



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

PAULO HENRIQUE MIRANDA DE FARIAS

**CONVERSÃO CATALÍTICA DO GLICEROL PARA PRODUÇÃO SELETIVA DE
ÁCIDO GLICÉRICO**

Recife

2023

PAULO HENRIQUE MIRANDA DE FARIAS

**CONVERSÃO CATALÍTICA DO GLICEROL PARA PRODUÇÃO SELETIVA DE
ÁCIDO GLICÉRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia química. Área de concentração: Engenharia de processos químicos e bioquímicos.

Orientador (a): Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientador (a): Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu

Recife

2023

Catálogo na fonte:

Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4/1502

F224c Farias, Paulo Henrique Miranda de.
Conversão catalítica do glicerol para produção seletiva de ácido glicérico. / Paulo Henrique Miranda de Farias. – 2023.
79 f.: il., fig., tab.

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

Coorientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2023.

Inclui referências e apêndice.

1. Engenharia química. 2. Glicerol. 3. Ácido glicérico. 4. Oxidação catalítica. 5. Modelagem cinética. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de (orientador). II. Abreu, Cesar Augusto Moraes de (coorientador). III. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG/2023-117

PAULO HENRIQUE MIRANDA DE FARIAS

**CONVERSÃO CATALÍTICA DO GLICEROL PARA PRODUÇÃO SELETIVA DE
ÁCIDO GLICÉRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 15 / 02 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Sebastião José de Melo (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me deu as condições que me permitiram correr atrás e realizar meus sonhos.

À minha família, em especial, minha mãe, por todo suporte e apoio durante essa caminhada, que apresentou diversos obstáculos, e todos eu enfrentei com a ajuda deles. Sem eles eu não seria metade do que sou hoje, obrigado. Aos meus familiares, tios e tias, primos, avôs e avós (*in memoriam*) que sempre apoiaram e incentivaram meu caminho. São tantos familiares que precisaria de uma página dedicada a eles.

À Jéssika Cavalcanti, minha companheira, que em tantos momentos difíceis me apoiou ao longo dessa caminhada e que talvez jamais consiga retribuir.

Aos meus amigos: Juliana, Rayssa, Sophia, Felipe, Ayrton, Darlan, Humberto, Adilson, Michael e tantos outros, que me auxiliaram durante todo o meu curso, que me incentivaram a nunca desistir e me apoiaram em várias decisões e momentos difíceis

Gostaria de agradecer, em especial, ao Professor Nelson Medeiros, orientador, e ao Professor Cesar, coorientador, que me acolheram e me ajudaram a desenvolver esse trabalho desafiador.

À Profa. Dra. Janaína Versiani, que como minha orientadora de iniciação científica contribuiu para meu desenvolvimento. Agradeço também aos meus colegas do LSO, principalmente à Andressa, Maka (Rodolfo) e Valentina, pessoas que me ajudaram e me ensinaram nos momentos de pesquisa no laboratório.

A todos do Laboratório de Processos Catalíticos, pessoas que proporcionaram um conhecimento além do meu alcance. Professora Eliane, Antônio (além de amigo, professor de francês), Thiago, Luccas, Nathália, Dayane, Santulla, Elerson, Felipe e Gabryel, grandes amigos que levarei para além da universidade.

A Chesque e Rafael, amigos que me ajudaram na construção desse trabalho desafiador, seja por conselhos, seja por ensinamentos.

A todos os professores e professoras que tive ao longo da graduação e da vida. Tenho certeza que sem vocês, eu não teria chegado até aqui.

Aos laboratórios LAC, Laboratório de Análise de combustíveis, ao LATECLIM, Laboratório de Tecnologia Limpas e ao μ RAIQ, Laboratório de Microreatores Aplicados a Indústria Química, no apoio na caracterização do catalisador empregado.

À Universidade Federal de Pernambuco, pela infraestrutura disponível para a execução do projeto.

“A Matemática é o alfabeto que Deus usou para escrever o Universo”.
(Galileu Galilei; Costa, 2017).

RESUMO

Com a grande produção de biodiesel como nova fonte de energia renovável, tem-se aumentado a oferta de glicerol no mercado, cuja demanda não é suficiente, gerando um produto de baixo valor agregado. A reação de oxidação catalítica do glicerol para a produção de ácido glicérico é uma alternativa para esse cenário. O presente trabalho estudou a reação de oxidação do glicerol, variando parâmetros reacionais. O tempo reacional ideal para a reação foi de 180 minutos. Após esse tempo, o produto de desejo começa a ser consumido numa taxa superior à de produção, tornando o processo inviável. Observou-se que a razão molar de NaOH/Glicerol ideal para o processo é de 1,2 (M/M). Valores menores que 1 induzem a uma menor conversão do glicerol. A temperatura encontrada para melhor rendimento foi de 60°C, cujo rendimento foi de 67%. A adição de base ao longo da reação foi estudada e observou-se um valor de conversão próximo do valor para uma razão molar de 1,2 (M/M). Porém, sua seletividade foi inferior. A influência do contraíon na reação de oxidação foi observada, tendo uma diminuição no valor da seletividade em ácido glicérico quando o contraíon era o potássio, e não o sódio. A fim diminuir o custo de produção, foi estudado o uso de ar comprimido como fonte de oxigênio. Ao final de 300 minutos de reação, a conversão do glicerol foi de 65% e o rendimento em ácido glicérico foi 42%. O presente trabalho ainda realizou a modelagem cinética da reação. O modelo proposto mostrou-se eficiente, ajustando-se aos pontos experimentais com erros inferiores a 10%. As constantes cinéticas encontradas para a reação em 60°C, com razão molar de 1,2 foram: $k_1 = 0,035 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0,026 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 0,007 \text{ s}^{-1}$. Os valores para as energias de ativação de k_1 , k_2 e k_3 foram 37,63 kJ, 32,73 kJ e 26,74 kJ, respectivamente. O modelo pseudo-homogêneo não ajustou-se bem aos dados, o que torna este modelo imperfeito para as condições e mecanismo de reação.

Palavras-chave: glicerol; ácido glicérico; oxidação catalítica; modelagem cinética.

ABSTRACT

As with the considerable biofuel production as a renewable energy source, the glycerol offer has been increasing in the market, which demand is not enough for its consumption, making it a product of low added value. The catalytic oxidation reaction of glycerol for the production of glyceric acid is an alternative to this scenario. The present work has studied the glycerol oxidation reaction, varying reactional parameters. The ideal reaction time was 180 minutes. After this period, the desired product starts being consumed in a larger rate than it is produced, which makes it an unfeasible process. It is observed that the ideal molar ratio of NaOH/Glycerol is 1,2. Values under 1 induce a lower glycerol conversion. The most efficient temperature observed was at 60°C, which returned a 67% yield. The base addition was studied. Its conversion can be compared with molar ratio for 1,2. However, its selectivity was lower. The counterion influence in the oxidation reaction was observed, showing a decrease in the selectivity in glyceric acid when the counterion was potassium instead of sodium. The use of compressed air as oxygen source to decrease the production cost was studied. At 180 minutes of reaction the glycerol conversion was 65% and it achieved a 42% glyceric acid yield. The present work did a kinetic modelling for the reaction. The proposed model revealed itself to be efficient in adjusting to the experimental data with errors inferior to 10%. The obtained kinetic constants for the 60°C reaction, with molar ratio of 1,2, were: $k_1= 0,035 \text{ s}^{-1}$, $k_2=0,026 \text{ s}^{-1}$, $k_3=0,007 \text{ s}^{-1}$. The values for the activation energies of k_1 , k_2 , and k_3 were 37,63 kJ, 32,73 kJ e 26,74 kJ, respectively.

Keywords: glycerol; glyceric acid; catalytic oxidation; kinetic modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Síntese do biodiesel.....	19
Figura 2 - Produção de Biodiesel no Brasil ao longo dos anos.....	20
Figura 3 - Produção de Glicerol no Brasil.....	21
Figura 4 - Processos de transformações do glicerol.	22
Figura 5 - Estrutura do ácido glicérico.....	23
Figura 6 - Produtos reacionais via oxidação eletroquímica.	27
Figura 7 - Mecanismo reacional proposto para via eletroquímica.....	29
Figura 8 - Rota reacional proposto para oxidação do glicerol via reação eletroquímica.....	29
Figura 9 - Valores de seletividade para a eletro-oxidação do glicerol.....	30
Figura 10 - Mecanismo de foto-oxidação.....	31
Figura 11 - Mecanismo proposto para reação fotocatalítica com catalisadores de titânio.....	32
Figura 12 - Exemplos de hidroxiácido: a- alfa, ácido glicérico; b- Ácido Salicílico e c- ácido lactobiônico.	35
Figura 13 - Forno de Calcinação/Redução. 1. Forno; 2. Reator de redução/calcinação; 3.Rotâmetro gasoso.....	37
Figura 14 - Montagem experimental para a reação. 1. Reator; 2. Distribuidor de gás; 3.Impelidor para agitação; 4.Termopar; 5. Agitador mecânico; 6. Coleta de amostra; 7. Banho termostático; 8. Rotâmetro para o gás.	39
Figura 15 - Coletor automático.....	40
Figura 16 - Esquema de análise no cromatógrafo líquido de alta eficiência. 1. Fase móvel; 2. Esgoto; 3. Detector de índice de refração; 4.Bomba; 5. Válvula de injeção; 6. Forno da coluna; 7. Coluna cromatográfica; 8. Interface; 9. Computador.....	41
Figura 17 - Cromatograma característico. 1- Ácido Tartrônico; 2- Ácido Glicérico; 3- Dihidroxiacetona; 4- Glicerol; 5- Padrão interno.....	41
Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção para o suporte empregado.	44
Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção para o catalisador empregado.....	45
Figura 20 - Micrografia de varredura com ampliações de: a) 1,0k; b) 2,0k; c) 3,0k; e d)10,0k.	46
Figura 21 - Imagem de EDS para todos os metais. verde escuro-Pt; vermelho – Cu; verde claro-Ni.....	47
Figura 22 - Imagem EDS para: a- Platina; b- Cobre e c- Níquel.....	47
Figura 23 - Espectro de soma de Mapas.....	48
Figura 24 - Difratoograma de Raio-X para o suporte empregado.	49
Figura 25- Difratoograma de Raio-X para o catalisador utilizado.	49
Figura 26 - Análise termogravimétrica para o catalisador empregado.	50
Figura 27 - Perfil reacional da reação ao longo do tempo. Condições: Razão molar [NaOH]/Glicerol = 1,2. T=60°C.....	51
Figura 28 – Conversão do glicerol em função da razão da concentração de NaOH/Glicerol. Condições: T=60°C. Tempo=180 minutos.	52
Figura 29 - Conversão em relação a razão NaOH/Glicerol. Condições: T=60°C. Tempo=180 minutos.....	53
Figura 30 - Seletividade e rendimento em ácido glicérico. Condições: T=60°C. Tempo=180 minutos.....	54
Figura 31 - Influência da temperatura na reação. Condições: Razão molar NaOH/Glicerol = 1,2. Tempo=180 minutos.....	56
Figura 32 - Comparação dos experimentos com pH constante. Condições: Temperatura=60°C. Tempo=180 minutos.....	57

Figura 33 - Influência do Contraíon na reação. Condições: Temperatura=60°C. Razão molar NaOH/Glicerol = 0,8. Tempo=180 minutos.	59
Figura 34 - Valores de Conversão, Seletividade e Rendimento com o uso de ar comprimido ao longo do tempo. Condições: Temperatura=60°C. Razão molar NaOH/Glicerol = 1,2.	60
Figura 35 - Comparação do uso de ar comprimido e O ₂ Puro. Condições: Razão molar [NaOH]/Glicerol = 1,2. T=60°C, tempo: 180 minutos.	60
Figura 36 - Modelo reacional proposto.	61
Figura 37 - Mecanismo reacional Langmuir-Hinshelwood.	62
Figura 38 - Ajuste do modelo Langmuir-Hinshelwood para a reação. Condições: [NaOH] = 60g.L ⁻¹ ; T = 60°C.	66
Figura 39 - Ajuste do modelo Pseudo-Homogêneo para a reação. Condições: [NaOH] = 60g.L ⁻¹ ; T = 60°C.	71
Figura 40 - Curva de calibração para o Glicerol.	78
Figura 41 - Curva de Calibração Para o Ácido Glicérico.	78
Figura 42 - Curva de Calibração para o Ácido Tartrônico.	79
Figura 43 - Curva de Calibração para a Dihidroxiacetona.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros.	45
Tabela 2 - Fração mássica de cada metal no catalisador.....	48
Tabela 3 – Comparação na literatura entre conversão de glicerol, seletividade e rendimento em ácido glicérico e o presente trabalho.	55
Tabela 4 - Valores de TOF com a temperatura.....	56
Tabela 5- Erro percentual para o ajuste do modelo Languir-Hinshelwood.....	66
Tabela 6 - Valores das constantes cinéticas e adsorptivas em suas respectivas temperaturas.....	67
Tabela 7 - Valores da temperatura e constantes cinéticas na equação de Arrhenius linearizada.	68
Tabela 8 - Valores das energias de ativação para cada etapa reacional.....	68
Tabela 9 - Erro percentual para o ajuste do modelo Pseudo-Homogêneo.	71
Tabela 10 - Valores das constantes cinéticas pelo modelo Pseudo-Homogêneo em suas respectivas temperaturas.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
C_G	Concentração do Glicerol
C_{AG}	Concentração do Ácido Glicérico
C_{AT}	Concentração do Ácido Tartrônico
C_{DA}	Concentração da Dihidroxiacetona
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DRX	Difração de raio X
E_a	Energia de Ativação
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
IR	Índice de Refração
LITPEG	Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo, Gás e Biocombustíveis
LPC	Laboratório Processos Catalíticos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
pH	Potencial hidrogeniônico
TGA	Análise termogravimétrica
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

θ_o	Fração de cobertura de sítios para o oxigênio
θ_G	Fração de cobertura de sítios para o Glicerol
θ_{AG}	Fração de cobertura de sítios para o Ácido Glicérico
θ_{AT}	Fração de cobertura de sítios para o Ácido Tartrônico
θ_{DA}	Fração de cobertura de sítios para a Dihidroxiacetona
k_1	Constante cinética de oxidação do glicerol para ácido glicérico
k_2	Constante cinética de oxidação do Ácido Glicérico para ácido Tartrônico
k_3	Constante cinética de oxidação do glicerol para Dihidroxiacetona
K_G	Constante adsortiva do glicerol
K_{AG}	Constante adsortiva do Ácido Glicérico
K_{AT}	Constante adsortiva do Ácido Tartrônico
K_{DA}	Constante adsortiva da Dihidroxiacetona

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1.	A MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL E OS O BIOCOMBUSTÍVEIS	18
2.2.	BIODIESEL	19
2.3.	GLICEROL	21
2.3.1.	Produção de ácido glicérico	23
2.4.	INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS	34
2.4.1.	Efoliantes	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1.	MATERIAIS	36
3.2.	MÉTODOS.....	36
3.2.1.	Preparação dos catalisadores	36
3.2.2.	Fisiossorção de Nitrogênio	37
3.2.3.	Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado ao detector de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)	37
3.2.4.	Difratometria de Raios-X	38
3.2.5.	Análise termogravimétrica (TGA e DTG)	38
3.2.6.	Oxidação do Glicerol	38
3.2.7.	Coleta de amostra	39
3.2.8.	Análise Reacional	40
3.2.9.	Modelagem Cinética da Reação	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	44
4.1.1.	Fisiossorção de Nitrogênio	44
4.1.2.	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-EDS)	45
4.1.3.	Difratometria de Raios-X	48
4.1.4.	Análise termogravimétrica	50
4.2.	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO	50
4.3.	INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO/GLICEROL NA REAÇÃO	52
4.4.	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO	55
4.5.	REAÇÃO COM ADIÇÃO DE BASE AO LONGO DA REAÇÃO.....	57
4.6.	EFEITO DO CONTRA-ÍON NA CONVERSÃO E SELETIVIDADE DA REAÇÃO.....	58
4.7.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO NA ALIMENTAÇÃO DA REAÇÃO	59
4.8.	MODELAGEM CINÉTICA	61

4.8.1. Modelo Langmuir-Hinshelwood	62
4.8.2. Modelo Cinético Pseudo-Homogêneo	68
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	73
REFERÊNCIAS	74
APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

Com o notório crescimento da população mundial, tem-se observado um aumento cada vez maior na busca de combustíveis fósseis, como petróleo e gás natural. No entanto, sua demanda tem se tornado cada vez mais escassa (GONÇALVES et al, 2008; REDDY et al,2010). Esse uso exacerbado dessa classe de combustíveis tem provocado, pouco a pouco, mudanças na qualidade do ar e provocando impactos direto ao meio ambiente. Mudanças essas que começaram a levantar questionamentos e preocupações acerca do uso de combustíveis fósseis para a produção de combustíveis e solventes (OKLO, MATSINHA, MAKHUBELA,2019).

Em contrapartida, a comunidade científica tem incentivado e intensificado a procura de novas alternativas frente a utilização de combustíveis fósseis, tendo se destacado a busca de combustíveis renováveis como fontes de energias mais limpas, reduzindo, assim, os resíduos dos processos químicos (GONÇALVES et al, 2008; OKLO, MATSINHA, MAKHUBELA,2019; REDDY et al,2010).

Atualmente, os biocombustíveis são o principal exemplo dessas energias renováveis, sendo uma alternativa ao uso de derivados do petróleo (RAMOS, 2003). São considerados, ainda, combustíveis superiores, por não terem enxofre em sua composição, evitando, assim, a formação de gases SO_x em sua queima. A não liberação de gases SO_x reduz a poluição causada pelo seu uso, pois evita a formação de chuva ácida (MOTA, DA SILVA, GONÇALVES, 2009).

Quanto a sua classificação, os biocombustíveis podem ser classificados como primário e secundário, e sua classificação está ligado a sua origem. Para um biocombustível sem processamento, como lenha in natura, é classificado como primário. Porém, caso esse biocombustível seja oriundo de um processamento, como o etanol e o biodiesel, são classificados como biocombustíveis secundários (NIGAM, SINGH, 2011).

Como um dos principais representantes dos biocombustíveis secundários, o biodiesel é um éster monoalquílico, podendo ser produzido por meio de gorduras animais ou óleos vegetais (RAMOS, 2003). O biodiesel vem se tornando cada vez mais presente na sociedade brasileira, uma vez que a legislação vem exigindo uma maior porcentagem desse tipo de combustível no diesel oriundo de petróleo. Em 2004, o Brasil iniciou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que previa a adição do biodiesel no diesel fóssil. Nos anos seguintes, sua concentração cresceu de 3 %, em 2008, a 11%, em 2019, com uma projeção de 15% de mistura em 2023 (ANP, 2018).

A transesterificação de óleos vegetais, via catálise básica, é o principal meio de produção do biodiesel (MOTA, DA SILVA, GONÇALVES, 2009). Por essa rota sintética, os triacilglicerídeos são hidrolisados e formam, dentre outros componentes, o Biodiesel e o Glicerol (SANTOS, 2016). O glicerol é classificado como um tri álcool, com três carbonos na estrutura. É uma substância incolor, sem cheiro e muito viscosa (BEATRIZ, ARAÚJO, LIMA, 2011).

O aumento na produção de biodiesel acarretará numa produção maior de glicerol, aumentando sua oferta no mercado. Contudo, a demanda de glicerol ainda não é o suficiente para amparar sua produção. Em 2009, o volume de glicerol produzido como subproduto da produção do biodiesel, no Brasil, foi de 171.829 m³. Já em 2018, esse valor foi de 440.628 m³, um aumento maior que 156%. Os maiores produtores são as regiões Sul e Centro-Oeste, com 179.155m³ e 175.061m³, respectivamente (ANP, 2019). Com isso, fica evidente a oportunidade de melhorar o rendimento do processo de produção do biodiesel a partir da produção de produtos de maior valor agregado com o glicerol (PEITER, 2016).

Atualmente há diversos estudos para utilização do glicerol nas mais diversas áreas, como solvente em síntese orgânica na síntese de β -hidroxiésteres, via redução química de β -cetoésteres, em alternativa ao solvente convencional, o metanol (OLIVEIRA, 2014) e devido as suas propriedades físico-químicas semelhantes a solventes comuns, como DMF, dimetilformamida, e DMSO, dimetilsulfóxido, por ter baixa volatilidade, alto ponto de ebulição e propriedade de solubilizar sais inorgânicos, porém, sendo menos agressivo que os usuais (WONG, JAYANTH, CHENG, 2006; OLIVEIRA, 2014).

A produção de propeno via utilização da forma impura do glicerol, a glicerina, já vem sendo estudada. Esse produto é responsável por originar diversos compostos, como o polipropileno, empregado na fabricação de plásticos. Essa via de produção é ambientalmente favorável, evitando o processamento de matéria prima fóssil, pois o propeno é produzido em larga escala por via petroquímica, pelo processo de craqueamento à vapor (PAITER, 2016).

A produção de 1,3-Propanodiol foi estudada via reação de hidrogenólise, sendo o glicerol o reagente de partida. Com isso, pôde-se produzir esse componente utilizado em diversos setores, como resinas de poliésteres, tintas, lubrificantes e anti-congelantes (NAKAGAWA, 2010).

Alguns estudos na literatura demonstram a oxidação catalítica do glicerol via catalisadores baseados em ouro, platina e paládio, (TALEBIAN-KIAKALAEH et al., 2018),

podendo ainda serem dopados com cobre, (WLOLSKI, 2020), e suportados em carvão ativado, BRAINER et al., 2014). Nesses trabalhos, o ácido glicérico tem sido o produto de maior desejo, devido ao seu elevado valor de mercado, por ser um hidroxiácido, mais especificamente, um alfa-hidroxiácido.

A FDA, Food and Drug Administration, agência que regula produtos pra saúde humana nos Estados Unidos, descreve os hidroxiácidos como componentes que podem ser utilizados em cremes para fins de rejuvenescimento da pele, como a suavização de linhas e rugas, acne e clareamento de pele. O ácido glicérico, por ser um alfa-hidroxiácido, é utilizado para esta aplicação, tornando-o um produto de química fina. O mercado de cosméticos, no Brasil, movimenta anualmente cerca de US\$ 22,9 bilhões, segundo a ABIHPEC, Associação Brasileira da Indústria Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo geral produzir um produto de maior valor agregado ao glicerol, o ácido glicérico, via oxidação catalítica do glicerol. Para isso, os objetivos específicos são:

- Preparar catalisadores para a oxidação do glicerol;
- Caracterizar os catalisadores através das técnicas de difratometria de raios X (DRX), análises termogravimétricas (TGA), análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar os parâmetros de reação como tempo de reacional, razão de hidróxido de sódio/glicerol, temperatura, efeito do contra íon e adição contínua de base.
- Propor um modelo cinético da reação de oxidação;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste tópico estão comentados os principais tópicos e conceitos para a elaboração do presente trabalho.

2.1. A MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL E OS O BIOCOMBUSTÍVEIS

Com o acelerado crescimento populacional e socioeconômico, a busca por novas fontes de energias paralelas as convencionais, como petróleo, têm incentivado a pesquisas de fontes mais sustentáveis. A força motriz dessas pesquisas encontra-se em dois pilares, o esgotamento das fontes de petróleo de fácil extração e a incapacidade, pelo meio ambiente, de absorção dos gases emitidos (NIGAM, SINGH, 2011).

Como pivô na questão de emissão de gases poluentes, os transportes utilizam derivados fósseis com combustível, tendo como principais exemplos o diesel e a gasolina. Ambos produtos lançam, para a atmosfera, dióxido de carbono. A problemática dessa emissão é o grande aumento de compostos carbônicos na atmosfera, entrando no ciclo do carbono (NIGAM, SINGH, 2011). Atualmente, o principal recurso, e o mais disponível, é uso de biocombustíveis. Nesse sentido, o gás carbônico produzido pelo biocombustível será absorvido pela planta e formará a biomassa posteriormente utilizada, sem excedentes na atmosfera. Além de um melhor balanceamento entre a emissão e absorção desses gases poluentes, haverá uma redução da emissão de SO_x, pois os biocombustíveis são considerados combustíveis superiores, por não possuírem enxofre em sua composição (MOTA, 2009). Como exemplo, os principais biocombustíveis são o etanol e o biodiesel (NIGAM, SINGH, 2011).

