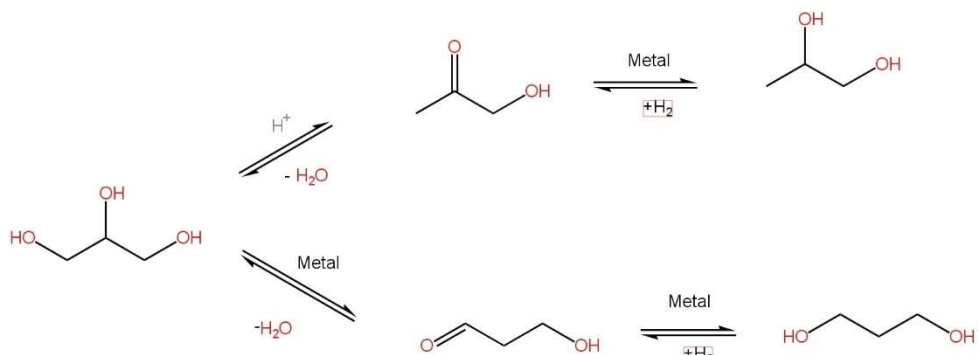


Figura 6 - Reação de hidrogenólise da glicerina

Fonte: Adaptado de Mota e Pinto, 2017

Em condições especiais, essa hidrogenólise pode gerar pequenas moléculas polimerizáveis, como é o caso do propeno e propano, viáveis para a síntese de plásticos verdes, uma forma renovável para produção de polipropileno (MOTA e PESTANA, 2011; ZHU *et al.*, 2013).

Além disso, outra via, mostrada na Figura 7 e produtos na Figura 8, para utilização do glicerol é a eterificação. Esse processo pode ocorrer por uma auto – eterificação, utilizado principalmente para aplicações farmacêuticas, alimentícias, em plastificantes e dispersantes, ou pela sua reação com álcoois ou poli álcoois, gerando produtos de baixa polaridade, capazes de serem aplicados como aditivos para combustíveis (MOTA e PESTANA, 2011; BHARGAVA *et al.*, 2022).

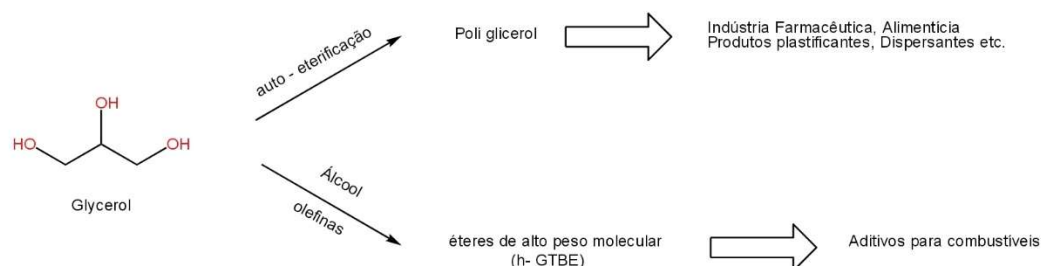


Figura 7 - Formas de eterificação do glicerol

Fonte: Adaptado Bhargava, 2022.

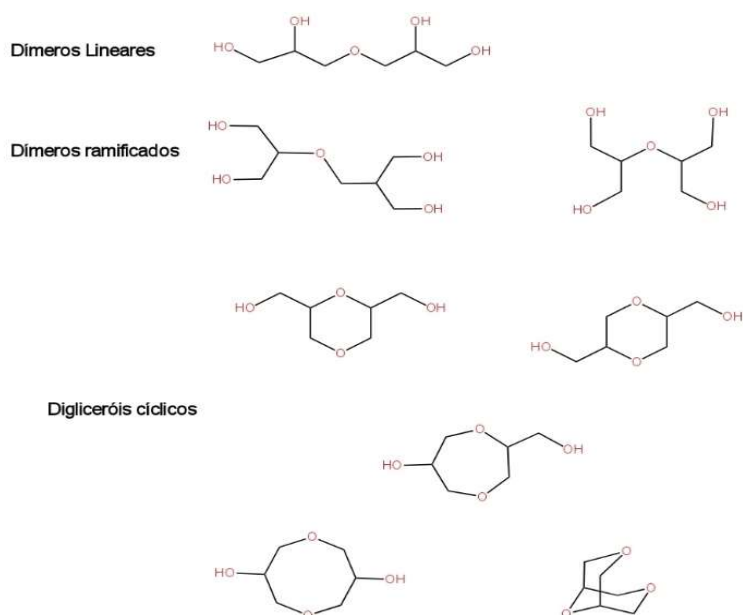


Figura 8 - Exemplo de produtos da eterificação do glicerol

Fonte: Adaptado Bhargava, 2022.

A esterificação também é uma alternativa para a produção de produtos de maior valor agregado a partir da glicerina. A reação, mostrada na Figura 9, ocorre, principalmente, pela reação do glicerol, auxiliado pela presença de catalisadores

ácidos, com ácido acético, por apresentar uma alta disponibilidade e um baixo custo. Os produtos podem ser monos, di ou triacetinas, podendo ser aplicados em várias áreas, desde a indústria alimentícia à tabaco e explosivos, tendo sua seletividade altamente influenciada pela razão molar, natureza do catalisador e tempo de reação (MOTA E PESTANA, 2011; JIANG *et al*, 2019; DE FARIAS, 2019;).

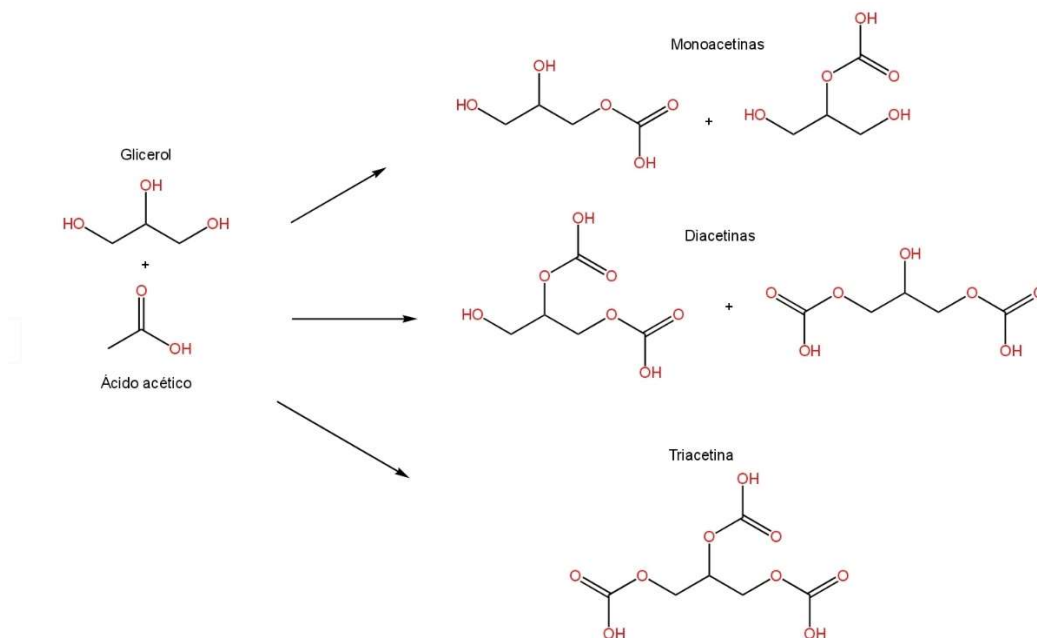


Figura 9 - Reação de acetilação do glicerol

Fonte: Adaptado de Jiang *et al.*, 2019

Outra alternativa é a desidratação do triol, que leva a produção de acroleína. Esse produto é comumente obtido por vias petroquímicas e sua síntese pelo glicerol é mais benéfica ao meio ambiente. Vários são os estudos relacionados a sua produção, com diversos tipos de catalisadores, como zeólitas, óxidos mistos de metais, fosfatos e pirofosfatos. O principal empecilho de sua produção industrial é a rápida desativação catalítica pela formação de coque. Esse produto é um intermediário na produção do ácido acrílico, molécula polimerizável formadora de materiais superabsorventes como fraldas, tintas, adesivos, entre outros (MOTA e PESTANA, 2011; XIE *et al.*, 2019;).

Os principais produtos das reações de oxidação do glicerol, uma das alternativas do seu aproveitamento como reagente, são a DHA, AG, GLYAD, AGL, AT e AP, como pode ser vista na Figura 10. Esses produtos podem ser obtidos pela oxidação estequiométrica com a utilização de ácidos minerais, porém essa produção é danosa ao meio ambiente, sendo preferível a utilização de catalisadores heterogêneos de metais nobres e oxigênio molecular. Com a sua utilização, a

seletividade da reação é bastante sensível, sendo dependente das condições da reação, como pH, temperatura, razão substrato-metais, natureza do suporte e estruturas geométricas e elétricas das nanopartículas metálicas (HE, 2021; UMPIERRE e MACHADO, 2013; DEMIREL-GÜLLEN *et al.*, 2005).

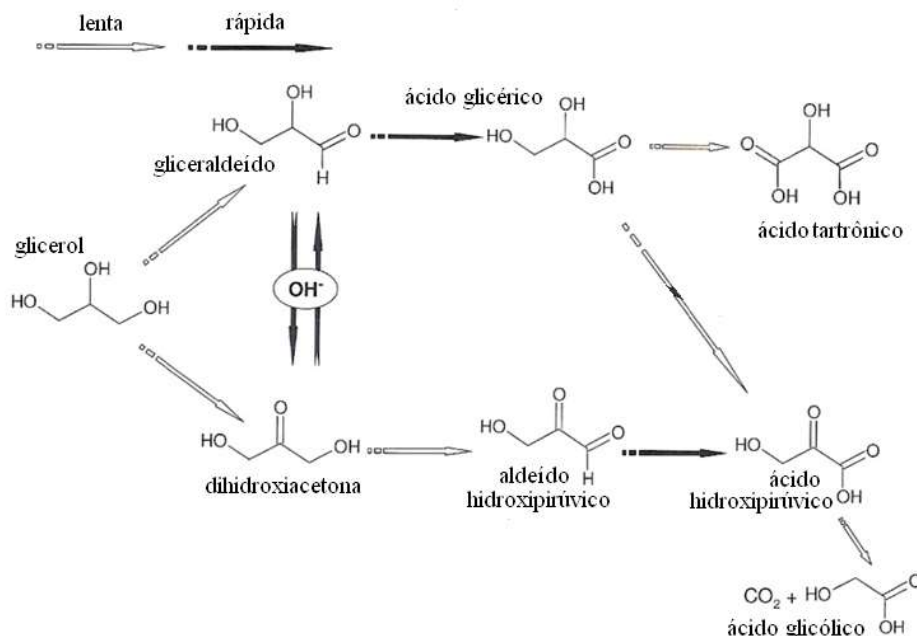


Figura 10 - Reações da oxidação do catalítica do glicerol

Fonte: CENTI *et al.*, 2007

2.3 ÁCIDO GLICÉRICO

O Ácido Glicérico, ou ácido 2,3-dihidroxipropanoico, segundo a IUPAC, foi encontrado primeiramente como um fito químico nas folhas de tabaco em 1956, e posteriormente em diversas outras espécies, sendo atualmente um derivado de glicerol atrativo devido a sua molécula altamente funcionalizada. Sua produção pode ocorrer pela oxidação catalítica do glicerol, através da utilização de metais nobres como Pt, Pd e Au, ou pela sua fermentação, por exemplo, através bactérias da família *Acetobacteraceae*, capaz de produzir um dos isômeros da molécula de forma bastante eficiente (HABE *et al.*, 2009; SATO, 2021).

