

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº XXX

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PROCESSAMENTO CONTÍNUO DA OXIDAÇÃO
CATALÍTICA DO GLICEROL EM REATOR DE LEITO
GOTEJANTE**

Cícero Henrique Macêdo Soares

Orientadores: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Recife/PE

FEVEREIRO / 2013

Catálogo na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

S676d Soares, Cícero Henrique Macêdo.
Processamento contínuo da oxidação catalítica do glicerol em reator de leito gotejante / Cicero Henrique Macêdo Soares. - Recife: O Autor, 2013.
xviii, 123 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof^o Dr^o. Nelson Medeiros de L. Filho.
Co-orientador: Prof.^o Dr^o. Cesar Augusto M. de Abreu.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Leito Gotejante. 3. Hidrodinâmica. 4. Oxidação. 5. Glicerol. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de (Orientador). II. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG/2013-194

Cícero Henrique Macêdo Soares

**PROCESSAMENTO CONTÍNUO DA OXIDAÇÃO
CATALÍTICA DO GLICEROL EM REATOR DE LEITO
GOTEJANTE**

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

Orientadores: Prof. Dr. Nelson Medeiros de L. Filho

Prof. Dr. Cesar Augusto M. de Abreu

Recife/PE

Fevereiro / 2013

Cicero Henrique Macedo Soares

**PROCESSAMENTO CONTÍNUO DA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO
GLICEROL EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE**

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 27 de fevereiro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

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

Prof.Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu-DEQ/UFPE

Profa.Dra.Eliane Bezerra de Moraes Medeiros-DTP/UFPB

Profa.Dra. Sandra Maria Sarmiento-DEQ/UFPE

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente a Deus por toda iluminação, proteção, força, coragem, paciência e todas as outras coisas que só dele provém.

Ao meu pai João Odete, a minha mãe Maria dos Humildes, aos meus irmãos Lucas e Karol e os demais familiares por todo carinho e educação.

Aos amigos e amigas que me acolheram de forma familiar nessa capital pernambucana e, em particular, a família de minha namorada, Adna Hanielly.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pela oportunidade de realizar esta pesquisa com toda a estrutura disponível e a todos os professores do Programa.

Aos Professores Doutores Cesar Abreu e Nelson Medeiros (em particular a este pela presença e ajuda durante as dificuldades) pela orientação, apoio, confiança e amizade essenciais para o cumprimento deste trabalho, bem como pelo profissionalismo e competência com que guiaram o caminho desta pesquisa.

Aos meus amigos da turma de Mestrado entrada 2010, em especial a Philip que faleceu no ano passado.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química nas pessoas de: Laísse Maranhão, Fernando, Manoel, Carlos, Gilvan (este eu aperrei muito), Marcos, e Dona Dora, que contribuíram de várias formas no decorrer deste trabalho.

As demais instituições que contribuíram para desenvolver este trabalho: o ITEP e Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-28, pela concessão da bolsa e pelos recursos do programa e, em particular, a Professora Celmy que sempre foi uma mãezona.

RESUMO

Objetivando o desenvolvimento do processo de oxidação contínua do glicerol em reator de leito gotejante, estudos hidrodinâmicos e testes reativos foram realizados em um reator trifásico de leito fixo. As determinações experimentais da distribuição dos tempos de residência (DTR) e da variância do segundo momento realizadas neste reator (para vazões da fase líquida compreendidas entre 1,54 a $2,68 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, a 303 K e pressão de 1 atm) contribuíram para a aquisição de alguns parâmetros: a) Número de misturadores, j (18, sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão e 10, sistema Glicerol(10%)-Carvão); b) Coeficiente global de transferência de massa, k_m ($6,97 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$, sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão e $6,50 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$, sistema Glicerol(10%)-Carvão – modelo LIMA FILHO, 1991; $8,60 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$, sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão e $6,50 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$, sistema Glicerol(10%)-Carvão – modelo VAN DEEMTER *et al.*, 1956); c) Dispersão axial líquida, D_{ax} ($0,66 \cdot 10^{-7} - 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão e $0,38 \cdot 10^{-7} - 2,01 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, sistema Glicerol(10%)-Carvão); d) Retenção líquida $h_L = 0,47 - 0,51$; e) Perda de carga $\Delta P/H$ (1070,34 – 3500,34 Pa/m, sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão e 38,22 – 105,32 Pa/m, sistema Glicerol(10%)-Carvão) e outras informações com o auxílio de correlações (fator de molhabilidade e coeficientes de transferência de massa locais). Em outra etapa, foram realizados testes reativos onde utilizou o catalisador Pt(2%)/C nas seguintes condições operacionais: faixa de vazão da fase líquida entre $0,83 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ a $1,54 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, temperatura variando de 35 a 40°C e pressão de 1 atm. Os resultados obtidos mostraram um rendimento na faixa de 8,48 a 22,81 %, formação dos ácidos glicérico e tartrônico como produtos e seletividade variando entre 25,67 a 74,32 %, respectivamente. Desenvolveu-se uma modelagem cinética dos dados experimentais e parâmetros cinéticos estimados ($k_1 = 1,96 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $k_2 = 2,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), consecutivamente.

Palavras – chave: Leito Gotejante, Hidrodinâmica, Oxidação, Glicerol.

ABSTRACT

Aiming at the development process of continual oxidation of the glycerol into Trickle-bed reactor, hydrodynamic studies and reactive tests were performed in a fixed bed reactor phase. The experimental determinations of the distribution of residence times (DTR) and the variance of the second reactor stage performed on this reactor (for flow rates of the liquid phase of between 1.54 to $2.68 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ to 303 K and a pressure of 1 atm) contributed to the acquisition of some parameters: a) Number of mixers, j (18 , system Glycerol(10%)- O_2 -Coal and 10 , system Glycerol (10%)-Coal); b) Global coefficient of mass transfer k_m ($6.97 \times 10^{-7} \text{ m/s}$, system Glycerol(10%)- O_2 -Coal and $6.50 \times 10^{-7} \text{ m/s}$, system Glycerol (10%)-Coal, model LIMA FILHO, 1991; $8.60 \times 10^{-7} \text{ m/s}$, system Glycerol(10%)- O_2 -Coal and $6.50 \times 10^{-7} \text{ m/s}$, system Glycerol (10%)-Coal, model Van Deemter model *et al.* 1956); c) Axial Dispersion liquid D_{ax} (0.66×10^{-7} - $5.7 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, system Glycerol(10%)- O_2 -Coal and 0.38 - $2.01 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, system Glycerol (10%)-Coal); d) Liquid holdup, $h_L = 0.47$ - 0.51 ; e) Pressure drop, $\Delta P/H$, (1070.34 - 3500.34 Pa/m , system Glycerol (10%)- O_2 -Coal and 38.22 - 105.32 Pa/m , system Glycerol (10%)-Coal) and other information with the aid of correlation factor (wettability and mass transfer coefficients locations). In another step, tests were used where the reactive Pt(2%)/C and the following operating conditions: flow rate of the liquid phase between 0.83×10^{-7} to $1.54 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, temperature between 35 to 40°C and 1 atm pressure. The results showed a yield in the range from 8.48 to 22.81% , obtaining the glyceric acid, tartronic as products and selectivity ranging from 25.67 to 74.32% , respectively. Developed a kinetic modeling of the experimental data and estimated kinetic parameters ($k_1 = 1.96 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $k_2 = 2.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), consecutively.

Keywords: Trickle - Bed, Hydrodynamics, Oxidation, Glycerol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 - Condição de regime gotejante para líquidos não espumantes, regimes hidrodinâmicos. (Fonte: CHARPENTIER e FAVIER, 1975).....	9
Figura 1. 2 - Regime de escoamento num reator trifásico baseado nas vazões superficiais mássicas. (Fonte: DANKWORTH E SUNDARESAN, 1990).	10
Figura 1. 3 - Captura de imagens para um típico escoamento bifásico (líquido + gás): (a) escoamento gotejante e (b) escoamento pulsante. Ambos sujeitos a condições específicas de campo magnético. (Fonte: MUNTEANU e LARACHI, 2009).	11
Figura 1. 4 - Representação esquemática dos principais regimes de escoamento em um RLG. (Fonte: BENKRID <i>et al.</i> , 2002).....	12
Figura 1. 5 - Efeito da velocidade superficial líquida sobre a retenção para os sistemas ar – água (a) e ar – acetona (b), com temperatura de 30°C e pressão variando de 0,1MPa – 1MPa. (Fonte: AL – SUDANI <i>et al.</i> , 2011).....	17
Figura 1. 6 - Partículas inundadas e parcialmente molhadas. (Fonte: AL-DAHMAN e DUDUKOVIC, 1995).....	22
Figura 1. 7 - Comportamento da dispersão axial para um sistema água – ar, frente à variação da velocidade superficial da fase gás, para pressões e temperaturas diversas. (Fonte: AYDIN e LARACHI 2005).	25
Figura 1. 8 - Fenômenos de transferência de massa e reacionais.	27
Figura 1. 9 - Representação gráfica da perturbação e resposta do tipo Degrau Positivo. (Fonte: FOGLER, 2012).....	32
Figura 1. 10 - Representação gráfica da perturbação e resposta do tipo Degrau Negativo. (Fonte: FOGLER, 2012).....	32
Figura 1. 11 - Representação gráfica da perturbação e resposta do tipo Impulso. (Fonte: FOGLER, 2012).	33
Figura 1. 12 - Curva de Van Deemter. (Fonte: AUTHELIN, 1988).	36
Figura 1. 13 - Representação do modelo da dispersão (escoamento pistão). (Fonte: FOGLER, 2012).....	41
Figura 1. 14 - O modelo da dispersão prediz uma distribuição simétrica de traçador em qualquer instante. (Fonte: FOGLER, 2012).	43
Figura 1. 15 - Duas das várias condições de contorno possíveis para um escoamento num vaso. (Fonte: FOGLER, 2012).	44
Figura 1. 16 - Curva da DTR para os modelos dinâmicos avaliados: vazão volumétrica de 51,36 ml/min e T = 28,23°C (NUNES, 2011).	49
Figura 1. 17 - Gráfico da matriz energética do Brasil. (Fonte: Ministério de Minas e Energia 2012).....	50
Figura 1. 18 - Reação de transesterificação.....	51
Figura 1. 19 - Aplicações mais usuais da glicerina. (Fonte: MOTA <i>et al.</i> , 2009).....	53
Figura 1. 20 - Produtos de oxidação do glicerol. (Fonte : Gil <i>et al.</i> , 2011).....	55
Figura 1. 21 - Influência da razão molar NaOH/glicerol na conversão do glicerol com Au(1%)/C. Condições de reação: 100 mL de solução de glicerol, glicerol/Au=3500	

[mol/mol]; $P_{O_2}=10$ Bar; $T=60^\circ\text{C}$; velocidade de agitação de 1500 rpm. (Fonte: DEMIREL <i>et al.</i> , 2005).....	56
Figura 1. 22 - Taxa inicial da reação de oxidação do glicerol com catalisador Au(1%)/C em relação à quantidade de catalisador. (Fonte: DEMIREL <i>et al.</i> 2005).....	57
Figura 1. 23 - Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C; Condições operacionais: $T=40^\circ\text{C}$, $C_{G0}=1,09\text{g/L}$, $P_{O_2}=1$ atm, $Q_{O_2}=43\text{L/h}$, $t=4\text{h}$ e $m_{\text{cat}}=10\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$. (Fonte: BRAINER NETO, 2012).....	58
Figura 1. 24 - Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C; Condições operacionais: $T=60^\circ\text{C}$, $C_{G0}=1,09\text{g/L}$, $P_{O_2}=1$ atm, $Q_{O_2}=43\text{L/h}$ $t=4\text{h}$ e $m_{\text{cat}}=10\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$. (Fonte: BRAINER NETO, 2012).....	59
Figura 2. 1 – Estruturas moleculares do Lactato de sódio e do glicerol.....	62
Figura 2. 2 – Aparato experimental usado na avaliação hidrodinâmica.....	67
Figura 2. 3 – Fluxograma da etapa de aquisição de dados hidrodinâmicos.	69
Figura 2. 4 – Fluxograma do catalisador Pt(2%)/C preparado no LPC.	71
Figura 2. 5 – Fluxograma dos testes reacionais sobre o RLG.	73
Figura 3. 1 - Condição de regime gotejante para a solução de glicerol a 10% usada no estudo hidrodinâmico, adaptação do Diagrama de Charpentier e Favier, 1975.	75
Figura 3. 2 – Retenção da fase líquida versus a vazão da fase líquida (Sistema: Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão).....	81
Figura 3. 3 – Perda de carga experimental sobre o RLG.....	82
Figura 3. 4 – Fator de molhabilidade em função da vazão da fase móvel líquida para o sistema Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão.	83
Figura 3. 5 - Dispersão axial líquida versus a vazão da fase móvel líquida para o sistema Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão.	84
Figura 3. 6 – Difratoograma de raios – x do catalisador Pt(2%)/C.	86
Figura 3. 7 – Evolução da conversão do glicerol para várias temperaturas e vazão da fase líquida.	87
Figura 3. 8 – Resultados para a concentração, seletividade e conversão (30°C e $1,54 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).....	88
Figura 3. 9 – Resultados para a concentração, seletividade e conversão (35°C e $1,54 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).....	89
Figura 3. 10 – Resultados para a concentração, seletividade e conversão (40°C e $1,54 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).....	90