O Brasil é um dos pioneiros na utilização de biocombustíveis. Desde 1975, quando lançado o Programa Brasileiro de Álcool, PBA, em detrimento à curvatura dos preços do açúcar e do petróleo, a produção de etanol para utilização como combustível a partir de biomassa. Sua aplicação se dá, inicialmente, pela adição à gasolina, aumentando sua octanagem. Posteriormente, com o desenvolvimento do motor *Flex-Fuel*, o Etanol 95% GL, Gay-Lussac, pode ser utilizado como combustível diretamente (LA ROVERE, PEREIRA, SIMÕES, 2011).

O Diesel que é utilizado como combustível é oriundo do petróleo. Para reduzir a poluição das emissões desse combustível foi desenvolvido o biodiesel.

O benefício ambiental do uso desse combustível é devido ao seu balanço energético positivo. Isto é, há mais energia liberada em seu uso, que energia utilizada para sua produção. (KNOTHE, 2017).

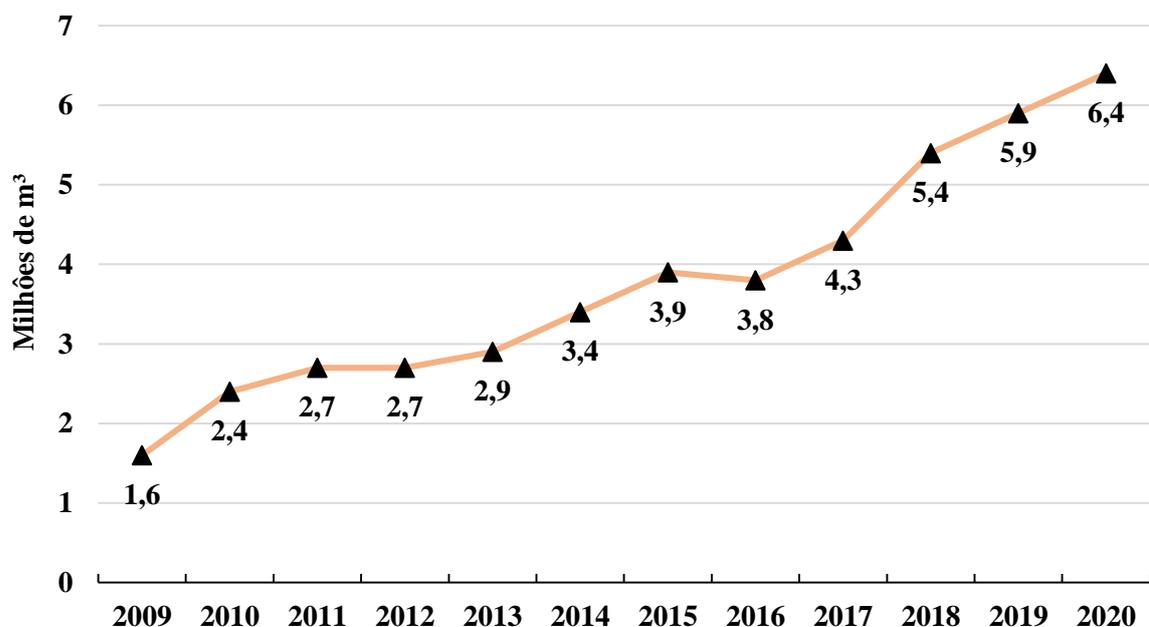
A sua produção para uso como mistura no diesel fóssil deve ser focada numa boa qualidade, visando a compatibilidade desses dois combustíveis frente à alguns pontos, como suas propriedades de fluxo frio que permitem a utilização do biodiesel em áreas geográficas e sazonais mais amplas. Os principais parâmetros são o ponto de névoa, o ponto de fluidez e frio ponto de entupimento do filtro (ABD MANAF, 2019).

No ano de 2004, o Brasil iniciava o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, prevendo a adição do biodiesel no diesel fóssil de forma gradativa. Em 2008, a porcentagem de biodiesel era de 3%. Em 2023, sua porcentagem será de 15%. (ANP, 2018)

Sua produção vem aumentando a cada ano. Como pode ser visto na Figura 2, seu volume de produção aumentou de 1,6 milhões de m³, em 2009, para 6,4 milhões de m³ em 2020, um aumento maior que 400% em 10 anos (ANP, 2021).

Na Figura 2 pode-se observar a evolução do crescimento da produção de biodiesel ao longo dos anos.

Figura 2 - Produção de Biodiesel no Brasil ao longo dos anos.



Fonte: Adaptado de ANP (2021).

2.3. GLICEROL

Pertencente ao grupo dos álcoois, o glicerol é um composto orgânico formado por três átomos de carbono, três átomos de oxigênio e oito átomos de hidrogênio. É classificado como um triálcool, pois possui três hidroxilas. O glicerol (1,2,3 – Propanotriol) é um líquido incolor, viscoso, inodor, totalmente solúvel em água e tem elevado ponto de ebulição. Sua forma impura é denominada glicerina (SINGH, 2020).

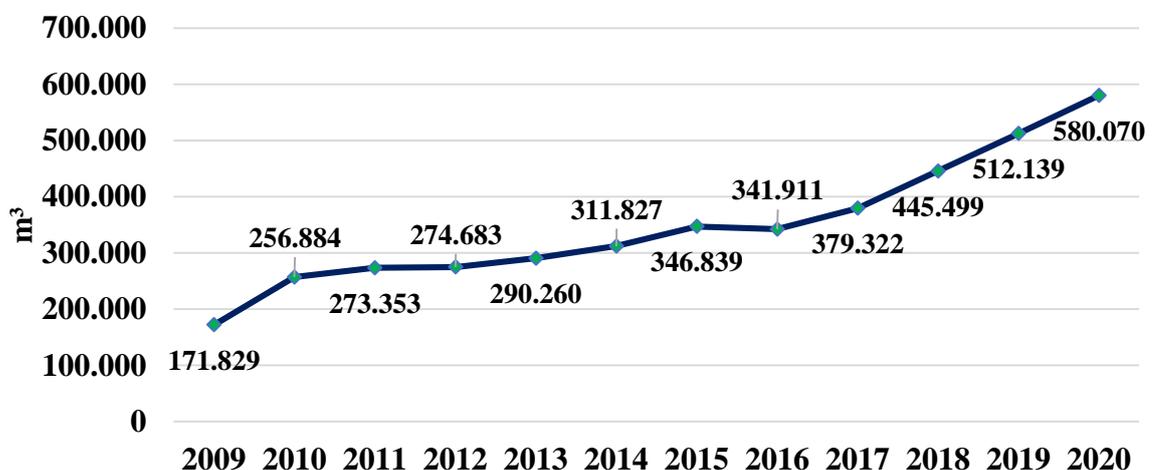
Inicialmente, toda produção de glicerina era oriunda do propileno, por meio da fermentação do ácido alélico ou hidrogenação de carboidratos. Contudo, com a produção em massa de biodiesel pela sua popularização, toda a glicerina que se encontra disponível no mercado é oriundo do processo de produção do biodiesel (WANG, 2020; HU, 2021).

Porém, essa glicerina é obtida de forma impura, sendo chamada de glicerina bruta. Esse produto, para ser utilizado como matéria prima em outro processo produtivo, deve sofrer um processo de purificação passando por uma série de tratamentos físico-químicos, até chegar nas faixas de purezas, denominadas de glicerina técnica (pureza entre 80% e 95%) ou glicerina farmacêutica (pureza acima de 95%) (SINGH, 2020)

A tendência mundial na produção de biodiesel ao longo dos anos, provocará uma maior oferta de glicerina no mercado. Como forma de amenizar sua desvalorização e diminuir os custos de produção do biodiesel é torná-la matéria prima para produção na indústria de química fina, aumentando seu valor agregado (TYSON et al., 2004).

A produção do glicerol vem crescendo a cada ano. Como pode ser visto na Figura 3, a produção de glicerol em 2009 foi de 172 mil m³, e em 2020, 580 mil m³:

Figura 3 - Produção de Glicerol no Brasil.

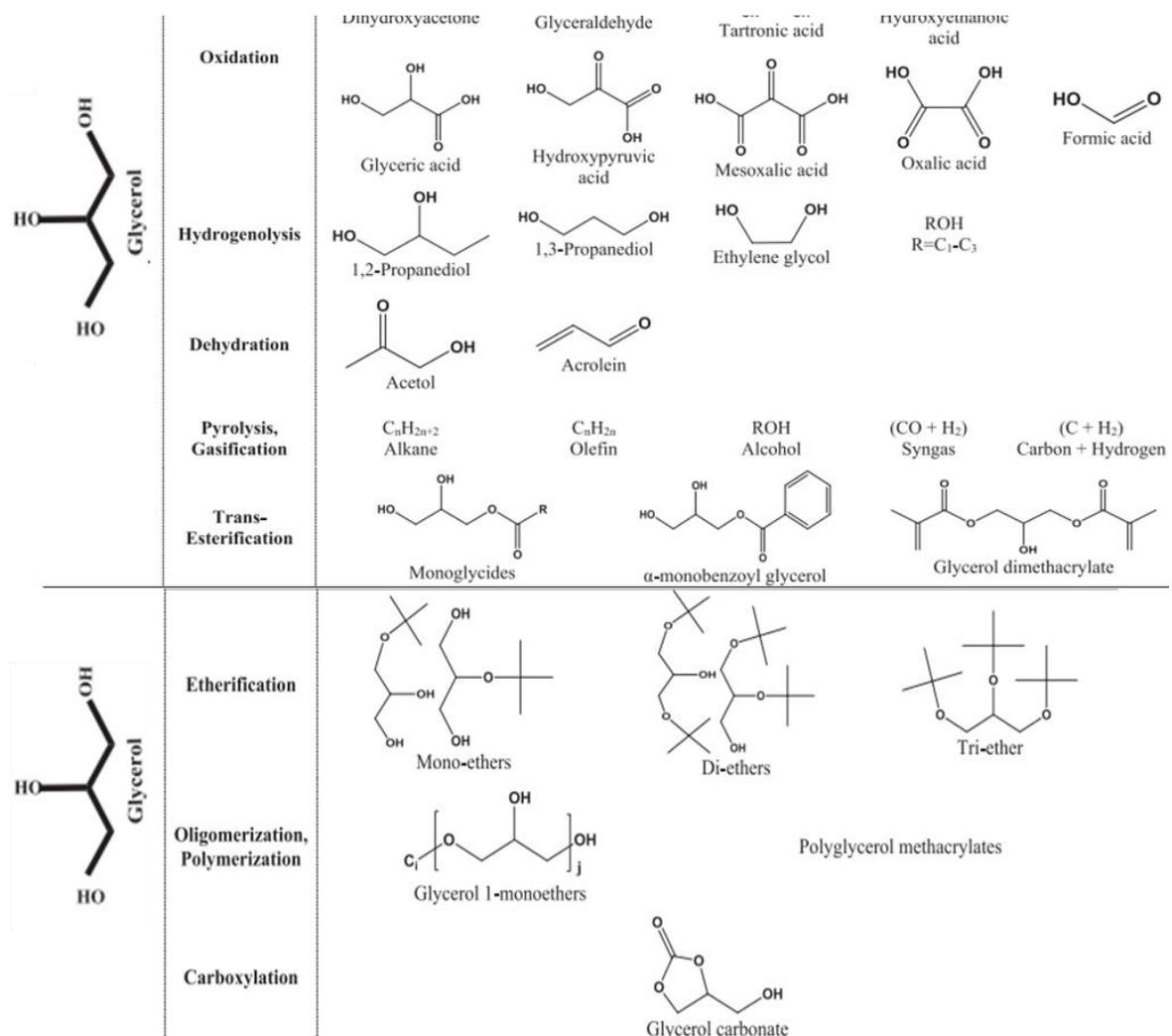


Fonte: Adaptado de ANP (2021).

Visto seu aumento de produção a cada ano no Brasil, sabe-se que no mundo observa-se esse mesmo comportamento. Com a crescente produção, criou-se preocupações acerca do destino do glicerol, visto que o mercado não consegue consumi-lo totalmente (WANG, 2020). Além disso, com uma alta oferta, seu valor de mercado têm caído a cada ano (ZAHID, 2021; HU, 2021).

A oferta e a versatilidade do glicerol é o que o torna grande precursor de estudos de transformação desse subproduto. As reações mais comuns que esse subproduto pode ter são reações de oxidação, hidrogenólise, desidratação, pirólise, esterificações, eterificações, polimerizações e carboxilação (TALEBIAN-KIAKALAIEH et al., 2018). Na Figura 4 pode-se encontrar as principais reações e transformações do glicerol.

Figura 4 - Processos de transformações do glicerol.



Fonte: Adaptado de Talebian-Kiakalaieh et al. (2018).

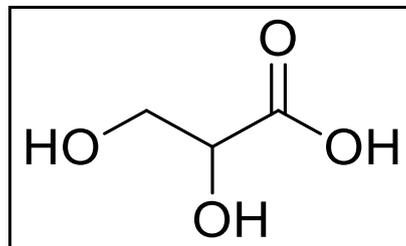
2.3.1. Produção de ácido glicérico

Dentre as reações de oxidação do glicerol para a produção de ácido glicérico, encontram-se, mais comumente, as reações via catalíticas, via eletroquímica e via fotocatalise.

2.3.1.1. Reações Catalíticas

Diversos estudos foram realizados na área da oxidação do glicerol. Como um dos principais produtos, é obtido o ácido glicérico, formado pela oxidação da hidroxila do carbono terminal. A Figura 5 ilustra a estrutura do ácido glicérico.

Figura 5 - Estrutura do ácido glicérico.



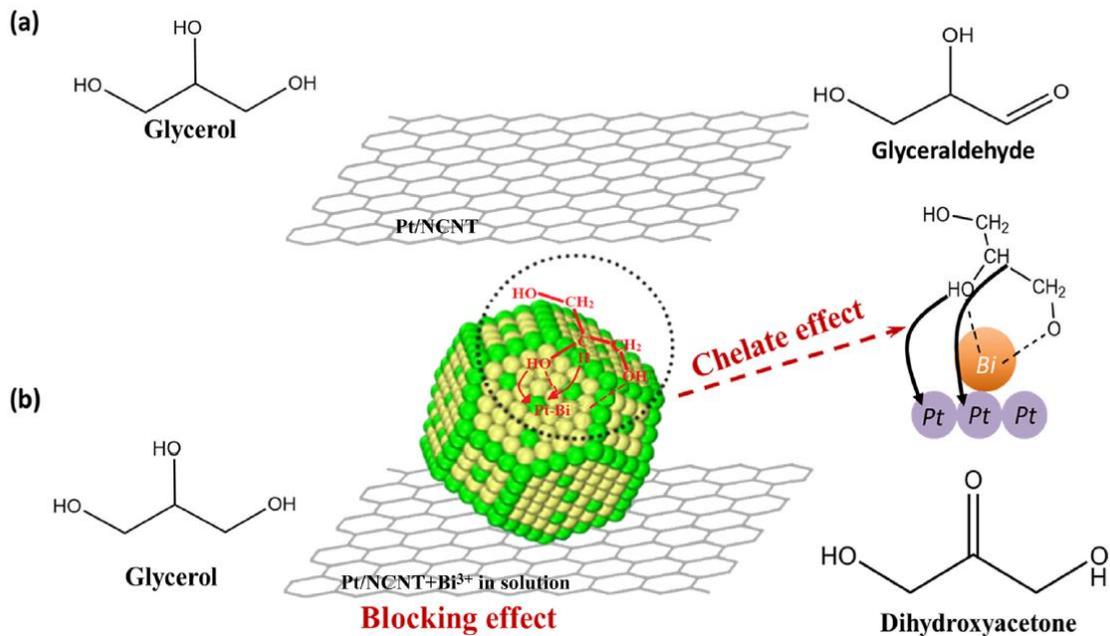
Fonte: Autor (2022).

As reações de oxidações catalíticas do glicerol podem ter várias rotas sintéticas, visto que há vários sítios ativos para oxidação, sendo eles os carbonos primário e o secundário. O caminho reacional está ligado diretamente as condições reacionais empregadas. Os metais empregados, a temperatura da reação, vazão de oxigênio e o valor do pH do meio são fatores importantes para entender o mecanismo reacional, segundo Talebian-Kiakalaieh e colaboradores (2018).

Brett e colaboradores (2011) avaliaram a aplicação de dois catalisadores bimetálicos na oxidação de glicerol a produtos C3, (com três carbonos, especificamente ácido glicérico e tartrônico) à temperatura ambiente (23°C). O Au-Pt/MgO e o Au-Pd/MgO foram sintetizados imobilizando partículas de metal coloidais em suporte de MgO. O resultados experimentais iniciais revelaram que as razões molares de metal e material de suporte teve forte efeito sobre a atividade catalítica. O catalisador de Au-Pt/MgO com fração molar de 1:1 atingiu cerca de 80% de seletividade de produtos a 60°C. No entanto, a seletividade dos produtos C3 obtidos foi cerca de 90% a apenas 40°C, aumentando a proporção de metal de Au/Pt (1/3). O catalisador ainda exibiu uma boa conversão (42,5%) com mais de 88% de seletividade de produtos C3 ao estender a reação tempo para 24 h e simultaneamente diminuiu a temperatura da reação para apenas 23°C. Todas as execuções experimentais no catalisador Au-Pt/MgO indicaram que era

mais ativo e seletivo para produtos C3 em comparação para o catalisador de Au-Pd/MgO. A Figura 6 ilustra o efeito da presença do bismuto na reação, mostrando a rota seletiva para cada caso.

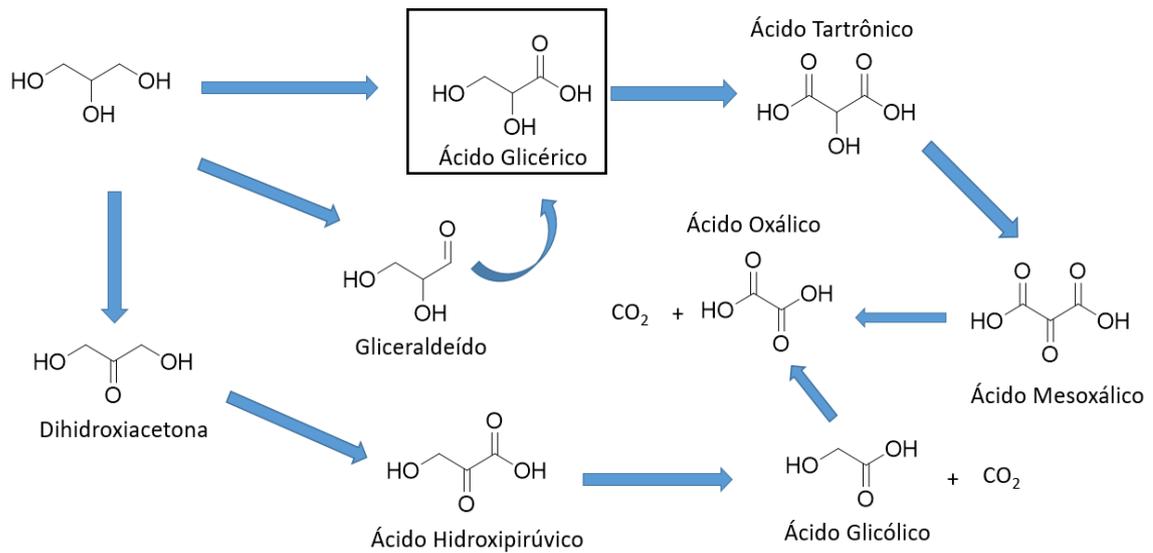
Figura 6 - Esquema do mecanismo de reação proposto para oxidação seletiva de glicerol (a) para ácido glicérico sobre Pt/NCNT e (b) para Dihidroxiacetona no sistema Bi-Pt/NCNT.



Fonte: Talebian-Kiakalaieh e colaboradores (2018).

Talebian-Kiakalaieh e colaboradores (2018) observaram diversas reações de oxidação do glicerol, avaliando a influência de cada suporte, de diferentes metais e diferentes vias de reação. Foram descritos o Ouro, a Platina e o Paládio como metais para melhores conversões do glicerol frente a esta reação. No entanto, o uso do ouro em reações dessa natureza e em fase aquosa dar-se-ia mais eficiente, uma vez que o ouro é mais resistente à lixiviação e à desativação causada pelo auto envenenamento devido aos subprodutos fortemente adsorvidos. Além dos metais nobres descritos, a presença do metal cobre e bismuto também eram fatores que determinavam a seletividade em ácido glicérico. A presença do cobre favoreceu a seletividade em ácido glicérico, atingindo um valor de 79% para um catalisador com ouro, enquanto a seletividade com o bismuto foi superior para a Dihidroxiacetona, atingindo uma seletividade de 81%, em catalisadores baseados em Platina. O mecanismo para reação de oxidação do glicerol, considerando todas as vias reacionais convencionais também foram descritos e estão ilustrados na Figura 7.

Figura 7 - Mecanismo reacional da reação de oxidação catalítica do glicerol.



Fonte: adaptado de Talebian-Kiakalaieh e colaboradores (2018).

Ainda sobre a influência das propriedades eletrônicas quanto a seletividade, Shen, Lie e Liu, (2015) relataram ter sintetizado o catalisador de Au-Pt/TiO₂ com razão atômica Au/Pt de 3/1, que exibiu alta atividade com 50%, 30% e 20% de seletividade para ácido glicérico, dihidroxiacetona e ácido glicólico, respectivamente. O catalisador Au-Pt/TiO₂ com maior teor de Pt realmente levou a maior seletividade para ácido glicérico e ácido glicólico, enquanto com maior Au conteúdo a formação de dihidroxiacetona foi reforçada. Esses efeitos indicaram o papel das propriedades eletrônicas do catalisador no ajuste, não apenas na atividade, mas também seletividade para produtos desejados na oxidação do glicerol.

Um estudo de oxidação do glicerol foi realizado por Brainer e colaboradores (2014), onde foram utilizados catalisadores a base de Platina, Paládio e Bismuto, suportados em carvão. Foi utilizado um volume de 700 mL com uma concentração de 1,08M de glicerol. Para o melhor rendimento na produção do ácido glicérico, 69,8%, foi utilizado o catalisador contendo as porcentagens, em massa, dos metais: Pd (0,2%), Pt (1%) e Bi (2%). A Reação foi acompanhada por 4 horas e em um pH alcalino, razão molar [NaOH/Glicerol] = 1,5, a 500 rpm e sob pressão atmosférica.

Wlolski (2020) realizou um estudo de oxidação do glicerol com catalisadores a base de Ouro, Pentóxido de Nióbio e Cobre, sendo os dois últimos usados em forma de óxidos 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.

O uso dos metais ouro e platina como catalisadores na reação de oxidação do glicerol foi estudado por Mimura e colaboradores (2021). Em seu trabalho, foram utilizadas diferentes proporções entre os metais, variando, em uma relação Au:Pt, 1:0, 0,5:0,5 e 0:1. As temperaturas estudadas foram 70°C e 85°C. Para uma melhor seletividade do ácido glicérico, 47%, os parâmetros de reação foram a uma temperatura de 70°C e com uma proporção entre os metais de 0,5:0,5. Porém obteve-se baixa conversão do glicerol, 37%. Já para seu melhor rendimento, a reação foi conduzida com a mesma proporção entre metais, 0,5:0,5, em uma temperatura de 85°C. A seletividade na produção do ácido glicérico foi reduzida, 38%, mas o glicerol teve um aumento em sua conversão, 49%.

Zhang e colaboradores (2017) sintetizaram um catalisador para oxidação do glicerol por meio da ancoragem de nanopartículas de platina e cobalto na superfície do óxido de grafeno reduzido. A reação foi conduzida em um recipiente em formato de Y, com agitação magnética. A concentração inicial do glicerol foi de 0,1g/mL, com um volume de 5mL. A carga de catalisador foi de 25 mg, ou seja, 5% de catalisador m/m em relação ao glicerol. A vazão de oxigênio foi de 30mL/min. O catalisador que obteve uma melhor conversão do glicerol, 70,2%, foi o catalisador com ambos os metais, platina e cobalto. A seletividade obtida na produção do ácido glicérico foi de 85,9%, tendo como rendimento na produção desse ácido um valor de 60,3%.

He e colaboradores (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 a 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%.