Este ácido pode ser utilizado em diversas áreas, tendo um grande potencial biológico e sendo capaz de ser aplicado na produção de surfactantes, ésteres, bio polímeros, e nas indústrias farmacêuticas, utilizado no sistema de distribuição de medicamentos, alimentícias, presente nos materiais de embalagem com sua molécula

polimerizada, e de cosméticos, utilizado como precursor de esfoliantes (HABE *et al.*, 2009; SATO *et al.*, 2011; RAHIM *et al.*, 2020).

2.4 OXIDAÇÃO DO GLICEROL

A molécula do glicerol pode ser transformada em produtos de maior valor agregado, principalmente, pela via catalítica heterogênea utilizando os metais nobres já citados, presente em vários estudos na literatura.

No caso do presente trabalho, busca-se identificar o papel do níquel, um metal não nobre, junto ao paládio na oxidação do subproduto do biodiesel, visto que, é um metal aplicado com excelência nas reações de hidrogenação.

Liang *et al.* (2011) estudaram a oxidação catalítica do glicerol numa solução aquosa com ausência de hidróxidos por meio da utilização do catalisador bimetálico de Pt-Cu. Em seus resultados, observaram um aumento na conversão do glicerol (61,6% para 81,6%) e seletividade um pouco melhorada ao ácido glicérico em comparação com o catalisador mono metálico de platina. Desse modo, pode-se concluir que a utilização de uma superfície bimetálica facilitou o processo reacional, onde o cobre auxiliou na desidrogenação alcoólica.

Brainer *et al.* (2014) estudaram a oxidação do glicerol à ácidos orgânicos utilizando dois catalisadores trimetálicos em carvão ativado, um produzido pela Evonik (EUA) com os respectivos teores Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%) (m/m) e outro formulado com diferentes teores das fases metálicas Pd(0,2%)-Pt(1%)-Bi(2%) (m/m), em diferentes temperaturas. No trabalho foi avaliada a conversão e seletividade em relação aos ácidos. Observou-se que, em comparação a um catalisador apenas de platina, ambos os catalisadores foram mais seletivos. Ambos os catalisadores se mostraram menos seletivos ao ácido glicérico com o aumento da temperatura (para o fornecido pela Evonik: Seletividade de 62,7% à 313K para 46,3% à 333K; para o segundo catalisador: Seletividade de 80,1% à 313K para 70,6% à 333K). O segundo, porém, se mostrou mais seletivo à oxidação do grupamento OH primário, produzindo de forma primária o ácido glicérico, sendo explicado devido a uma menor energia de ativação obtida pela modelagem cinética da reação.

O trabalho de Muneeb *et al.* (2016) mostrou a oxidação eletroquímica de poli álcoois, incluindo o glicerol, utilizando catalisadores de Pd-Cu em diferentes concentrações, observando a velocidade de oxidação e os efeitos bifuncionais da

utilização de dois metais em comparação com o catalisador monometálico de Pd. Os resultados de oxidação foram analisados por meio de cronoamperometria para determinar a atividade dos catalisadores, e mostraram que os catalisadores bimetalicos apresentaram melhoras significativas em termos de velocidade de oxidação. O melhor resultado apresentado foi para o glicerol, o qual oxidou 14 vezes mais rápido em comparação ao catalisador mono metálico. Esse comportamento pode ser explicado por uma junção de efeitos eletrônicos e bifuncionais, que favorecem a oxidação tanto pela melhor distribuição de cargas quanto por uma melhor adsorção dos poli álcoois nos metais.

Diaz *et al.* (2016) realizaram a modelagem cinética da oxidação do glicerol a partir de ensaios de trabalhos prévios com e sem nanopartículas de Au não-suportadas. Foi observada a produção dos AG, AGL e ácido fórmico, principalmente, e uma rota não catalítica de oxidação do AG pela quebra da ligação C-C em ácidos menores, além da produção do AT e ácido oxálico exclusivamente do AG. Logo, foi possível a divisão de dois grupos reacionais: reações oxidativas (formação do AG e AT) e reações de quebra da ligação C-C (outros produtos de menor cadeia carbônica). Um modelo homogêneo foi proposto, pela existência de um regime cinético, incluindo efeitos de temperatura, concentração de NaOH e concentração do catalisador. Foram realizadas as avaliações estatísticas e observado que ocorre oxidação doo G na presença de uma base forte mesmo na ausência de catalisador, entretanto, a produção do AG é favorecida pela presença desse, enquanto a produção do AGL mantém altas taxas mesmo na ausência das nanopartículas, o que sugere a quebra da ligação C-C ocorrendo de forma não catalítica.

Zhang et al. (2017) estudaram a oxidação do glicerol utilizando catalisadores bimetalicos de Pt(9%)-Co(1%) suportados em óxido de grafite reduzido. Foi observado que, em comparação com um catalisador mono metálico de platina de mesma concentração, foi aumentada a seletividade para o ácido glicérico (72% para 85,9%) e a conversão do glicerol de (57% para 70%), além de impedir a oxidação posterior dos intermediários ácidos, mantendo uma oxidação estável do glicerol a ácido glicérico. Isso pode ser explicado, a partir das análises realizadas, que a adição do Co pode facilitar e estabilizar a alta dispersão da Pt sobre o suporte, e desse modo auxiliar na distribuição e interação do reagente com o catalisador.

Freitas (2018) estudou a oxidação do glicerol em reator leito de lama e utilizou diferentes catalisadores, entre eles o catalisador de Pd-Cu e Pt-Ni suportado em

carvão ativado. Em seus resultados, foi observado que adição de um segundo metal, tanto no caso do cobre quanto do níquel, aumentou a conversão do glicerol, chegando a atingir 94%, e a seletividade para o ácido glicérico, produto de interesse, obtendo 65% de seletividade, ambos resultados relativos ao primeiro metal.

Wolski (2020) realizou um estudo de oxidação do glicerol com catalisadores a base de Ouro, Pentóxido de Nióbio e Cobre, sendo os dois últimos usados como suporte. A reação foi realizada em um pH alcalino e com duração de 5 horas. Para o suporte sem a presença do cobre, foram observados valores de seletividade para o ácido glicérico variando de 86 a 94%. No entanto, a reação obteve baixa conversão do glicerol, tendo o melhor rendimento de 45,4%. Já com a adição do cobre, o melhor rendimento foi de 58,7%, para a produção do ácido glicérico.

Yan *et al.* (2020) estudaram a oxidação e as características catalíticas de uma catalisador óxido de Ni-Co com distorções de rede, observando uma melhora significativa na oxidação do glicerol à ácido glicérico. Segundo eles, a distorção não usual resultou num rearranjo na estrutura eletrônica do catalisador, algo que promoveu a formação de mais sítios ativos para o oxigênio, favorecendo assim a reação de oxidação. As melhores condições encontradas para utilização do catalisador foram 80°C, 20h de reação, e uma concentração de 60g/L de NaOH, o que garantiu 78,5% de conversão do glicerol e 66,5% de seletividade, conferindo ao Ni e Co um papel crucial na atividade e na seletividade do catalisador.

He *et al.* (2021) estudaram catalisadores de ouro, platina e paládio suportados em carvão ativado. As reações foram realizadas à 60°C, com um tempo de reação de 30 minutos em uma solução de proporção molar entre [NaOH]/[Glicerol] igual a 2. Foram obtidos valores de conversões do glicerol entre 6,8% até 29%, sendo este último da reação com paládio. Os valores de seletividade para o ácido glicérico variaram entre 67%, para o ouro, 70%, para a platina e 83% para o paládio. Com isso, o melhor rendimento foi para a reação com paládio, com um valor de 24,07%.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão expostos os reagentes e equipamentos utilizados, bem como o planejamento experimental, a condução dos ensaios oxidativos e a metodologia de análise adotada.

3.1 MATERIAIS

Foram utilizados os reagentes Glicerol PA da empresa Anidrol, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e PdCl_2 5% em solução de 10% (m/m) de HCl, produzidos pela fabricante Sigma Aldrich, Hidróxido de Sódio em pelotas, produzidos pela fabricante Química Moderna, Carvão Carbomafra 118c e água destilada de produção do Laboratório de Processos Catalíticos – UFPE.

Para a análise dos componentes reacionais, foi utilizada água ultrapura acidificada com ácido sulfúrico produzido pela Química Nova.

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

O catalisador de Ni-Pd foi formulado a partir do método da impregnação por via úmida, inicialmente do níquel, utilizando como sal precursor o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com a massa calculada para obter um teor da fase metálica de 10% de níquel em relação a massa do suporte. Foram pesados 20g de carvão e 9,91 g do nitrato de níquel para obtenção dos 10% de níquel aderidos ao catalisador.

O procedimento experimental adotado obedeceu ao tempo de impregnação já otimizado para o níquel em trabalhos de pesquisa desenvolvidos no Laboratório de Processos Catalíticos – LPC, segundo Brainer et al. (2014). Em seguida o material impregnado passou por uma evaporação lenta, em chapa aquecedora, garantindo a deposição dos sais do metal na superfície do suporte, seguindo para uma posterior secagem em estufa a 60°C por um período de 24 horas. O material seco foi levado ao forno vertical em um reator tubular para a calcinação a 500°C, com fluxo volumétrico de nitrogênio constante 2 mL/min. Em seguida repete-se o procedimento para impregnação da segunda fase metálica utilizando Cloreto de Paládio. Foi adicionado em agitação, juntamente a massa calinada do carvão com óxidos de níquel, o volume de 6,26 ml da solução de cloreto de cloreto de Pd (5%), com densidade 1,06 g/ml,

resultando na massa de 1% de paládio para a massa de carvão de 20g. Em seguida o material seco foi levado diretamente ao forno vertical no reator tubular de cerâmica para a redução a uma temperatura de 350°C e fluxo volumétrico de 2 mL/min de hidrogênio.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A utilização da difração dos raios X pela humanidade data de 1912, quando este fenômeno foi descoberto por Max Von Laue, e com isso, houve a capacidade de determinação qualitativa e quantitativa da estrutura de diversos materiais (SCHMAL, 2016).