Figura 3. 11 – Resultados para a concentração, seletividade e conversão (40°C e $1,17 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).....	91
Figura 3. 12 - Resultados para a concentração, seletividade e conversão (40°C e $1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).	92
Figura 3. 13 – Resultados para a concentração, seletividade e conversão (40°C e $0,83 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).....	93
Figura 3. 14 – Mecanismo simplificado proposto para a oxidação catalítica do glicerol em um RLG na presença de NaOH no meio reacional.....	94
Figura 3. 15 – Gráfico da modelagem para a vazão de $0,83 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ e 40° C.	95
Figura 3. 16 – Gráfico da modelagem para a vazão de $1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ e 40° C.	96
Figura A. 1 – Tempo de Residência em função do Tempo Espacial.	113
Figura A. 2 – Inverso do Tempo de Residência em função da Variância Reduzida.	114
Figura B. 1 - Modelo 1: Desconsiderando o termo A (Sistema Glicerol(10%)-O ₂ -Carvão).	115
Figura B. 2 - Modelo 2: Desconsiderando o termo B (Sistema Glicerol(10%)-O ₂ -Carvão).	115
Figura B. 3 - Modelo 3: Desconsiderando o termo C (Sistema Glicerol(10%)-O ₂ -Carvão).	116
Figura B. 4 - Modelo 1: Desconsiderando o termo A (Sistema Glicerol (10%)-Carvão).	116
Figura B. 5 - Modelo 2: Desconsiderando o termo B (Sistema Glicerol (10%)-Carvão).	117
Figura B. 6 - Modelo 3: Desconsiderando o termo C (Sistema Glicerol (10%)-Carvão).	117
Figura D. 1 – Cromatograma característico das análises de reagente e produtos do processo de oxidação do glicerol, condições: Coluna AMINEX HPX-87H, fase móvel H ₂ SO ₄ a 0,02N, vazão $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 30°C e detector índice de refração.....	121
Figura E. 1 – Curva de calibração do glicerol.....	122
Figura E. 2 - Curva de calibração do ácido glicérico.	122
Figura E. 3 - Curva de calibração do ácido tartrônico.	123

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. 1 – Processos industriais baseados no uso do RLG. (Fonte: BOELHOUVER, 2001).....	4
TABELA 1. 2 - Principais vantagens e desvantagens dos RLG. (Fonte: GIANETTO e SPECCHIA, 1992).	5
TABELA 1. 3 - Principais parâmetros hidrodinâmicos. (Fonte: ATTA <i>et al.</i> , 2007).	6
TABELA 1. 4 - Correlações para o fator de molhabilidade em reator de leito gotejante.	23
TABELA 1. 5 - Correlações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa.	30
TABELA 2. 1 - Materiais usados durante os testes hidrodinâmicos sobre o reator de leito gotejante.	60
TABELA 2. 2 – Propriedades físicas das fases móveis (água destilada e O ₂) e da fase fixa (carvão ativado) a temperatura ambiente.....	61
TABELA 2. 3 – Reagentes e materiais usados na preparação do catalisador.	62
TABELA 2. 4 - Reagentes e materiais requisitados na reação de oxidação do glicerol.....	63
TABELA 2. 5 – Equipamentos usados na parte hidrodinâmica.	64
TABELA 2. 6 – Principais equipamentos usados na preparação do catalisador.	65
TABELA 2. 7 - Principais equipamentos usados na reação de oxidação do glicerol.....	66
TABELA 2. 8 - Principais informações operacionais sobre o fluxo das fases móveis no reator de leito gotejante trabalhando a temperatura ambiente.	68
TABELA 2. 9 – Variação de parâmetros reacionais.....	72
TABELA 3. 1 – Parâmetros do Sistema de Leito Gotejante Água-Carvão ativado.....	76
TABELA 3. 2 - Resultados para os valores dos termos A, B e C obtidos através dos ajustes lineares da Equação 3.1 (Sistema: Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão).	78
TABELA 3. 3 - Resultados para os valores dos termos A, B e C obtidos através dos ajustes lineares da equação 3.1 (Sistema: Glicerol (10%)-Carvão).	78
TABELA 3. 4 – Parâmetros do modelo dinâmico de VAN DEEMTER <i>et al.</i> (1956) e de dispersão (Sistema: Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão).	79
TABELA 3. 5 - Parâmetros do modelo dinâmico de VAN DEEMTER <i>et al.</i> (1956) e de dispersão (Sistema: Glicerol (10%)-Carvão).....	80
TABELA 3. 6 – Coeficientes de transferência de massa obtidos através de correlações (Equações 1.55, 1.56, 1.58 e 1.59) para o sistema Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão.	84
TABELA 3. 7 – Coeficientes de transferência de massa obtidos através de correlações (Equações 1.73 e 1.126) para o sistema Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão.	85

TABELA 3. 8 – Propriedades texturais do carvão ativado e do Pt(2%)/C.....	86
TABELA A. 1 – Informações experimentais sobre o tempo de residência, a variância e a variância reduzida (Fonte: LIMA FILHO, 1991).....	113
TABELA B. 1 – Perda de carga experimental aferida no RLG.....	117
TABELA C. 1 – Oxidação catalítica contínua do glicerol usando o catalisador Pt(2%)/C; Condições operacionais: 30°C, $C_{Go}=0,3785$ mol/L, 1 atm, $m_{cat}=21,0146$ g, $Q_L=1,54*10^{-7}$ m ³ /s e $C_{NaOH}=64$ g/L.	118
TABELA C. 2 – Oxidação catalítica contínua do glicerol usando o catalisador Pt(2%)/C; Condições operacionais: 35°C, $C_{Go}=0,3785$ mol/L, 1 atm, $m_{cat}=21,0146$ g, $Q_L=1,54*10^{-7}$ m ³ /s e $C_{NaOH}=64$ g/L.	118
TABELA C. 3 – Oxidação catalítica contínua do glicerol usando o catalisador Pt(2%)/C; Condições operacionais: 40°C, $C_{Go}=0,3785$ mol/L, 1 atm, $m_{cat}=21,0146$ g, $Q_L=1,54*10^{-7}$ m ³ /s e $C_{NaOH}=64$ g/L.	119
TABELA C. 4 – Oxidação catalítica contínua do glicerol usando o catalisador Pt(2%)/C; Condições operacionais: 40°C, $C_{Go}=0,3785$ mol/L, 1 atm, $m_{cat}=21,0146$ g, $Q_L=1,17*10^{-7}$ m ³ /s e $C_{NaOH}=64$ g / L.	119
TABELA C. 5 – Oxidação catalítica contínua do glicerol usando o catalisador Pt(2%)/C; Condições operacionais: 40°C, $C_{Go}=0,3785$ mol/L, 1 atm, $m_{cat}=21,0146$ g, $Q_L=1*10^{-7}$ m ³ /s e $C_{NaOH}=64$ g/L.....	119
TABELA C. 6 – Oxidação catalítica contínua do glicerol usando o catalisador Pt(2%)/C; Condições operacionais: 40°C, $C_{Go}=0,3785$ mol/L, 1 atm, $m_{cat}=21,0146$ g, $Q_L=0,83*10^{-7}$ m ³ /s e $C_{NaOH}=64$ g/L.	120

NOMENCLATURA

LATINAS

A^*	concentração do componente A no seio do líquido em equilíbrio com a fase gasosa (mol/L)
A_G	concentração do componente A na fase gasosa (mol/L)
A_L	concentração do componente A no seio do líquido (mol/L)
a_L	área efetiva de transferência de massa gás - líquido por unidade de volume da coluna (cm^2/cm^3)
a_p	área superficial externa das partículas de catalisador por unidade de volume (cm^2/cm^3)
C	concentração do traçador na zona dinâmica (kmol/m^3)
C_o	concentração do traçador antes da perturbação (kmol/L)
$C_o(t)$	concentração do traçador no seio do líquido em regime estacionário (mol/L)
$C(t)$	concentração do traçador no seio do líquido (mol/L)
dp	diâmetro da partícula (m)
d_R	diâmetro do reator (m)
D_m	difusão molecular (m^2/s)
D_{ef}	difusividade efetiva (m^2/s)
D_{ETa}	difusividade efetiva do traçador do reator de leito gotejante
D_{ET}	difusividade efetiva do traçador do reator de leito inundado
$E(t)$	parâmetro usado para a curva de função de distribuição de tempo de residência
f_e	fator de molhabilidade
f_{LG}	fator de perda de carga líquido-gás
g	aceleração gravitacional (m/s^2)
G	velocidade mássica da fase gasosa ($\text{kg}/\text{m}^2.\text{s}$)
H	constante de Henry
h_L	retenção líquida
H_L	retenção líquida
K_a	constante de equilíbrio de adsorção
K_{ap}	constante de reação para o reator de leito gotejante
k	constante de reação para o reator de leito inundado

K	coeficiente de transferência de massa entre as zonas dinâmicas e estagnadas (s^{-1})
k'	fator de capacidade ou de equilíbrio traçador-partícula sólida
k_L	coeficiente global de transferência de massa gás-líquido (m/s)
k_{LG}	coeficiente de transferência global de transferência de massa gás-líquido (m/s)
k_s	coeficiente global de transferência de massa líquido-sólido (m/s)
k_1	constante cinética de reação de oxidação do glicerol (s^{-1})
k_2	constante cinética de reação de oxidação do glicerol (s^{-1})
L	velocidade mássica da fase líquida ($kg/m^2.s$)
L_C	comprimento característico da partícula do adsorvente
m	massa da substância (kg)
N	número de tanques em série
P	pressão (Pa)
Q	concentração do traçador em zonas estagnadas ($kmol/m^3$)
r	raio da partícula (m)
R_A	taxa de reação por unidade de volume ($mol/cm^3.s$)
S_E	Seletividade
t	tempo (s)
t_m	tempo característico de transferência de massa (s)
t_r	tempo de residência (s)
t_0	tempo espacial (s)
T	temperatura ($^{\circ}C$)
u_G	velocidade superficial do gás (m/s)
u_L	velocidade superficial do líquido (m/s)
X_e	conversão
V	volume (m^3)
Z	comprimento do reator (m)

SÍMBOLOS GREGOS

μ	viscosidade da substância (Ns/m ²)
τ	tempo de residência (s)
μ_1	momento de ordem 1 da distribuição de tempo de residência
μ_2	momento de ordem 2 da distribuição de tempo de residência
μ_m	momento de ordem m da distribuição de tempo de residência
δ	perda de carga (Pa/m)
ρ	massa específica da substância (kg / m ³)
ρ_{LT}	massa específica do leito (kg / m ³)
ϕ	módulo de Thiele
α	coeficiente de partição
β	retenção líquida
β_T	saturação líquida
ε	porosidade do leito
ε_{in}	porosidade interna do leito
η	fator de efetividade do catalisador
λ	parâmetro de Charpentier e Favier (1975)
v	velocidade superficial líquida (m/s)
σ	tensão superficial da substância (N / m ²)
χ	parâmetro de Lockhart e Martinelli (1949)
ψ	parâmetro de Charpentier e Favier (1975)

GRUPOS ADIMENSIONAIS

G_a	número de Galileu = $\frac{d_p^3 g \rho^2}{\mu^2}$
Pe	número de Peclet = $\frac{u d_p}{\varepsilon D_{ax}}$
Re	número de Reynolds = $\frac{d_p u \rho}{\mu}$
Sc	número de Schmidt = $\frac{\mu}{\rho D_m}$
Sh	número de Sherwood = $\frac{k_s d_p}{D_m}$
We	número de Webber = $\frac{d_p u^2 \rho}{\sigma}$

SUBSCRITOS

<i>AG</i>	ácido glicérico
<i>AT</i>	ácido tartrônico
<i>ax</i>	axial
<i>d</i>	dinâmico
<i>e</i>	externo
<i>G</i>	glicerol
<i>G</i>	gás
<i>i</i>	interno
<i>L</i>	líquido
<i>LG</i>	líquido – gás
<i>LS</i>	líquido – sólido
<i>P</i>	produto
<i>s</i>	estagnado
<i>S</i>	sólido
<i>T</i>	total

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1. REATORES TRIFÁSICOS	3
1.2. REATOR DE LEITO GOTEJANTE	4
1.2.1. Estudo Hidrodinâmico do Reator de Leito Gotejante	5
1.2.1.1. Regimes de Escoamento	7
1.2.1.2. Retenção Líquida	12
1.2.1.3. Perda de Carga	17
1.2.1.4. Fator de Molhabilidade	22
1.2.1.5. Dispersão Axial Líquida	24
1.2.1.6. Transferência de Massa	26
1.3. TÉCNICA DA DISTRIBUIÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA	30
1.4. TRAÇADORES	37
1.5. MODELAGEM MATEMÁTICA	37
1.6. BIOCOMBUSTÍVEIS E BIODIESEL	49
1.7. GLICERINA / GLICEROL	52
1.7.1. Oxidação do Glicerol	54
2. MATERIAIS E METODOLOGIA	60
2.1. MATERIAIS	60
2.2. EQUIPAMENTOS	64
2.3. METODOLOGIA	67
2.3.1. Estudo Hidrodinâmico	67
2.3.2. Estudos Reativos	69
2.3.2.1. Preparação do Catalisador	69
2.3.2.2. Caracterização dos Catalisadores	71
2.3.2.3. Processo Catalítico de Oxidação do Glicerol	71
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
3.1. HIDRODINÂMICA DE UM RLG	74
3.1.1. Regime de Escoamento	74
3.1.2. DTR	75

3.1.2.1. <i>Modelo Tanques em Série com Transferência de Massa</i>	75
3.1.2.2. <i>Aplicação dos Modelos de Van Deemter e de Dispersão</i>	77
3.1.3. Análise dos Parâmetros Hidrodinâmicos	80
3.1.3.1. <i>Retenção da fase Líquida</i>	81
3.1.3.2. <i>Perda de Carga</i>	82
3.1.3.3. <i>Fator de Molhabilidade</i>	82
3.1.3.4. <i>Dispersão Axial Líquida</i>	83
3.1.3.5. <i>Coeficientes de Transferência de Massa</i>	84
3.2. ANÁLISE DO ESTUDO CATALÍTICO	85
3.2.1. Catalisador Desenvolvido	85
3.2.2. Estudo Cinético da Oxidação do Glicerol	87
3.2.3. Modelagem Cinética	94
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	97
5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	99
APÊNDICES	113
APÊNDICE A	113
APÊNDICE B	115
APÊNDICE C	118
APÊNDICE D	121
APÊNDICE E	122

INTRODUÇÃO

Em muitos processos químicos é comum o uso de reatores heterogêneos, principalmente no ramo petroquímico. Esses são sistemas que apresentam complicações menores quando comparados com outros reatores, além disso, a tecnologia acaba sendo deslocada para o desenvolvimento de materiais mais resistentes (ciência dos materiais) e catalisadores mais baratos e eficientes (estudo catalítico). O reator de leito gotejante (RLG) do tipo trifásico é o mais comum dos reatores heterogêneos. Muitas pesquisas foram realizadas neste tipo de equipamento, dentre elas destaca-se o estudo da hidrodinâmica ou fluidodinâmica, onde parâmetros físicos são avaliados, visando sempre o melhor ajuste para as variáveis operacionais (exemplo: vazões de alimentação). Dentre esses parâmetros físicos têm-se: a retenção líquida, o fator de molhabilidade, a dispersão axial líquida, a perda de carga e os coeficientes de transferência de massa externos.