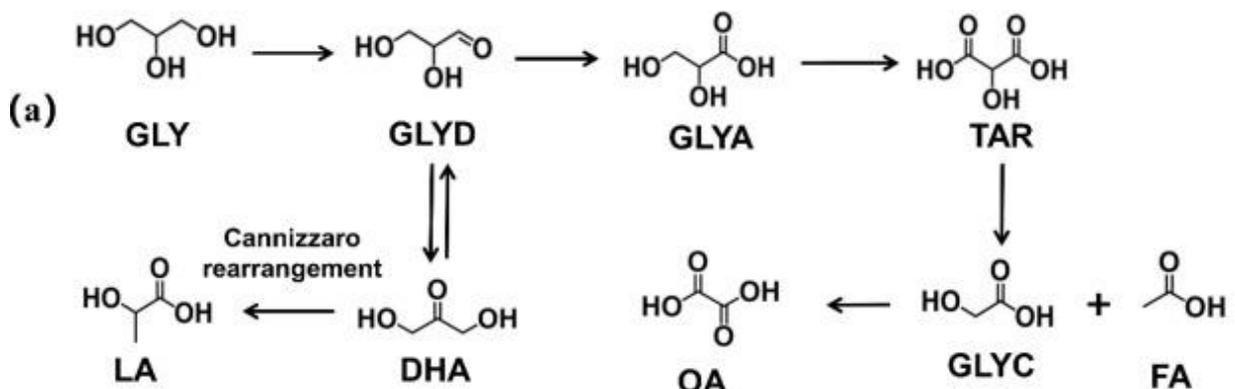
Níquel e cobalto foram estudados como catalisadores para a produção do ácido glicérico por Yan e colaboradores (2020). O maior valor de conversão obtido foi encontrado para o óxido de níquel III, obtendo um valor de 47,2%. A seletividade para o ácido glicérico foi de 35,3%. O maior valor de seletividade encontrado para o ácido glicérico foi com o catalisador de óxido de cobalto (II e III), cujo valor foi 67,8%. No entanto, a conversão do glicerol foi de 25,1%.

2.3.1.2. Reações de oxidação via eletroquímica

As reações de oxidação do glicerol via reações eletroquímicas são amplamente discutidas na literatura. Huang e colaboradores (2022) descrevem reações de oxidação do glicerol por meio de eletrodos contendo cobalto. O sistema era formado por três eletrodos, sendo um deles o eletro a ser estudado, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência formado por Ag/AgCl, com solução de cloreto de potássio saturado. Os produtos de reação foram seletivos em Dihidroxiacetona e, posteriormente, em ácido Hidroxipirúvico. Para este último foi encontrado um rendimento de até 40%. Foram observados mudanças do estado do cobalto $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, e seus pares redox, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Esses últimos foram os responsáveis pela oxidação da Dihidroxiacetona em ácido Hidroxipirúvico.

Liu e Yang (2022) estudaram eletrodos para uma oxidação seletiva do glicerol em ácido glicérico. Os ensaios foram conduzidos em uma solução de 1,0 M de hidróxido de potássio e 0,1 M de glicerol, usando um sistema padrão de três eletrodos a 50 °C. Os eletrodos com os catalisadores testados foram baseados em platina suportada em dióxido de cério, Pt/CNTs-CeO₂. Seus eletrodos foram preparados com diferentes tempos de eletrodeposição do óxido de cério, 30 segundos, 1, 5 e 10 minutos. Foi observado para o tempo de 30 segundos de deposição, uma eletrodo mais eficiente. A conversão do glicerol atingiu um valor de 55,3%, e uma maior seletividade em um valor de 58,8%. Foram observados, no entanto, outros produtos de oxidação, comumente encontrado em vias eletroquímicas, como ilustrado na Figura 8. Nessa metodologia, pode haver a formação de ácido láctico, LA, e ácido fórmico, FA.

Figura 6 - Produtos reacionais via oxidação eletroquímica.

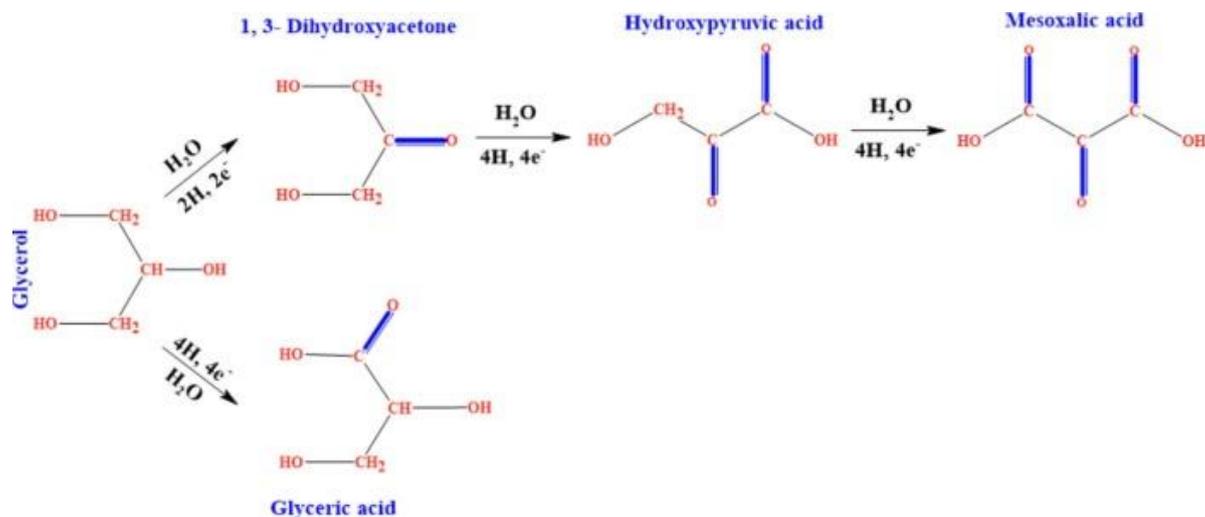


Fonte: Liu e Yang (2022).

Catalisadores baseados em ouro foram estudados por Xie e colaboradores (2023). Seus catalisadores foram preparados por meio de impregnação de ouro em papel carbono, por deposição via redução do metal com ácido ascórbico. Seus estudos foram conduzidos em meio reacional contendo uma solução 0,1 molar de hidróxido de sódio e 0,1 molar de glicerol. Os ensaios foram avaliados por uma variação da voltagem aplicada, variando de 0,9 V até 1,3V. Para voltagens até 1 V, foi observado uma boa seletividade em ácido glicérico, aproximadamente 97%. No entanto, a conversão do glicerol não foi eficiente, com valores menores de 10%. Neste trabalho, foi possível observar que um aumento na voltagem para um valor de 1,2V, aumentou a conversão do glicerol para aproximadamente 20%, após 5 horas de reação. No entanto, sua seletividade caiu para um valor aproximado de 40%. Esse comportamento está associado a aumento da transição de elétrons, permitindo as reações consecutivas.

Tendo em vista a influência de cada metal na eletro-oxidação do glicerol, Ahmad e colaboradores (2023) avaliaram a influência de catalisadores baseados em paládio, avaliando o tipo de dopagem, sendo ela com fósforo, nitrogênio e nitrogênio e fósforo. Os ensaios foram conduzidos com uma solução de 0,5 M de hidróxido de potássio, e 0,5 M de glicerol. Os produtos da reação seguiram o mecanismo ilustrado na Figura 9, onde há duas possíveis rotas, a de formação inicial da dihidroxiacetona, e a formação inicial do ácido glicérico. O eletrodo dopado com nitrogênio e fósforo foi o mais seletivo na oxidação para o ácido glicérico, aproximadamente 60%, para um tempo reacional de 30 minutos. Foi possível perceber a presença do ácido Mesoxálico, produto da reação consecutiva da reação de oxidação da dihidroxiacetona. Esta última tem uma seletividade de 30%, para catalisadores dopados apenas com nitrogênio.

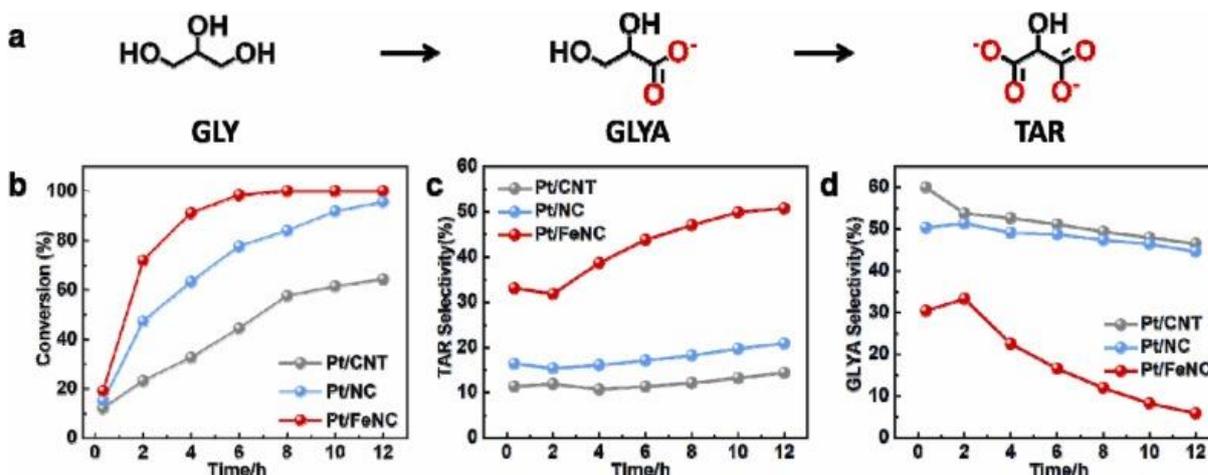
Figura 7 - Mecanismo reacional proposto para via eletroquímica.



Fonte: Ahmad e colaboradores (2023)

Li e colaboradores (2022) estudaram a oxidação do glicerol para a formação de ácido tartrônico. Para isso, foi sintetizado catalisadores baseados em platina, dopados com ferro ou nitrogênio, suportados em nanotubos de carbono. As reações foram estudadas com os eletrodos colocados em solução de glicerol 1,0 M e 1,0 M de hidróxido de potássio, com um potencial de 0,9 V, e uma temperatura de reação de 60°C. As reações foram estudadas até 12 horas. Inicialmente, A conversão de glicerol sobre Pt/FeNC atingiu 93% após 4 horas, superior às de Pt/NC (64%) e Pt/CNT (33%). Para o melhor cenário, após 12 h de reação, as conversões de Pt/FeNC e Pt/NC atingiram 100% e 96%, respectivamente, enquanto Pt/CNT atingiu apenas 64%. A Figura 10 ilustra a rota reacional descrita no trabalho.

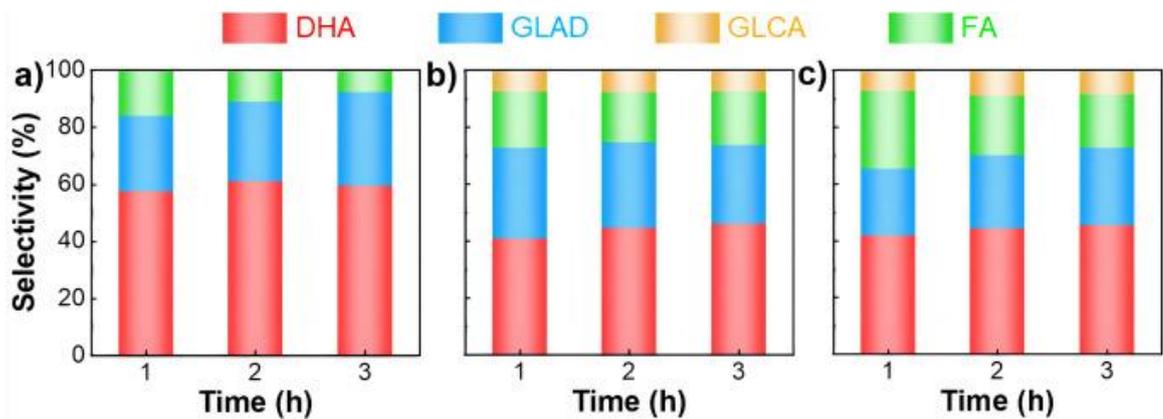
Figura 8 - Rota reacional proposto para oxidação do glicerol via reação eletroquímica.



Fonte: Li e colaboradores (2022).

Eleto-catalisadores a base de óxido de cobalto foram estudados por Vo, Ho, e Chiang (2022). Um filme fino de óxido de cobalto foi depositado em um substrato óxido de estanho pelo método de *spin coating* e, posteriormente, seco por 1 hora a 100°C. O eletrodo de trabalho foi um catalisador pré-preparado, enquanto o contra eletrodo foi uma malha de Pt e o eletrodo de referência foi um Ag/AgCl, em 3 M KCl. O eletrólito continha glicerol 0,1 M em solução de borato de sódio 0,1 M, e uma voltagem de 1,5 a 1,9V. Foi possível, então, observar a presença de dihidroxiacetona, ácido glicérico, ácido glicólico e ácido fórmico. Para uma menor voltagem, 1,5V, foi observado uma maior seletividade na formação de dihidroxiacetona, com valores de seletividade próximo dos 60%. Ao aumentar a voltagem, para 1,9V, há a formação do ácido glicólico. Atingindo um valor máximo de 7%. A Figura 11 ilustra os valores encontrados.

Figura 9 - Valores de seletividade para a eletro-oxidação do glicerol.



Fonte: Vo, Ho, e Chiang (2022).

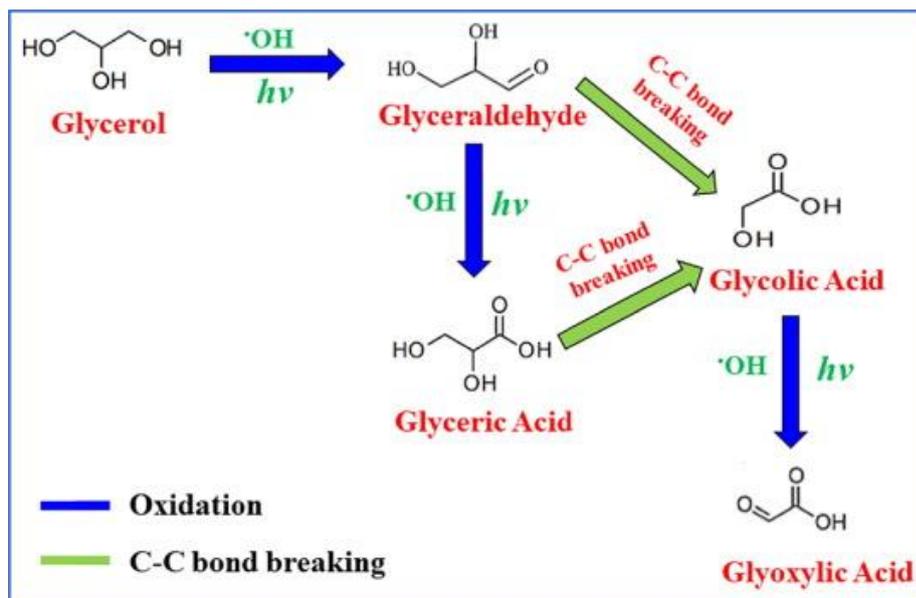
2.3.1.3. Reações de oxidação fotocatalíticas

As reações de oxidação do glicerol via fotocatalise também são descritas na literatura. Chehadi e colaboradores (2019) estudaram a reação de oxidação do glicerol com o auxílio de um laser. Nesses experimentos, foram estudados catalisadores de ouro e um laser verde de comprimento de onda de 532 nm, numa solução com presença de hidróxido de sódio cuja razão molar em relação ao glicerol era 4. As conversões para o glicerol foram de 90%, ao utilizar a maior potência do laser, 2,5W, que demonstrou uma maior seletividade em ácido glicérico, 65%, aproximadamente. Ao aumentar a potência do laser, foi constatado um aumento na formação de peróxido de hidrogênio, o que aumentava a conversão do glicerol. Uma potência menor do laser, 1,5W, tornou o meio mais seletivo na produção em ácido fórmico, quando comparado a potência de 2,5W. A ativação fotônica levou a 2,5 vezes mais conversão eficiente

do que uma ativação térmica equivalente por fonte de aquecimento convencional. Investigações sobre a potência do laser e a natureza do suporte do catalisador revelaram uma contribuição significativa da transferência de elétrons de nanopartículas plasmônicas a TiO_2 na reação de oxidação.

Kumbhar e De (2022) realizam o estudo de oxidação fotocatalítica do glicerol com catalisadores de pontos quânticos de carbono suportados em nanofolhas de Bi_2WO_6 . A preparação do catalisador seguiu pelo método hidrotérmico. Foram estudados o catalisador sem a presença de pontos quânticos de carbono. Os experimentos de foto-oxidação foram conduzidos em um fotorreator de 500 ml, com uma lâmpada visível de vapor de mercúrio de 250 W. O meio reacional foi composto por uma solução aquosa de glicerol (0,1 M) com NaOH (0,5 M) em igual proporção de volume. A mistura de reação foi purgada com oxigênio puro a uma taxa de fluxo de 30 mL/min por 20 min e então iluminada sob uma fonte de luz visível por 8 h. Como principal produto obtido, o gliceraldeído obteve uma maior seletividade 65%, para o catalisador sem os pontos quânticos. A presença dos pontos quânticos aumentou a seletividade para 80%. A presença dos pontos quânticos também aumentaram a conversão do glicerol, de 16%, sem os pontos quânticos, para 31%, com. O mecanismo de foto-oxidação foi descrito e está ilustrado na Figura 12.

Figura 10 - Mecanismo de foto-oxidação.

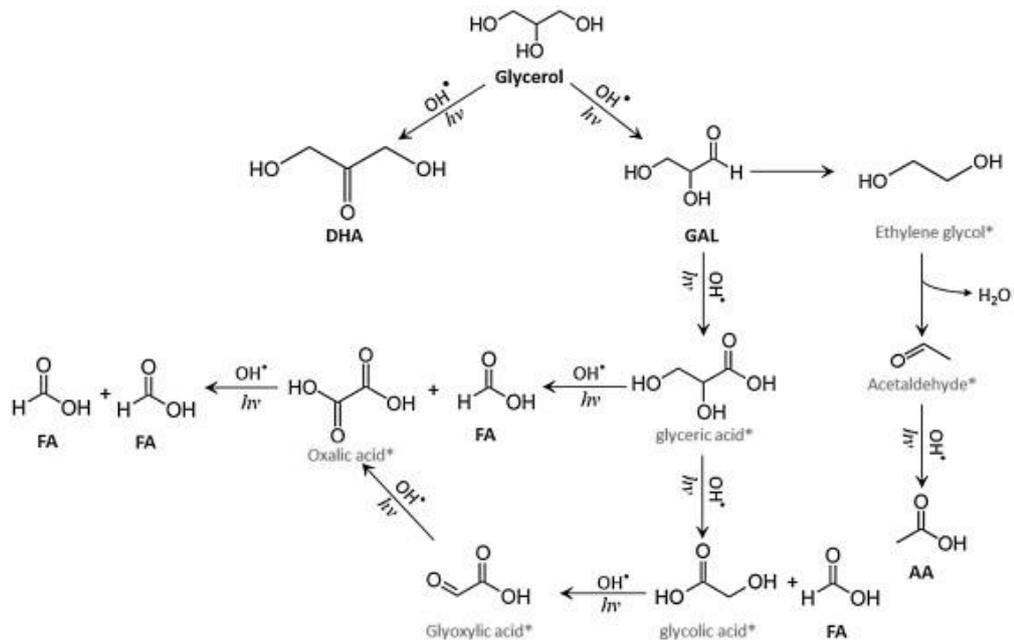


Fonte: Kumbhar e De (2022).

Catalisadores baseados em dióxido de titânio, TiO_2 , foram estudados por Payormhorm e Idem (2020). Em seu trabalho, foram sintetizados catalisadores de titânio com carbono, oriundo de celulose, 5, 10 e 20%. Os experimentos foram conduzidos formando, inicialmente, uma suspensão de glicerol, e do catalisador. A suspensão foi irradiada com uma lâmpada de haletó metálico de 400 W ($\lambda > 400$ nm) como fonte de luz solar. A intensidade da luz na superfície do reator foi de $21,3 \times 10^4$ lux. Um volume de 30% de H_2O_2 foi adicionado à solução de glicerol antes do início da fotorreação. A própria reação fotocatalítica foi conduzida sob fluxo de ar contínuo (200 mL/min) através do reator.

O carbono acoplado ao tratamento por micro-ondas produziu Ti^{3+} e vacâncias de oxigênio na rede de TiO_2 do TiO_2 dopado com C, o que resultou em melhor desempenho do fotocatalisadores. O catalisador com uma carga de celulose a 10% forneceu a maior fotoconversão de glicerol, 67,5%, e maiores rendimentos de gliceraldeído, 10,0%, dihidroxiacetona, 7,4%, ácido fórmico, 49,0%, e ácido acético, 1,8%. Ao aumentar a porcentagem de celulose para 20%, percebeu-se uma diminuição da conversão do glicerol para quase 40%, uma vez que o excesso do carbono na superfície do TiO_2 retardava a reação. O mecanismo reacional proposto para este sistema está ilustrado na Figura 13. Por meio da Figura 13, nota-se a possível formação da dihidroxiacetona e dos ácidos glicérico, glicólico, glioxílico, fórmico, oxálico e acético.

Figura 11 - Mecanismo proposto para reação fotocatalítica com catalisadores de titânio.



Fonte: Payormhorm e Idem (2020).

Musso e colaboradores (2023) estudaram catalisadores de titânio e bismuto, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ como fotocatalisadores para a oxidação do glicerol. Foi possível estudar a influência do tipo de radiação, luz ultravioleta e luz visível. Os ensaios de fotocatalise foram realizados em um reator batelada com uma luz UV de 125W, 360 nm, e uma lâmpada halógena de 300W, com comprimento de onda maior que 400 nm, com um fluxo de ar de $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Foi possível identificar dois produtos de oxidação, a dihidroxiacetona, e o gliceraldeído. Os valores de conversões para o glicerol com o uso das fontes de luzes UV e visível foram 40% e 20%, respectivamente. Embora a conversão da UV tenha sido superior, sua seletividade foi inferior à da luz visível. Esta, teve seu valor de seletividade de 91% de dihidroxiacetona, enquanto a luz UV teve um valor de 67%.

O uso de metais nobres em fotocatalisadores foram estudados por Pecoraro e colaboradores (2023), onde foram realizados estudos de oxidação do glicerol com catalisadores de $\text{CuO}_2\text{-TiO}_2$, com a presença, ou não de átomos de platina. Como fontes de emissão de radiação, foram utilizadas, para a região UV, a lâmpada de mercúrio, 125W, de comprimento de onda 365 nm, e para a região do visível, lâmpada halógena de 150 W. Os resultados obtidos foram após um tempo de reação de 5 horas. Dentre os resultados, os autores observaram mudanças de conversão do glicerol, para irradiação pela luz UV, de 11,5%, sem a presença da platina, para 40,6%, ao adicioná-la ao catalisador. A seletividade em dihidroxiacetona, no entanto, apresentou resultado diferente.

Por outro lado, a presença da platina diminuiu a seletividade, 11,4%, quando comparado ao catalisador sem a platina, 16,1%. O gliceraldeído, o outro produto de oxidação formado, foi observado apenas em reações que não continham a platina, atingindo um valor máximo de 11% em catalisador com 4% $\text{-CuO}_2\text{-TiO}_2$. Quando utilizado a irradiação na região visível, foi observado uma grande diminuição da conversão do glicerol, de 40,6%, para 15%, aproximadamente. A segunda fonte de radiação permitiu uma reação mais seletiva em gliceraldeído.

2.4. INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), cosméticos são preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo no corpo humano, pele, dentre outros, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou corrigir odores corporais e ou protegê-los ou mantê-los em bom estado. Esse mercado vem crescendo a cada ano, sendo em 2021, segundo dados do relatório da ABIHPEC, Associação Brasileira da Indústria Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, o Brasil é o quarto maior mercado no mundo, nesse setor, movimentando um valor de US\$ 22,9 bilhões, ficando apenas atrás dos Estados Unidos, com US\$ 102,6 bilhões, China, com US\$ 88,2 bilhões, e Japão, com US\$ 32 bilhões. Apenas esses países movimentam, juntos, US\$ 245,7 bilhões.