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó no equipamento Bruker D2 PHASER, operando com voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA ($P = 300 \text{ W}$), radiação Cu-K α = 1,54060 Å e usando detector Bruker-AXS-Lynxeye. A faixa de varredura (2θ) foi de 4° a 80°, com passo do goniômetro de 0,02019° e rotação constante da amostra de 10 rpm. A abertura da fenda primária foi de 0,4 mm, a fenda utilizada foi de 3 mm e o tempo de contagem por passo de 0,5 segundo.

3.3 PLANEJAMENTO FATORIAL

Para o desenvolvimento do planejamento fatorial, foram escolhidos três fatores que influenciam os resultados de conversão do glicerol e sua seletividade à ácido glicérico: razão de hidróxido de sódio e glicerol, vazão de oxigênio no sistema e temperatura.

A concentração inicial do glicerol usada foi constante em todos os ensaios, com valor de 1,17 mol/L, e a massa de catalisador utilizada foi de 7g.

Foi observada a influência do hidróxido de sódio pela variação da razão em relação ao glicerol. Foram utilizadas as razões de 1M:1,17M e 1,5M:1,17M, o que correspondem as concentrações mássicas de NaOH de 40g/L e 60g/L, respectivamente. Já em relação a vazão de O₂, variou-se nos valores de vazão de 100 e 150L/h. A temperatura da reação foi variada em 40 e 60°C. As combinações das reações foram realizadas como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento fatorial

Experimento	Fatores			Resposta
	[NaOH]/ [Glicerol]	Vazão O ₂	Temperatura	
1	-	-	-	
2	-	-	+	
3	-	+	-	
4	-	+	+	
5	+	-	-	
6	+	-	+	
7	+	+	-	
8	+	+	+	

O sinal negativo (-) representa o nível baixo do fator selecionado, ou seja, o menor valor escolhido, enquanto o sinal positivo (+) representa nível alto, ou seja, o maior valor pré-determinado.

3.4 ENSAIOS OXIDATIVOS

As reações de oxidação catalítica do glicerol foram realizadas em um reator de mistura perfeita agitado mecanicamente e encamisado com capacidade de 1 litro, como mostra a Figura 11. A temperatura na camisa do reator foi controlada por meio de um banho ultratermostatizado modelo MA-184 e termopar para aferição da temperatura em um poço de vidro dentro da fase líquida do reator. Além disso, outros acessórios estão presentes como, um condensador refrigerado com água corrente, necessários para evitar araste da fase gasosa, sistema difusor poroso, no seio do líquido, para distribuição da fase gasosa (O₂) e difusor poroso para coleta das amostras da fase líquida reativa no interior do reator. O esquema de todos os componentes é mostrado na Figura 12.



Figura 11 - Sistema utilizado para as reações de oxidação do glicerol

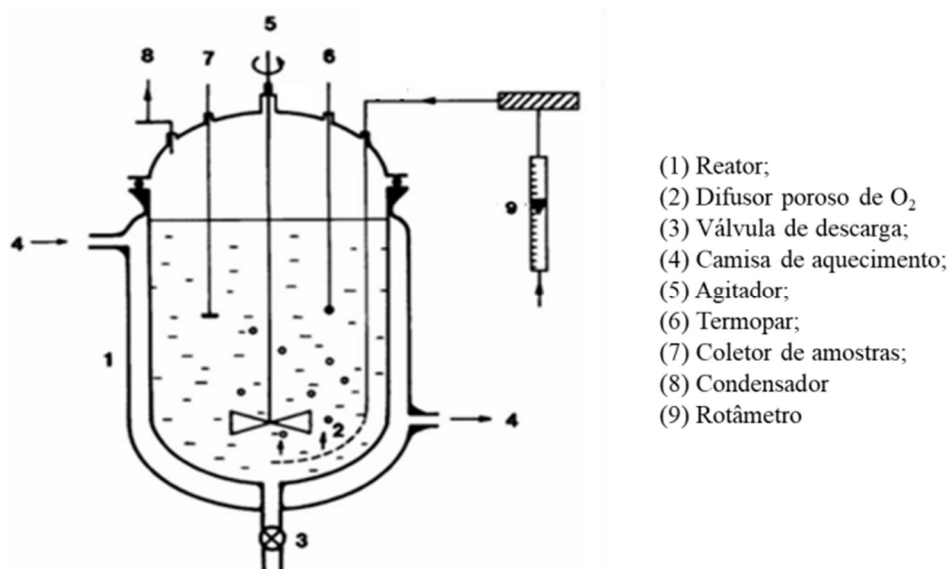


Figura 12 -Esquema do reator encamisado e acessórios para a reação de oxidação do glicerol

Fonte: Ferreira Filho, 2019

O procedimento de alimentação do reator teve a seguinte ordem: adição da solução de hidróxido de sódio, seguida da adição do glicerol com a posterior adição do catalisador após a temperatura de reação ter sido atingida, e a reação se seguiu por 5 horas. As condições da reação foram variadas por meio do planejamento fatorial desenvolvido.

3.5 ANÁLISE DOS ENSAIOS

Para análise da produção da reação, se utilizou da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por índice de refração, da empresa Variant, modelo ProStar Model 350 RI Detector, como mostra a Figura 13. Foi utilizada uma coluna Aminex HPX87-H, aquecida a uma temperatura de 50°C com uma vazão de 0,8ml/min de água acidificada com H₂SO₄ numa concentração de 4mM, especifica para análise de reagente e ácidos formados durante a reação.

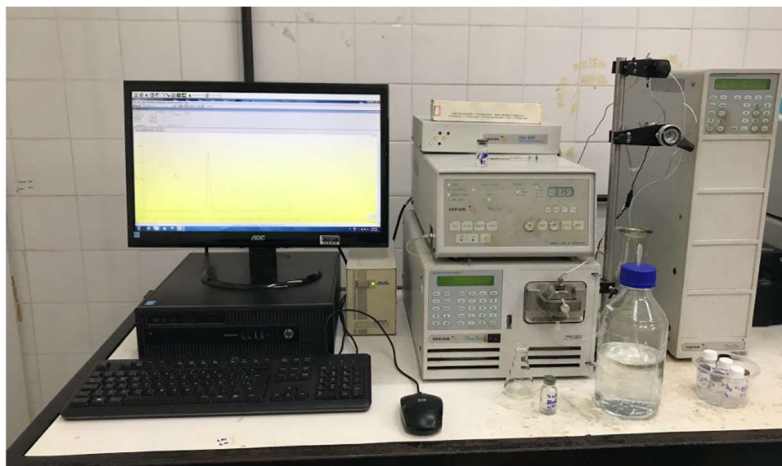


Figura 13 - Equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência

A resposta do planejamento fatorial foi calculada, em termos de conversão do glicerol e seletividade à ácido glicérico, pelas equações 1 e 2, respectivamente, mostradas a seguir.

$$X = \frac{C_t}{C_o} \times 100 (\%) \quad (1)$$

Sendo:

X – Conversão percentual do reagente;

C_t – Concentração do reagente no meio (g/L)

C_o – Concentração inicial do reagente (g/L)

$$S = \frac{C_t}{\sum_i^n C_t^i} \times 100 (\%) \quad (2)$$

Sendo:

S – Seletividade da reação para o ácido glicérico (%)

C_t – Concentração do ácido glicérico (g/L)

$\sum_i^n C_t^i$ – Somatório das concentrações dos produtos formados na reação (g/L)

Além disso, pode-se calcular o rendimento da reação em termos da formação de ácido glicérico pela equação 3, mostrada a seguir.

$$Y = \frac{X \cdot S}{100} (\%) \quad (3)$$

Sendo:

Y – Rendimento percentual da produção do ácido glicérico;

X – Conversão percentual do glicerol;

S – Seletividade em relação ao ácido glicérico;

3.6 MODELAGEM CINÉTICA

Para a modelagem cinética da reação, foram levados em conta os efeitos de superfície da fase metálica envolvida na reação, segundo a hipótese de Langmuir – Hinshelwood.

Nessa modelagem, foi resolvido o sistema de equações diferenciais obtidas dos balanços de massa correspondente ao mecanismo proposto, realizada por meio do software MATLAB®. Foi desenvolvido um código computacional, presente nos apêndices, para resolução deste sistema de equações. Foi utilizada uma função presente na biblioteca do programa, a “ode45”, baseada na formula explícita de Runge-Kutta, o par Dormand-Prince. Os valores das constantes de velocidade foram estimados a partir da comparação entre os valores das soluções das equações dos modelos implementados com valores experimentais das concentrações dos componentes envolvidos nas etapas de reação do processo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

De acordo com a análise de difração de raios X pelo método de pó, foi obtido o espectro presente na Figura 14 do catalisador bimetálico de Pd-Ni (1%; 10%).

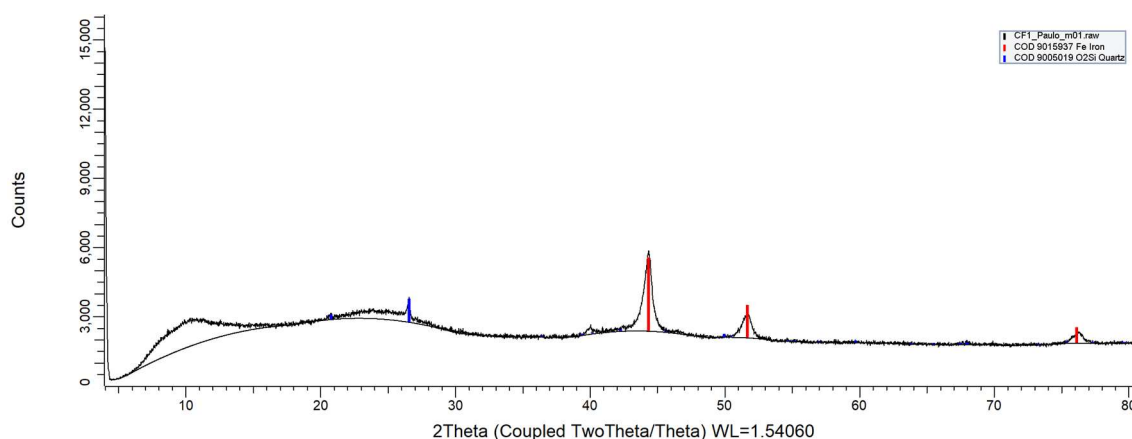


Figura 14 - Espectro de difração de raios X para o catalisador bimetálico de Pd-Ni (1%;10%)

Os picos marcados em vermelho, onde os planos cristalográficos $2\theta \approx 44,5^\circ$; 52° ; 76° , correspondem à presença do níquel de cristalografias (111), (200) e (220), respectivamente (WANG, 2007). Em relação ao Paládio presente, os picos presentes nos planos cristalográficos $2\theta \approx 40^\circ$ e 68° , correspondem deste metal em cristalografias (111) e (220), respectivamente, onde se observa uma baixa intensidade devido a baixa concentração e corrente utilizada na análise (XU *et al.*, 2008). Estes planos cristalográficos podem ser melhor observados nas figuras 15 e 16.