Quanto ao regime de operação, outro ponto importante na hidrodinâmica de reatores de leito gotejante, destaca-se o diagrama de Charpentier e Favier (1975), onde o regime de funcionamento deste equipamento pode ser avaliado. Há três regimes hidrodinâmicos: a) o gotejante; b) o pulsante; c) o spray. Cada um carrega consigo uma particularidade. Outras técnicas foram desenvolvidas para avaliar a hidrodinâmica desses reatores, tais como, a fluidodinâmica computacional, a radiografia e o processamento de imagens. O RLG passou a ser usado como uma alternativa no estudo de energia renovável (MARANHÃO, 1997 e 2001 e CABRAL 2006). Além disso, uma técnica muito usada na avaliação de parâmetros hidrodinâmicos é a Distribuição do Tempo de Residência (DTR). A mesma é uma ferramenta não destrutiva e que se baseia em técnicas de estatística para estimação das informações físicas do reator.

O estudo focado na temática “fontes de energia renováveis” é uma ferramenta comum em diversas instituições de ensino. O Brasil é um dos países que mais incentiva esse tipo de pesquisa e, dos países industrializados, é o que apresenta uma matriz energética mais renovável (cerca de 88,80 %, segundo um balanço energético nacional de 2012, elaborado pela Empresa de Pesquisa Energética – EPE) do mundo. Destacam-se nesse contexto os biocombustíveis como: o etanol (produzido a partir da cana-de-açúcar e milho), o biogás (produzido a partir da biomassa), o bioetanol, o bioéter e o biodiesel. Este último é considerado como substituto natural do diesel produzido a partir do petróleo e pode ser obtido a partir de óleos vegetais, gordura animal, entre outras biomassas. Durante a produção

do biodiesel, além deste ser formado, existe a produção do glicerol na sua forma impura – a glicerina (10%).

Um agravante na elevada produção do biodiesel é a excessiva produção de glicerina e consequente desvalorização de seu preço. Sabe-se que sua aplicação é diversificada na indústria, ésteres (18%), aplicações farmacêuticas (7%), uso em cosméticos (40%), uso alimentício (24%), outros (11%). Além disso, a aplicação industrial da glicerina requer que esta tenha um grau de pureza elevado, característica não encontrada no processo de produção do biodiesel. Portanto, é iminente o estudo de rotas que favoreçam a valorização deste subproduto e, uma delas, é a reação de oxidação catalítica do glicerol que forma os chamados ácidos orgânicos, por exemplo os ácidos: oxálico, glicérico, tartrônico e glicólico (BIANCHI *et al.*, 2005).

Na indústria da química fina, esses ácidos orgânicos são produtos de elevado valor agregados e que são produzidos por outras rotas. Com isso, estudar caminhos alternativos é uma forma de valorizar essa glicerina vinda da produção de biodiesel e diversificar a forma de produção dos ácidos orgânicos.

Com base no exposto acima, este trabalho está relacionado com a produção de ácidos orgânicos via reação catalítica da glicerina usando como catalisador Pt (2%)/C em um reator de leito gotejante. Avaliou-se a hidrodinâmica do RLG usando a técnica da DTR e a perturbação do tipo pulso, sendo operado segundo condição de regime gotejante. Foi proposto um modelo cinético para o processo. Parâmetros cinéticos foram estimados e o modelo proposto foi validado.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. REATORES TRIFÁSICOS

Sistemas onde três fases participam da dinâmica de um processo reativo ocorrem em reatores trifásicos. Por serem sistemas heterogêneos, os fenômenos de transferência de massa e calor em conjunto com a cinética da reação ocupam papel de destaque (RAMACHANDRAN e CHAUDHARI, 1980) nesses sistemas. Esses reatores são empregados em diversos processos, como por exemplo, fermentação (BIARDI e BALDI, 1999), hidrotratamento (STEPHEN, 1986; KAGUEI *et al.*, 1977), hidrogenação (CABRAL, 2006; MARANHÃO, 2001) e oxidação (MARANHÃO, 1997; BRAINER NETO, 2012) ou de forma mais específica, pode - se citar, conforme Ramachandran e Chaudhari (1980), a hidrogenação da anilina em uma coluna de borbulhamento; a oxidação do etanol em Reator de Leito Gotejante (RLG) ou de lama em coluna borbulhante; a remoção de SO₂ em RLG (com carvão ativado); a hidrogenação da acetona em uma coluna de borbulhamento e a hidrogenação da glucose em reator de leito de lama mecanicamente agitado.

Um ponto importante no estudo desses reatores é a sua classificação. Lima Filho (1991) classifica-os em relação ao catalisador sólido (fixo ou móvel) ou de acordo com o movimento das partículas catalíticas. Essa segunda classificação é organizada em duas grandes classes: a) o fluido deverá transferir uma determinada quantidade de movimento às partículas sólidas catalíticas finamente divididas para que as mesmas estejam sempre em suspensão na fase líquida contínua (destacam-se três tipos de reatores: o mecanicamente agitado, o com partículas em suspensão do tipo coluna de bolhas e o com partículas suspensas a leito borbulhante); b) as partículas sólidas de catalisador são empilhadas sobre a forma de um leito granular fixo (como exemplo, tem-se o RLG e o reator de leito inundado).

Como foi mencionado no início desse capítulo, fenômenos de transporte ocupam papel de destaque, sendo um dos pontos chave no entendimento dos processos que operam em reatores trifásicos. Dependendo da complexidade do sistema, outros métodos são aplicados para facilitar o seu estudo, como por exemplo, a Distribuição dos Tempos de Residência (DTR) com o auxílio de um traçador apropriado, o uso da fluidodinâmica computacional e de outros softwares. Por fim, o estudo deste tipo de equipamento é de extrema relevância, principalmente nos processos voltados para a indústria de petróleo, devido à simplicidade de sua aplicação (em relação a outros reatores) e adequação diante das necessidades de elevadas

produções, das conversões elevadas de produtos, da relação custo – benefício, dos processos contínuos com exigência de funcionamento prolongado de catalisadores, maiores tempos de residência, entre outros (MARANHÃO, 2001).

1.2. REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Os RLG são sistemas onde as partículas sólidas de catalisador estão dispostas sobre a forma de um leito granular fixo (fase fixa). As fases móveis (ou os fluídos) percorrem o leito fixo. Esse reator é do tipo trifásico e apresenta grande aplicação industrial, conforme está ilustrado na Tabela 1.1.

TABELA 1. 1 – Processos industriais baseados no uso do RLG. (Fonte: BOELHOUWER, 2001).

Processo	Referência
Oxidação da glucose	Tahraoui (1990)
Hidrodensnitrificação	Meyers (1996)
Produção de óleos lubrificantes	Meyers (1996)
Hidrogenação de nitrocompostos	Germian <i>et al.</i> (1979)
Reações bioquímicas e fermentações	Bailey e Ollis (1986)
Hidrodensmetalização de resíduos	Trambouze (1993)
Hidrogenação seletiva do butadieno para o buteno	Charpentier <i>et al.</i> (1976)

Como se trata de um reator trifásico, o desempenho dos RLG é afetado pela cinética da reação envolvida e pelos efeitos hidrodinâmicos. Os principais avanços, em termos de pesquisa, foram desenvolvidos na área hidrodinâmica. A Tabela 1.2 apresenta algumas informações sobre as vantagens e desvantagens do uso desses reatores.

TABELA 1. 2 - Principais vantagens e desvantagens dos RLG. (Fonte: GIANETTO e SPECCHIA, 1992).

Vantagens	Desvantagens
Pode operar a elevadas temperaturas e pressão	Menor eficiência catalítica devido ao comprimento do reator
Baixo custo de investimento e operação	Limitação quanto ao uso de líquidos viscosos
Pouca perda de catalisador	Sensibilidade aos efeitos térmicos devido ao molhamento parcial
Minimização da retenção líquida – o que não favorece as reações indesejadas	
Sem muitas partes móveis no corpo do reator	

Ramachandran *et al.* (1987), constataram que mesmo com as vantagens sobre os outros reatores, o potencial dos RLG não foi totalmente explorado. Outro ponto importante é o avanço no estudo desses reatores simulados a uma condição real de operação industrial (elevadas temperatura e pressão), conforme menciona os pesquisadores Al-Dahhan e Dudukovic (1995), pois a maioria dos trabalhos não usam condições similares aos dos processos industriais. Com todo esse potencial, avanços na parte hidrodinâmica foram mencionados (ATTA *et al.*, 2007; MUNTEANU E LARACHI, 2009; BENKRID *et al.*, 2002) e, em meados da década de noventa, artigos relacionados a uma situação mais próxima aos processos industriais (principalmente a obtenção de correlações de parâmetros hidrodinâmicos para pressão e temperatura elevadas), foram apresentados, conforme: Al-Dahhan e Dudukovic (1995); Ring e Missen (1991); Al-Dahhan (1993); Wammes (1990); Wammes *et al.* (1990). Para tanto, mesmo considerando os avanços em pesquisas, o contexto descrito por Ramachandran *et al.* (1987) ainda prevalece.

1.2.1. Estudo Hidrodinâmico do Reator de Leito Gotejante

O estudo hidrodinâmico é de fundamental importância, pois descreve o comportamento do escoamento das fases móveis diante as diversas mudanças ocorridas nas variáveis do sistema, além de ser uma técnica muito prática e que fornece resultados coerentes

com o sistema em estudo. Os dados obtidos fornecem informações valiosas, podendo até ser previstas as melhores condições de operação (seja para as fases móveis – como a vazão de alimentação; ou a fase fixa - informações sobre a porosidade, o diâmetro médio da partícula, os efeitos de transferência de massa e calor, entre outras). Além disso, outras informações relevantes, com o auxílio de técnicas apropriadas (uso de traçadores em conjunto com a técnica de Distribuição de Tempo de Residência, por exemplo), conduzem ao conhecimento de certos parâmetros que são variáveis importantes e que afetam o desempenho do reator (como a retenção líquida, o fator de molhabilidade e a dispersão axial líquida).

Portanto, fica evidente que a investigação dos RLG, via estudo hidrodinâmico, é a base para avaliar seu desempenho (principalmente na aplicação de processos reativos), prever certas interações físicas e químicas e até a energia requerida no sistema. A Tabela 1.3 apresenta de uma forma geral, os principais parâmetros hidrodinâmicos e as técnicas apropriadas para obtê-los. Não obstante, deve ficar claro que essa técnica é prática e não interfere no processo de produção (caso os testes sejam realizados em reatores que estão em pleno funcionamento, como acontece nas indústrias).

TABELA 1. 3 - Principais parâmetros hidrodinâmicos. (Fonte: ATTA *et al.*, 2007).

Parâmetro	Método para determinação
Retenção líquida	Gravimetria, DTR, Radiografia, Tomografia
Perda de carga	Transdutor de pressão
Eficiência de molhabilidade	DTR, Calorimetria, métodos físicos
Dispersão axial da fase líquida	DTR
Coeficientes de transferência de massa	DTR, corpo de prova eletroquímico, técnicas de dissolução
Fator de distribuição irregular líquida	Radiografia, Tomografia

1.2.1.1. Regimes de Escoamento

A avaliação do regime de escoamento é muito comum na hidrodinâmica, pois o mesmo está relacionado, diretamente, com as características físicas das fases móveis, de suas vazões (mássicas), das condições operacionais (temperatura e pressão) e da geometria do reator. Portanto, esse estudo fornece informações sobre alguns parâmetros físicos do sistema: a retenção líquida, a eficiência de molhabilidade, o tempo médio de residência, a perda de carga, entre outros. Além disso, pode-se prever o grau de interação entre as fases envolvidas no processo, classificando-as em baixa e alta interação, a depender do regime.