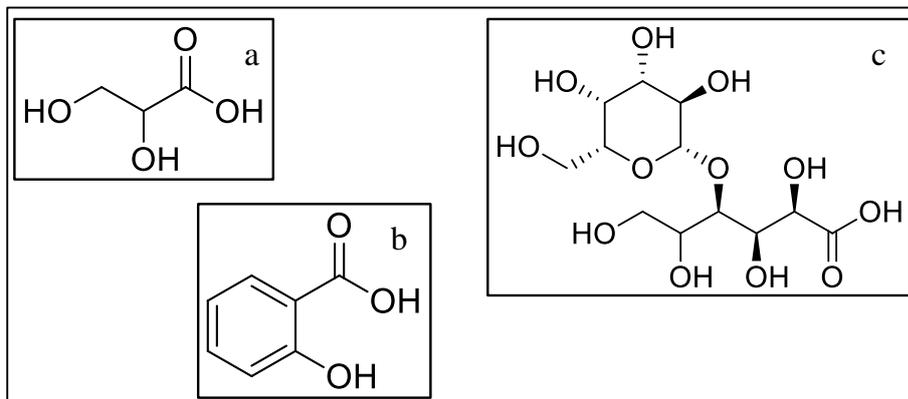
Dentre esse mundo de aplicação de cosméticos, a classe que vem se destacando é a área de saúde e cuidados com pele. Nessa área, encontram-se os esfoliantes.

2.4.1. Esfoliantes

Por definição, esfoliantes são produtos utilizados para remover uma camada superficial da pele, formada por células mortas e/ou velhas, dando ao usuário um aspecto de pele mais rejuvenescida. Dividido em dois grandes grupos, eles podem ser físicos ou químicos. Os ditos esfoliantes físicos são aqueles que utilizam a abrasão para a remoção da camada de pele. Já os esfoliantes químicos, valem-se da ação química de um grupo ácido para a remoção da camada de pele. Há apenas uma classe que pode ser empregada para esse fim. Esses ácidos são denominados de hidroxiácidos. São assim denominados por possuírem um ou mais grupos hidroxilas na estrutura de um ácido carboxílico.

Os hidroxiácidos, por sua vez, são classificados em alfa, beta e poli hidroxiácidos. Essa classificação diz respeito a posição do grupo hidroxila em relação ao grupo ácido, carboxila. Se este grupo estiver ligado ao carbono adjacente a carboxila, é denominado Alfa hidroxiácidos, pois está ligado ao carbono alfa. Caso esteja no segundo carbono, o carbono beta, é denominado de beta hidroxiácidos. Já os poli hidroxiácidos possuem uma grande quantidade de hidroxilas em sua estrutura. Há um exemplo de cada tipo de hidroxiácidos na Figura 14. É possível observar que o ácido glicérico um exemplo de alfa hidroxiácido.

Figura 12 - Exemplos de hidroxiácido: a- alfa, ácido glicérico; b- Ácido Salicílico e c- ácido lactobiônico.



Fonte: O autor (2022).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados estão discorridos nos tópicos abaixo.

3.1. MATERIAIS

Dentre materiais utilizados para realizar a pesquisa, destacam-se o glicerol (ANIDROL), carvão ativado, Hexacloroplatinato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6]$, nitrato de Cobre trihidratado $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ (SIGMA ALDRICH), nitrato de Níquel hexahidratado $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (SIGMA ALDRICH), Hidróxido de sódio (NaOH) (Química Moderna), hidróxido de potássio (Dinâmica).

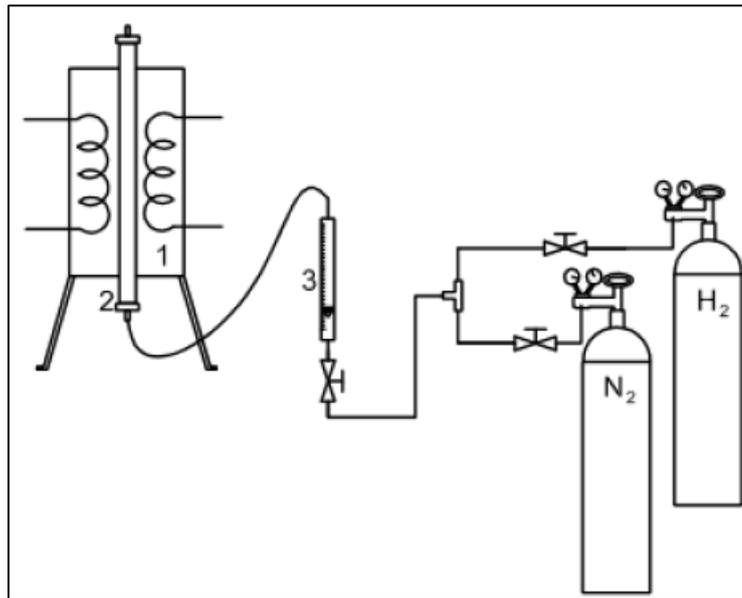
3.2. MÉTODOS

Os tópicos em seguida discorrem sobre a metodologia utilizada para cada etapa da pesquisa.

3.2.1. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores serão preparados pelo método de impregnação úmida. Para o catalisador trimetálico, inicialmente foi adicionado o níquel, onde em uma solução que continha o sal precursor do metal foi adicionado o carvão ativado e deixado em agitação por 72 horas. Ao fim, o carvão foi filtrado e seco em estufa a 60°C . Em seguida, o carvão foi levado a um forno com fluxo de Nitrogênio, Figura 15, aquecido a 500°C por 4 horas, para calcinar o níquel. Em seguida, repetiu o procedimento para impregnar o cobre e depois a platina.

Figura 13 - Forno de Calcinação/Redução. 1. Forno; 2. Reator de redução/calцинаção; 3. Rotômetro gasoso.



Fonte: O autor (2022).

3.2.2. Fisiossorção de Nitrogênio

A caracterização acerca de área superficial específica e porosidade do catalisador foi realizada pelo método de fisiossorção de Nitrogênio a 77K. Os valores de área superficial, volume e diâmetro dos poros foram calculados pelo método de *Brunauer-Emmet-Teller* (BET) e pelo método Barrett–Joyner–Halenda (BJH). Por meio desta técnica, há a adsorção física do N₂ e são estimados o volume e diâmetro médio dos poros.

A caracterização textural foi realizada através da adsorção de N₂ a 77 K em um equipamento QUANTACHROME (modelo NOVA E1000) no Laboratório de Microreatores Aplicados a Indústria Química (μRAIQ) da UFPE. A amostra foi submetida a um pré-tratamento a 393 K sob vácuo por 3 h para remoção da umidade.

3.2.3. Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado ao detector de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

Esta técnica foi empregada a fim de analisar a morfologia do catalisador formado. As amostras foram metalizadas com ouro pelo equipamento DENTOM VACCUM, Desk V, e foram analisadas no microscópio, modelo TESCAN, Vega3. O detector utilizado foi o SE, com *working distance* de 10,13mm. Foi utilizada uma voltagem de 20kV.

3.2.4. Difractometria de Raios-X

Foi realizada a caracterização do catalisador por difratometria de raio-X. A caracterização foi realizada pelo equipamento Rigaku SmartLabSE, voltagem de 40 kV, com uma corrente de 30mA. A análise foi realizada na faixa de 2θ de 5° a 80° , com um passo de 0,01 e um intervalo de aquisição de 2 segundos. A caracterização foi realizada no LATECLIM, Laboratório de Tecnologias Limpas, lotado no LITPEG-UFPE. Por meio dessa técnica, pode-se observar picos referentes aos planos cristalográficos dos metais presentes, bem como a cristalinidade do material.

3.2.5. Análise termogravimétrica (TGA e DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas a fim de avaliar a estabilidade do catalisador com a temperatura. Nessa análise, as amostras foram submetidas à uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 900°C . A caracterização foi realizada no LATECLIM, Laboratório de Tecnologias Limpas, lotado no LITPEG-UFPE.

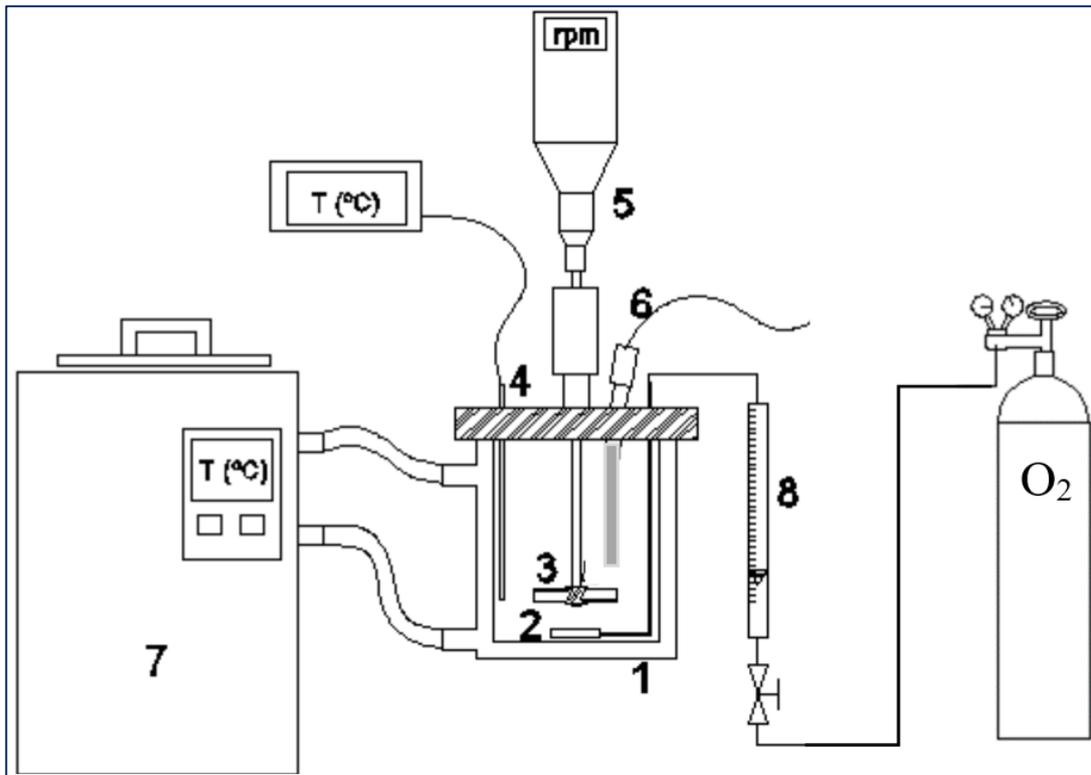
3.2.6. Oxidação do Glicerol

A reação de oxidação do Glicerol é conduzida em um reator leito de lama de borosilicato encamisado, como ilustra a Figura 16, com volume de 1 litro, com agitação mecânica de um agitador de 6 pás inclinadas. É composto por um termopar, um banho termostaticado, um difusor de gás, um coletor de amostra, um rotâmetro para controle da vazão do gás, Serão avaliadas as concentrações do hidróxido de sódio, a temperatura da reação e o tempo de reação. Por um poroso no fundo do reator, é borbulhado o oxigênio em um fluxo de 150 L/h

Inicialmente, 500mL da solução de hidróxido de sódio, com a concentração a ser estudada ($40\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $60\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), de razão molar respectivamente (0,8, 1,0 e 1,2), é adicionada ao reator. Ao atingir a temperatura de estudo, é adicionado o catalisador.

Paralelamente, em uma proveta, é dissolvido o glicerol em uma solução de hidróxido de sódio de mesma concentração contida no reator. Ao atingir a temperatura no reator, esta solução é adicionada e inicia-se o tempo de reação. Quando estudado a adição de base ao longo da reação, foi adicionado o hidróxido de sódio sólido, a fim de não variar o volume do reator.

Figura 14 - Montagem experimental para a reação. 1. Reator; 2. Distribuidor de gás; 3. Impelidor para agitação; 4. Termopar; 5. Agitador mecânico; 6. Coleta de amostra; 7. Banho termostático; 8. Rotâmetro para o gás.



Fonte: O autor (2022).

3.2.7. Coleta de amostra

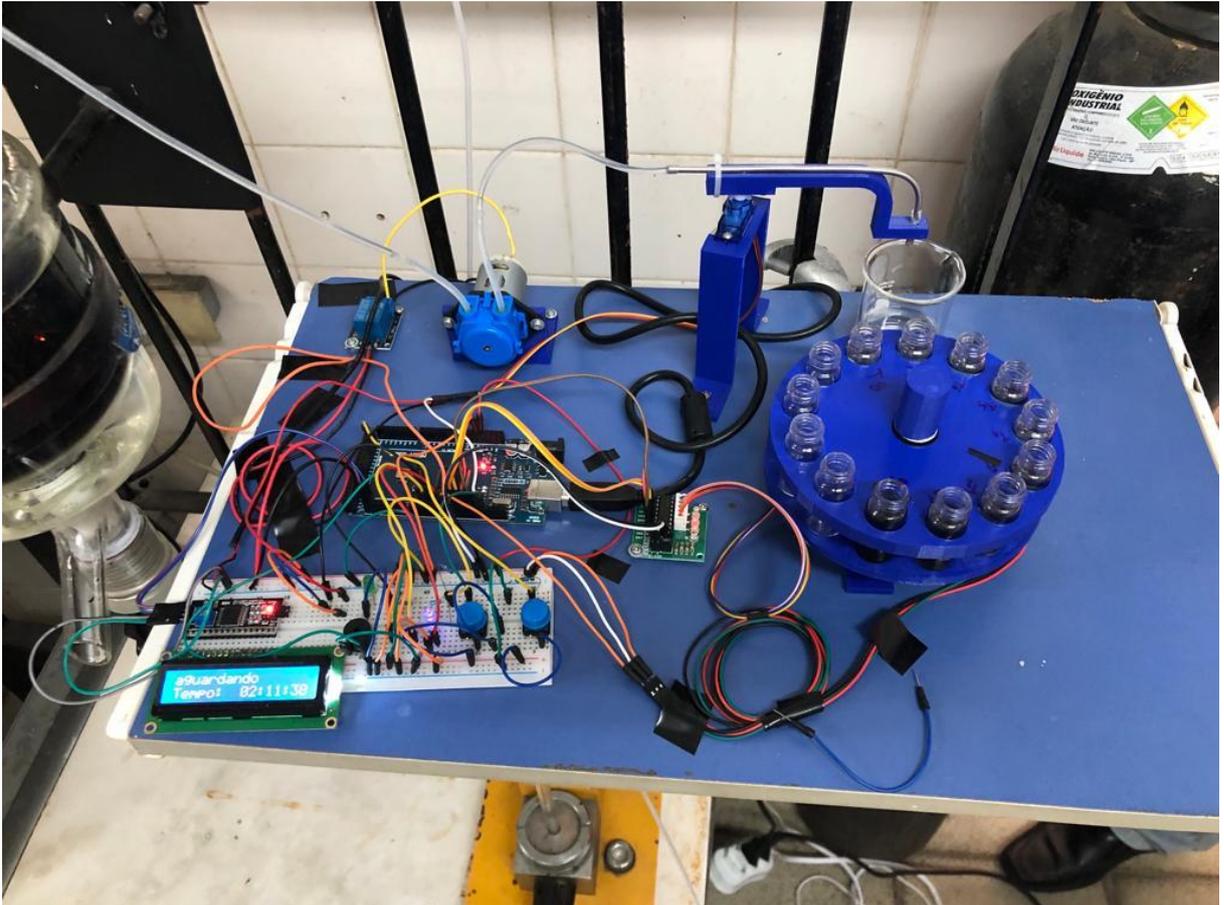
Para a coleta das amostras, foi desenvolvido um coletor automático, a fim de facilitar a coleta e evitar erros operacionais. O coletor foi desenvolvido pelo aluno e está ilustrado na Figura 17. O coletor é formado por uma bomba dosadora peristáltica, uma tela LCD com módulo IDL, um servo motor para guiar o braço de coleta, um motor de passo para rotacionar o carrossel e um arduino, onde foi inserido o código fonte.

Por meio do coletor, é possível fazer a amostragem sempre no intervalo correto, não perdendo o tempo de coleta. Seu princípio operacional está voltado para três etapas. A primeira, há uma limpeza do sistema para que a coleta seja feita. A segunda, a coleta é realizada no respectivo frasco. A terceira etapa, consiste na espera do próximo tempo de coleta.

As amostras foram coletadas com um volume de 5 mL, por um período de tempo de 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 e 180 minutos, passando posteriormente por um filtro poroso.

Todo o código foi desenvolvido na plataforma arduino, software livre e acessível ao público.

Figura 15 - Coletor automático



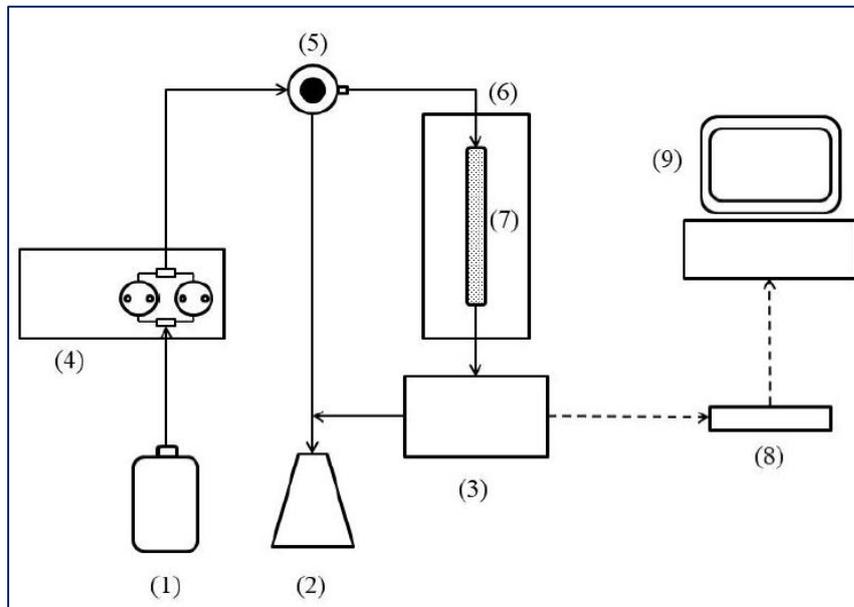
3.2.8. Análise Reacional

Para análise quantitativa da reação foi necessário estabelecer uma relação linear entre a concentração do analito e a área do seu pico no cromatograma. Esta relação foi obtida pelas curvas analítica para cada substância através de soluções padrões de concentrações conhecidas e estão apresentadas no Apêndice A.

O monitoramento do processo reacional foi realizado pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) por detecção por índice de refração, representado na Figura 18, permitindo a quantificação do consumo dos reagentes e da formação dos produtos provenientes da reação de oxidação catalítica do glicerol. O método cromatográfico utilizou uma coluna AMINEX HPX – 87H, tendo-se como fase móvel água ultrapura acidificada com ácido sulfúrico 4mM, com fluxo de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e temperatura da coluna mantida em 50°C .

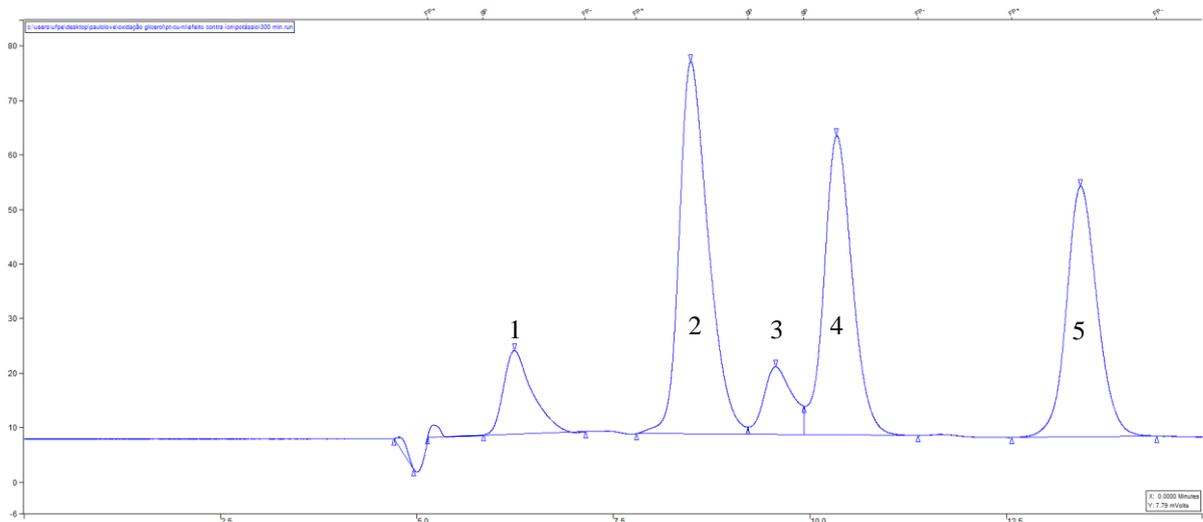
Na elaboração da curva analítica, foi utilizado um padrão interno, para assegurar um melhor resultado mais seguro. Como padrão interno, foi utilizado o 1,3-Propanodiol. O cromatograma característico da reação com o padrão interno está ilustrado na Figura 19.

Figura 16 - Esquema de análise no cromatógrafo líquido de alta eficiência. 1. Fase móvel; 2. Esgoto; 3. Detector de índice de refração; 4. Bomba; 5. Válvula de injeção; 6. Forno da coluna; 7. Coluna cromatográfica; 8. Interface; 9. Computador.



Fonte: O autor (2022).

Figura 17 - Cromatograma característico. 1- Ácido Tartrônico; 2- Ácido Glicérico; 3- Dihidroxiacetona; 4- Glicerol; 5- Padrão interno.



Os cálculos para Conversão, Seletividade e Rendimento foram baseados em Hagen (2015) cujas equações estão representadas pelas equações 1-3:

Para a conversão:

$$X_{\% \text{ glicerol}} = \frac{(C_{G0} - C_{Gf})}{C_{G0}} \quad (1)$$

Para a Seletividade:

$$S_{\% AG} = \frac{C_{AG}}{(C_{G0} - C_{Gf})} \quad (2)$$

Para o Rendimento:

$$R_{\% AG} = \frac{C_{AG}}{C_{G0}} \quad (3)$$

Sendo:

C_{G0} e C_{Gf} – Concentrações de Glicerol inicial e final, respectivamente [mol.L⁻¹];

C_{AG} – Concentração de Ácido Glicérico [mol.L⁻¹];

3.2.9. Modelagem Cinética da Reação

Para a modelagem da reação, foi escolhido a concentração de hidróxido que apresentar um melhor resultado para o rendimento. Foram coletada as amostras a cada 15 minutos, até 120 minutos de reação. Após esse tempo, foi coletado a cada 30 minutos até completar 5 horas de reação. Essas foram as amostras que compuseram o conjunto de amostras que foram utilizadas para estudar a modelagem da reação.

A modelagem matemática foi realizada por meio do mecanismo reacional proposto para a reação, tendo em vista, ainda, o comportamento cinético ao longo da reação. Foram formulados os balanços de massa correspondente ao mecanismo proposto, por meio de equações diferenciais. Foram avaliados modelos cinéticas para reações heterogêneas e para reações pseudo-homogêneas.

A solução desse sistema de equações diferenciais foi alcançada com a utilização do software MATLAB®, associado ao método Gauss Newton aplicado à minimização de uma função objetivo. Os valores das constantes de velocidades 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

Nos tópicos seguintes serão abordados os resultados obtidos, bem como as respectivas discussões.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de BET, MEV, DRX e TGA, e seus resultados estão descritos nos tópicos seguintes.

4.1.1. Fisiissorção de Nitrogênio

Pode-se observar, por meio das Figuras 20 e 21, que há uma característica de isoterma do tipo IV. Observa-se, ainda, com o aumento gradual da pressão relativa, há um estado de transição da microporosidade para a mesoporosidade. Isso pode ser explicado pelo fenômeno de histerese, onde o fenômeno de evaporação percorre um caminho diferente do fenômeno de condensação (MENG, 2022).

Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção para o suporte empregado.