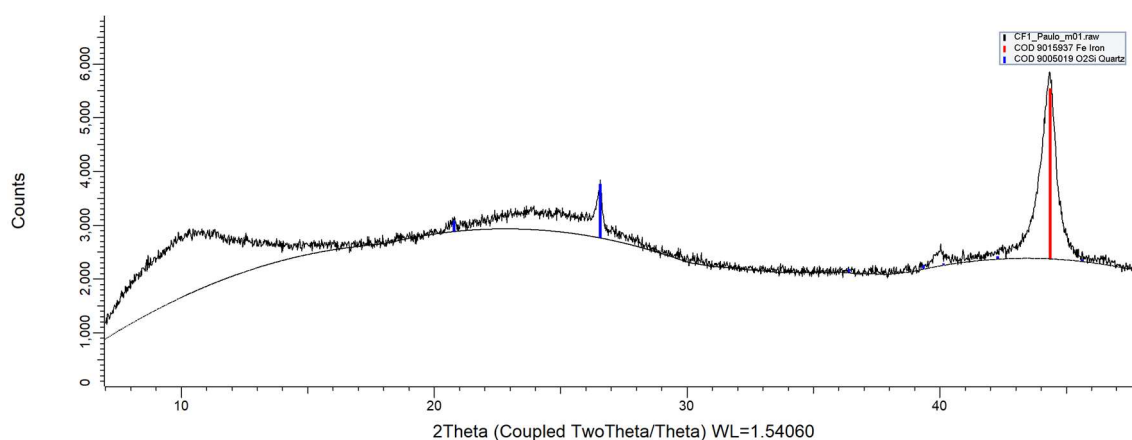


Figura 15 - Espectro de difração de raios X do catalisador bimetálico limitado de $2\theta = 0$ até $2\theta = 48^\circ$

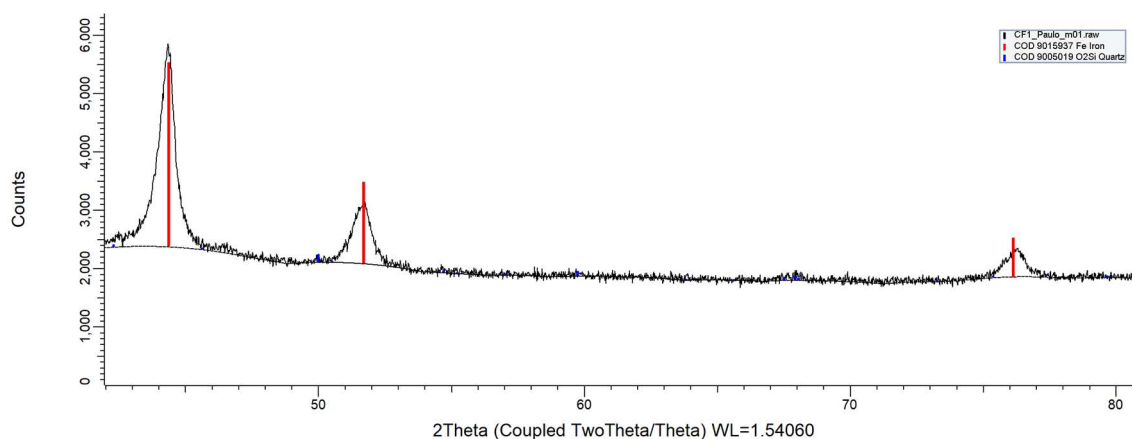


Figura 16 - Espectro de difração de raios X limitado de $2\Theta = 43^\circ$ até $2\Theta = 81^\circ$

4.2 ENSAIOS OXIDATIVOS

A partir dos ensaios oxidativos realizados por meio do planejamento fatorial, foram obtidas as respostas, presentes na tabela 2, com relação a conversão do glicerol, seletividade e rendimento em relação a formação do ácido glicérico.

Tabela 2 - Condições do planejamento fatorial e suas respostas em termos de conversão do glicerol, seletividade ao ácido glicérico e rendimento ao ácido glicérico

Experimento	Fatores			Resposta		
	NaOH (g/L)	Vazão O ₂ (L/h)	Temperatura (°C)	Conversão	Seletividade	Rendimento
1	40	100	40	8%	80%	6%
2	40	100	60	25%	79%	20%
3	40	150	40	12%	97%	12%
4	40	150	60	25%	79%	20%
5	60	100	40	11%	73%	8%
6	60	100	60	39%	91%	36%
7	60	150	40	11%	73%	8%
8	60	150	60	39%	77%	30%

Para facilitar o estudo da influência dos fatores com relação aos parâmetros de resposta, foi utilizado o software Minitab 16, muito utilizado industrialmente em metodologias ágeis como o Seis Sigma, a fim de se verificar e avaliar processos e suas variações (FARIAS, 2020). Por meio dele, foram realizadas análises estatísticas através do módulo *Desing of Experiments* (DOE) de acordo com os resultados dos ensaios realizados.

Para facilitar a primeira análise, em relação a conversão do glicerol, foi montado o gráfico em formato cúbico, mostrado na Figura 17. Este gráfico mostra em cada um de seus vértices o valor correspondente de conversão para uma condição específica. O eixo X (horizontal) do cubo representa a modificação da concentração, o eixo Y (vertical) representa a variação da temperatura e o eixo Z (em profundidade) corresponde a variação da vazão de O₂ dos ensaios.

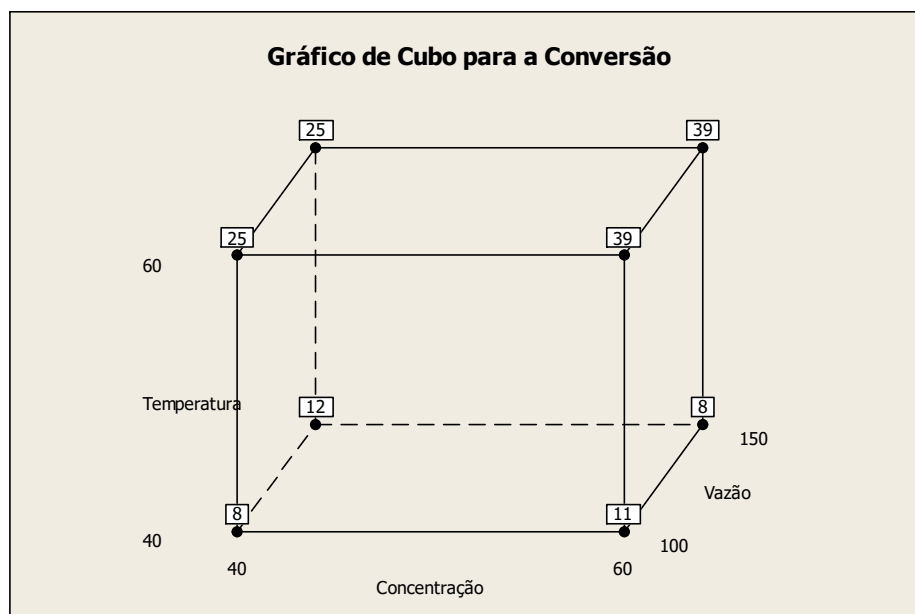


Figura 17 - Gráfico de cubo em relação a conversão

Pela interpretação do gráfico, cada vértice corresponde a uma condição adotada no planejamento fatorial. A origem corresponde ao ponto de coordenadas (40,40,100) relacionados com a concentração de NaOH, temperatura reacional e vazão de O₂, respectivamente, todos mínimos de acordo com os fatores adotados. O valor de conversão para essa condição, por exemplo, foi de 8%. Ao modificarmos os quaisquer um dos fatores, pode-se obter o valor correspondente do parâmetro analisado.

De acordo com o gráfico, em primeira análise, pode-se observar que não houve influência significativa da vazão de O₂ em relação a conversão do glicerol. Os resultados obtidos apresentaram valores baixos e muito próximos, variando no máximo 4%, quando comparadas as condições (40,40,100) e (40,60,150) com a condição (40,40,150).

Em relação as modificações de temperatura e concentração de NaOH, foram observadas mudanças significativas nos valores da conversão. Quando alterada a

concentração de NaOH em ambas condições de 60°C (no plano superior do gráfico), foi observado um aumento de 56% na conversão. Em relação a temperatura, quando aumentada nas condições do plano lateral esquerdo, ou seja, na concentração de 40 g/L, foram obtidas melhorias de, aproximadamente, 150%, e quando aumentada nas condições do plano lateral direito, de concentrações 60 g/L, foram obtidas melhorias de, aproximadamente, 310%, mostrando o efeito combinado do aumento dos dois fatores em conjunto.

Quando analisamos o gráfico dos efeitos principais para a conversão, presente na figura 18, que mostra quão crítico é cada fator para a resposta em questão, por meio da inclinação da reta, observamos que os fatores mais importantes para a conversão do glicerol foram a temperatura, primordialmente, e a concentração. Já a vazão de O₂ pouco influenciou, como já pode ser observado na análise do gráfico em cubo, algo que pode ser explicado por, já haver, mesmo na condição mínima, de 100 L/h, uma alta de disponibilidade de oxigênio para a reação, sendo seu aumento pouco significativo para modificações na conversão.