Diversos regimes de escoamento podem ocorrer e as primeiras propostas sobre o seu mapeamento (WEEKMANN e MYERS, 1964; CHARPENTIER *et al.*, 1972; SATO *et al.*, 1973; CHARPENTIER e FAVIER, 1975; MIDOUX *et al.*, 1976; SPECCHIA e BALDI, 1977; CHOU *et al.*, 1977; GIANETO *et al.*, 1978; TOSUN, 1984) foram direcionadas por observação visual. No início dos anos 90 em diante, alguns pesquisadores estudaram outras técnicas, diferentes ou complementares a observação visual (HOROWITZ *et al.*, 1997; ATTA *et al.*, 2007; LAFITI *et al.*, 1992; URSEANU *et al.*, 2005; MUNTEANU e LARACHI, 2009; BENKRID *et al.*, 2002). Muitos desses mapeamentos são baseados em termos de vazão das fases móveis, do arranjo da fase fixa e do tipo de substância que está sendo analisada ou de alguma das propriedades físicas das substâncias envolvidas.

No estudo de Weekmann e Myers (1964) foram observados três regimes (baseados nas vazões mássicas das fases móveis):

- a) Escoamento de gás contínuo;
- b) Escoamento Transitório (zona de transição);
- c) Escoamento pulso;

Nesse mesmo trabalho, os pesquisadores usaram uma coluna de 0,076 m de diâmetro, recheada com diversas partículas: Al_2O_3 , $d_p = 0,00066$ m; vidro, $d_p = 0,00483$ e carvão ativado, $d_p = 0,00381$ m. Esse material foi usado para avaliar a hidrodinâmica do sistema água – ar. Semelhantemente, Turpin, e Huntington (1967), usaram três colunas com diâmetros distintos (0,051 m, 0,102 m e 0,152 m, respectivamente), sendo preenchidas por partículas de alumina (a uma altura de 2,13 m em cada uma) tubulares de $d_p = 7,62 \times 10^{-3}$ m e $8,23 \times 10^{-3}$ m. Para um sistema água – ar foram constatados os seguintes regimes:

- a) Escoamento em bolhas;
- b) Escoamento com bouchons (rolha);
- c) Escoamento com brouillard (cerração).

Beimesch e Kessler (1971) utilizaram uma coluna de 0,08m de diâmetro e dois tipos de recheio, esfera de vidro de 0,0047m de diâmetro e porosidade externa de 0,387 e esfera de alumina de 0,00645m e porosidade externa de 0,44. Seus estudos foram limitados unicamente ao regime pulsado no qual propôs um modelo de escoamento. Sato *et al.* (1972), utilizaram duas colunas de 0,0658 e 0,122m de diâmetro sob uma haste com 1 metro de bolas de vidro esféricas, com diâmetro variando de 0,00259 a 0,165m, o sistema utilizado foi água-ar com desenvolvimentos mássicas superficiais do líquido (L) de 2,78 e 278 kg/(m².s). Eles são classificados dentro do diagrama de escoamento em quatro regimes:

- a) Escoamento com gás contínuo;
- b) Escoamento transitório;
- c) Escoamento pulso;
- d) Escoamento com bolhas dispersas.

O conhecimento desses regimes é necessário assim como os limites entre os diferentes regimes dependentes das velocidades mássicas superficiais de gás e do líquido, e do diâmetro de partículas. Eles são reagrupados sobre o seu diagrama nas diferentes curvas transitório separando os diferentes regimes de escoamento.

Um diagrama muito prático e bastante usado na inferência dos regimes de escoamento foi proposto por Charpentier e Favier (1975). O mesmo faz uma associação entre as velocidades mássicas das fases móveis (L e G) e considera algumas de suas propriedades físicas – químicas. Com o auxílio dos parâmetros λ e Ψ (definidos pelas Equações 1.1 e 1.2) as coordenadas do diagrama são definidas. Nesse mesmo trabalho, foi estudado o comportamento de hidrocarbonetos espumantes (que formam espumas durante o seu escoamento no leito fixo) e não espumantes (não formam espumas durante o escoamento no leito fixo). O diagrama para o primeiro tipo de hidrocarboneto difere em relação ao segundo

em termos de regimes observados. Os não espumantes apresentaram três regimes básicos (Figura 1.1):

- a) Escoamento gotejante;
- b) Escoamento pulsante;
- c) Escoamento spray;

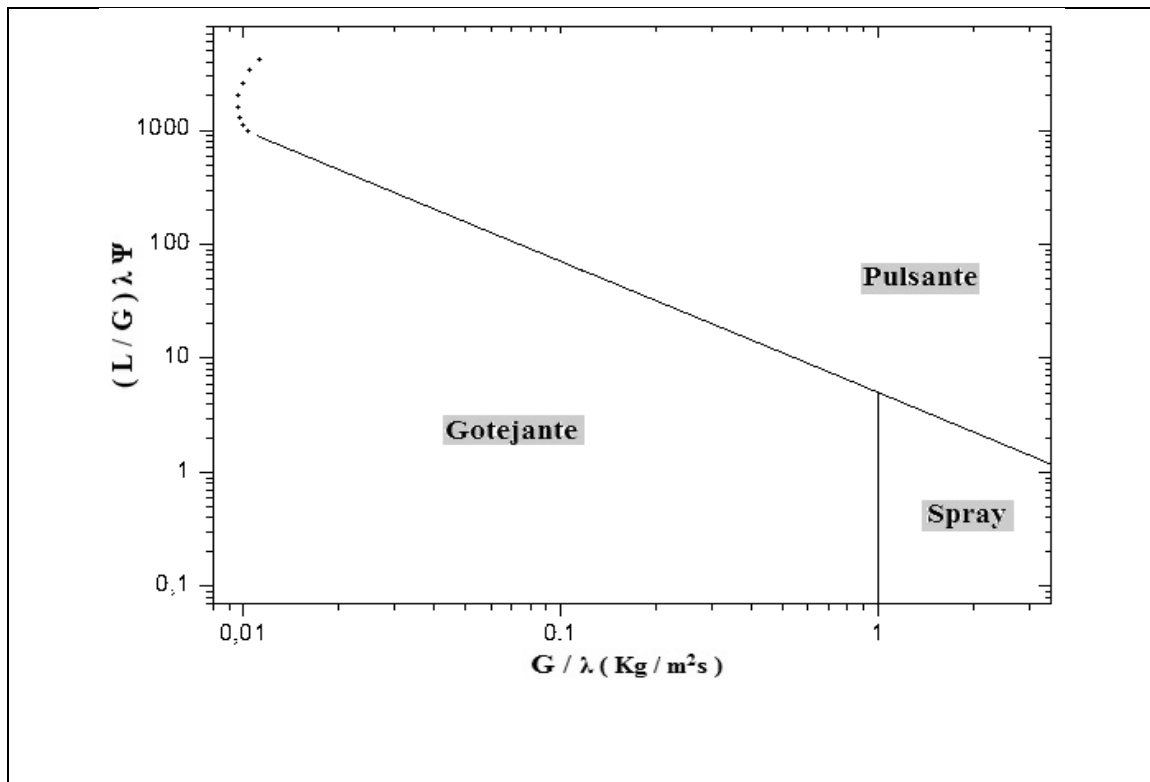


Figura 1. 1 - Condição de regime gotejante para líquidos não espumantes, regimes hidrodinâmicos. (Fonte: CHARPENTIER e FAVIER, 1975).

Para os espumantes, ocorreram quatro tipos de regimes (comportamento averiguado no trabalho de Midoux *et al.* (1976), sendo acrescido o regime espumante – pulsante.

$$\lambda = \left(\frac{\rho_G * \rho_L}{\rho_{ar} * \rho_{H_2O}} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

$$\psi = \frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_L} \left[\frac{\mu_L}{\mu_{H_2O}} \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L} \right)^2 \right]^{1/3} \quad (1.2)$$

Além do diagrama de Charpentier e Favier (1975), pode-se avaliar o regime gotejante com o auxílio do diagrama de Dankworth e Sundaresan (1989), onde as vazões mássicas das fases móveis são relacionadas, conforme a Figura 1.2, limitando os regimes gotejante e pulsante. Existem outros diagramas cada um carregando uma particularidade inerente ao tipo de sistema e material a ser analisado ou técnica usada para obtê-los.

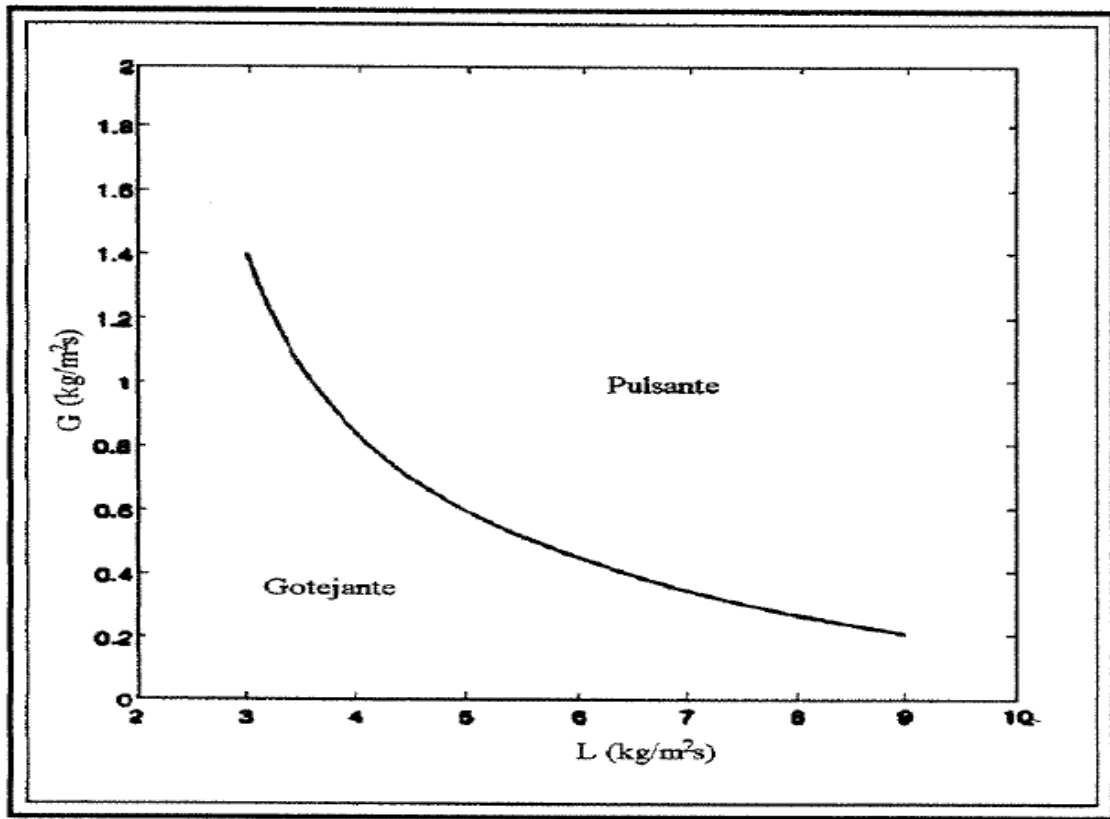


Figura 1. 2 - Regime de escoamento num reator trifásico baseado nas vazões superficiais mássicas. (Fonte: DANKWORTH e SUNDARESAN, 1989).

Existem algumas técnicas que auxiliam no estudo do escoamento, além das que já foram citadas, têm-se: o processamento de imagens, a tomografia, a simulação magnética, os sinais acústicos, a marcação do leito em escoamento com o auxílio de traçadores (essa é uma técnica mais antiga), a radiografia e a fluidodinâmica computacional ou dinâmica computacional (CFD). Benkrid *et al.* (2002) usaram a técnica de processamento de imagens

para avaliar o escoamento. Urseanu *et al.* (2005) trabalharam com líquidos orgânicos para estudar os limites de regime de escoamento num RLG, além de avaliar a perda de carga sob pressões elevadas no reator. Outro ponto importante foi o uso de sinais acústicos sobre o sistema, onde os mesmos foram gerados e receptados, gerando um sinal característico para cada pressão de operação do reator e variação das fases móveis, permitindo um mapeamento adequado. Atta *et al.* (2007) usaram uma ferramenta computacional, o CFD, para estudar a distribuição irregular do escoamento líquido sobre o meio poroso, sendo identificada a necessidade do uso de placas distribuidoras ao longo do comprimento do reator preenchido com o leito fixo. Essa análise só foi possível com o auxílio desse software que fez um mapeamento do sistema em escoamento, identificando os pontos e / ou regiões com ausência de líquido acentuada. Técnicas sofisticadas como a utilização da simulação magnética de micro / macro gravidade permitem fazer um mapeamento do escoamento (MUNTEANU E LARACHI, 2009). A Figura 1.3 mostra um trecho da sucessão de quadros capturados em RLG, como se fosse um filme.