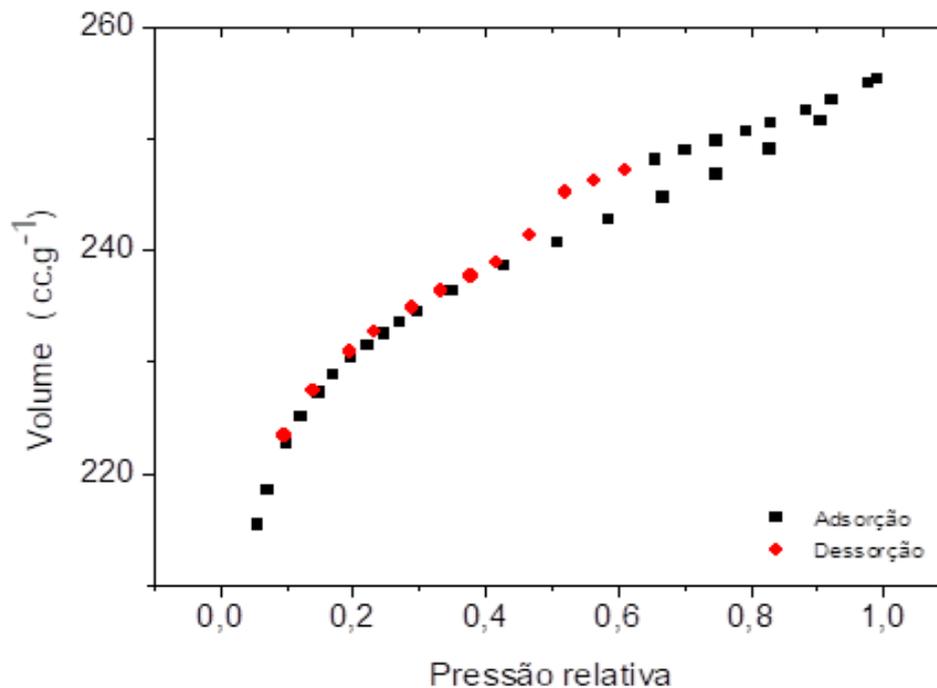
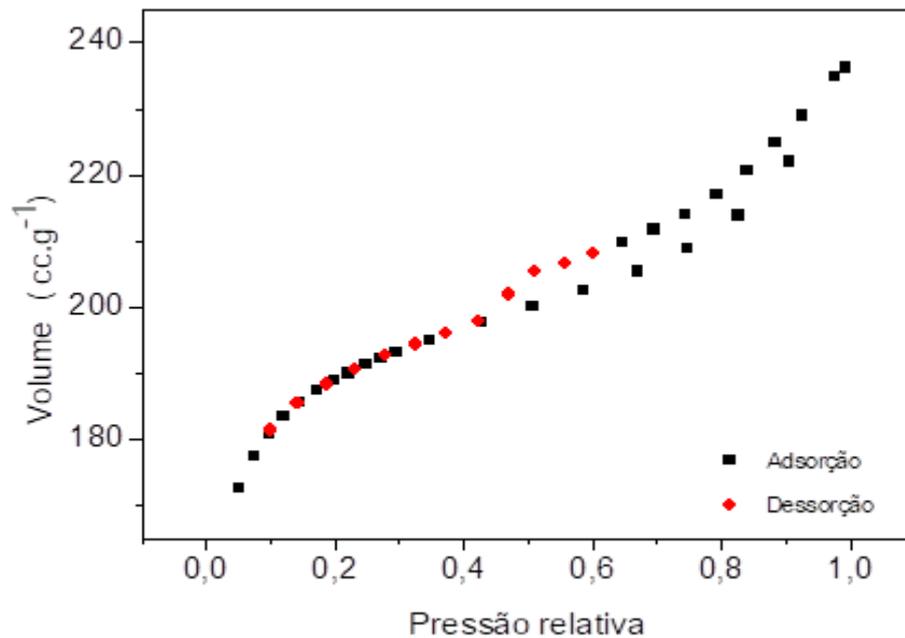


Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção para o catalisador empregado.



De posse da tabela 1, onde encontram-se os valores de área superficial, volume e diâmetro dos poros do catalisador e do suporte, é possível observar uma diminuição da área superficial e do volume dos poros do carvão ativado para o catalisador. Essa diminuição sugere a adsorção dos metais nos poros do suporte após a preparação do catalisador. Como pode ser observado, o tamanho do poro encontrado revela uma estrutura microporosa, uma vez que o diâmetro médio é menor que 20 Å.

Tabela 1 - Valores da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros.

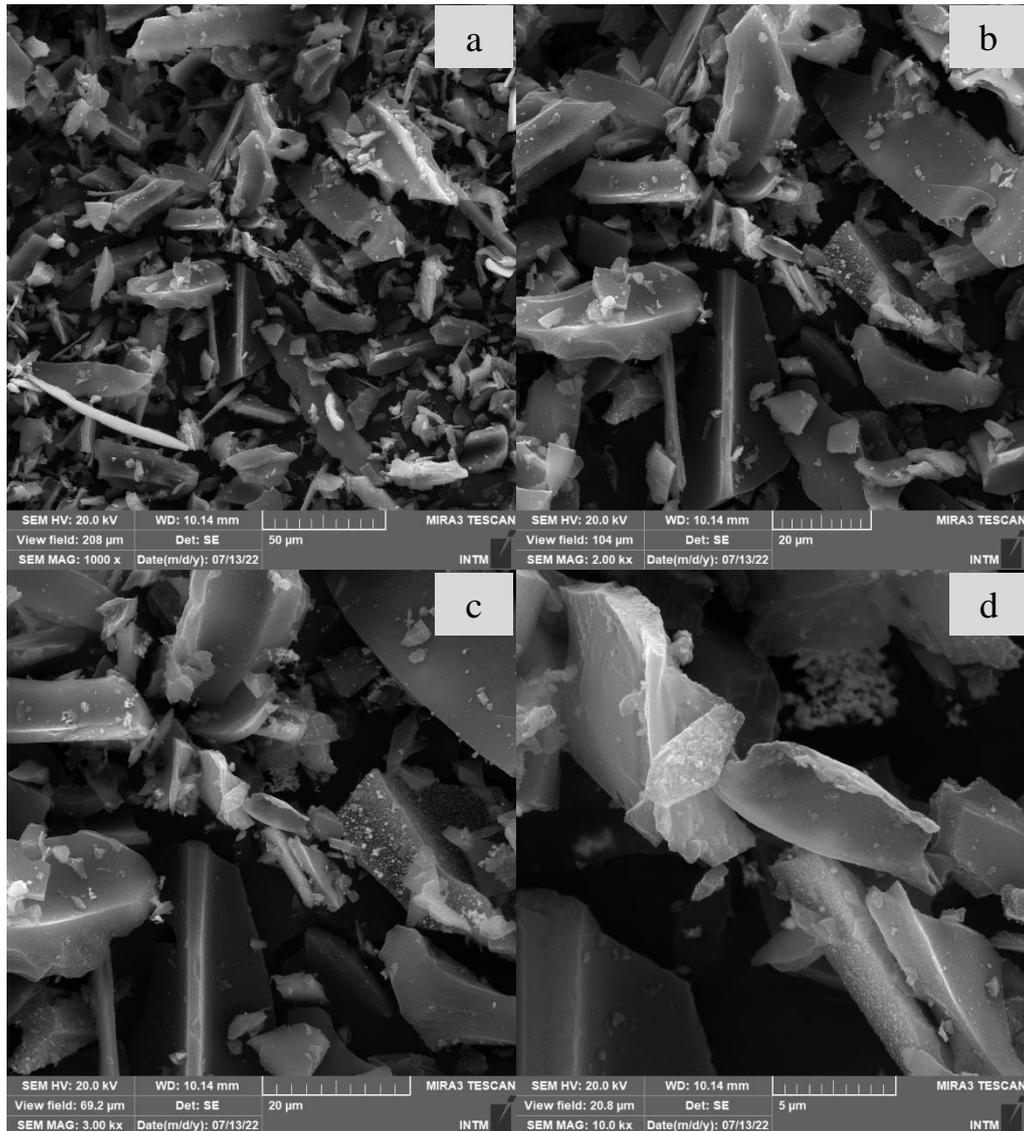
Materiais	$S_{BET}(m^2.g^{-1})$	$V_P(cm^3.g^{-1})$	$D_P(\text{Å})$
Suporte	710	0,39	19,9
Ni-Cu-Pt/C	421	0,31	17,9

Fonte: O autor (2022)

4.1.2. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-EDS)

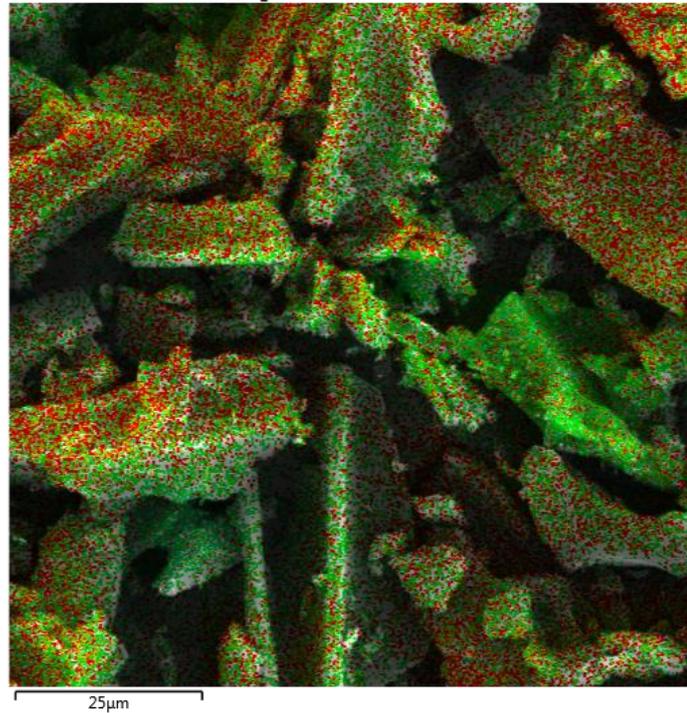
Ao realizar a micrografia eletrônica de varredura, pode-se encontrar as imagens obtidas e suas ampliações na Figura 22. Ao analisar a micrografia, nota-se a presença de estrutura de folhas. Pode-se observar, ainda, que as estruturas apresentam tamanhos próximos e uniformes.

Figura 20 - Micrografia de varredura com ampliações de: a) 1,0k; b) 2,0k; c) 3,0k; e d)10,0k.



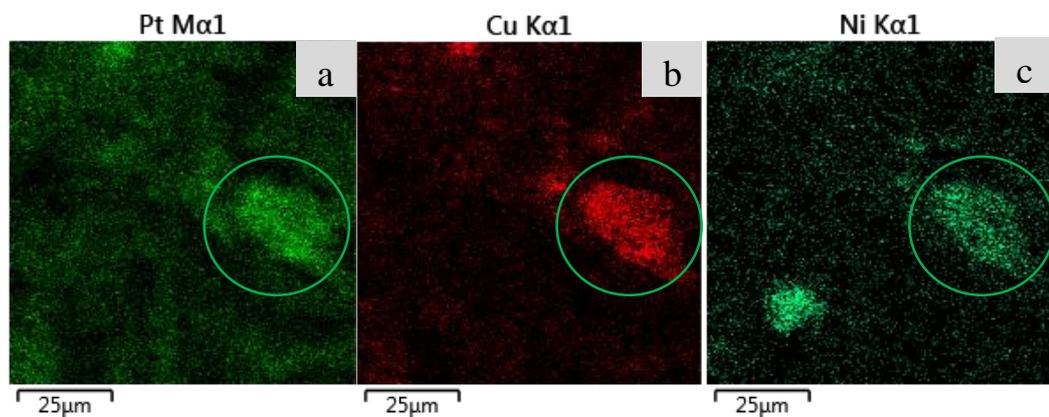
Por meio do detector de energia dispersiva, foi possível observar a distribuição dos metais no suporte. Inicialmente, observa-se a presença de todos os metais, Platina, Cobre e Níquel, por meio da Figura 23.

Figura 21 - Imagem de EDS para todos os metais. verde escuro-Pt; vermelho – Cu; verde claro- Ni.



Observando a Figura 24, pode-se observar, separadamente, a disposição de cada metal no catalisador. Pode-se notar a presença dos três metais em toda a região do catalisador, tendo assim o catalisador trimetálico efetivo. Nota-se ainda, que há uma região de maior deposição dos metais, como destacado nas Figuras. Nessa região há uma maior concentração de metal, indicando uma região onde não houve uma distribuição muito homogênea.

Figura 22 - Imagem EDS para: a- Platina; b- Cobre e c- Níquel.



Na Figura 25 tem-se o espectro de soma de mapas dos elementos. Por meio dessa técnica, pode-se calcular a fração mássica de cada elemento presente no catalisador. Na tabela 2 estão os valores encontrados para o presente catalisador.

Figura 23 - Espectro de soma de Mapas.

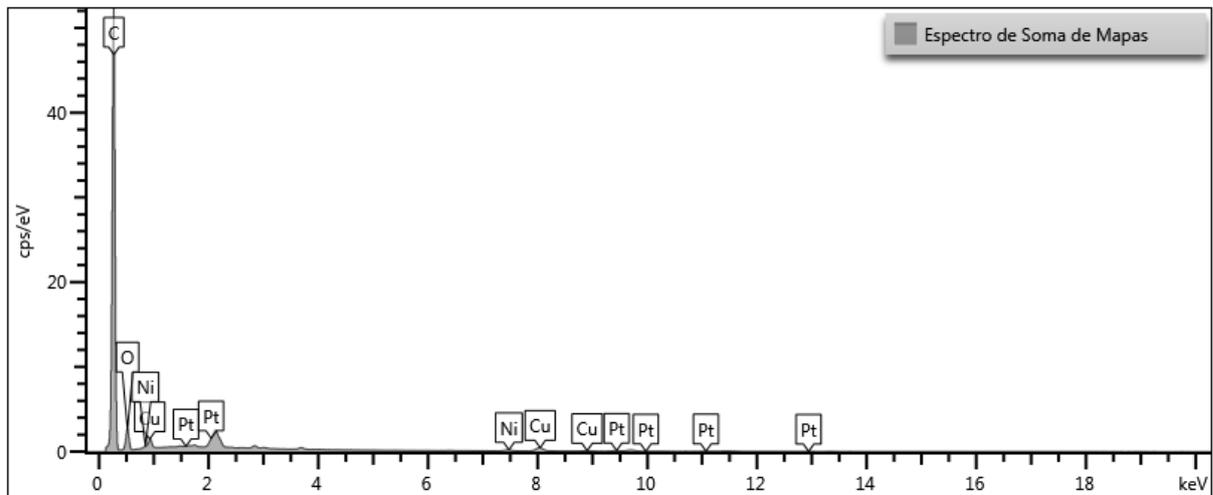


Tabela 2 - Fração mássica de cada metal no catalisador.

Metal	Fração mássica (m/m %)
Níquel	0,63
Cobre	2,37
Platina	1,5

Fonte: O autor (2022)

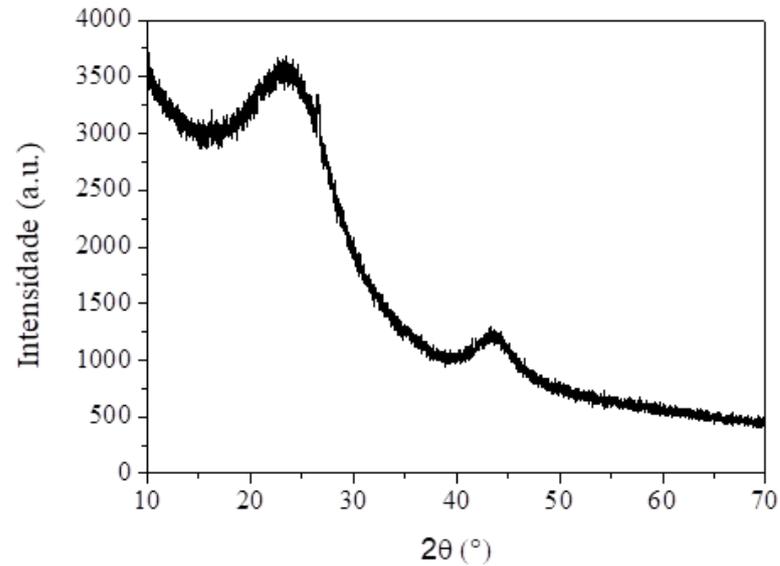
Diante dos resultados obtidos, pode-se constatar a presença dos três metais no catalisador, bem como evidenciar uma boa distribuição desses metais. Como o EDS é uma técnica sem quantitativa, pode-se, ainda, estimar que os metais encontram-se em uma fração mássica para Níquel, Cobre e Platina de 0,63%, 2,37% e 1,5%, respectivamente.

4.1.3. Difratomia de Raios-X

Os difratogramas de raio-X para o suporte e para o catalisador utilizado estão ilustrado nas Figuras 17 e 18.

De acordo com a Figura 26, é possível observar picos largos no plano cristalográfico de 23° e 43° . Esses picos caracterizam uma estrutura amorfa presente no suporte (MENG, 2022).

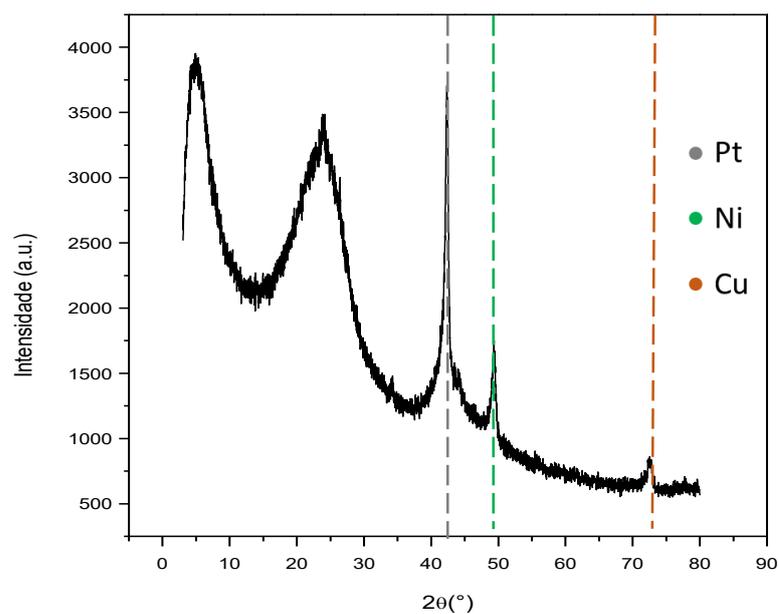
Figura 24 - Difratoograma de Raio-X para o suporte empregado.



Na Figura 27, há picos de difração em $2\theta = 44,5^\circ$, relacionado ao plano cristalográfico do níquel metálico. Neste mesmo pico encontra-se o plano cristalográfico (111) da platina, característicos da estrutura cúbica de face centrada. Nota-se, ainda, em $2\theta = 49^\circ$, um pico relacionado ao plano (200) da platina.

Pode-se observar, ainda, um pico de difração em $2\theta = 73,5^\circ$, que está relacionado ao plano cristalográfico do cobre.

Figura 25- Difratoograma de Raio-X para o catalisador utilizado.

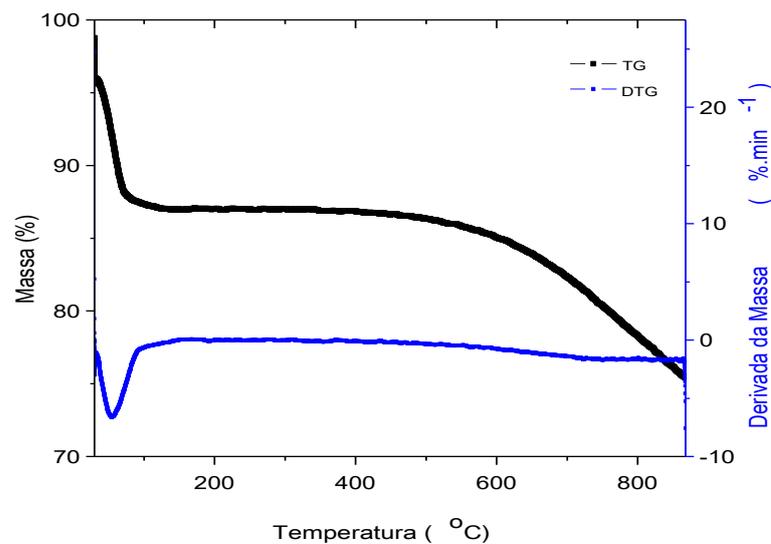


4.1.4. Análise termogravimétrica

O resultado da análise termogravimétrica está ilustrado pela Figura 28. Pode-se observar duas regiões de perda de massa. A primeira ocorre até uma temperatura próxima de 120°C. Esse comportamento já é conhecido na literatura e deve-se à perda de umidade e/ou água de constituição do material. A outra perda, acentuada após atingir uma temperatura de 600°C, é referente a decomposição do material. Por ter um suporte formado basicamente de carbono, há uma decomposição desse material. No entanto, pode-se observar que mesmo numa temperatura de 800°C, não houve uma completa vaporização do material.

Diante do observado, nota-se que o material suporta a temperatura de calcinação e redução utilizada, 500°C, sem haver decomposição.

Figura 26 - Análise termogravimétrica para o catalisador empregado.



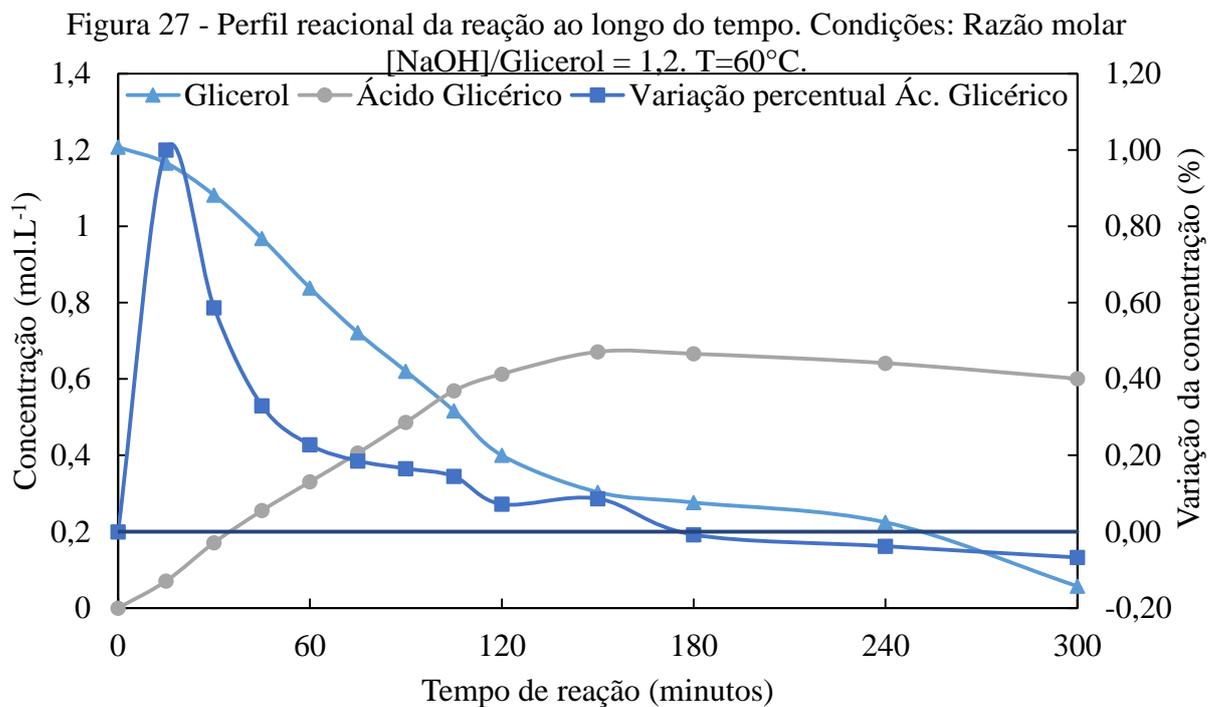
4.2. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO

Como mencionado anteriormente, o mecanismo de reação da oxidação do glicerol é formado por reações consecutivas e paralelas. O acompanhamento de formação do ácido glicérico foi realizado e seus valores estão dispostos na Figura 29. Como pode-se observar, há uma formação de ácido glicérico considerável até 180 minutos. Após esse tempo de reação, a taxa de consumo do ácido glicérico torna-se maior que a taxa de formação, formando, assim, mais produtos das reações consecutivas.

A curva em azul mostra a o percentual de variação da concentração de ácido glicérico, equação 4. Quando esse percentual é igual a zero, sua variação é nula. Isto é, a taxa de produção de ácido glicérico iguala-se a taxa de consumo do mesmo. Pode-se, ainda, observar que em 240 minutos de reação, o valor de sua variação é negativo. Neste cenário, há um maior consumo do ácido glicérico frente a sua produção.