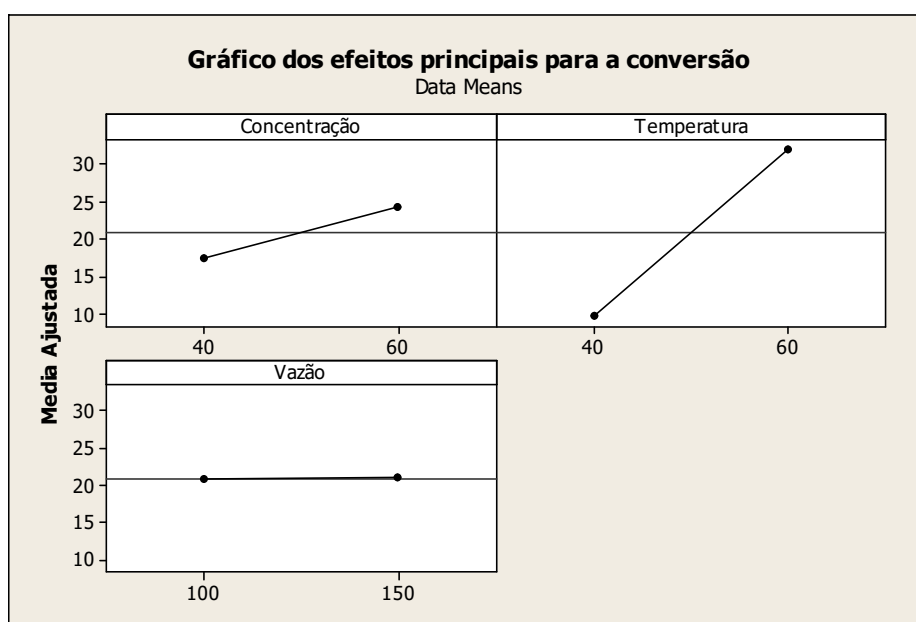


Figura 18 - Gráfico dos efeitos principais em relação a conversão do glicerol

Ademais, pela Figura 19, que mostra o diagrama de Pareto para os efeitos, podemos analisar quais dos fatores, quando modificados, são mais críticos para a mudança da conversão, tanto isolados quanto combinados. Por meio deste diagrama pode-se notar que os fatores determinantes para a modificação na conversão foram a

temperatura, visto que seu valor padronizado ($\approx 22,5$) é superior ao valor de referência calculado (5,65), seguido pelo seu efeito combinado com a concentração de NaOH, e por último, o efeito da concentração da base isolada.

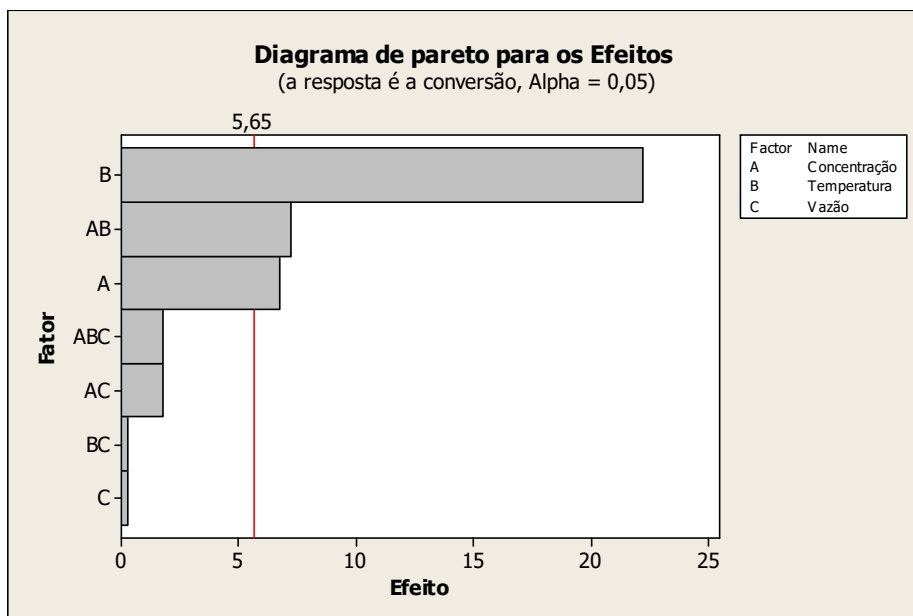


Figura 19 - Diagrama de Pareto para os efeitos padronizados, mostrando a influência do fator para em relação a conversão do glicerol

Por meio do gráfico normal dos efeitos padronizados, Figura 20, pode-se observar a forma da influência de cada fator na conversão. Se os valores estiverem à esquerda da linha de referência (em azul) tem-se uma influência negativa, caso contrário, tem-se uma influência positiva.

De acordo com o este tipo de gráfico, observamos que todos os fatores críticos em relação a conversão, determinados pelo diagrama de Pareto, promovem uma influência positiva, visto que se encontram a direita da linha de referência.

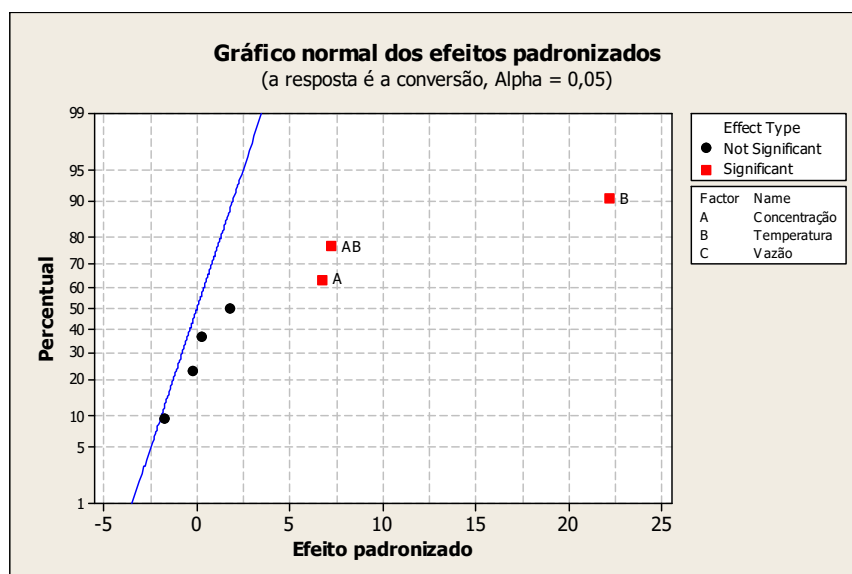


Figura 20 - Gráfico normal dos efeitos padronizados mostrando a significância de cada um dos fatores com relação a conversão do glicerol

Em relação a seletividade ao ácido glicérico, segunda resposta analisada do planejamento fatorial, por meio do diagrama de Pareto e do gráfico normal dos efeitos padronizados, mostrados nas figuras 21 e 22, nenhum dos fatores modificados influenciou nesta resposta analisada. Este parâmetro se mostrou num patamar médio de $81 \pm 8\%$ para todos os ensaios.

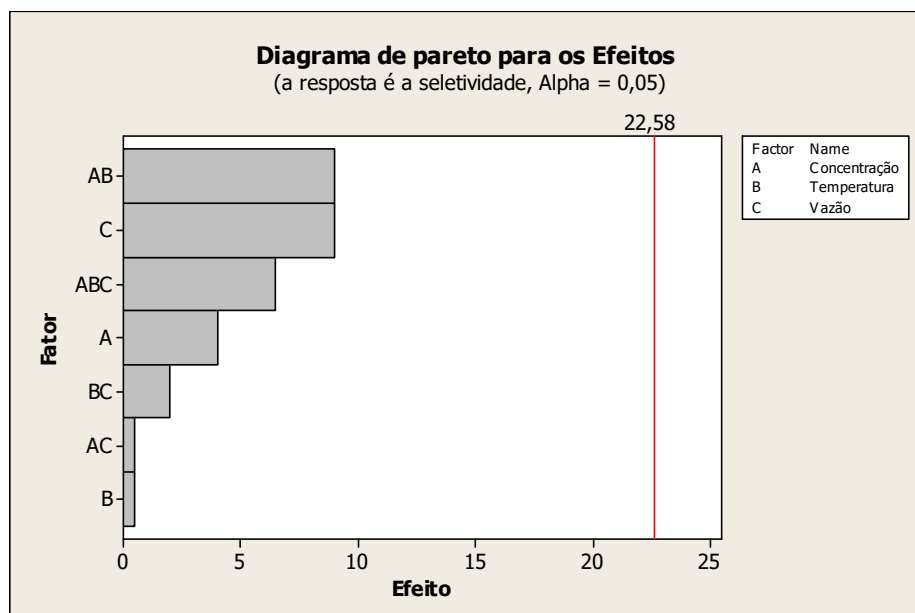


Figura 21 - Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados, mostrando a relação do efeito com a seletividade ao ácido glicérico

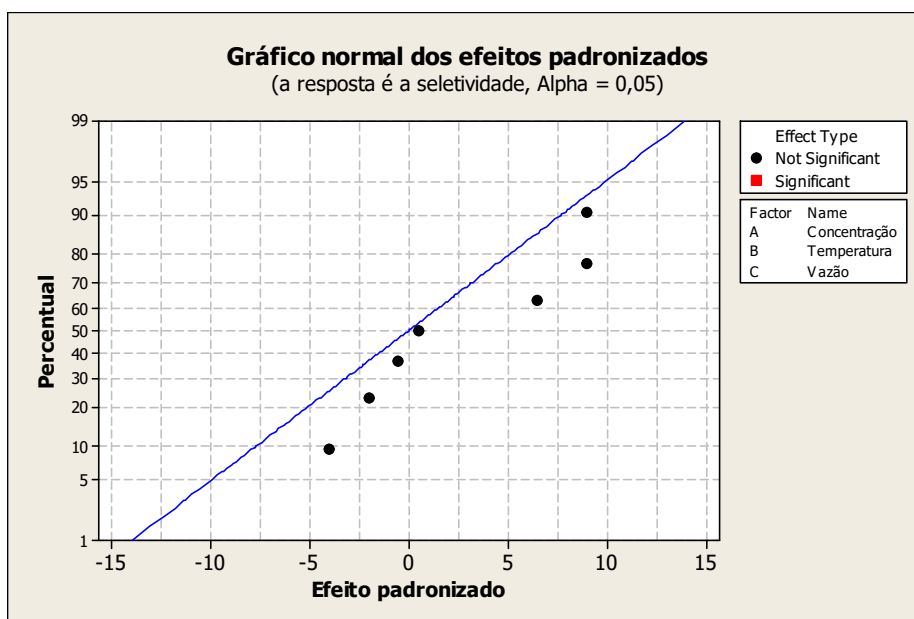


Figura 22 - Gráfico normal mostrando dos efeitos padronizados mostrando a significância de cada um dos parâmetros em relação a seletividade ao ácido glicérico

Esse comportamento deve-se a característica do catalisador, o qual, mantém seletividades altas pela presença do Paládio, algo melhorado pela presença do Níquel. Quando comparamos os resultados para as melhores condições entre o catalisador bimetálico utilizado de Pd-Ni (1%;10%) suportado em carvão ativado com um catalisador monometálico de Pd (1%) sobre o mesmo suporte, observamos que houveram aumentos em todas os parâmetros de resposta analisados. Os dados para comparação estão presentes na tabela 3.