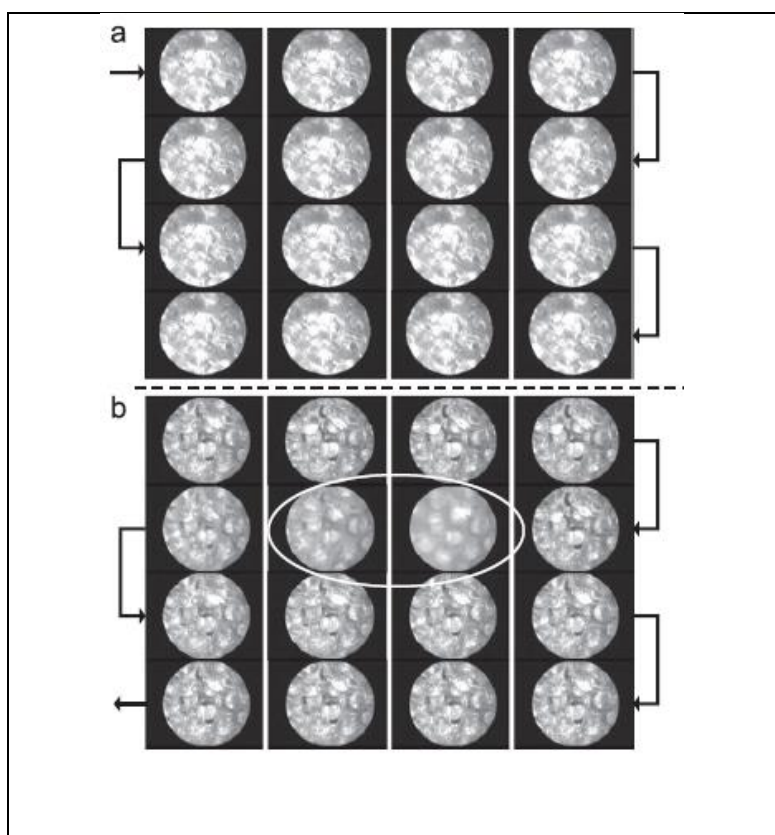


Figura 1. 3 - Captura de imagens para um típico escoamento bifásico (líquido + gás): (a) escoamento gotejante e (b) escoamento pulsante. Ambos sujeitos a condições específicas de campo magnético. (Fonte: MUNTEANU e LARACHI E, 2009).

Portanto, deve ficar claro que o regime de escoamento é um tópico importante e inerente ao entendimento fenomenológico do sistema, uma vez que, o mesmo trata da interação das fases envolvidas como um todo, além de descrever e prever certos parâmetros que influem no desempenho do sistema. De uma forma geral, os regimes podem ser apresentados conforme a Figura 1.4.

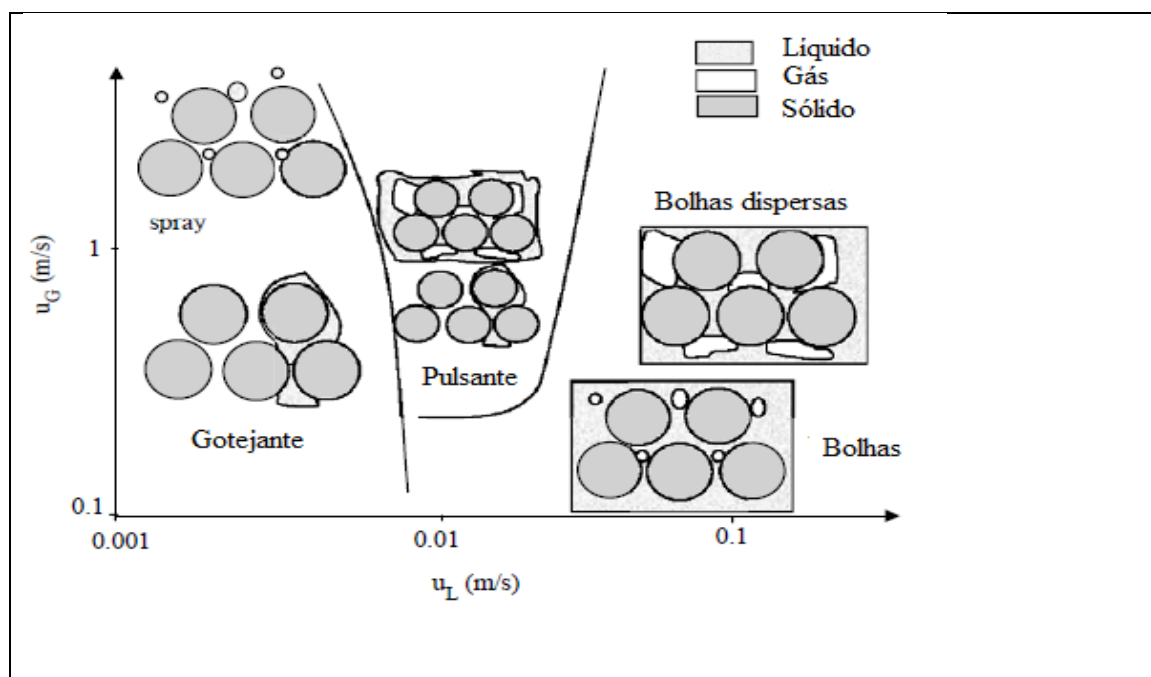


Figura 1. 4 - Representação esquemática dos principais regimes de escoamento em um RLG. (Fonte: BENKRID *et al.*, 2002).

1.2.1.2. Retenção Líquida

A retenção líquida afere de forma indireta a eficiência de contato entre a fase móvel líquida e a fase fixa, o catalisador sólido. Normalmente esse parâmetro é dividida em duas partes: a residual ou estática ou interna, h_i ou β_i , (para partículas porosas e que estão sob o efeito da capilaridade) e a externa ou inter partícula ou dinâmica (não capilar), h_e ou β_e . Essa última ainda pode ser dividida em duas parcelas: a estática (o volume de líquido que permanece estagnado entre as partículas), h_s ou β_s e a drenada ou não capilar (volume de líquido entre as partículas que continuamente está sendo renovado no leito do reator), h_D ou β_D . A retenção líquida total, h_T ou H_L , é o volume total de líquido mantido no leito do reator por unidade de volume do leito é a soma dessas duas parcelas, h_e e h_i (as Equações 1.3, 1.4 e 1.5 descrevem a relação entre essas retenções). Além disso, esse parâmetro tem influência

direta na determinação de outros dados hidrodinâmicos: o fator de molhabilidade; as transferências de calor e de massa; a espessura do filme na partícula catalítica; o tempo médio de residência da fase fluída líquida no leito catalítico fixo (CHARPENTIER *et al.*, 1989; LIU *et al.*, 2009; BRKLJAC *et al.*, 2007; CHENG *et al.*, 2001; CHENG *et al.*, 2007; ZHOU *et al.*, 2009; AL-SUDANI *et al.*, 2011). A Tabela 1.3 informa as principais técnicas para se aferir a retenção líquida, como: a gravimetria, a DTR, a radiografia e a tomografia. Outra forma seria aferindo a quantidade de líquido contida no reator, fechando-se ao mesmo tempo a válvula de entrada e saída do leito do reator. Com isso, obtêm-se o valor da retenção líquida dinâmica e a retenção estática é a diferença de peso do leito após a drenagem do líquido e o mesmo seco (MARANHÃO, 1997).

$$h_t = h_i + h_e \quad (1.3)$$

$$h_e = h_s + h_d \quad (1.4)$$

$$h_t = h_i + h_s + h_d \quad (1.5)$$

Um das correlações mais citadas para a retenção líquida dinâmica é apresentada por Otaka e Okada (1953), sendo dadas pelas Equações 1.6, 1.7 e 1.8 (os erros para essas correlações aumentam com a diminuição do tamanho das partículas):

Para esferas na faixa $10 < Re < 2000$:

$$h_D = 1,25(Re)^{0,676}(G_a)^{-0,44}a_t d_p \quad (1.6)$$

Para anéis de Rashig partículas granulares:

$10 < Re < 2000$:

$$h_D = 15,1(Re)^{0,676}(G_a)^{-0,44}(a_t d_p)^{-0,60}; \quad (1.7)$$

$0,01 < Re < 10$

$$h_D = 21,1(R_e)^{0,51}(G_a)^{-0,44}(a_t d_p)^{-0,60}; \quad (1.8)$$

Goto e Smith (1975), em seu aparato experimental, trabalharam com temperatura ambiente, pressão atmosférica, sistema água – O₂/N₂/ar, leito variável (esferas de vidro, $d_p = 0,413$ cm; catalisador CuO.ZnO, $d_p = 0,291$ cm – $0,0541$ cm; β – naftol, $d_p = 0,241$ cm – $0,0541$ cm), concluíram que:

a) Aumento da retenção líquida e coeficiente de transferência de massa com o aumento da vazão da fase líquida;

b) Nenhum efeito observado com o aumento da vazão gasosa;

Midoux *et al.* (1976), Larkins *et al.* (1961), Bakos e Charpentier (1970) e Sato *et al.* (1973) fizeram uso do parâmetro de Lockhart e Martinelli (1949), χ (definido pela Equação 1.9, onde os parâmetros δ_L e δ_G são, respectivamente, as perdas de carga líquida de gasosa), para calcular a retenção líquida com o auxílio das Equações 1.10, 1.11, 1.12, 1.13 e 1.14, respectivamente.

$$\chi = \left(\frac{\delta_L}{\delta_G} \right)^{0,5} \quad (1.9)$$

$$\frac{h_L}{\varepsilon} = \frac{0,66 \cdot \chi^{0,81}}{1 + 0,66 \cdot \chi^{0,81}} \quad (1.10)$$

$$\log\left(\frac{h_D}{\varepsilon}\right) = -0,774 + 0,525 \log \chi - 0,109 (\log \chi)^2 \quad (1.11)$$

$$\log\left(\frac{h_D}{\varepsilon}\right) = -0,280 + 0,175 \log \chi - 0,047 (\log \chi)^2 \quad (1.12)$$

$$0,1 < \chi < 20:$$

$$h_L = 0,40 \cdot a_s^{1/3} \cdot \chi^{0,22} \quad (1.13)$$

$$a_s = \frac{6(1-\varepsilon)}{d'}; d' = \frac{d_p}{1 + \frac{4d_p}{6D(1-\varepsilon)}} \quad (1.14)$$

Rao *et al.* (1983) desenvolveram uma correlação onde os números de Reynolds da fases gasosa e líquida foram usados, conforme a Equação 1.15. Turek e Lange (1981) também usaram o Re , mas consideraram apenas a fase líquida, podendo ser considerado regimes com baixos valores para esse número adimensional (Equações 1.16 e 1.17).

$$h_L = 0,45.(a_s')^{1/3} . \left(\frac{R_{e_L}}{R_{e_G}} \right)^{0,2} \quad (1.15)$$

$$h_L = 2,13 G_{a_L}^{-0,24} . R_{e_L}^{0,36} . X_G \quad (1.16)$$

Para a seguinte restrição:

$$R_{e_L} < 1 \Rightarrow X_G = 1 - 0,32 R_{e_G}^{0,25} \text{ e } R_{e_L} > 1 \Rightarrow X_G = 0,68 \quad (1.17)$$

Charpentier *et al.* (1989), verificaram uma estreita relação entre a retenção líquida e a perda de carga. Além disso, o primeiro parâmetro pode afetar na seletividade para os produtos desejados. Muitas vezes, a retenção líquida total (h_T ou h_L) está relacionada com a saturação líquida, β_T , que é o volume de líquido que permanece no reator por unidade de volume vazio. A Equação 1.18 descreve essa relação. Ainda nesse estudo, foi observado que o aumento da vazão mássica de gás resultou em um decréscimo para a retenção líquida dinâmica e, de forma contrária, para um aumento da vazão mássica do líquido, resultou numa elevação dessa mesma retenção. Além disso, propriedades físicas como a tensão superficial líquida e a viscosidade interferem na retenção dinâmica. Enquanto a primeira tem uma relação inversa à segunda tem uma relação direta. Por fim, esse trabalho desenvolveu uma nova correlação para a retenção líquida, de acordo com as Equações 1.18 e 1.19.

$$h_T = \beta_T . \varepsilon \quad (1.18)$$

$$\beta_D = 10^\kappa, \text{ com } \kappa = 0,001 - R / \xi^S \text{ e } \xi = \chi_L^m \cdot R_{e_L}^n \cdot W_{e_L}^p \cdot \left(\frac{a_c d_b}{1-c}\right)^q \quad (1.19)$$

Onde os valores de R, S, m, n, p e q variam conforme a interação entre as fases móveis:

- Baixa interação: R = 0,42; S = 0,48; m = 0,5; n = - 0,30; p = 0 e q = 0,3;
- Alta interação: R = 0,16; S = 0,65; m = 0,5; n = - 0,25; p = 0,2 e q = 0,25.