Esta etapa é, portanto, prejudicial ao processo, uma vez que o produto de desejo está sendo mais consumido que produzido, e ainda pelo gasto com os processos de operações unitárias para purificar o produto final. Dito isso, todos os estudos de reação foram acompanhados até 180 minutos de reação, sendo este o tempo reacional ideal para um reator industrial.

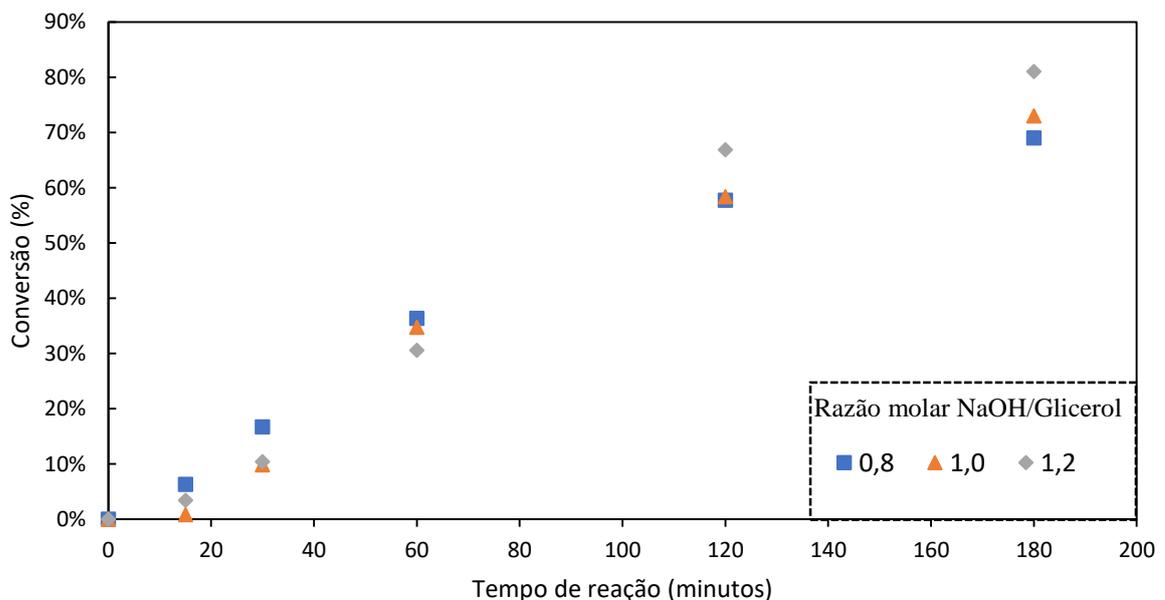
$$\%var = \frac{(C_{t+1}-C_t)}{C_{t+1}} \times 100 \quad (4)$$



4.3. INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO/GLICEROL NA REAÇÃO

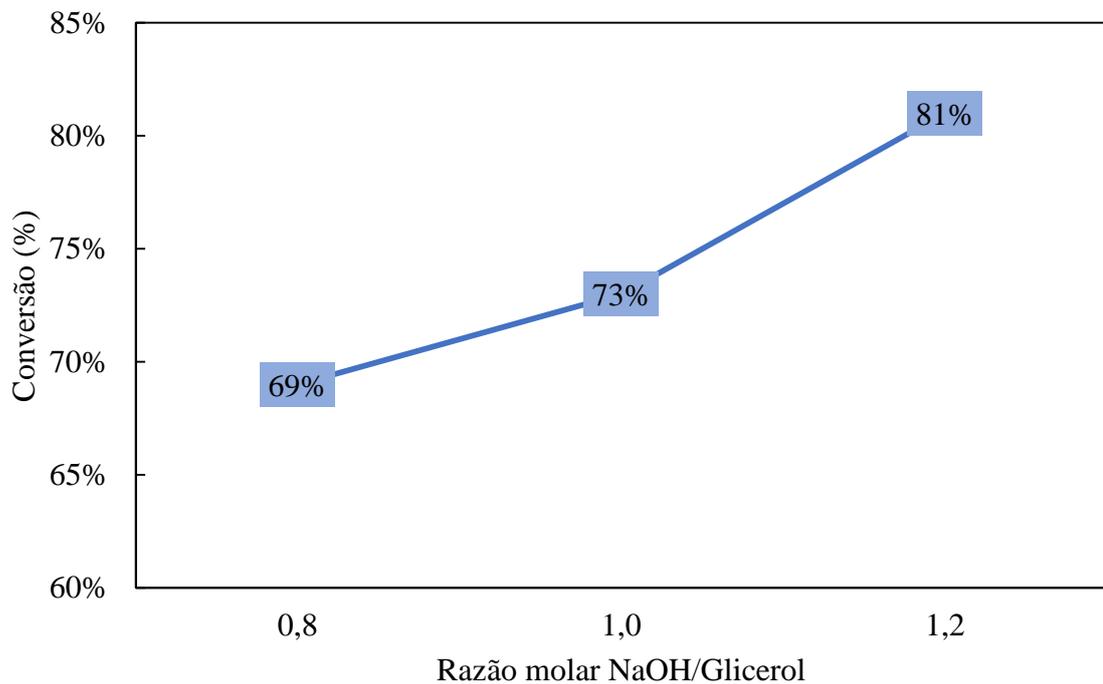
O efeito da concentração do hidróxido de sódio também foi avaliada. Ao variar a concentração inicial de hidróxido de sódio, pode-se observar um comportamento diferente ao final da reação. As concentrações de 40 g/L e 50 g/L obtiveram praticamente os mesmos valores de conversão, 69% e 73%, respectivamente. Com o aumento da concentração para 60g/L, a conversão do glicerol foi significativamente superior, atingindo um valor de 81% de conversão. Os valores de conversão ao longo do tempo estão organizados na Figura 30.

Figura 28 – Conversão do glicerol em função da razão da concentração de NaOH/Glicerol. Condições: T=60°C. Tempo=180 minutos.



Na Figura 31 pode-se melhor observar a variação da conversão em função da concentração do hidróxido de sódio ao fim dos 180 minutos de reação.

Figura 29 - Conversão em relação a razão NaOH/Glicerol. Condições: T=60°C. Tempo=180 minutos.



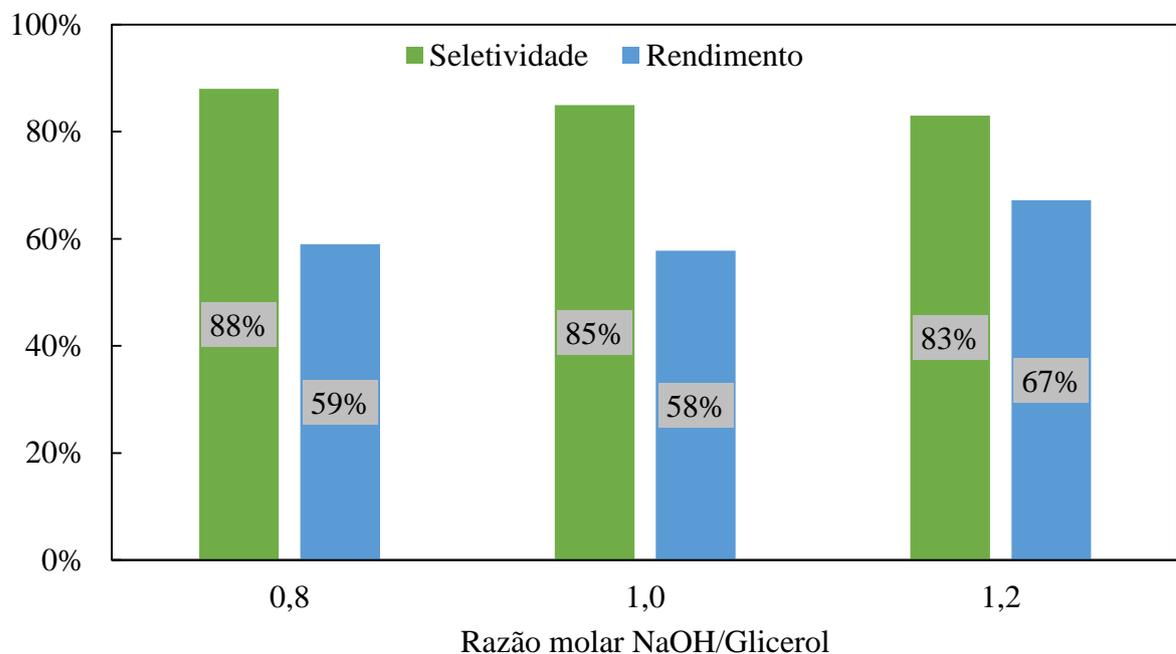
O aumento da razão NaOH/Glicerol favorece a conversão do glicerol, o que indica que o meio básico é de suma importância, além de ter uma maior influência quando sua razão é superior a 1. Alguns trabalhos de oxidação de glicerol vem abordando a influência de um meio alcalino para a condução da reação, Wolski e colaboradores (2020). Mecanicamente, o glicerol é desprotonado pelo íon hidróxido presente na solução. Assim, o íon alcóxido pode ligar-se ao metal, o sítio ativo do catalisador. Por ser uma reação de oxidação trifásica, os dois reagentes, glicerol e oxigênio, devem estar presentes no sítio ativo concomitantemente. Como uma maior razão de hidróxido de sódio/Glicerol favorece a desprotonação, ter-se-á uma maior concentração de glicerol nos sítios ativos do catalisador. Esta importância da razão molar de hidróxido de sódio/glicerol foi comentado por Wolski (2020), onde foi estudado a reação de oxidação do glicerol por catalisadores de ouro e nióbio. Neste trabalho, maiores razões NaOH/Glicerol favoreceram a conversão do glicerol, mesmo efeito encontrado nos testes realizados neste trabalho, variando de 50% de conversão para uma razão NaOH/Glicerol de 2:1, e 80% para uma razão de 4:1.

Outro ponto relevante e que deve ser levado em consideração é a seletividade na produção de ácido glicérico. Essa fator está ligado diretamente às reações paralelas e consecutivas que o meio reacional proporciona. Como foi visto no mecanismo anteriormente, há diversos produtos que podem ser formados, e é necessário ter o controle desses produtos secundários para um

melhor rendimento reacional. Dito isso, a Figura 32 mostra a variação da seletividade e rendimento com a variação da razão NaOH/Glicerol. Com o aumento dessa razão, há uma diminuição da seletividade em ácido glicérico, pois, além das reações de formação do ácido glicérico serem favorecidas, a reação paralela de formação de Dihidroxiacetona e até mesmo a reação de oxidação do ácido glicérico para formação de ácido Tartrônico também são favorecidas.

Diante disso é necessário comparar cada experimento pelo rendimento reacional, onde pode-se evidenciar quais condições experimentais demonstraram maiores eficiências. Dito isso, também na Figura 32 estão dispostos os valores de rendimento na produção de ácido glicérico. Para maiores valores da razão NaOH/Glicerol há um aumento no rendimento. Como há um aumento na conversão do glicerol nessa condição, este supre a queda da seletividade, tornando o rendimento maior. Com isso, nota-se que uma razão de 1,2 é a mais eficiente para este catalisador e nas condições empregadas. Diante disso, os demais testes foram conduzidos nessa mesma razão NaOH/Glicerol.

Figura 30 - Seletividade e rendimento em ácido glicérico. Condições: T=60°C. Tempo=180 minutos.



Fonte: O autor (2022)

De posse dos valores encontrados para a conversão do glicerol e da seletividade em ácido glicérico, montou-se, na Tabela 3, a comparação dos valores encontrados no trabalho com os já descritos na literatura. A temperatura está diretamente relacionada com a taxa de reação.

Pode observar pela Tabela 3 que o presente trabalho obteve valores interessantes de conversão e seletividade para o glicerol e ácido glicérico, respectivamente. O rendimento encontrado foi superior aos trabalhos encontrados na literatura, comparando-se nas mesmas condições reacionais, como razão molar NaOH/Glicerol, pressão, tempo e temperatura de reação.

Tabela 3 – Comparação na literatura entre conversão de glicerol, seletividade e rendimento em ácido glicérico e o presente trabalho.

Autores	Conversão^a (%)	Seletividade^b (%)	Rendimento^b (%)
Brett e colaboradores (2011)	23,6	80,4	29,9
Vajíček e colaboradores (2016)	80	79	64,6
Brainer e colaboradores (2014)	98	46,3	45
Wloski (2020)	49	92,7	45,4
Mimura e colaboradores (2021)	37	47	17,4
Zhang e colaboradores (2021)	70,2	85,9	60,3
Yan e colaboradores (2020)	20	75	15
Presente trabalho	81	83	67,23

a – de glicerol; b- em ácido glicérico.

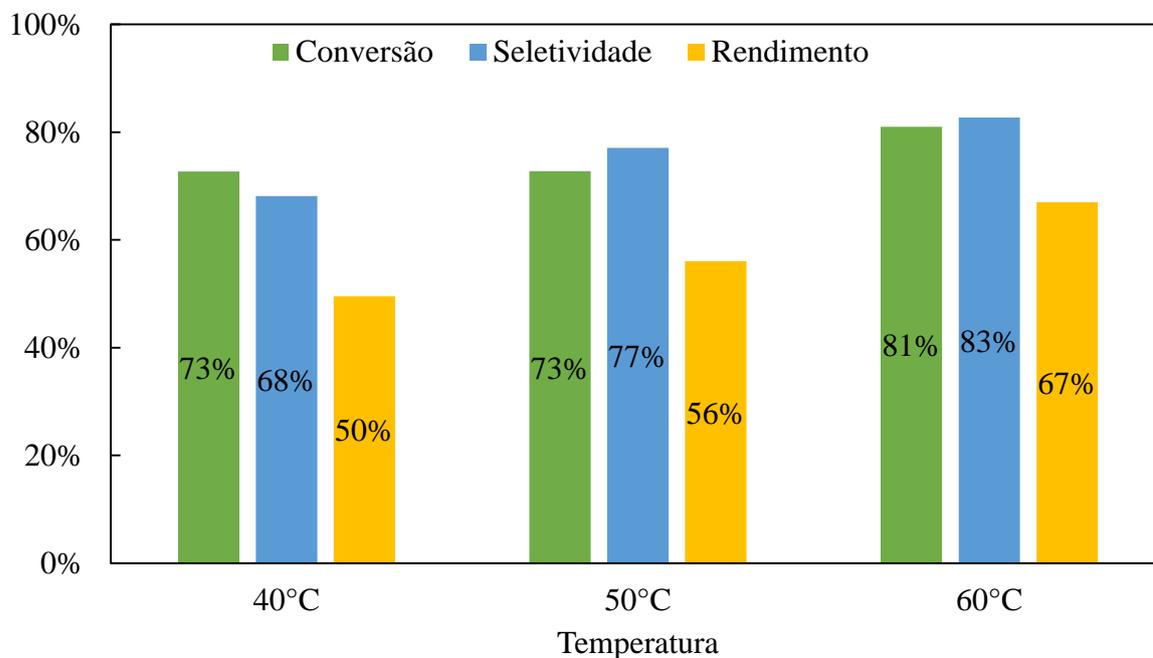
4.4.INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

A temperatura está diretamente relacionada com a taxa de reação. Pode observar pela Figura 33 que há um aumento da conversão do glicerol. Isso se deve pelo aumento da constante cinética com o aumento da temperatura. Esse efeito deve ser observado nas constantes cinéticas encontradas na modelagem cinética.

Outro ponto interessante, e que deve ser comentado, é o aumento da seletividade da reação em produção de ácido glicérico com o aumento da temperatura. Esse mesmo comportamento foi observado por Yan e colaboradores (2021), que estudaram a oxidação do glicerol com catalisadores a base de platina. Nesse estudo, foi observado um aumento de seletividade em ácido glicérico variando a temperatura de 40°C até 60°C, havendo uma queda na seletividade em temperatura superiores. Esse comportamento pode estar associado, segundo o trabalho, a quebra das ligações C-C para temperaturas maiores que 60°C, resultando na queda da seletividade.

Como o aumento do rendimento entre as temperaturas de 60°C e as demais são significantes, observa-se que essa é a temperatura ideal para conduzir essa reação em questão.

Figura 31 - Influência da temperatura na reação. Condições: Razão molar NaOH/Glicerol = 1,2. Tempo=180 minutos.



Fonte: O autor (2022)

Um fator importante para uma reação catalítica é a frequência de rotatividade, *turnover frequency*, TOF, podendo ser comparado o quanto cada sítio ativo teve de renovação de moléculas. Este pode ser calculado segundo a equação 5 descrita por Gil e colaboradores, 2011, admitindo que todos os metais estão infinitamente divididos e formam um sítio ativo:

$$TOF(h^{-1}) = \frac{\text{mmol de glicerol convertido}}{\text{mmol de metal} \times \text{tempo de reação}} \quad (5)$$

Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 4. Os valores encontrados variaram de $8,37 \times 10^{-2}$ a $1,03 \times 10^{-1}$. Esses valores estão de acordo com os encontrados na literatura, descrito por Gil e colaboradores (2011). Como descrito por Hagen (2015), valores de frequência de rotatividade mais relevantes industrialmente estão na faixa de 10^{-2} s^{-1} a 10^2 s^{-1} .

Tabela 4 - Valores de TOF com a temperatura.

Temperatura (°C)	TOF (s ⁻¹)
40	$8,37 \times 10^{-2}$
50	$8,48 \times 10^{-2}$

60	$1,03 \times 10^{-1}$
----	-----------------------

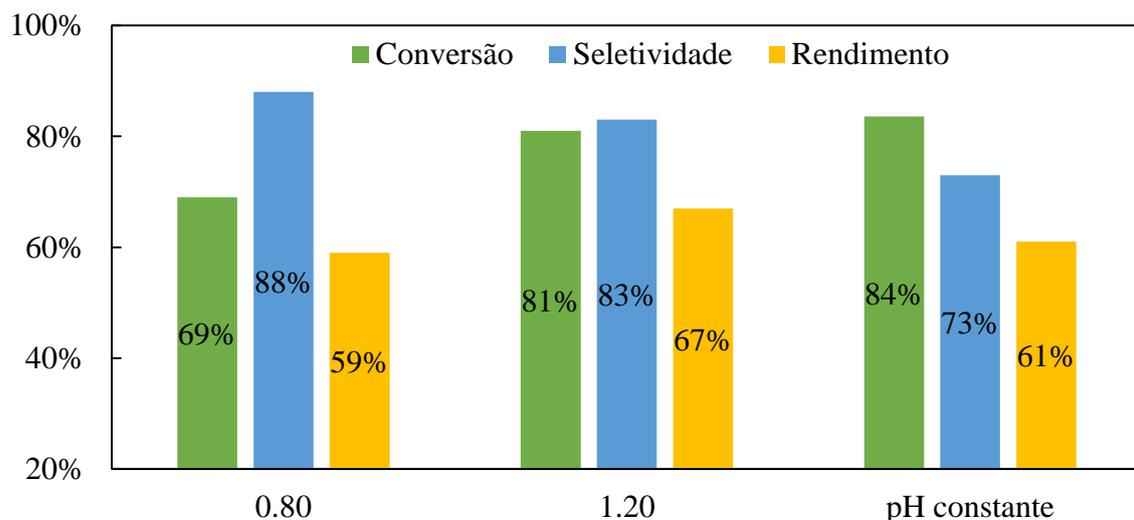
4.5. REAÇÃO COM ADIÇÃO DE BASE AO LONGO DA REAÇÃO

Como já discutido anteriormente, a adição da base na reação estudada é de suma importância. Diante disso, foi estudado o efeito da adição da base ao longo da reação. A reação foi conduzida a 60°C e com uma razão de NaOH/Glicerol inicial de 0,8. A medida que a reação acontecia, mediu-se o pH da solução do reator e eram feitos os cálculos para cada adição de base.

O comportamento dessa reação, ao fim, foi bastante semelhante a reação de razão 1,2, conforme Figura 25. Uma melhora na conversão foi observada frente a razão de 0,8, sendo próxima da razão 1,2. Esse comportamento deve-se ao aumento do número de hidroxilas na solução, aumentando a conversão do glicerol.

Pode-se, ainda, observar que há uma diminuição da seletividade na formação de ácido glicérico. Esse efeito decorre do consumo tanto do ácido glicérico, quanto do glicerol, na reação paralela. Nota-se, por fim, que a razão inicial de 0,8 pode ser melhorada pelo controle de pH, adicionando mais hidróxido ao longo da reação. Esta comparação pode ser melhor entendida pela Figura 34:

Figura 32 - Comparação dos experimentos com pH constante. Condições: Temperatura=60°C. Tempo=180 minutos.



Fonte: O autor (2022)

4.6.EFEITO DO CONTRA-ÍON NA CONVERSÃO E SELETIVIDADE DA REAÇÃO

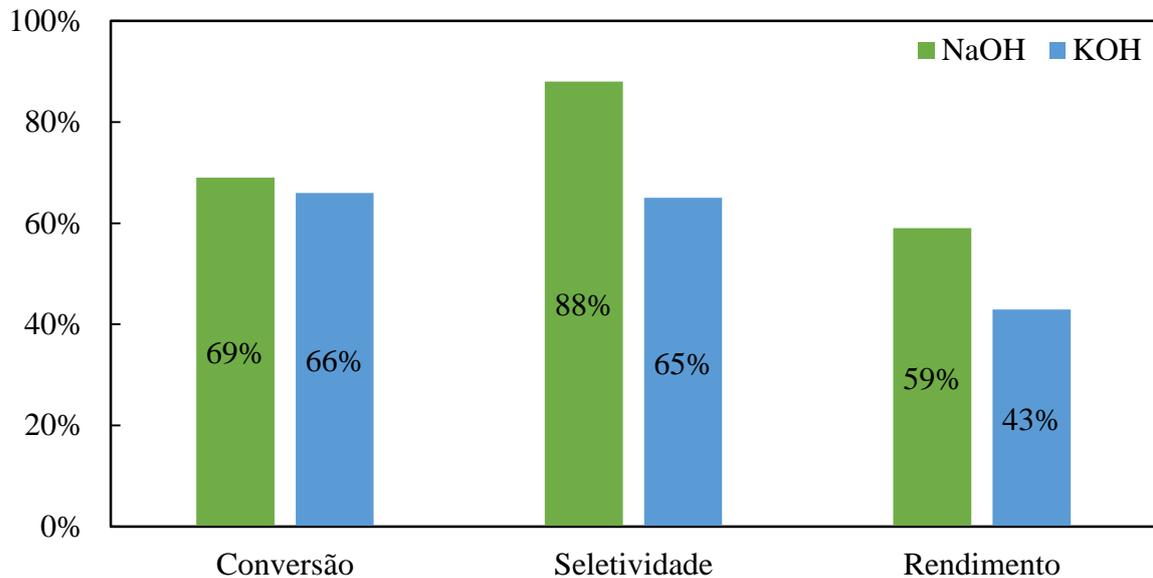
O estudo da reação baseou-se no uso do hidróxido de sódio como composto alcalino para a reação. No entanto, diversos trabalhos mostram a influência dos contraíons em uma reação química. Eles são responsáveis por dar a estabilidade eletrônica das espécies que estão, no caso deste trabalho, desprotonadas. Com o uso do hidróxido de sódio, o contraíon é o sódio. A fim de estudar a influência desse grupo, utilizou-se o hidróxido de potássio, cujo contraíon também é um metal alcalino, mas diferencia-se do sódio por ser de um período abaixo.

A influência do contraíon foi observada numa reação de razão KOH/Glicerol de 0,8. Pode-se, então comparar na mesma condição com o hidróxido de sódio. Os resultados encontrados estão dispostos na Figura 35. Pode-se observar que a conversão do glicerol não dependeu da base empregada. Esse comportamento já é esperado, visto que foram adicionados a mesma quantidade molar de hidróxido. Como as duas bases são fortes, e sua dissociação é completa, tem-se a mesma concentração de hidroxilas no meio.

No entanto, o comportamento para a seletividade foi diferente. Nota-se que o íon sódio tornou a reação mais seletiva em ácido glicérico. Esse fator pode estar relacionado com a capacidade de estabilização das cargas dos contraíons. Como o íon K^+ tem um raio atômico maior que o Na^+ , deve formar um complexo de coordenação menos estável, favorecendo as reações consecutivas.