Tabela 3 – Dados dos parâmetros de resposta para o catalisador bimetálico de Pd e Ni e do catalisador monometálico de Pd

	Catalisadores		Melhorias
	Pd-Ni (1%; 10%)	Pd (1%)	
Conversão	39%	31%	24,7%
Seletividade	91%	64%	43,1%
Rendimento	36%	20%	78,4%

Como pode-se observar, houveram melhorias de 24,7% em relação a conversão, 43,1% em relação a seletividade e 78,4% de rendimento pela adição do níquel ao catalisador, para 5 horas de reação. Isso pode ser explicado devido a uma influência combinada entre a distribuição eletrônica do níquel e uma maior disponibilidade de sítios ativos, por meio de regiões mais ácidas, para a adsorção do oxigênio, melhorando assim os resultados da reação de oxidação, algo também

observado por Yan *et al*, 2020 e Zhou *et al*, 2022 em suas utilizações deste metal como catalisador em reações oxidativas.

Em relação ao rendimento da reação para a formação de ácido glicérico, de acordo com o Diagrama de Pareto para os efeitos, mostrado na figura 23, o único efeito que influenciou de forma significativa nesta resposta foi a variação da temperatura. O valor padronizado do efeito ficou acima do valor de referência (16,94), indicando assim, a criticidade do fator.

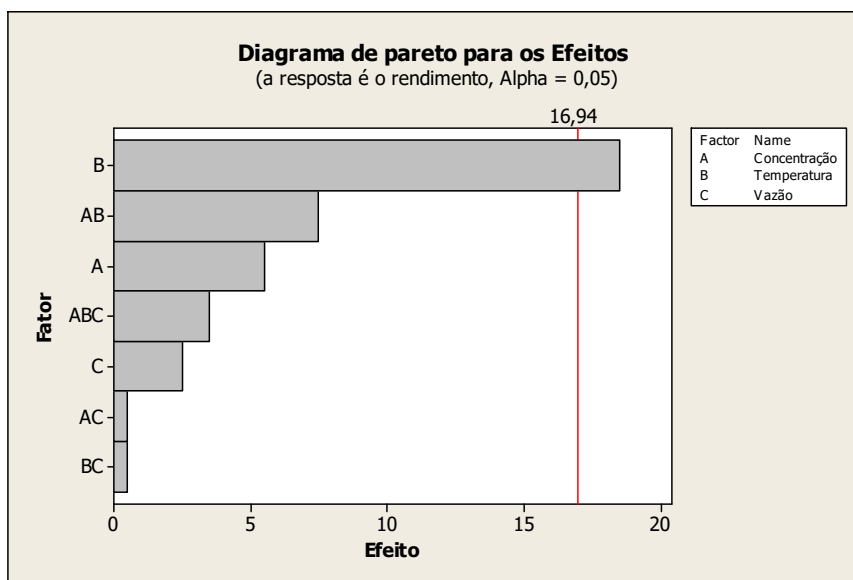


Figura 23 - Diagrama de Pareto para os efeitos normalizados em relação ao rendimento

De acordo com o gráfico normal dos efeitos padronizados, mostrado na figura 24, atribui-se ao aumento da temperatura, também, uma influência positiva no rendimento, visto que o valor do efeito padronizado se situa à direita da reta de referência, e pela sua distância, é algo significativo para a modificação do seu valor.

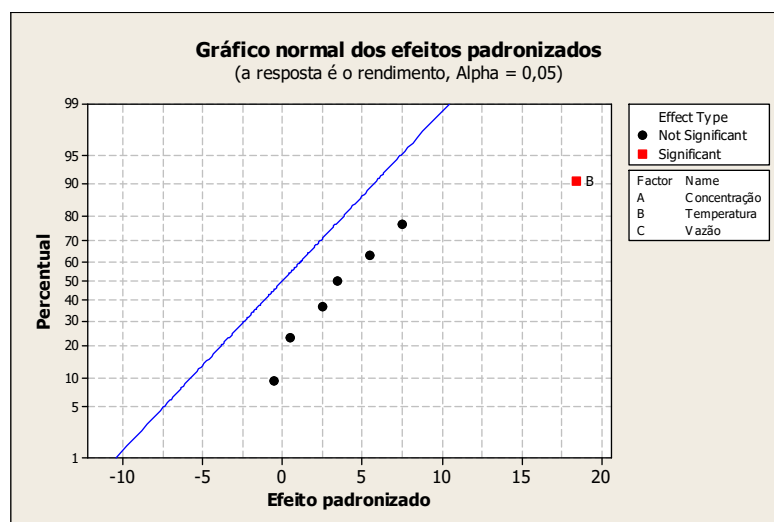


Figura 24 - Gráfico normal dos efeitos padronizados mostrando a significância de cada um dos fatores para o rendimento da reação em relação a formação do ácido glicérico

4.3 MODELAGEM CINÉTICA

Para a realização da modelagem cinética da reação, foram utilizadas as razões máximas de glicerol e hidróxido de sódio, bem como máxima vazão de O_2 , para 3 diferentes temperaturas, buscando determinar o valor da energia de ativação da reação de formação do produto de interesse do trabalho, o Ácido Glicérico.

Foi observado, de acordo com as análises através da CLAE, que os principais produtos encontrados no meio reacional foram Ácido Glicérico, Ácido Glicólico e Ácido Tartrônico. Deste modo, a modelagem se baseou na formação destes 3 produtos.

Como mostrado por Brainer *et al* 2014, as resistências de transferência de massa envolvidas são desprezíveis, tanto em relação a solubilização do oxigênio, pela alta vazão utilizada, quanto em relação a difusão dos reagentes aos poros do catalisador, pelo tamanho de partícula do suporte utilizado e agitação presente. Diante disso, tem-se um regime cinético determinante, sendo possível realizar a modelagem matemática e determinação das constantes cinéticas de acordo com os resultados dos ensaios oxidativos.

O processo de oxidação do glicerol é realizado por meio de uma catálise heterogênea, através do mecanismo mostrado na figura 25, e ao serem levados em conta todos os processos adsorptivos envolvidos, são obtidas as seguintes etapas para a reação, mostradas na tabela 4:

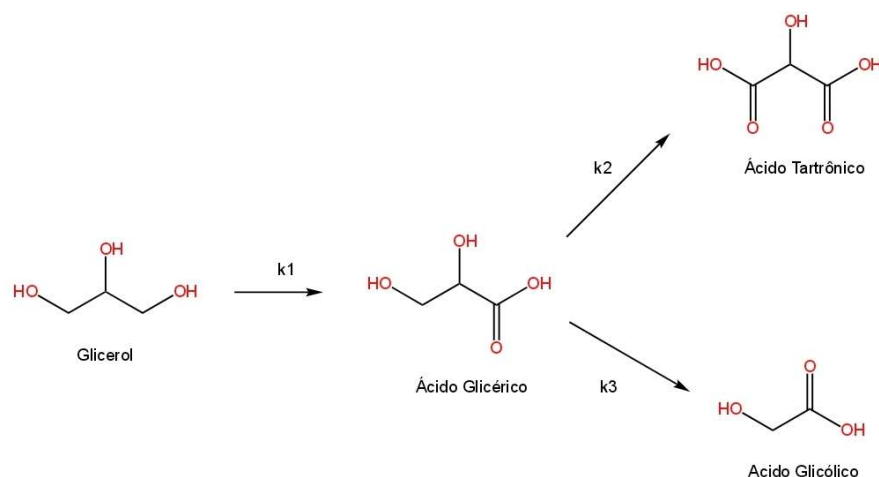


Figura 25 - Mecanismo de oxidação para a oxidação catalítica do glicerol

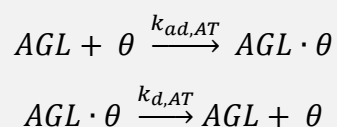
Fonte: Adaptado de Ferreira Filho, 2019

Tabela 4 - Etapas da reação de oxidação do glicerol a partir do mecanismo completo

Fonte: Adaptado de Ferreira Filho, 2019

Etapas	Reações
Adsorção/dessorção do glicerol à superfície do catalisador	$O_2 + \theta \xrightarrow{k_{ad,O}} O_2 \cdot \theta$ $G + \theta \xrightarrow{k_{ad,G}} G \cdot \theta$ $O_2 \cdot \theta \xrightarrow{k_{d,O}} O_2 + \theta$ $G \cdot \theta \xrightarrow{k_{d,G}} G + \theta$
1ª Etapa oxidativa - Síntese do Ácido Glicérico (AG)	$O_2 \cdot \theta + G \cdot \theta \xrightarrow{k_1} AG \cdot \theta$
Adsorção/dessorção do AG do poro do catalisador	$AG + \theta \xrightarrow{k_{ad,AG}} AG \cdot \theta$ $AG \cdot \theta \xrightarrow{k_{d,AG}} AG + \theta$
Oxidação catalítica do AG à Ácido Tartrônico (AT)	$O_2 \cdot \theta + AG \cdot \theta \xrightarrow{k_2} AT \cdot \theta$
Adsorção/dessorção do AT do poro do catalisador	$AT + \theta \xrightarrow{k_{ad,AT}} AT \cdot \theta$ $AT \cdot \theta \xrightarrow{k_{d,AT}} AT + \theta$
Oxidação catalítica do AG à Ácido Glicólico (AGL)	$O_2 \cdot \theta + AG \cdot \theta \xrightarrow{k_3} AGL \cdot \theta$

Adsorção/dessorção do AGL do poro do catalisador



Para modelagem por meio destas etapas, utiliza-se o modelo de Langmuir-Hinshelwood, o qual prevê o processo ocorrendo em mais de uma fase. Entretanto, foi proposto uma simplificação para a realização desta modelagem: um modelo pseudohomogêneo.