Van Hasselt *et al.* (1999) usaram a Equação 1.20 para obter a retenção líquida, nessa tipo de análise foi usada a técnica da DTR.

$$h_T = (\tau \cdot L) / (V \cdot \varepsilon) \quad (1.20)$$

Para reações altamente exotérmicas, o conhecimento de alguns parâmetros hidrodinâmicos é crucial para prevenir pontos de calor localizados, evitando reações indesejáveis e outras variantes que afetam o processo de forma negativa, com isso, Al-Sudani *et al.* (2011) investigaram a hidrodinâmica (perda de carga e retenção líquida dinâmica) em um RLG com leito constituído de Pt (0,5%)/Al₂O₃ para um sistema ar – água e ar – acetona em condições de temperatura (30°C – 140°C) e pressão (0,1MPa – 1 MPa) elevadas. A retenção líquida dinâmica foi obtida com o auxílio da técnica da condutância e a perda de carga através de transdutores de pressão. Por fim, observou-se que o aumento da vazão superficial mássica do líquido eleva a retenção (conforme indica a Figura 1.5) enquanto o aumento da vazão superficial do gás a diminui. O aumento da temperatura e da pressão no reator diminui o valor da retenção dinâmica. Por fim, desenvolveu-se uma nova correlação com auxílio dos dados obtidos, sendo a mesma descrita pela Equação 1.21.

$$h_L = 0,13676.R_{e_L}^{0,27946}.R_{e_G}^{-0,03643}\left[G_{a_L}.\left(1+\frac{\Delta P/H}{\rho_L g}\right)\right]^{-0,44184}.W_{e_L}^{0,25458} \quad (1.21)$$

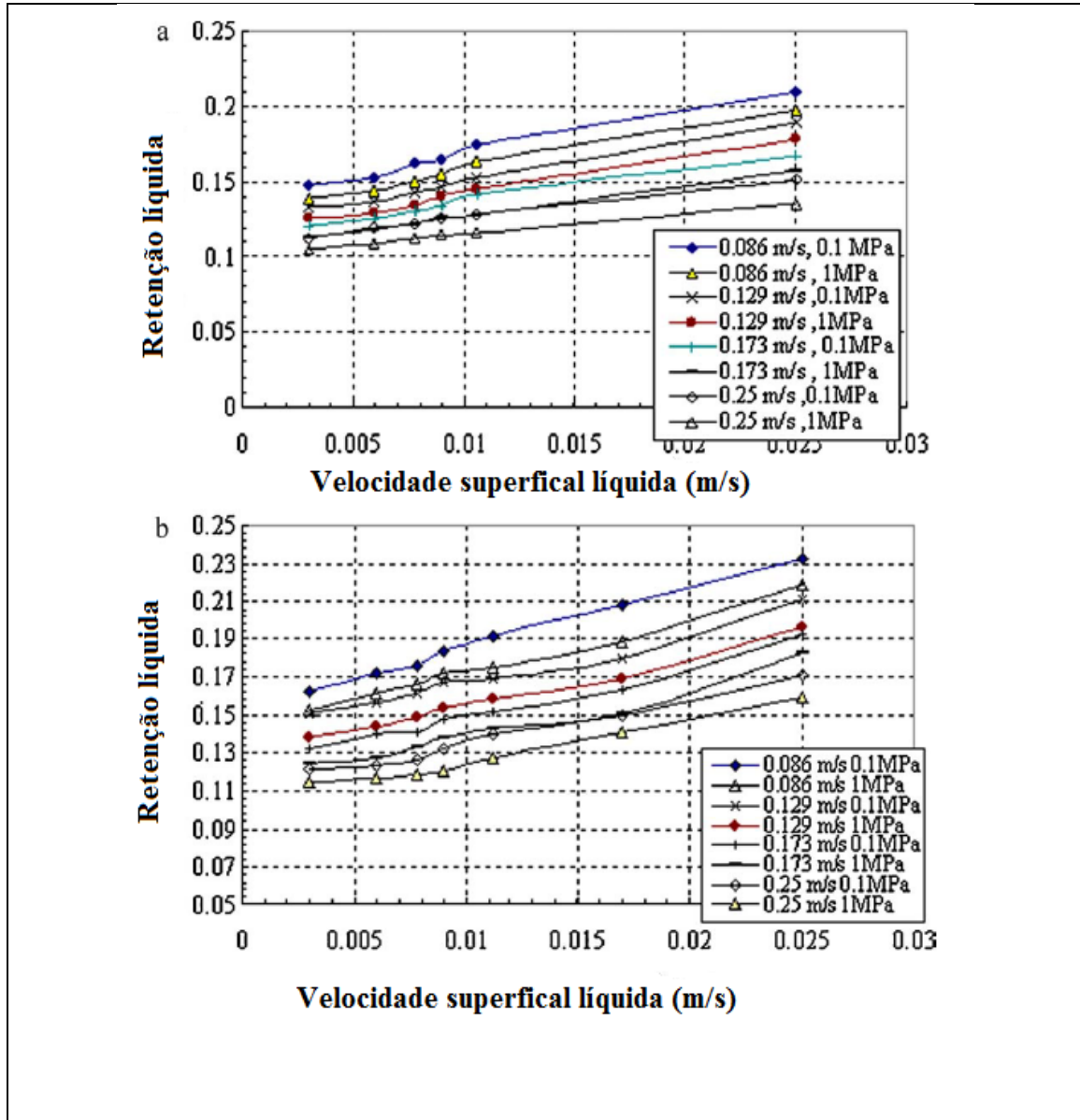


Figura 1. 5 - Efeito da velocidade superficial líquida sobre a retenção para os sistemas ar – água (a) e ar – acetona (b), com temperatura de 30°C e pressão variando de 0,1MPa – 1MPa. (Fonte: AL–SUDANI *et al.*, 2011).

1.2.1.3. Perda de Carga

O gasto de energia de um sistema muitas vezes é traduzido por um parâmetro denominado perda de carga. Num RLG, esse parâmetro carrega consigo informações sobre a

energia do sistema, medidas indiretas da interação entre as partículas e da eficiência de processos reativos. Em algumas situações, a perda de carga elevada revela problemas de incrustação, entupimentos em conexões e outros problemas operacionais.

Num reator de leito fixo, como num RLG, as perdas de carga inerentes às fases móveis são calculadas por balanços de quantidade de movimento, de energia, correlações ou experimentalmente. De qualquer forma, existe uma relação direta entre a vazão e o gasto de energia: um aumento de vazão reflete um aumento de perda de carga do sistema. Como foi mencionado anteriormente, os trabalhos acadêmicos e os industriais diferem em termos de condições operacionais. O primeiro usa de condições brandas, como temperatura e pressões ambientes, enquanto o segundo se vale de condições severas (temperaturas e pressões elevadas). Portanto, boa parte das correlações para a perda de carga encontradas na literatura foi proposta em condições operacionais brandas e com leito não reativo, conforme descrito por Herskowitz e Smith (1983), Kan e Greenfield (1979), Lazzaroni *et al.* (1988), Holub *et al.* (1992). Contudo, existem pesquisas já consolidadas, em termos de condições operacionais mais severas ou próximas das condições usadas em indústrias: Mota *et al.* (2009), Baussaron *et al.* (2007), Ellman *et al.* (1988), Khanna e Nigam (2002), Wammes e Westerterp (1991).

Uma forma muito prática de avaliar a perda de carga de um sistema foi descrito por Ergun (1958), onde a Equação 1.22 apresenta os principais parâmetros para obtê-la. A Equação 1.23 (HUTTON *et al.*, 1974) é uma modificação sua, considerando um sistema bifásico. Nessa equação, podem-se calcular as perdas de carga nas fases móveis (líquida e gasosa) de forma independente, considerando um escoamento monofásico. Maranhão (2001) avaliou os efeitos da perda de carga sobre um sistema trifásico, variando-se as vazões da fase gasosa e líquida. Em ambos os casos, um aumento da vazão fez elevar a perda de carga do sistema, contudo, esse efeito foi maior para a fase gasosa.

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{150(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{u\mu}{d_p^2} + \frac{1,75(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{u^2\rho}{d_p} \quad (1.22)$$

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{C_1(1-\varepsilon')^2}{\varepsilon'^3 \cdot \rho_G} \cdot \frac{G\mu_G}{d_p^2} + \frac{C_2(1-\varepsilon')}{\varepsilon'^3 \cdot \rho_G} \cdot \frac{G^2}{d_p} \quad (1.23)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon - h_t - 0,2$$

Normalmente, pode-se associar o gasto de energia de um sistema em termos de perda de carga (bifásica) sobre um sistema constituído de um meio poroso, com os seguintes fatores (LARACHI *et al.*, 1991):

- a) Forças de fricção devido à viscosidade do fluído para a interação gás – líquido, gás – sólido (partículas parcialmente molhadas) e líquido – sólido;
- b) Forças inerciais causadas por sucessivas acelerações e/ou desacelerações em seu leito ou no corpo do reator;
- c) Turbulência causada pela flutuação do campo de velocidade local (para as fases líquida e gasosa);
- d) Forças interfaciais (capilaridade), principalmente para líquidos espumantes;
- e) Gravidade que age de forma benéfica para fluxos descendentes e oferece uma resistência ao sistema quando o escoamento é ascendente;

Essas forças influem sobre o sistema a depender do regime hidrodinâmico no reator. Num sistema de baixa interação a resistência ao escoamento é governada principalmente pelas forças de cisalhamento e interfaciais, enquanto que para um de alta interação a dissipação de energia é governada, principalmente, pelas forças inerciais. Gianetto e Specchia (1992) usaram diversas soluções aquosas e orgânicas (espumante e não espumantes, baixa e elevada viscosidade) e diferentes gases para estudarem a perda de carga sobre o seu sistema. Com isso obtiveram um banco de dados com cerca de 1500 pontos. Os seus principais resultados foram: i) elevação da perda de carga com a elevação das vazões das fases móveis num sistema sob pressão atmosférica; ii) caso contrário ocorre com pressão do sistema com pressão acima da pressão atmosférica, onde a perda de carga decresce com o aumento da vazão do gás, efeito justificado pela alta densidade do gás.

Em seu trabalho, Aydin e Larachi (2005), trabalharam em sistemas com temperatura elevada e fluídos newtonianos e não-newtonianos, verificando-se um declínio da perda de carga bifásica (gás + líquido) com o aumento da temperatura. Al-Sudani *et al.* (2011) verificaram que a perda de carga tende a aumentar com a elevação da pressão do reator e o

aumento das vazões das fases móveis (líquido e gás), entretanto, diminui com o acréscimo da temperatura. Por fim, a perda de carga foi mais afetada pelas variações das vazões das fases móveis. Além disso, nesse trabalho foi desenvolvida uma correlação para a perda de carga do sistema (Equação 1.24, com $R = 0,896$):

$$\frac{\Delta P / H}{\rho_L g} = 5,9869 \cdot 10^{-3} \cdot R^{-0,34383} \cdot R_{e_G}^{0,13224} \cdot W_{e_L}^{0,14034} \cdot G_{a_L}^{0,14034} \quad (1.24)$$

As Equações de 1.25 a 1.33 apresentam um apanhado das principais correlações para a perda de carga para sistemas bifásicos, constituídos de líquido e gás como fases móveis. Além disso, boa parte dessas correlações são derivadas dos balanços de quantidade de momento e de energia usando o parâmetro χ , outras com o auxílio dos dados experimentais (empíricas) e com a ajuda da análise dimensional.

$$\log\left(\frac{\delta_{LG}}{\delta_L + \delta_G}\right) = \frac{0,416}{(\log \chi)^2 + 0,666} \quad (1.25)$$

Com restrição $0,05 < \chi = \left(\frac{\delta_L}{\delta_G}\right)^{0,5} < 30$, Larkins *et al.* (1961). A condição de uso da

Equação 1.26 é dada por $D_e = \frac{2}{3} d_P \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}$, na seguinte faixa:

$0,2 < Z = (R_{e_G})^{1,167} / (R_{e_L})^{0,767} < 500$, Turpin e Huntington (1967):

$$\ln f_{LG} = 7,96 - 1,34 \ln Z + 0,0021 (\ln Z)^2 + 0,0078 (\ln Z)^3; f_{LG} = \frac{\delta_{LG} D_e}{2 v_G^2 \rho_G} \quad (1.26)$$

As Equações 1.27 e 1.28 estão sob a restrição $0,1 < \chi < 20$, como descrito por Sato *et al.* (1973).

$$\log\left(\frac{\delta_{LG}}{\delta_L + \delta_G}\right) = \frac{0,7}{\left[(\log \chi / 1,2)\right]^2 + 1} \quad (1.27)$$

$$\log\left(\frac{\delta_{LG}}{\delta_L}\right)^{0,5} = 1,3 + 1,85(\chi)^{-0,85} \quad (1.28)$$

Para a Equação 1.29 a restrição será $0,1 < \chi < 20$, conforme Midoux *et al.* (1976).

$$\log\left(\frac{\delta_{LG}}{\delta_L}\right)^{0,5} = 1 + 1/\chi + 1,14/\chi^{0,54} \quad (1.29)$$

A aplicação das Equações 1.30 e 1.31 (LARACHI *et al.*, 1991) estão sujeitas a condição de uso de líquidos não-espumantes, tanto para um regime de alta, quanto para um de baixa interação, com parâmetros A e B valendo, respectivamente, 31,3 e 17,3. Wammes *et al.* (1991) usaram a seguinte correlação (Equação 1.32):

$$f_{LGG} = \frac{1}{\kappa^{1,5}} \left(A + \frac{B}{\kappa^{0,5}} \right) \quad (1.30)$$

$$\kappa = X_G \left(R_{e_L} \cdot W_{e_L} \right)^{0,25} \Rightarrow X_G = \frac{G}{L} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \quad (1.31)$$

$$\frac{\Delta P}{H} \cdot \frac{d_p}{\frac{1}{2} \rho_G u_G^2} = 155 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon_G} \cdot \left[\frac{\rho_G \cdot u_G \cdot d_p \cdot \varepsilon}{\mu_G \cdot (1-\varepsilon)} \right]^{-0,37} \quad (1.32)$$

Kwant *et al.* (2005) usaram uma técnica diferenciada para avaliar o seu sistema, conforme foi descrito no Item 1.2.1.1, a técnica da avaliação de sinais acústicos ao longo do reator. Sobre a perda de carga em seu sistema, a mesma elevou-se com o aumento das vazões das fases móveis e elevação da pressão de operação do reator. Além disso, diante dos resultados obtidos, desenvolveu-se uma correlação com base em algumas propriedades físicas do gás e do líquido, de acordo com a Equação 1.33.

$$\frac{\Delta P}{H} = 16u_G^{0,54} \cdot u_L \cdot \rho_G^{0,17} \cdot \mu_L^{0,5} \cdot d_p^{-2,76} \quad (1.33)$$

1.2.1.4. Fator de Molhabilidade

Esse parâmetro também é conhecido como eficiência de molhabilidade e descreve a fração do catalisador coberta (ou molhada) pelo filme líquido que se forma durante o escoamento do mesmo sobre o seio catalítico. Seu valor pode variar de 0 a 100%, onde num RLG, espera-se que essa porcentagem esteja abaixo dos 100%. A Figura 1.6 apresenta o comportamento de um sistema completamente molhado e outro parcialmente.