Esse mesmo comportamento foi observado por Sullivan e Burnham, 2015. Foi observado que na reação de oxidação do glicerol com catalisadores baseados em ouro, havia uma melhora significativa da seletividade quando eram realizados os testes de oxidação com o óxido de cálcio no lugar do hidróxido de sódio. Nesse trabalho, foi explicado que o Ca^{2+} forma um complexo de coordenação com o ácido glicérico mais estável que o Na^+ . Com isso, pode-se melhorar a seletividade apenas alterando o contraíon presente na solução.

Figura 33 - Influência do Contraíon na reação. Condições: Temperatura=60°C. Razão molar NaOH/Glicerol = 0,8. Tempo=180 minutos.



Fonte: O autor (2022)

4.7. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO NA ALIMENTAÇÃO DA REAÇÃO

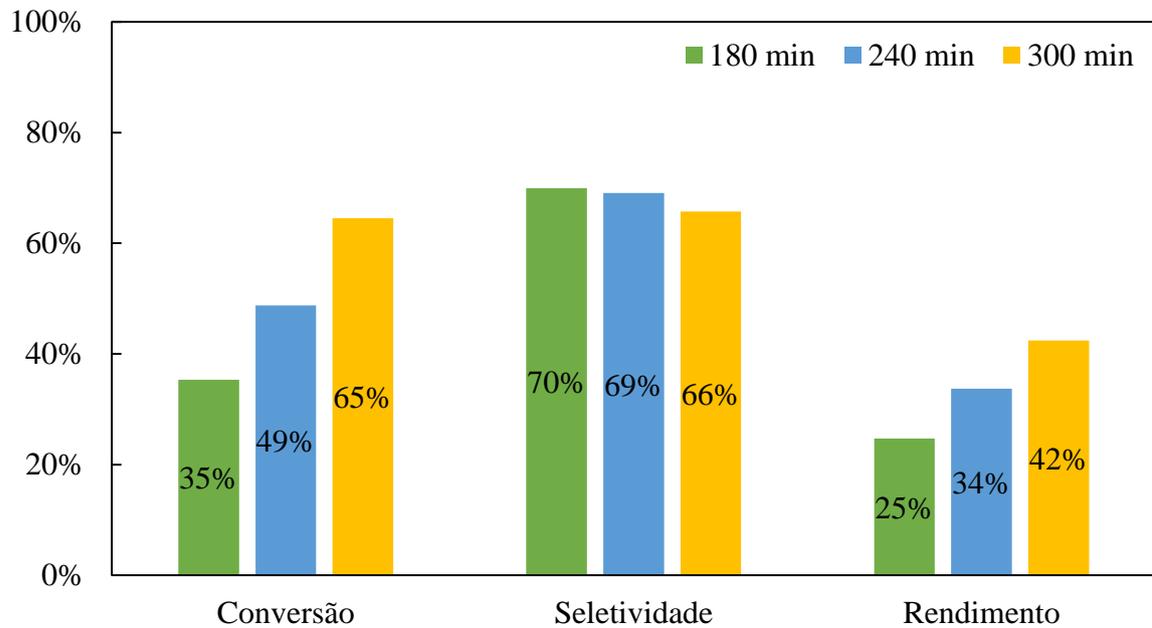
Foi realizado, ainda, o estudo da reação de oxidação catalítica do glicerol utilizando ar comprimido para avaliar a concentração de oxigênio na reação. O uso de ar comprimido pode baratear a aplicação industrial da presente reação, por ser um componente mais acessível e barato, diminuindo assim o custo do processo.

Para isso, realizou-se a oxidação do glicerol nas melhores condições anteriores, razão molar NaOH/Glicerol de 1,2 e temperatura de 60°C. Foi utilizado também uma vazão volumétrica de 150 L.h⁻¹ de ar comprimido. Os valores de conversão de glicerol e rendimento na produção de ácido glicérico está disposto na Figura 36.

Pode-se observar que a conversão do glicerol aumenta consideravelmente com o tempo. Isso é um reflexo da quantidade de oxigênio ofertado a reação. Como o ar ambiente comprimido contém aproximadamente 21% de oxigênio, é necessário um maior tempo de reação para o aumento da conversão do glicerol. O rendimento da reação também cresce ao longo do tempo, visto que a conversão aumenta, mas a seletividade descai lentamente. Essa pequena queda deve-

se pela menor oferta de oxigênio ao meio reacional, favorecendo apenas a oxidação do glicerol em ácido glicérico.

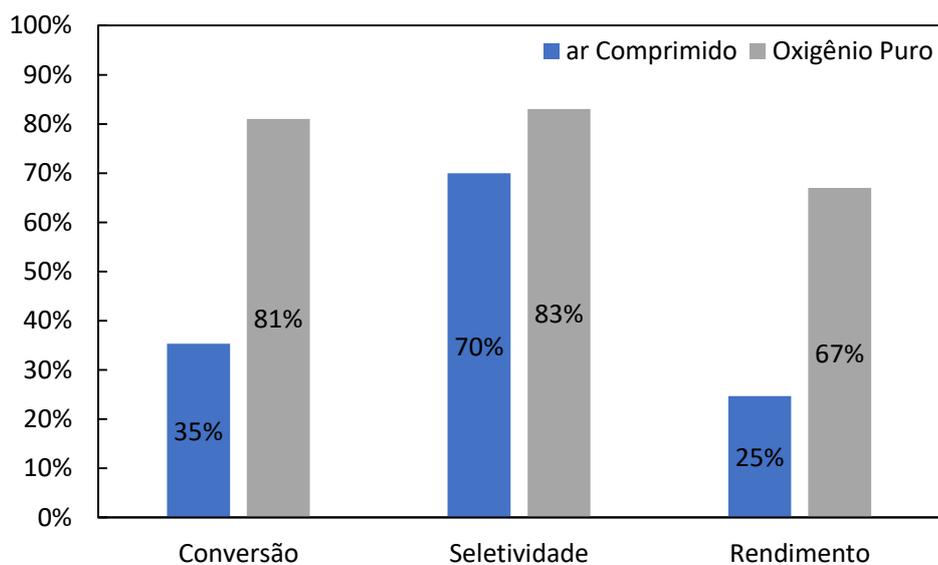
Figura 34 - Valores de Conversão, Seletividade e Rendimento com o uso de ar comprimido ao longo do tempo. Condições: Temperatura=60°C. Razão molar NaOH/Glicerol = 1,2.



Fonte: O autor (2022)

De posse desses resultados, pode-se fazer uma comparação de valores de conversão, seletividade e rendimento com as melhores condições reacionais descrita acima. Essa comparação pode ser realizada pela Figura 37. Pode-se observar que os experimentos realizados com oxigênio puro são sempre superiores que com o ar comprimido, mesmo com maior tempo de reação com o ar, 180 minutos. Esse comportamento deve-se a quantidade de oxigênio que chega ao sítio ativo. Como o ar tem apenas 21% do gás oxigênio, a reação tornou-se mais lenta.

Figura 35 - Comparação do uso de ar comprimido e O₂ Puro. Condições: Razão molar [NaOH]/Glicerol = 1,2. T=60°C, tempo: 180 minutos.

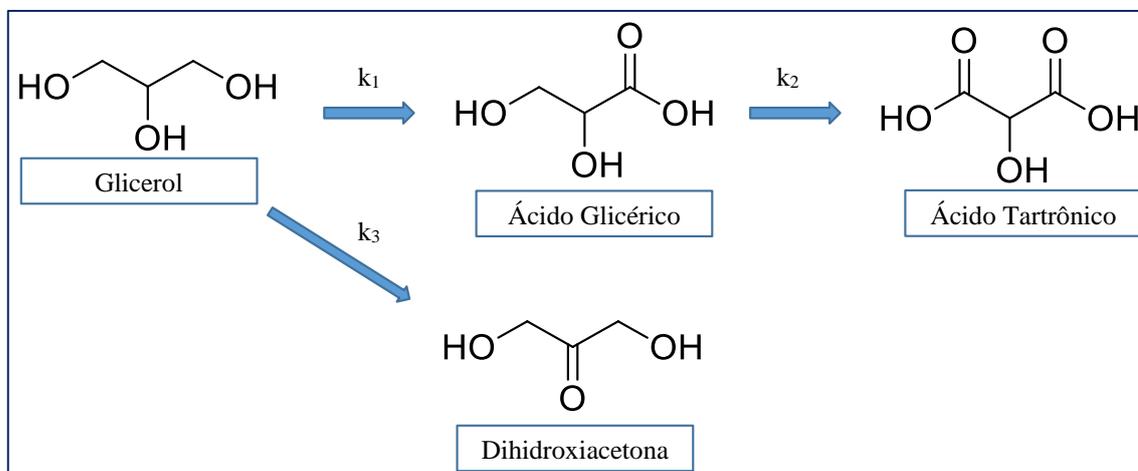


Fonte: O autor (2022)

4.8. MODELAGEM CINÉTICA

A modelagem cinética foi realizada via mecanismo ilustrado pela Figura 38.

Figura 36 - Modelo reacional proposto.



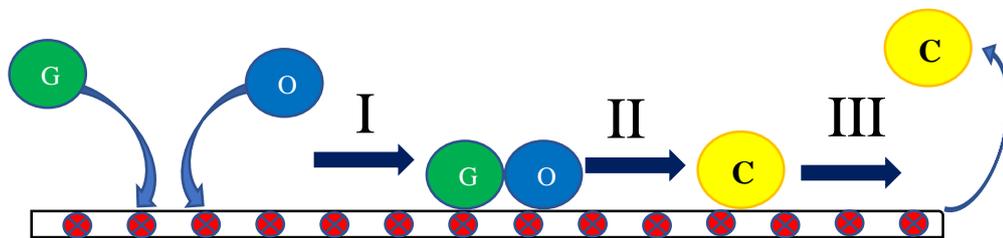
Fonte: O autor (2022)

A modelagem reacional foi realizada inicialmente pelo modelo com reações em superfície. Nesse modelo, os efeitos de adsorção e cinética foram levados em consideração, seguindo o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

4.8.1. Modelo Langmuir-Hinshelwood

O modelo proposto no trabalho é modelo Langmuir-Hinshelwood, o qual leva em consideração os efeitos adsortivos e cinéticos. Na Figura 39, ilustra-se o mecanismo levado em consideração. Na primeira etapa há a adsorção dos reagentes em sítios ativos vizinhos no catalisador. Essa etapa segue o modelo adsortivo de Langmuir. Após a adsorção, agora segunda etapa, ocorre a reação química. Nesta etapa, a cinética é considerada de primeira ordem. Após o produto formado, segue-se para a terceira etapa, a etapa de dessorção do produto.

Figura 37 - Mecanismo reacional Langmuir-Hinshelwood.



Fonte: O autor (2022)

Como a presente reação química permite a ocorrência de reações consecutivas, o produto formado pode adsorver-se em um sítio ativo e promover uma nova reação de oxidação. As equações 6, 7, 9, 11 e 13 são referentes as frações de cobertura de sítio para o oxigênio, glicerol, ácido glicérico, ácido tartrônico e dihidroxiacetona, respectivamente. As equações cinéticas para cada componente estão descritas pelas equações 8, 10, 12 e 14, para o glicerol, ácido glicérico, ácido tartrônico e dihidroxiacetona, respectivamente.

Para o oxigênio:

$$\theta_O = \frac{K_O C_O}{1 + K_O C_O} \quad (6)$$

Para o glicerol, as equações são:

Para a adsorção:

$$\theta_G = \frac{K_G C_G}{1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{DA} C_{DA}} \quad (7)$$

Equação cinética:

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 * \Theta_G * \Theta_O - k_3 * \Theta_G * \Theta_O \quad (8)$$

Para o ácido glicérico:

Equação para a adsorção:

$$\Theta_{AG} = \frac{K_{AG}C_{AG}}{1+K_G C_G + K_{AG}C_{AG} + K_{AT}C_{AT} + K_{DA}C_{DA}} \quad (9)$$

Equação cinética:

$$\frac{dC_{AG}}{dt} = k_1 * \Theta_G * \Theta_O - k_2 * \Theta_{AG} * \Theta_O \quad (10)$$

Para o ácido tartrônico:

Equação para a adsorção:

$$\Theta_{AT} = \frac{K_{AT}C_{AT}}{1+K_G C_G + K_{AG}C_{AG} + K_{AT}C_{AT} + K_{DA}C_{DA}} \quad (11)$$

Equação cinética:

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = k_2 * \Theta_{AG} * \Theta_O \quad (12)$$

Para a dihidroxiacetona:

Equação para a adsorção:

$$\Theta_{DA} = \frac{K_{DA}C_{DA}}{1+K_G C_G + K_{AG}C_{AG} + K_{AT}C_{AT} + K_{DA}C_{DA}} \quad (13)$$

Equação cinética:

$$\frac{dC_{DA}}{dt} = k_3 * \Theta_G * \Theta_O \quad (14)$$

Como dito anteriormente, foi estudado a hidrodinâmica do reator em questão. Portanto, sabe-se que nas condições em que foram realizados os testes reacionais o efeito de transferência de massa para o oxigênio é desprezível, uma vez que a variação de sua concentração é mínima. Sabe-se que uma elevada vazão de oxigênio com uma elevada pureza, fornece aos sítios ativos uma quantidade superior ao necessário para o valor da taxa de reação. Logo, pode-se concentrar as constantes em uma nova constante, conforme as equações 15-17:

$$k'_1 = \frac{k_1 C_O K_O}{1 + K_O C_O} \quad (15)$$

$$k'_2 = \frac{k_2 C_O K_O}{1 + K_O C_O} \quad (16)$$

$$k'_3 = \frac{k_3 C_O K_O}{1 + K_O C_O} \quad (17)$$

Dito isso, as equações 8, 10, 12 e 14, podem ser simplificadas, formando as equações 18-21:

Para o glicerol:

$$\frac{dC_G}{dt} = - \frac{(k'_1 + k'_3) K_G C_G}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{DA} C_{DA})} \quad (18)$$

Para o ácido glicérico:

$$\frac{dC_{AG}}{dt} = \frac{k'_1 K_G C_G - k'_2 K_{AG} C_{AG}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{DA} C_{DA})} \quad (19)$$

Para o ácido tartrônico:

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = \frac{k'_2 K_{AG} C_{AG}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{DA} C_{DA})} \quad (20)$$

Para a dihidroxiacetona:

$$\frac{dC_{DA}}{dt} = \frac{k'_3 K_G C_G}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{DA} C_{DA})} \quad (21)$$

Agora, de posse do sistema de equações diferenciais, foi utilizado o *MATLAB2019a*, com o auxílio de uma rotina denominada *ode45*, a qual resolve o sistema pelo método Runge-Kutta de quarta ordem. O ajuste das constantes cinéticas e adsorptivas foram feitas pela minimização de uma função objetivo através métodos dos mínimos quadrados, conforme equação 22.

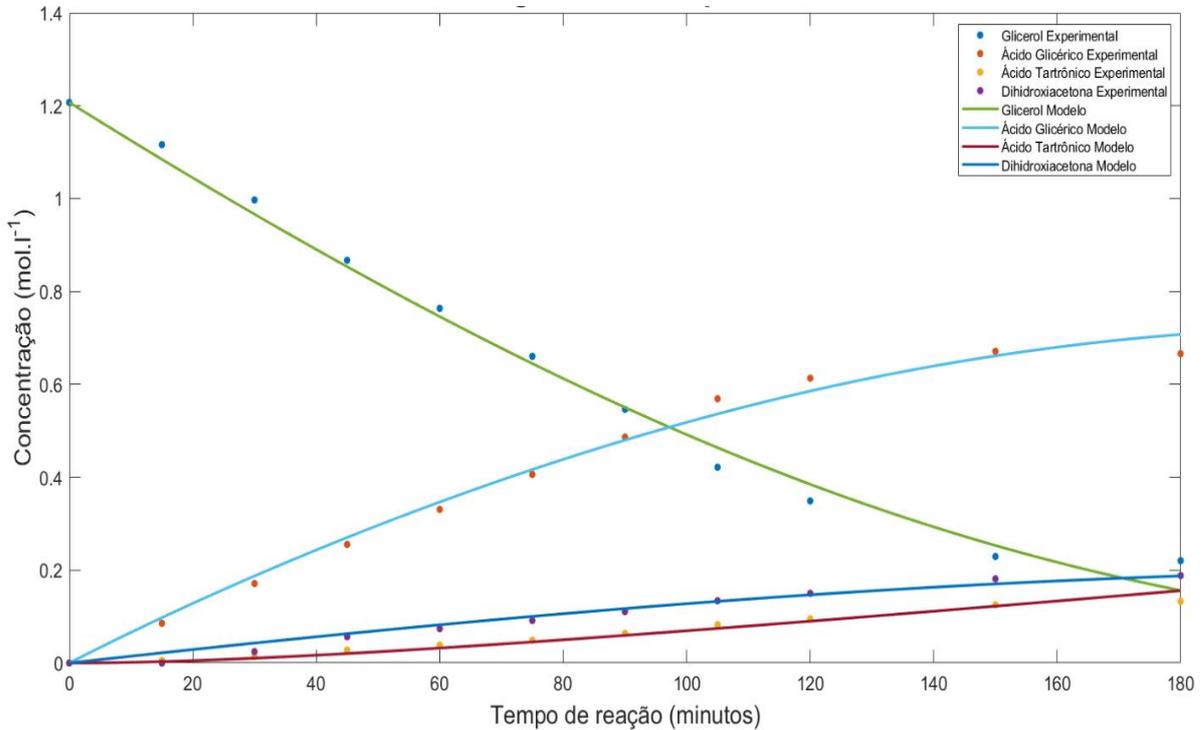
$$f_{\text{objetivo}} = \sum_0^t \sqrt{[C_i^{\text{Exp}}(t) - C_i^{\text{Mod}}(t)]^2} \quad (22)$$

4.8.1.1. Ajuste do modelo cinético Langmuir-Hinshelwood

Após a realização da modelagem e de posse dos valores das constantes cinéticas e adsorptivas, foi possível construir os gráficos comparativos entre os pontos experimentais e o modelo proposto.

Inicialmente, pela Figura 40, pode-se observar que o modelo proposto, bem como o ajuste das constantes foram satisfatórios. No entanto, para uma melhor compreensão da qualidade do ajuste, foi calculado o erro percentual geral do modelo. Esses valores estão dispostos na tabela 5.

Figura 38 - Ajuste do modelo Langmuir-Hinshelwood para a reação. Condições: $[\text{NaOH}] = 60\text{g.L}^{-1}$; $T = 60^\circ\text{C}$.



Fonte: O autor (2022)

Tabela 5- Erro percentual para o ajuste do modelo Langmuir-Hinshelwood

Componente	40°C	50°C	60°C
Glicerol	5%	6%	10%
Ácido Glicérico	6%	8%	9%
Ácido Tartrônico	7%	7%	8%
Dihidroxiacetona	7%	9%	7%

Fonte: O autor (2022)

Como pode-se observar, os valores modelados induziram, em geral, um erro percentual médio menor que 10%, sendo assim um bom ajuste para uma cinética heterogênea. Como o erro encontrado é mínimo, manteve-se os valores encontrados e foram utilizados para o cálculo da energia de ativação.

4.8.1.2. Constantes cinéticas

Como já é sabido a boa qualidade do ajuste do modelo, pode-se agora fazer a comparação dos valores das constantes encontradas. Foram encontrados valores das constantes cinéticas, k_1 , k_2 e k_3 , e adsorptivas, k_4 , k_5 , k_6 e k_7 , para as diferentes temperaturas, 40°C, 50°C e 60°C. Tais valores estão dispostos na tabela 6. Pode-se observar que o maior valor da constante cinética é

k_1 . Isso pode ser observado pelo perfil reacional, onde a concentração do ácido glicérico, formado pela reação química de k_1 , é sempre superior aos demais componentes. Logo, os valores encontrados para as constantes cinéticas estão de acordo com o esperado.

Tabela 6 - Valores das constantes cinéticas e adsorptivas em suas respectivas temperaturas.

Constante [min^{-1}]	40°C	50°C	60°C
$k_1 \times 10^2$	1,5	2,4	3,5
$k_2 \times 10^2$	1,2	2,3	2,6
$k_3 \times 10^2$	0,4	0,5	0,7
$K_G \times 10^2$	69,9	41,7	26,1
$K_{AG} \times 10^2$	12,3	10,1	6,7
$K_{AT} \times 10^2$	8,4	6,2	5,3
$K_{DA} \times 10^2$	7,4	5,0	0,9

Fonte: O autor (2022)

Brainer e colaboradores (2014) também estudaram a reação de oxidação do glicerol na presença de base, com catalisadores baseados em paládio e bismuto, e platina. Os valores encontrados para as constantes cinéticas estão na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados por Brainer, para 60°C, $4,06 \times 10^{-2}$, $2,25 \times 10^{-2}$ e $7,92 \times 10^{-3}$, para k_1 , k_2 e k_3 , corroborando com a qualidade dos dados obtidos.

4.8.1.3. Energia de ativação

De posse das constantes cinéticas, foi possível calcular a energia de ativação de cada etapa cinética por meio da equação linearizada de Arrhenius, como descrito pela equação 23:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (23)$$

Sendo:

k – Constante cinética para a temperatura T ;

A – Fator de frequência;

E_a – Energia de Ativação;

R – Constante real dos gases;

T – Temperatura da reação (K)

Os valores dos termos linearizados estão na Tabela 7:

Tabela 7 - Valores da temperatura e constantes cinéticas na equação de Arrhenius linearizada.

$T^{-1} \cdot 10^3$	$\ln(k_1)$	$\ln(k_2)$	$\ln(k_3)$
3,195	-4,210	-4,393	-5,649
3,096	-3,729	-3,780	-5,239
3,003	-3,341	-3,642	-5,033

Fonte: O autor (2022)

De posse desses valores foi possível encontrar as equações linearizadas para cada constante. Essas equações estão dispostas na tabela 8.

Tabela 8 - Valores das energias de ativação para cada etapa reacional.

Constante	Equação	Coefficiente de correlação (R^2)	Energia de ativação (kJ)
k_1	$y = -4532,5 \cdot T^{-1} + 10,282$	0,9981	37,63
k_2	$y = -3938,9 \cdot T^{-1} + 8,2643$	0,9842	32,73
k_3	$y = -3218,2 \cdot T^{-1} + 4,6629$	0,9714	26,74

Fonte: O autor (2022)

Como pode ser visto na tabela, os valores das energias de ativação estão de acordo com os valores encontrados por Yan e colaboradores (2021) e Brainer e colaboradores (2014), 38,5kJ, 26,3kJ e 59,6kJ, para k_1 , k_2 e k_3 , respectivamente, cujos trabalhos evidenciam valores de energia de ativação próximos ao encontrado, em experimentos conduzidos em condições similares ao deste trabalho.

4.8.2. Modelo Cinético Pseudo-Homogêneo

Como descrito no tópico anterior, a modelagem de uma reação química heterogênea multifásica pode ser complexa. Sua complexidade está relacionada a presença dos efeitos de transferência de massa dos reagentes até o sítio ativo do catalisador, que envolve mecanismos complexos.

Pode-se, ainda, ter um fator que acentue sua complexidade, como os livres mecanismos reacionais possíveis. A maior complexidade do modelo irá refletir numa maior dificuldade em obter uma resposta confiável.

Dito isso, foi realizado a modelagem para um modelo pseudo-homogêneo para a reação química. Nesse modelo, efeitos de transferência de massa, como a adsorção, são desprezados no mecanismo reacional.

Como a equação cinética agora será em função da concentração do componente, e não da cobertura de sítios, tem-se a equação 24:

$$\theta_i = C_i \quad (24)$$

Logo, as equações 8, 10, 12 e 14 podem ser, portanto, simplificadas para as equações 25-28:

Para o glicerol:

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 * C_G * C_O - k_3 * C_G * C_O \quad (25)$$

Para o ácido glicérico:

$$\frac{dC_{AG}}{dt} = k_1 * C_G * C_O - k_2 * C_{AG} * C_O \quad (26)$$

Para o ácido tartrônico:

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = k_2 * C_{AG} * C_O \quad (27)$$

Para a dihidroxiacetona:

$$\frac{dC_{DA}}{dt} = k_3 * C_G * C_O \quad (28)$$

Semelhantemente, a simplificação realizada pelas equações 15-17, devido a condição de concentração constante de oxigênio devido a sua alta vazão, também foram aplicadas. Portanto, novas constantes foram substituídas, conforme equações 29-31.

$$k'_1 = k_1 C_O \quad (29)$$

$$k'_2 = k_2 C_O \quad (30)$$

$$k'_3 = k_3 C_O \quad (31)$$

Substituindo as equações 29-31 nas equações 25-28, tem-se as equações cinéticas para o modelo de pseudo-homogêneo para cada componente. Essas equações estão representadas pelas equações 32-35.