Outra modificação do modelo foi realizada: como proposto por Diaz *et al* 2016, o glicerol pode ser oxidado diretamente à ácido glicólico por uma via não catalítica. Deste modo, foi utilizado o seguinte mecanismo, mostrado na Figura 26:

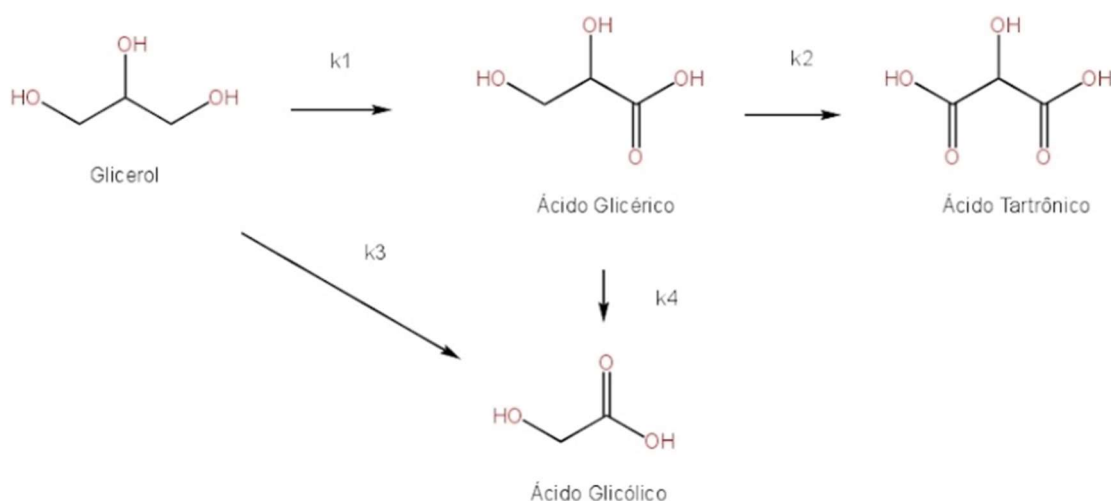


Figura 26 -Mecanismo reacional proposto para a modelagem matemática das reações de oxidação do glicerol

As simplificações propostas para modelagem matemática do problema estão presentes na tabela 5 a seguir:

Tabela 5 - Etapas pseudo-homogêneas da reação de oxidação do glicerol

Etapas	Reações
1ª Etapa oxidativa - Síntese do Ácido Glicérico (AG) a partir do Glicerol (G)	$O_2 + G \xrightarrow{k_1} AG$
Oxidação catalítica do AG à ácido tartrônico (AT)	$O_2 + AG \xrightarrow{k_2} AT$
Oxidação não catalítica do G à ácido glicólico (AGL)	$O_2 + G \xrightarrow{k_3} AGL$
Oxidação catalítica do AG à AT	$O_2 + AG \xrightarrow{k_4} AT$

A partir do glicerol, são gerados diretamente dois produtos: Ácido Glicérico e Ácido Tartrônico. O primeiro é gerado pela via catalítica, já o segundo parte por uma reação homogênea de oxidação. A partir do ácido glicérico, tem-se a suposição da formação do Ácido Tartrônico e Glicólico através da via catalítica. Desse modo, foi obtido o seguinte sistema de equação diferenciais para solução computacional:

$$-r_G = \frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_G - k_3 C_G \quad (4)$$

$$r_{AG} = \frac{dC_{AG}}{dt} = k_1 C_G - (k_2 + k_4) \cdot C_{AG} \quad (5)$$

$$r_{AGL} = \frac{dC_{AGL}}{dt} = k_3 C_G + k_4 C_{AG} \quad (6)$$

$$r_{AT} = \frac{dC_{AT}}{dt} = k_2 C_{AG} \quad (7)$$

De acordo com a modelagem, foram obtidos os seguintes valores para as constantes cinéticas para a reação à 60°C, mostrados na tabela 6:

Tabela 6 - Valores das constantes cinéticas da reação de oxidação do glicerol de acordo com o mecanismo proposto

Constantes cinéticas para a reação (s^{-1})	
K_1	0,0018
K_2	0,0005
K_3	0,0004
K_4	0,0000

Observamos uma maior taxa de reação para a reação de síntese do ácido glicérico do que para os outros componentes detectados no meio reacional, indo de encontro com os resultados obtidos de seletividade. Além disso, a constante de número 4, relativa à produção de ácido glicólico a partir de ácido glicérico, resultou num valor muito próximo de zero, sendo assim desprezada, o que confirma o mecanismo proposto por Diaz *et al* 2016, que mostra que o ácido tartrônico é produzido principalmente pela via não catalítica a partir do glicerol.

A partir dessas constantes foi produzido um gráfico de ajuste do modelo aos pontos experimentais, mostrados na figura 27 a seguir:

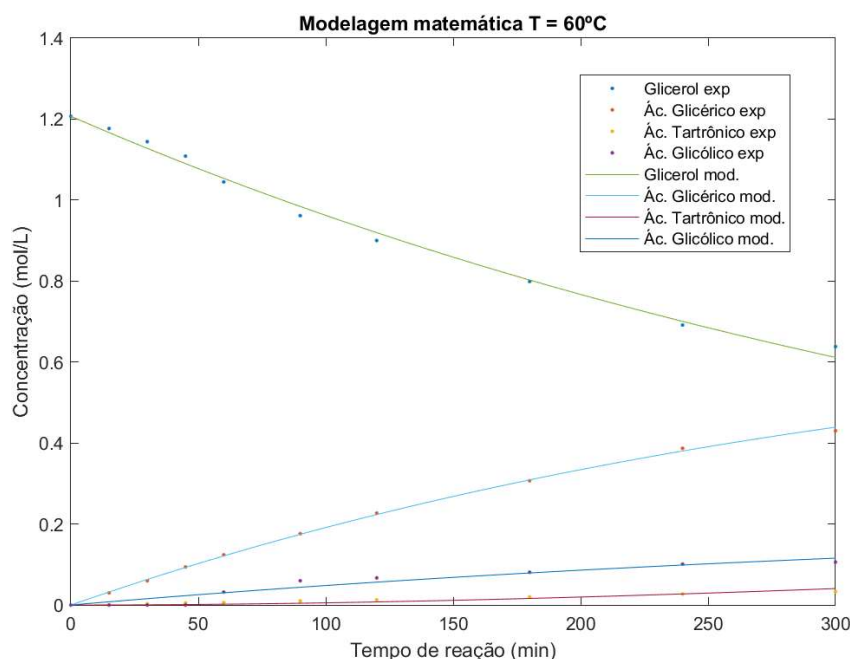


Figura 27 - Gráfico comparativo da modelagem matemática e dos pontos experimentais

Além disso, a partir dos dados obtidos da modelagem e por meio da equação de Arrhenius e sua linearização (equações 8 e 9), mostrada na figura 28 foi possível obter a energia de ativação, utilizando o coeficiente angular da reta obtida, para a produção de ácido glicérico, presente na tabela 7.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

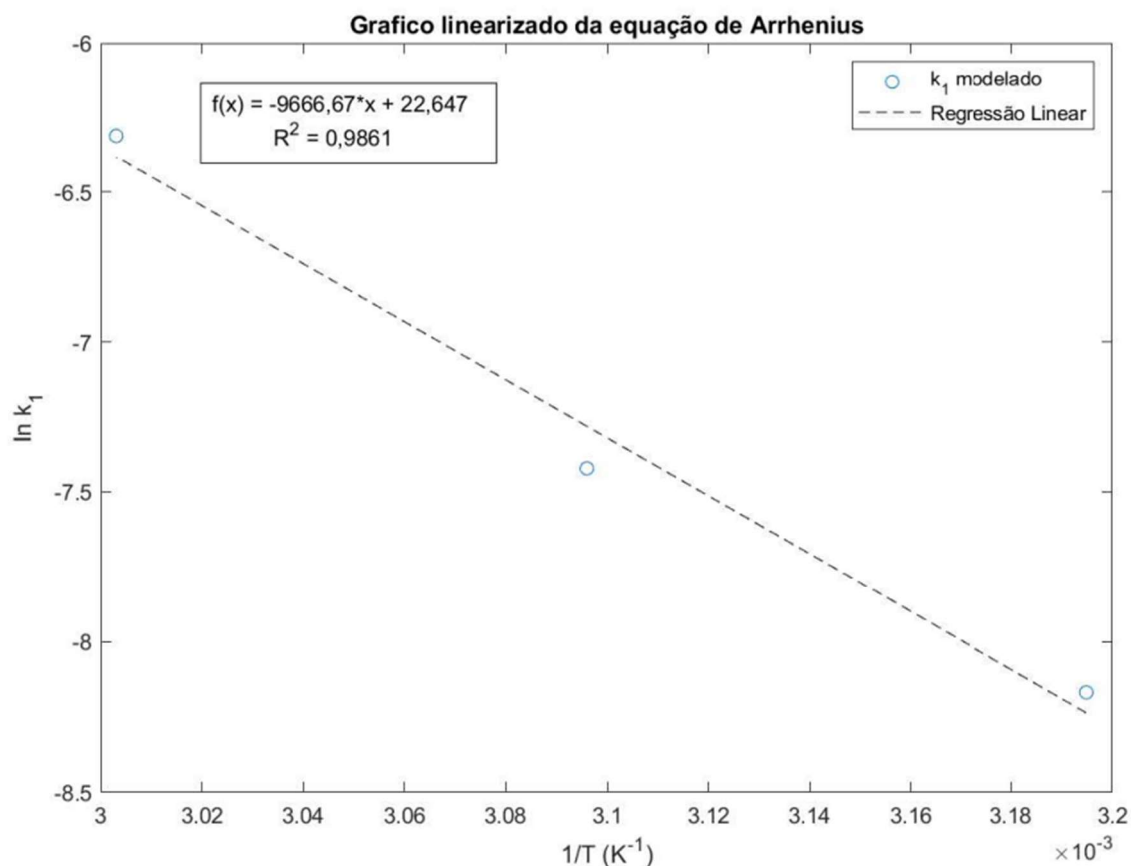


Figura 28 - Gráfico da linearização dos valores da constante cinética à diferentes temperaturas para a reação de oxidação do glicerol ao ácido glicérico

Tabela 7 - Valores de k_1 para diferentes temperaturas e valor da energia de ativação para formação do ácido glicérico

Valores de k_1 para diferentes temperaturas e energia de ativação

k_1 (s^{-1}) (60°C)	0.00182
k_1 (s^{-1}) (50°C)	0.00060
k_1 (s^{-1}) (40°C)	0.00028
E_a (J)	80369

Assim como mostrado por Diaz *et al*, 2016, a energia de ativação foi calculada como sendo 80,369 kJ/mol, dentro do intervalo de valores de 70 – 95kJ para oxidação do glicerol ao Ácido Glicérico.