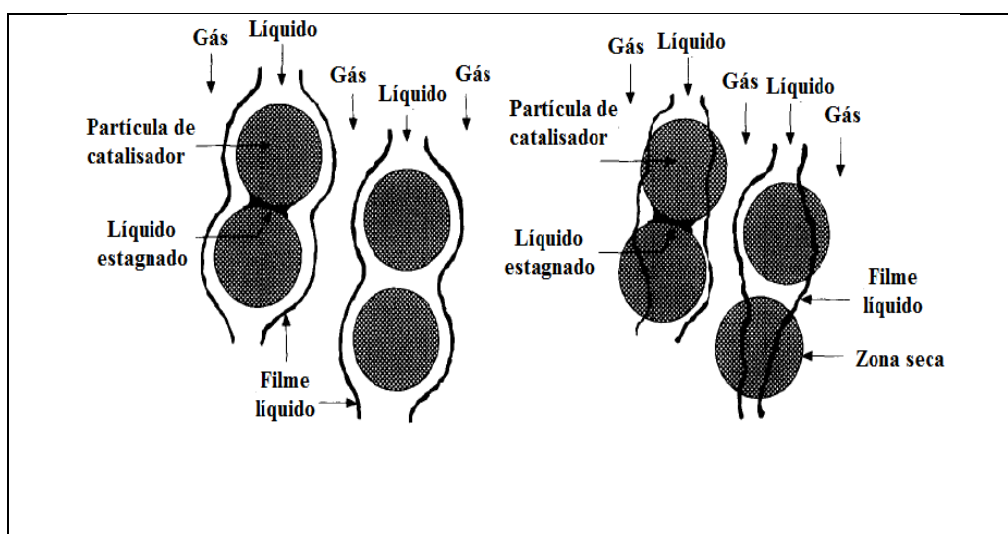


Figura 1. 6 - Partículas inundadas e parcialmente molhadas. (Fonte: AL-DAHMAN e DUDUKOVIC, 1995).

O fator de molhabilidade é importante não só na hidrodinâmica, mas também em processos reativos (sendo algumas vezes uma medida da eficiência do sistema). Como exemplo disso, cita-se Satterfield (1975) que trabalhou com parâmetros reacionais, K_{ap} e K , respectivamente, as constantes de reação para o leito gotejante e leito inundado, para obter o fator de molhabilidade, f_e , conforme a Equação 1.34. Colombo *et al.* (1976) e Dudukovic (1977) usaram uma expressão semelhante para f_e , simultaneamente descrita pelas Equações 1.35 e 1.36, onde a difusividade efetiva foi levada em consideração (D_{ETa} é a difusividade efetiva do traçador para o sistema gotejante e D_{ET} refere-se ao sistema inundado). A Tabela 1.4 ilustra algumas correlações e os seus responsáveis em desenvolvê-las.

$$f_e = K_{ap} / K \quad (1.34)$$

$$f_e = D_{ETa} / D_{ET} \quad (1.35)$$

$$f_e = (D_{ETa} / D_{ET})^{0,5} \quad (1.36)$$

TABELA 1.4 - Correlações para o fator de molhabilidade em reator de leito gotejante.

Referência	Correlação	
Herskowitz (1981)	$f_e = 1,104(R'_{e_L})^{1/3} \left[\frac{1 + (\Delta P / H) / \rho_L g}{G'_{a_L}} \right]^{1/9}$	(1.37)
	onde, $R'_{e_L} = \frac{u_L \rho_L d_p}{\mu_L (1 - \varepsilon)}$; $G'_{a_L} = \frac{g \rho_L^2 d_p^3 \varepsilon^3}{\mu_L^2 (1 - \varepsilon)^3}$	(1.38)
Alicilar <i>et al.</i> (1994)	$f_e = 1 - \frac{25,353}{R_{e_L}^{0,96}} \rightarrow 35 < R_{e_L} < 180$	(1.39)
Burghardt <i>et al.</i> (1995)	$f_e = 3,381 \cdot R_{e_L}^{0,222} R_{e_G}^{-0,083} \left(d_p \sqrt{\frac{g \rho_L^2}{\mu_L^2}} \right)^{-0,512}$	(1.40)
El-Hisnawi <i>et al.</i> (1982)	$f_e = 1,617 \cdot R_{e_L}^{0,146} \cdot G_{a_L}^{-0,071}; f_e = 1,02 \cdot S_{L,dyn}^{0,244}$	(1.41)
Herskowitz (1981)	$f_e = 1,301 + 0,0739 \ln[u_L], 0,02 < u_L < 1$	(1.42)
Mills e Dudukovic (1984)	$f_e = 0,992 u_L^{0,146} \cdot d_p^{-0,067}$	(1.43)
Herskowitz e Smith (1983)	$f_e = 0,77(L)^{0,1}$	(1.44)
Missen e Ring (1991)	$f_e = 1 - \exp(-118 \cdot u_L^{0,635})$	(1.45)

Baussion *et al.* (2007) estudaram o efeito do fator de molhabilidade sobre o coeficiente de transferência de massa sólido – líquido num RLG usando duas técnicas: a DTR e a análise de imagem. A primeira é realizada com o auxílio de um traçador e seus resultados carregam consigo informações importantes, como a dispersão axial líquida e os efeitos de transferência de massa. A segunda é a análise de imagem após adsorção de corante em partículas do leito catalítico gerando dados precisos sobre pontos locais. De uma maneira geral, seus resultados conduziram a um fator de molhabilidade que interfere sobre a área interfacial líquido. Quando se trabalha com baixas velocidades para a fase líquida uma fração da área externa pode ficar molhada pelo líquido, além disso, o fator de molhabilidade pode ser resultado da baixa distribuição (distribuição irregular das partículas catalíticas) ou da vaporização de um líquido volátil em uma reação exotérmica (HERSKOWITZ e SMITH, 1983). Outro ponto é a influência do fator de molhabilidade sobre a taxa aparente reacional, conforme descreve Gianetto e Specchia (1992).

No desenvolvimento e operação dos RLG a nível industrial, o molhamento parcial é o maior problema devido a três razões: i) a redução drástica, no caso a exemplo de retirada de enxofre dos anéis de benzeno (requerido pelos órgãos de regulamentação ambiental), isto requer elevados tempos de residência e, portanto, menores taxas de fluxo da fase líquida para alcançar os padrões de qualidade, óleos mais pesados estão sendo mais convertidos e isso exige maior tempo de residência; ii) novos catalisadores; iii) condições operacionais são investigadas em reatores de escala piloto, a fim de aumentar a eficiência catalítica (normalmente o volume de catalisador é reduzido e, por isso, o molhamento parcial tornou-se o maior desafio). Baussion *et al.* (2007) usaram três técnicas para o estudo da eficiência de molhabilidade sobre um reator de leito gotejante: a medida da perda de carga, a DTR e a absorção de corante. Os testes não mostraram grande diferença em seus resultados, ficando destacado o uso da última técnica que fornece informações locais importantes.

1.2.1.5. Dispersão Axial Líquida

Esse é um fenômeno muito comum em reatores dos tipos tubular e tanque. Representa o grau de desvio de um líquido (em escoamento) em relação a um determinado referencial do reator e o quanto essa afeta no desempenho do sistema. Conforme descreve Maranhão (1997), a dispersão axial (D_{ax}) geralmente representa processos de mistura alto – induzidos que

ocorrem nos reatores citados anteriormente. Por fim, esse dado hidrodinâmico está relacionado com outros parâmetros (regime de escoamento, retenção líquida, fator de molhabilidade e perda de carga, vazões da fase líquida da fase gasosa) sendo importante no desempenho de sistemas reativos.

Cândido (1994) e Maranhão (1997 e 2001) trabalharam conforme a técnica da DTR para a obtenção de D_{ax} e observaram que este parâmetro decresce com o aumento da vazão da fase móvel líquida. Aydin e Larachi (2005) trabalharam com um reator tubular do tipo leito gotejante, variando a temperatura até 100°C e a pressão de trabalho até um máximo 5,0 MPa, concluíram que D_{ax} decresceu ligeiramente com a pressão do reator, notadamente para vazões superficiais do gás menores (Figura 1.7).

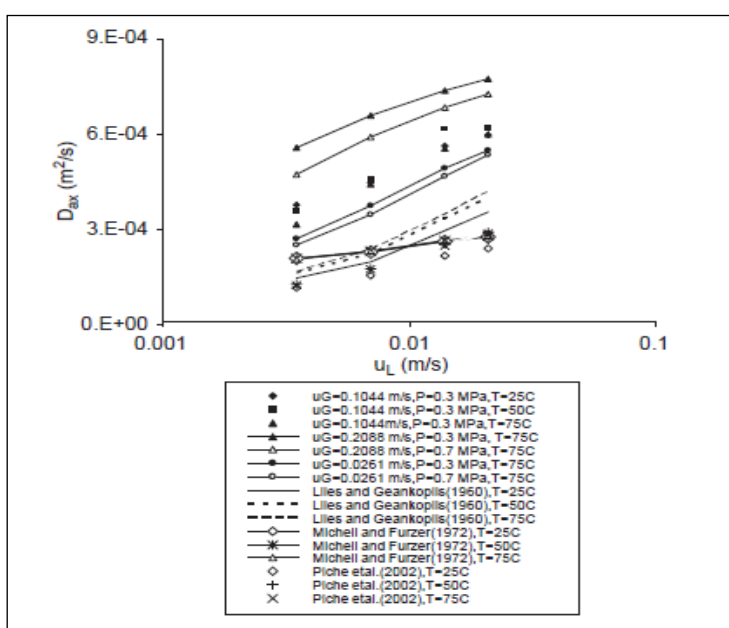


Figura 1. 7 - Comportamento da dispersão axial para um sistema água – ar, frente à variação da velocidade superficial da fase gás, para pressões e temperaturas diversas. (Fonte: AYDIN e LARACHI 2005).

Katja (2009) descreveu três mecanismos para o fenômeno da dispersão axial líquida para um fluxo bifásico:

a) Sobrecarga - ocorre se o fluxo local de líquido exceder a capacidade local do catalisador. Normalmente é comum acontecer no topo do reator logo depois do distribuidor de líquido;

b) Dispersão mecânica - resulta da variação dos perfis de velocidade de pequena escala na estrutura porosa;

c) Dispersão capilar - é causada pelas diferenças entre as pressões capilares locais, isto é, gradientes de pressão capilares.

Demetris e Papayannakos (1994), Michell e Furzer (1972) e Liles e Geankoplis (1960) desenvolveram as correlações descritas pelas Equações de 1.46 a 1.48, consecutivamente. Ambas para um sistema RLG e baseadas em propriedades físicas dos fluídos envolvidos.

$$\varepsilon D_{ax} = -3,7571 \cdot 10^{-7} \ln(u_L) - 1,966398 \cdot 10^{-6} \quad (1.46)$$

$$\frac{u_L d_p}{\varepsilon_L D_{ax}} = \left(\frac{d_p \rho_L u_L}{\mu_L \varepsilon_L} \right)^{0,7} \left(\frac{d_p^3 \rho_L^2 g}{\mu_L^2} \right)^{-0,32} ; 80 < \frac{d_p \rho_L u_L}{\mu_L \varepsilon_L} < 8000 \quad (1.47)$$

$$D_{ax} = 0,261 \cdot d_p^{0,73} \left(\frac{u_L}{\varepsilon_L} \right)^{0,93} ; 2 < \frac{d_p \rho_L u_L}{\mu_L \varepsilon_L} < 500 \quad (1.48)$$

1.2.1.6. Transferência de Massa

Os processos reativos em sistemas trifásicos podem ser representados pela Equação 1.49 (RAMACHADRAN e CHAUDHARI, 1980), onde A e B são reagentes presentes, respectivamente nas fases gasosa e líquida. Os coeficientes estequiométricos são representados por a e b.