Para o glicerol:

$$\frac{dC_G}{dt} = -(k'_1 + k'_3) * C_G \quad (32)$$

Para o ácido glicérico:

$$\frac{dC_{AG}}{dt} = k'_1 * C_G - k'_2 * C_{AG} \quad (33)$$

Para o ácido tartrônico:

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = k'_2 * C_{AG} \quad (34)$$

Para a dihidroxiacetona:

$$\frac{dC_{DA}}{dt} = k'_3 * C_G \quad (35)$$

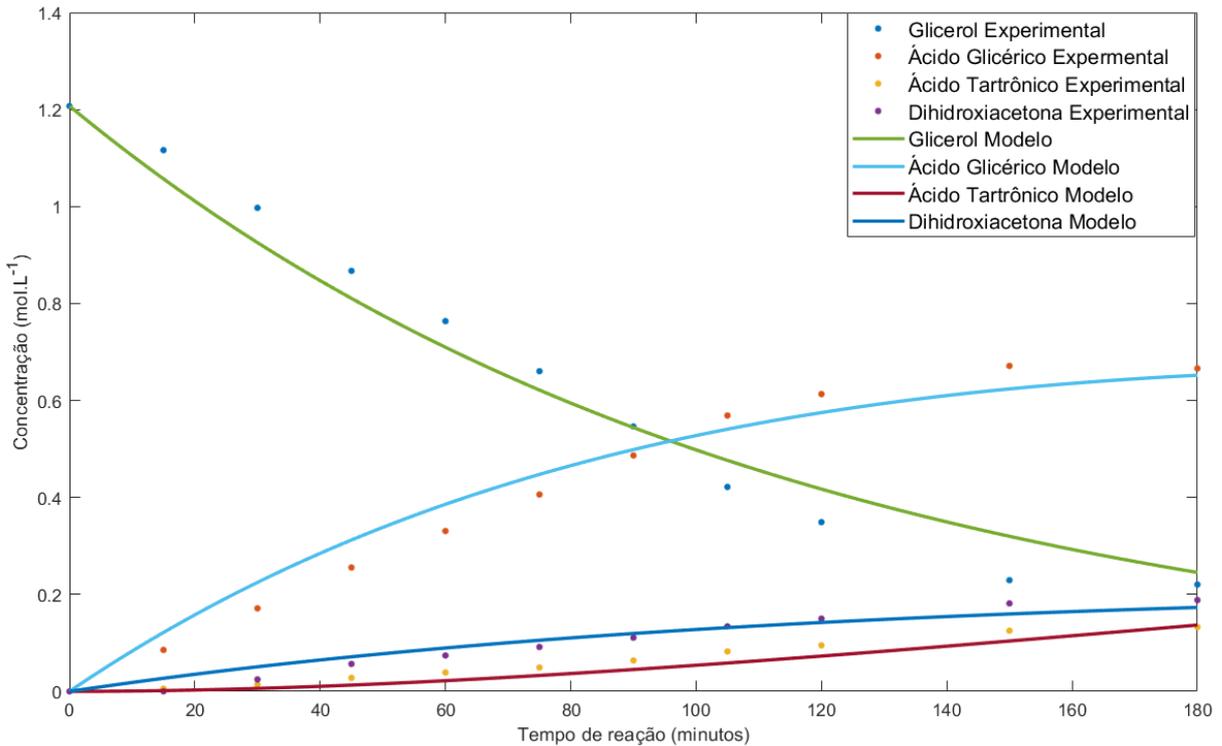
De posse do sistema de equações diferenciais para o modelo pseudo-homogêneo, sua resolução foi semelhante ao utilizado no modelo de Langmuir-Hinshelwood. O ajuste das constantes cinéticas também foi realizada pela minimização da função objetivo, conforme equação 22 descrita anteriormente.

4.8.2.1. Ajuste do modelo cinético

Após a resolução do sistema e de posse dos valores das constantes, construiu-se, então, o gráfico comparativo entre os pontos experimentais e o modelo proposto, como ilustrado na Figura 41.

Inicialmente, após uma análise visual preliminar, observa-se um perfil grosseiramente ajustado. Esse comportamento é quantificado de forma a avaliar os erros de ajuste. Esses valores estão dispostos na Tabela 9.

Figura 39 - Ajuste do modelo Pseudo-Homogêneo para a reação. Condições: $[\text{NaOH}] = 60\text{g.L}^{-1}$; $T = 60^\circ\text{C}$.



Fonte: O autor (2022)

Tabela 9 - Erro percentual para o ajuste do modelo Pseudo-Homogêneo.

Componente	40°C	50°C	60°C
Glicerol	5%	8%	18%
Ácido Glicérico	10%	9%	21%
Ácido Tartrônico	29%	40%	39%
Dihidroxiacetona	27%	14%	9%

Fonte: O autor (2022)

Como pode ser observado na tabela 8, os valores dos erros percentuais calculados para o ajuste do modelo Pseudo-Homogêneo são superiores a 10%. Com isso, não seria interessante estimar os valores de energia de ativação de cada etapa, visto que os erros associados nesta estimativa será significativa. Logo, os valores encontrados não iriam representar o sistema em questão.

Contudo, os valores das constantes cinéticas encontradas então dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores das constantes cinéticas pelo modelo Pseudo-Homogêneo em suas respectivas temperaturas.

Constante [min^{-1}]	40°C	50°C	60°C
$k'_1 \times 10^2$	0,65	0,76	0,73
$k'_2 \times 10^2$	0,17	0,15	0,17
$k'_3 \times 10^2$	0,14	0,14	0,16

Fonte: O autor (2022)

Como pode ser observado, os valores encontrados até fazem sentido quando comparado os valores das constantes em uma mesma temperatura. Ou seja, em todas as temperaturas, a constante k_1 é a maior, o que reflete numa taxa de formação de ácido glicérico maior. Esse mesmo comportamento é evidenciado nos valores de concentrações experimentais.

No entanto, ao aumentar a temperatura, era esperado um aumento uniforme em seus valores, o que, nitidamente, não é evidenciado. Por isso, esses valores representam um valor puramente matemático, sem um sentido físico-químico associado. Logo, o modelo pseudo-homogêneo não é um modelo reacional adequado as condições desta reação.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Diversos estudos foram realizados para melhor otimizar a reação de oxidação catalítica do glicerol. Os parâmetros estudados foram a razão NaOH/Glicerol, tempo de reação, temperatura de reação, efeito do contração, adição de base ao longo da reação e uso de ar comprimido. Todos esses fatores mostraram-se importantes e mostraram-se influenciar diretamente a reação.

As melhores condições experimentais foram observados para o uso de oxigênio puro, com uma razão molar NaOH/Glicerol 1,2, temperatura de 60°C e por 180 minutos de reação. Os valores de conversão, seletividade e rendimento, nessas condições foram, respectivamente, 81%, 83% e 67%. Foi possível concluir que para uma melhor conversão, é necessário uma razão molar mínima de NaOH/Glicerol de 1.

Conclui-se, também, que a seletividade na oxidação do glicerol para formação do ácido glicérico depende do contração utilizado na reação. Este está diretamente relacionado com a estabilidade do composto formado.

A modelagem reacional mostrou-se satisfatória, obtendo-se erros menores que 10%. Os valores das constantes encontradas foram coerentes com a literatura e com o comportamento experimental. Os valores para as energias de ativação de k_1 , k_2 e k_3 foram 37,63 kJ, 32,73 kJ e 26,74 kJ, respectivamente.

Dentre os modelos cinéticos estudados, o modelo de Langmuir-Hinshelwood é o modelo que melhor se adequa as condições em que os experimentos foram conduzidos, uma vez que os valores das constantes cinéticas encontradas para o modelo pseudo-homogêneo são quimicamente incoerentes.

Diante de todos os valores encontrados, faz-se necessários, como perspectivas futuras, alguns estudos complementares. Para uma melhor otimização, pode-se sugerir um estudo em um outro tipo de reator, como um reator de leito fixo ou leito gotejante. Dessa forma, pode-se tentar melhorar a conversão e seletividade da reação.

REFERÊNCIAS

- ABD MANAF, I. S., EMBONG, N. H., KHAZAAI, S. N. M., RAHIM, M. H. A., YUSOFF, M. M., LEE, K. T., & MANIAM, G. P. A review for key challenges of the development of biodiesel industry. *Energy Conversion and Management*, v. 185, p. 508-517, 2019.
- ABIHPEC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. Disponível em: https://abihpec.org.br/site2019/wp-content/uploads/2021/04/Panorama-do-Setor_Atualizado-07.12.22.pdf
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2021.
- AHMAD, M. S., NG, K. H., CHEN, C. L., KABIR, F., WITON, T., WU, T. Y., & CHENG, C. K. Nitrogen-phosphorous co-doped palladium electrocatalyst for glycerol electro-oxidation reaction (GEOR): An efficient system for mesoxalic acid and dihydroxyacetone production. *Fuel*, v. 333, p. 126471, 2023.
- BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara JK; LIMA, Dênis Pires de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.
- BRAINER, J. E. N., SALES, D. C. S., MEDEIROS, E. B. M., LIMA FILHO, N. M., & ABREU, C. A. M. 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, A. Guia de estabilidade de produtos cosméticos. Anvisa, v. 1, 2004.
- BRETT, G. L., HE, Q., HAMMOND, C., MIEDZIAK, P. J., DIMITRATOS, N., SANKAR, M., HERZING, A. A., CONTE, M., LOPEZ-SANCHEZ, J. A., KIELY, C. J., KNIGHT, D. W., TAYLOR, S. H., HUTCHINGS, G. J., Selective oxidation of glycerol by highly active bimetallic catalysts at ambient temperature under base-free conditions. *Angewandte Chemie*, v. 123, n. 43, p. 10318-10321, 2011.
- CHEHADI, Z., GIRARDON, J. S., CAPRON, M., DUMEIGNIL, F., & JRADI, S., Thermoplasmonic-induced energy-efficient catalytic oxidation of glycerol over gold supported catalysts using visible light at ambient temperature. *Applied Catalysis A: General*, v. 572, p. 9-14, 2019.
- COSTA, Terezinha. *Matemática universal*. 2017.
- FDA, Food and Drug Administration, 22/11/2022. Disponível em: <<https://www.fda.gov/cosmetics/cosmetic-ingredients/alpha-hydroxy-acids>>. Acesso em: 26/01/2023
- GIL, S., MARCHENA, M., SÁNCHEZ-SILVA, L., ROMERO, A., SÁNCHEZ, P., & VALVERDE, J. L., Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. *Chemical engineering journal*, v. 178, p. 423-435, 2011.

GONÇALVES, V. L., PINTO, B. P., SILVA, J. C., & MOTA, C. J., Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catalysis Today*, v. 133, p. 673-677, 2008.

HAGEN, Jens. *Industrial catalysis: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2015.

HE, Z., NING, X., YANG, G., WANG, H., CAO, Y., PENG, F., & YU, H., Selective oxidation of glycerol over supported noble metal catalysts. *Catalysis Today*, v. 365, p. 162-171, 2021.

HU, C., YOSHIDA, M., CHEN, H. C., TSUNEKAWA, S., LIN, Y. F., & HUANG, J. H., Production of glycerol carbonate from carboxylation of glycerol with CO₂ using ZIF-67 as a catalyst. *Chemical Engineering Science*, v. 235, p. 116451, 2021.

HUANG, X., GUO, Y., ZOU, Y., & JIANG, J., Electrochemical oxidation of glycerol to hydroxypyruvic acid on cobalt (oxy) hydroxide by high-valent cobalt redox centers. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 309, p. 121247, 2022.

KNOTHE, Gerhard; RAZON, Luis F. *Biodiesel fuels*. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 58, p. 36-59, 2017.

KUMBHAR, Shweta; DE, Mahuya. Carbon quantum dots modified Bi₂WO₆ nanosheets for photo-oxidation of glycerol to value-added product. *Materials Today: Proceedings*, 2022.

LA ROVERE, Emílio Lèbre; PEREIRA, André Santos; SIMÕES, André Felipe. *Biofuels and sustainable energy development in Brazil*. *World Development*, v. 39, n. 6, p. 1026-1036, 2011.

LI, Jiefei et al. High productivity of tartronate from electrocatalytic oxidation of high concentration glycerol through facilitating the intermediate conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 317, p. 121784, 2022.

LIU, Xiaosong; YANG, Changchun. Electrocatalytic selective oxidation of glycerol to glyceric acid over efficient Pt/CNTs-CeO₂ catalysts. *Materials Letters*, v. 324, p. 132658, 2022.

MAHDAVI, Mohmmad; ABEDINI, Ebrahim; HOSEIN DARABI, Amir. Biodiesel synthesis from oleic acid by nano-catalyst (ZrO₂/Al₂O₃) under high voltage conditions. *RSC Advances*, v. 5, n. 68, p. 55027-55032, 2015.

MENG, Fanyu et al. Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Selective Oxidation of Glycerol to Glycolic Acid. *Chemical Engineering Science*, p. 118394, 2022.

MIMURA, Naoki et al. Continuous production of glyceric acid and lactic acid by catalytic oxidation of glycerol over an Au-Pt/Al₂O₃ bimetallic catalyst using a liquid-phase flow reactor. *Catalysis Today*, v. 375, p. 191-196, 2021.

MOTA, Claudio JA; DA SILVA, Carolina XA; GONÇALVES, Valter LC. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MUSSO, Mauricio et al. Characterization and application of a bismuth titanate $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthesized through a solvothermal route for glycerol photooxidation and photoreforming. *Materials Letters*, v. 330, p. 133346, 2023.

NAKAGAWA, Yoshinao et al. Direct hydrogenolysis of glycerol into 1, 3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 272, n. 2, p. 191-194, 2010.

NIGAM, Poonam Singh; SINGH, Anoop. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in energy and combustion science*, v. 37, n. 1, p. 52-68, 2011.

OKLU, Novisi K.; MATSINHA, Leah C.; MAKHUBELA, Banothile CE. Bio-Solvents: Synthesis, Industrial Production and Applications. In: *Solvents, Ionic Liquids and Solvent Effects*. IntechOpen, 2019.

OLIVEIRA, Simone Santos de Sousa et al. Glicerol como solvente verde em eficiente obtenção de beta-hidroxiésteres. *Química Nova*, v. 37, n. 3, p. 545-548, 2014.

PAYORMHORM, Jiraporn; IDEM, Raphael. Synthesis of C-doped TiO_2 by sol-microwave method for photocatalytic conversion of glycerol to value-added chemicals under visible light. *Applied Catalysis A: General*, v. 590, p. 117362, 2020.

PECORARO, Claudio M. et al. A facile way to synthesize noble metal free TiO_2 based catalysts for glycerol photoreforming. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 118, p. 247-258, 2023.

PEER, Mohamed Shameer et al. Experimental evaluation on oxidation stability of biodiesel/diesel blends with alcohol addition by rancimat instrument and FTIR spectroscopy. *Journal of Mechanical Science and Technology*, v. 31, n. 1, p. 455-463, 2017.

PEITER, Gabrielle Caroline et al. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. *Revista brasileira de energias renováveis*, v. 5, n. 4, p. 519-537, 2016.

RAMOS, Luiz Pereira et al. Biodiesel. *Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento-Edição nº*, v. 31, p. 29, 2003.

REDDY, Padigapati S. et al. Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts. *Catalysis Communications*, v. 11, n. 15, p. 1224-1228, 2010.

REVISTA FORBES. 014/07/2020. Disponível em:
<<https://forbes.com.br/principal/2020/07/brasil-e-o-quarto-maior-mercado-de-beleza-e-cuidados-pessoais-do-mundo/>>. Acessado em 13/08/2022.

SHAMEER, P. Mohamed; RAMESH, K. Green technology and performance consequences of an eco-friendly substance on a 4-stroke diesel engine at standard injection timing and compression ratio. *Journal of Mechanical science and Technology*, v. 31, n. 3, p. 1497-1507, 2017.

SHEN, Yihong; LI, Yuming; LIU, Haichao. Base-free aerobic oxidation of glycerol on TiO_2 -supported bimetallic Au-Pt catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, v. 24, n. 5, p. 669-673, 2015.

- SULLIVAN, James A.; BURNHAM, Sarah. The use of alkaline earth oxides as pH modifiers for selective glycerol oxidation over supported Au catalysts. *Renewable Energy*, v. 78, p. 89-92, 2015.
- SINGH, Digambar et al. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, v. 262, p. 116553, 2020.
- TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N. A. S.; RAJAEI, K.; TARIGHI, S. Oxidation of bio-renewable glycerol to value-added chemicals through catalytic and electro-chemical processes. *Applied Energy*, v. 230, p. 1347-1379, 2018.
- TYSON, K. Shaine et al. Biomass oil analysis: research needs and recommendations. National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2004.
- VAJÍČEK, Stanislav et al. Gel-type ion exchange resin stabilized Pd-Bi nanoparticles for the glycerol oxidation in liquid phase. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 39, p. 77-86, 2016.
- VO, Truong-Giang; HO, Po-Yun; CHIANG, Chia-Ying. Operando mechanistic studies of selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over amorphous cobalt oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 300, p. 120723, 2022.
- WANG, Jincan et al. Using diaper waste to prepare magnetic catalyst for the synthesis of glycerol carbonate. *International Journal of Polymer Science*, v. 2020, 2020.
- 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.
- WONG, Ying-Chieh; JAYANTH, Thiruvellore Thatai; CHENG, Chien-Hong. Cobalt-catalyzed aryl-sulfur bond formation. *Organic letters*, v. 8, n. 24, p. 5613-5616, 2006.
- XIE, Yanan et al. Carbon paper supported gold nanoflowers for tunable glycerol electrooxidation boosting efficient hydrogen evolution. *Carbon*, v. 203, p. 88-96, 2023.
- YAN, Hao et al. Insight into the basic strength-dependent catalytic performance in aqueous phase oxidation of glycerol to glyceric acid. *Chemical Engineering Science*, v. 230, p. 116191, 2021.
- 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.
- ZAHID, Imtisal et al. Glycerol conversion to solketal: Catalyst and reactor design, and factors affecting the yield. *ChemBioEng Reviews*, v. 8, n. 3, p. 227-238, 2021.
- 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.

APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS

No apêndice A, estão dispostos, nas Figuras 42-45, as curvas de calibrações utilizadas na elaboração deste trabalho. Foi utilizado o método do padrão interno para uma melhor aquisição dos dados.

Figura 40 - Curva de calibração para o Glicerol

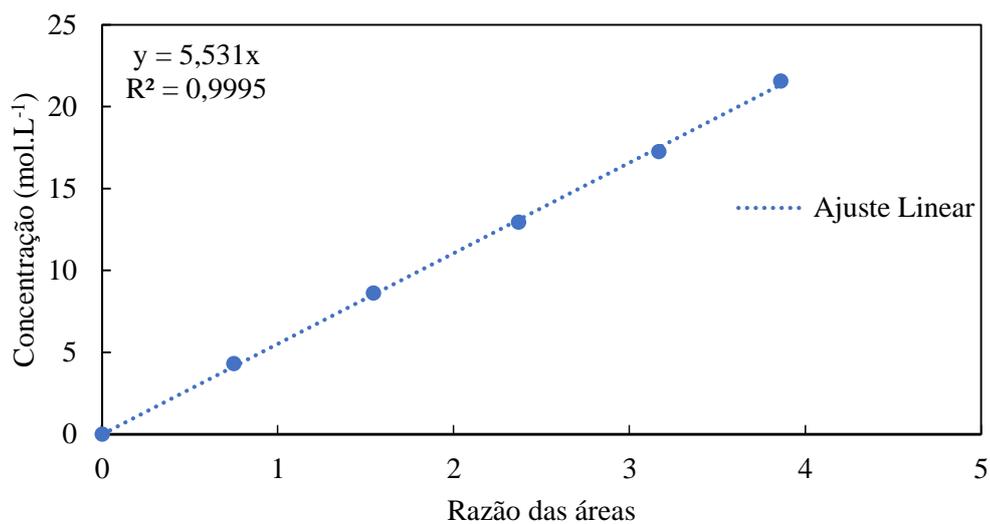


Figura 41 - Curva de Calibração Para o Ácido Glicérico

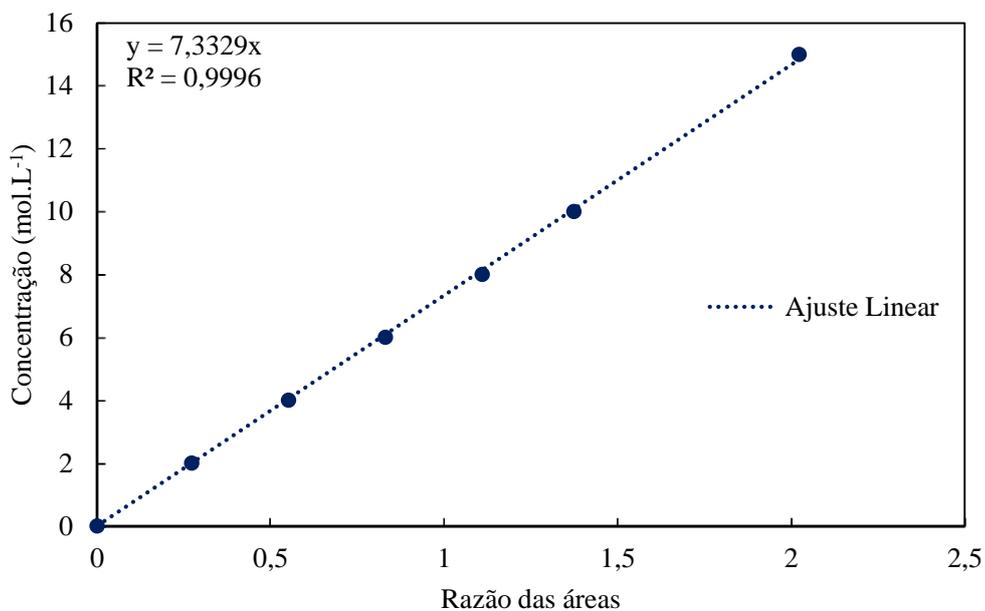


Figura 42 - Curva de Calibração para o Ácido Tartrônico

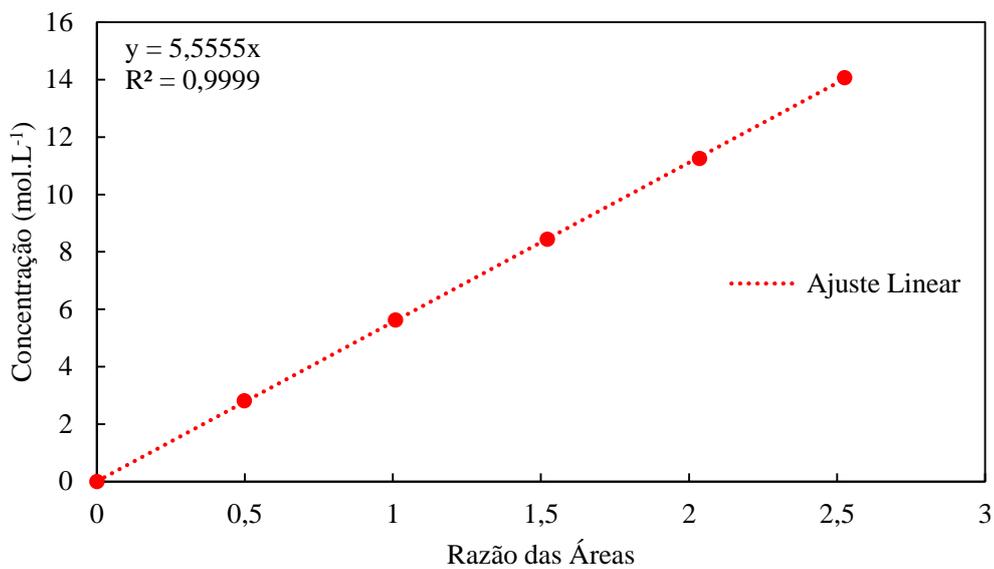


Figura 43 - Curva de Calibração para a Dihidroxiacetona.