Para comprovar os valores como sendo plausíveis para a modelagem, foi calculado o erro médio do modelo por meio da equação 10 a seguir:

$$Erro(\%) = \frac{|y_{exp} - y_{modelo}|}{y_{exp}} \times 100(\%) \quad (10)$$

Para o Glicerol, o erro médio obtido foi de 1%. Já para o AG, AT e AGL, os resultados foram 5%, 9% e 8%, respectivamente, mostrando um bom ajuste do modelo matemático à reação e uma confiabilidade em sua utilização.

5 CONCLUSÃO

Portanto, na busca de alternativas para o consumo do glicerol excedente da produção do biodiesel, foi realizada a oxidação desse subproduto por meio da utilização de um catalisador bimetálico de níquel dopado com paládio (10% - 1%) suportado em carvão ativado.

A reação foi processada, sendo avaliada a influência do níquel através de um planejamento fatorial por meio de três fatores: temperatura, razão de hidróxido de sódio e glicerol e vazão de oxigênio, obtendo como resposta os parâmetros de conversão do reagente, rendimento e seletividade na síntese do ácido glicérico. Além disso, foram comparados os resultados obtidos para a mesma reação, nas melhores condições, utilizando um catalisador de paládio (1%).

Por fim, foi realizada a modelagem cinética da reação por meio do software MATLAB®, onde foram determinadas as constantes cinéticas de síntese do ácido glicérico, bem como a energia de ativação para esta reação, através da suposição um mecanismo pseudohomogêneo.

De acordo com o planejamento fatorial e com a utilização do software estatístico Minitab®, observou-se que os fatores mais importantes para a conversão do glicerol foram a temperatura, seguido de um efeito combinado entre temperatura e concentração de hidróxido e, por último, a razão de hidróxido de sódio, não havendo influência significativa da vazão de oxigênio no parâmetro. Quando aumentada isoladamente a temperatura na condição de concentração mais baixa da base, foi observada uma melhora de 150%, e na condição mais alta de 310%. Ao ser aumentada a concentração de hidróxido na melhor condição de temperatura, o aumento da conversão foi de 56%.

Em relação a seletividade, não houve fator importante na modificação do parâmetro, característica do metal Paládio presente no catalisador, mostrando um patamar médio de $81 \pm 8\%$ para todos os ensaios.

Ao ser comparado as respostas da reação de oxidação do catalisador bimetálico com o catalisador monometálico de Paládio, observou-se uma melhora de 24,7% na conversão, 43,1% na seletividade e 78,4% no rendimento, mostrando que a presença do níquel melhora os parâmetros observados da reação.

A modelagem matemática da cinética da reação foi realizada pelo ajuste dos dados através de um sistema de equações diferenciais considerando um mecanismo

de síntese do ácido Tartrônico por uma reação não catalítica diretamente do glicerol. Pela resolução deste sistema através do software MATLAB® foram encontrados os seguintes valores para as constantes cinéticas à 60°C, k_1 , k_2 , k_3 , k_4 : 0,0018 s⁻¹, 0,0005 s⁻¹, 0,0004 s⁻¹ e, aproximadamente, zero s⁻¹, respectivamente. A quarta constante representa a formação de ácido glicólico por meio de uma via catalítica vindo do ácido glicérico, logo, mostrou-se que a formação por esta via é desprezível, de acordo com a constante calculada.

Ao serem calculados os erros médios do modelo foram obtidos erros de 1%, 5%, 9% e 8% para as concentrações do glicerol, ácido glicérico, ácido glicólico e ácido tartrônico, respectivamente, mostrando um bom ajuste e confiabilidade em sua utilização.

REFERENCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). **Painel Dinâmico de Produtores de Biodiesel**, 2022. <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiaOTlkODYyODctMGJjNS00MGlyLWJmMWltNGJINDg0ZTg5NjBliwidCl6ljQ0OTlmNGZmLTl0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzIxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22>, acessado em: 04 de setembro de 2022.

ARANHA, Carla. **Uma nova crise do petróleo?**. Exame, 2022. Disponível em: <https://exame.com/revista-exame/uma-nova-crise-do-petroleo/>. Acesso em: 04 de setembro de 2022.

BEHR, Arno et al. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 13-30, 2008.

BHARGAVA, Anuj et al. A comprehensive review on catalytic etherification of glycerol to value-added products. **Reviews in Chemical Engineering**, 2022.

BRAINER, J. E. N. et al. Wet oxidation of glycerol into fine organic acids: catalyst selection and kinetic evaluation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 4, p. 913-923, 2014.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, ano 153, n. 57, p. 1, 23 mar. 2022.

CENTI, Gabriele; VAN SANTEN, Rutger A. (Ed.). **Catalysis for renewables: from feedstock to energy production**. John Wiley & Sons, 2007.

CHORNAJA, Svetlana et al. Oxidation of glycerol with oxygen in alkaline aqueous solutions in the presence of supported palladium catalysts prepared by the extractive-pyrolytic method. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 108, n. 2, p. 341-357, 2013.

DE SANTANA, Keissy Vanderley et al. GLICEROL RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUAS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS POR VIAS QUÍMICAS E BIOTECNOLÓGICAS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, VII, 2016, Campina Grande. *Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental*, Campina Grande: IBEAS, 2016. p.1 -5.

DEMIREL-GÜLEN, Séval; LUCAS, Martin; CLAUS, Peter. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. *Catalysis Today*, v. 102, p. 166-172, 2005.

DE FARIAS, Paulo Henrique Miranda. **Produção e modelagem de derivados acetilados de glicerol**, 2020. 47f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2020.

DÍAZ, José Antonio et al. Kinetic modeling of the quasi-homogeneous oxidation of glycerol over unsupported gold particles in the liquid phase. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 118, n. 1, p. 72-79, 2016.

FERREIRA FILHO, Antônio José Madureira. **Avaliação de catalisadores suportados aplicados a reação de oxidação do glicerol**, 2019. 62f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2019.

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**. 2018.

HABE, Hiroshi et al. Biotechnological production of D-glyceric acid and its application. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 84, n. 3, p. 445-452, 2009.

HE, Zhiyan et al. Selective oxidation of glycerol over supported noble metal catalysts. **Catalysis** JIANG, Yuanyuan et al. Esterification of glycerol with acetic acid over SO₃H-functionalized phenolic resin. **Fuel**, v. 255, p. 115842, 2019.

KETCHIE, William C.; MURAYAMA, Mitsuhiro; DAVIS, Robert J. Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts. **Journal of catalysis**, v. 250, n. 2, p. 264-273, 2007.

LI, Yan-Yun et al. Iron-, cobalt-, and nickel-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation and asymmetric hydrogenation of ketones. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 9, p. 2587-2598, 2015.

LIANG, Dan et al. Bimetallic Pt—Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 12, p. 1059-1062, 2011.

MCCARTY, J. G.; WISE, H. Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel. **Journal of catalysis**, v. 57, n. 3, p. 406-416, 1979.

MENDES, Danylo Bezerra; SERRA, Juan Carlos Valdés. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. **Revista Liberato**, v. 13, n. 20, p. 59-68, 2012.

MOTA, Claudio José A.; PESTANA, Carolina FM. Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 416-425, 2011.

MUNEEB, Omar et al. Electrochemical oxidation of polyalcohols in alkaline media on palladium catalysts promoted by the addition of copper. **Electrochimica Acta**, v. 218, p. 133-139, 2016.

O que é o acordo de Paris?. CEBDS, 2019. Disponível em: <https://cebds.org/o-que-e-o-acordo-de-paris/#.YzHoRHbMK3B>. Acesso em: 04 de setembro de 2022.

RAHIM, Siti Aqilah Nadhirah Md et al. A review of recent developments on kinetics parameters for glycerol electrochemical conversion—A by-product of biodiesel. **Science of the Total Environment**, v. 705, p. 135137, 2020.

SATO, Shun. Application of glyceric acid to bio-related functional materials and improvement of microbial production. **Journal of Oleo Science**, p. ess20307, 2021.

SCHMAL, Martin. **Heterogeneous catalysis and its industrial applications**. Rio de Janeiro: Springer, 2016.

STOYTCHIEVA, Margarita; MONTERO, G. **Biodiesel**—quality, emissions and by-products. 2011.

TAN, H. W.; AZIZ, AR Abdul; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 27, p. 118-127, 2013. Today, v. 365, p. 162-171, 2021.

TORROBA, Agustín. Atlas dos biocombustíveis Líquidos 2020 - 2021, Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura. — São José, C.R.: IICA, 2021. 36 p.

UMPIERRE, Alexandre; MACHADO, Fabricio. Gliceroquímica e valorização do glicerol. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 106-116, 2013.

VOGT, Charlotte et al. Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 2, p. 127-134, 2018.

WANG, Huazhi et al. Large scale synthesis and characterization of Ni nanoparticles by solution reduction method. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 1, p. 97-100, 2008.

WOLSKI, L. Factors affecting the activity and selectivity of niobia-based gold catalysts in liquid phase glycerol oxidation. *Catalysis Today*, v. 354, p. 36-43, 2020.

XIE, Qinglong et al. Microwave-assisted catalytic dehydration of glycerol for sustainable production of acrolein over a microwave absorbing catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, p. 455-462, 2019.

XU, Lang; WU, Xing-Cai; ZHU, Jun-Jie. Green preparation and catalytic application of Pd nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 19, n. 30, p. 305603, 2008.

YAN, Hao et al. Ni–Co oxide catalysts with lattice distortions for enhanced oxidation of glycerol to glyceric acid. **Journal of Catalysis**, v. 381, p. 248-260, 2020.

ZHANG, Mengyuan et al. Reduced graphene oxide decorated with PtCo bimetallic nanoparticles: facile fabrication and application for base-free oxidation of glycerol. *Catalysis Today*, v. 298, p. 234-240, 2017.

ZHAO, Huaiyuan et al. Hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol over Cu-based catalysts: A short review. **Catalysis Today**, v. 355, p. 84-95, 2020.

ZHOU, Minghao et al. Ni-based MOFs catalytic oxidative cleavage of lignin models and lignosulfonate under oxygen atmosphere. **Fuel**, v. 320, p. 123993, 2022.

ZHU, Chengjun et al. Bioplastics from waste glycerol derived from biodiesel industry. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 1, p. 1-13, 2013.

APÊNDICES

Código do MATLAB® utilizado para modelagem matemática da reação:

```
function S=glicerol(k,tspan)

C0=[1.2070 0 0 0];
[T, SV]=ode45(@funcao,tspan,C0);
    function dc=funcao(t,c)
        dc(1)=-k(1)*c(1)-k(3)*c(1);
        dc(2)=k(1)*c(1)-(k(2)+k(4))*c(2);
        dc(3)=k(2)*c(2);
        dc(4)=k(3)*c(1)+k(4)*c(2);
        dc=dc';
    end
S=SV;
end
```