Como já foi mencionado anteriormente, informações sobre a cinética da reação são relevantes para o desenvolvimento dos reatores heterogêneos, entretanto, os efeitos difusivos são imprescindíveis ao estudo desses reatores. Sendo assim, os fenômenos de transferência de massa devem ser levados em consideração. Antes que os processos reativos ocorram, algumas etapas deverão acontecer, como mostra a Figura 1.8, que apresenta um perfil de concentração, levando-se em consideração que o reagente B está em excesso comparado com o reagente A dissolvido no líquido, então há uma limitação relativa à difusão de B (nesse caso, a concentração de B no interior do catalisador é a mesma que no seio do líquido):

- Transporte de A do gás para o líquido;
- Transporte de A do líquido para a superfície do catalisador;
- Difusão interna de A nos poros do catalisador e reação química;

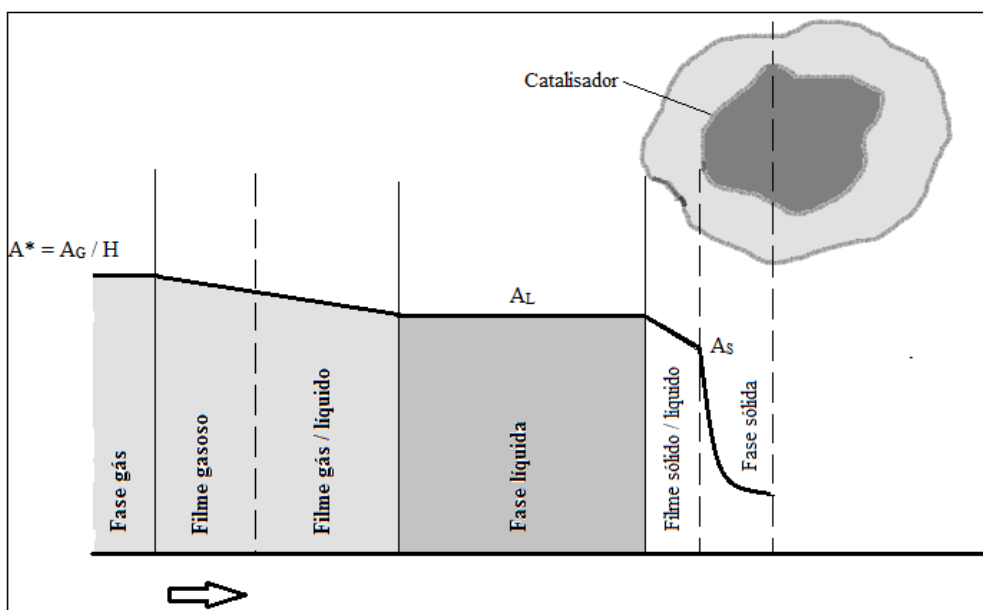


Figura 1. 8 - Fenômenos de transferência de massa e reacionais.

Outras etapas poderão acontecer além das que foram citadas anteriormente para o desenvolvimento reacional, conforme a seguir:

- Difusão de B do seio do líquido para a superfície do catalisador;

b) Difusão interna de B dentro dos poros do catalisador e, reação química.

Nesse estudo, destacam-se os seguintes pontos: as transferências de massa do gás – líquido e líquido – sólido e a difusão no interior do catalisador, conforme serão abordados adiante.

a) Transferência de massa gás – líquido: esta etapa é traduzida pelo coeficiente de transferência de massa gás – líquido $K_{LG}a_B$. A Equação 1.50 indica a taxa de transferência de massa para essa situação.

$$R_A = K_{LG}a_B[A^* - A_L] \quad (1.50)$$

Aqui R_A é a taxa de reação por unidade de volume do reator, $\text{mol}/\text{cm}^3\text{s}$, $K_{LG}a_B$ é o coeficiente global de transferência de massa gás – líquido, s^{-1} , e pode ser expresso conforme a Equação 1.51, A^* é a concentração de A no líquido em equilíbrio com a fase gasosa (A_G/H , mol/cm^3), A_L é a concentração de A dissolvida no seio do líquido, mol/cm^3 e H é a constante de Henry.

$$\frac{1}{K_{LG}a_B} = \frac{1}{k_La_B} + \frac{1}{Hk_Ga_L} \quad (1.51)$$

Os parâmetros $k_La_B (\text{s}^{-1})$ e $k_Ga_L (\text{s}^{-1})$ são os coeficientes de transferência de massa individuais dos filmes de líquido e gás, consecutivamente. Além disso, para gases poucos solúveis no líquido, os parâmetros $K_{LG}a_B$ e k_La_B são aproximados.

b) Transferência de massa líquido – sólido: o seu principal parâmetro é o $K_s a_p$, expresso em s^{-1} , também chamado de coeficiente de transferência de massa líquido – sólido. A taxa de transferência de massa para essa situação está representada pela Equação 1.52.

$$R_A = K_s a_p [A_L - A_S] \quad (1.52)$$

R_A é a taxa de reação por unidade de volume do reator, $\text{mol}/\text{cm}^3\text{s}$, K_s é o coeficiente de transferência de massa líquido - sólido, cm/s , a_p é a área superficial externa das partículas de catalisador por unidade de volume do catalisador, cm^2/cm^3 .

c) Difusão no interior do catalisador: normalmente as partículas de catalisador usadas são porosas e, de certa forma, oferecem alguma resistência á transferência de massa. O fator de efetividade, η_c , traduz os efeitos dos gradientes de concentração no interior da partícula porosa, sendo sua representação dada pela Equação 1.53 a seguir:

$$\eta_c = (\text{taxa real de reação}) / (\text{taxa de reação sem limitações difusionais}) \quad (1.53)$$

Algumas partículas apresentam formatos variados (esferas, cilíndricas, retangulares) e esse fator pode ser deduzido conforme essa distinção. Por exemplo, para uma partícula esférica o fator de efetividade pode ser expresso pela Equação 1.54. Além disso, esse parâmetro pode variar com a ordem da reação.

$$\eta_c = \frac{1}{\phi} \left(\coth 3\phi - \frac{1}{3\phi} \right) \quad (1.54)$$

Muitos trabalhos referentes aos efeitos de transferência de massa são avaliados em trabalhos acadêmicos, a Tabela 1.5 apresenta algumas informações sobre esses trabalhos, expressas através de correlações.

TABELA 1. 5 - Correlações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa.

Referência	Correlação
Baussaron <i>et al.</i> (2007)	$Sh = \frac{k_{LS} d_p}{D_m} = 5,64 \cdot 10^{-4} \left(\frac{R_{e_L}}{h_L} \right)^{1,6} \cdot Sc_L^{1/3} \quad (1.55)$
	$Sh = \frac{k_{LS} d_p}{D_m} = \left(8,58 \cdot 10^{-4} \left(\frac{R_{e_L}}{h_L} \right)^{1,91} \cdot Sc_L^{1/3} \right) / f_e \quad (1.56)$
Fukushima e Kusaka (1977)	$k_{LG} = 1,65 \cdot 10^{-4} R_{e_G}^{-0,842} \cdot We_G^{-1,576} \quad (1.57)$
Chou <i>et al.</i> (1979)	$k_{LS} = 3,58 \cdot 10^{-3} R_{e_G}^{1,9397} \cdot Sc_G^{0,317} \quad (1.58)$
Turek e Lange (1981)	$\frac{k_{LG}}{D_m} = 16,8 \cdot G_{a_L}^{-0,22} \cdot R_{e_L}^{0,25} \cdot Sc_L^{0,5} \quad (1.59)$

1.3. TÉCNICA DA DISTRIBUIÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA

A eficiência e o desempenho de reatores estão relacionados com as características de escoamento nos mesmos e neste ponto atua de forma eficiente a técnica da DTR. Estudos detalhados sobre os mecanismos hidráulicos em reatores biológicos permitem: i) detectar problemas associados a falhas operacionais, de projeto e de aumento de escala; ii) desenvolver modelos matemáticos para caracterizar o escoamento; iii) comparar diferentes configurações de reatores ou, no caso de imobilização de biomassa, diferentes matrizes de imobilização. Assim, torna-se indispensável o conhecimento das características do escoamento nos reatores, que se constitui no passo inicial para o estabelecimento de critérios racionais de projeto e operação dessas unidades.

Estudos hidrodinâmicos podem ser realizados através de testes de estímulo e resposta, utilizando-se traçadores. Esses testes permitem obter informações sobre a distribuição de tempo de residência do fluido, ferramenta utilizada na avaliação do escoamento em reatores.

A aplicação da técnica de estímulo e resposta em processos biológicos, especialmente em reatores com biomassa fixa, merece cuidados especiais, pois experimentos em laboratório têm mostrado que resultados errôneos são obtidos devido à natureza do material traçador. Segundo Jimenez *et al.* (1988), é necessário testar diferentes substâncias antes de se realizar estudos hidrodinâmicos confiáveis, pois a escolha do traçador adequado depende de características do sistema. Fatores ambientais como pH do meio, presença de biomassa e de fase gasosa são importantes na seleção do traçador. Em geral, reatores de leito fixo são preenchidos com partículas permeáveis. Quando suportes porosos são utilizados, a permeação do material traçador no recheio pode dificultar a interpretação de ensaios de estímulo e resposta. Desse modo, a avaliação prévia das condições experimentais, para a realização dos ensaios de estímulo e resposta, faz-se necessária a fim de se evitarem avaliações irreais sobre o escoamento.

Portanto, recorre-se a essa técnica – DTR – para a descrição do escoamento em sistemas não ideais (escoamentos característicos dos reatores do tipo pistão e de mistura). Os principais métodos aplicados são aqueles descritos por Fogler (2012). A injeção do traçador produz uma perturbação de concentração e é avaliada com respostas em termos de concentração ao longo do sistema, onde é muito comum o uso de equipamentos denominados condutivímetro. Os principais tipos de sinais de perturbação de concentração para análise de um sistema dinâmico são o degrau positivo, degrau negativo e o impulso.

O degrau positivo consiste em elevar a concentração do traçador na corrente de alimentação do sistema, em um exato momento, para um determinado valor, mantendo-se esse valor constante ao longo do tempo (regime estacionário). O perfil da resposta de concentração normalizada do traçador em função do tempo é a curva $\{F(t)\}$, sendo esquematizada na Figura 1.9, com $C_0(t)$ a concentração deste no seio da fase fluida em regime estacionário.

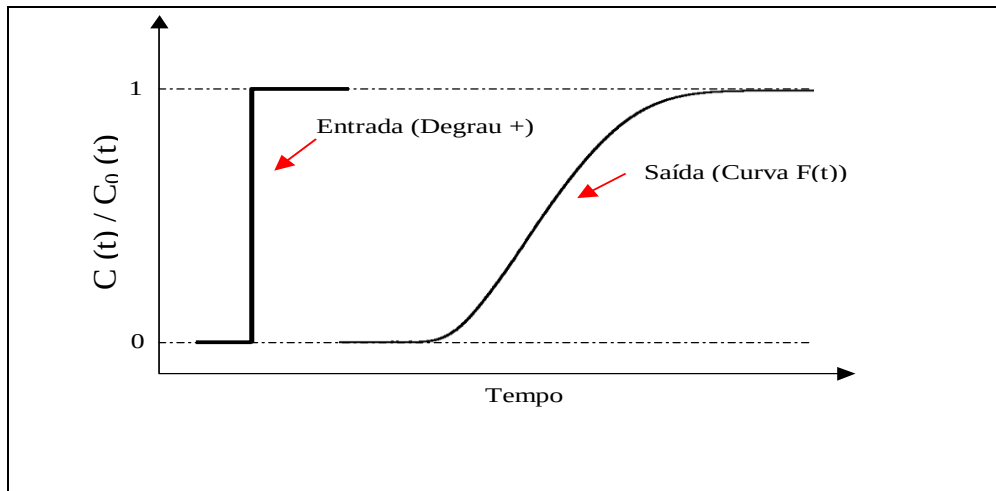


Figura 1. 9 - Representação gráfica da perturbação e resposta do tipo Degrau Positivo. (Fonte: FOGLER, 2012).

O degrau negativo consiste em diminuir o valor da concentração de alimentação para um determinado patamar até atingir um novo estado estacionário. A representação da resposta de concentração, normalizada em função do tempo é designada pela curva $\{1 - F(t)\}$ e encontra-se representada na Figura 1.10, sendo $C_0(t)$ a concentração do traçador no seio do fluido no instante da supressão da alimentação do traçador.

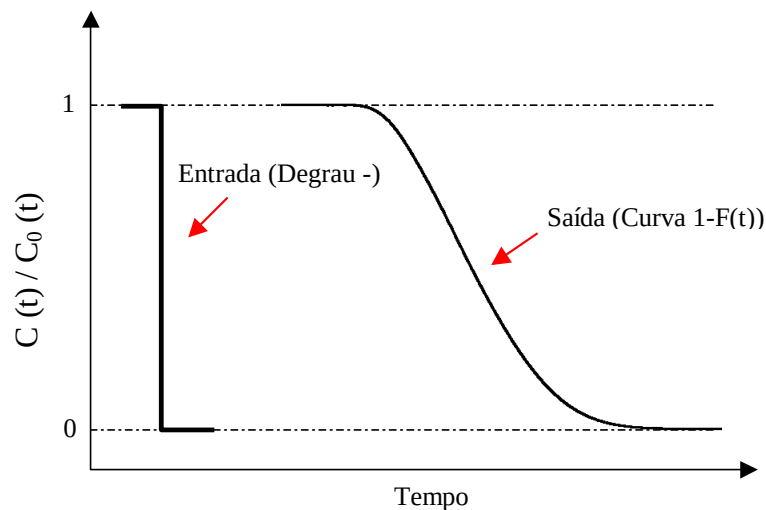


Figura 1. 10 - Representação gráfica da perturbação e resposta do tipo Degrau Negativo. (Fonte: FOGLER, 2012).

O impulso é representado pela adição de uma determinada quantidade do traçador de maneira instantânea, sendo representado matematicamente pela função δ -Dirac. A resposta a esta perturbação é a curva $C(t)$, sendo representada na Figura 1.11.

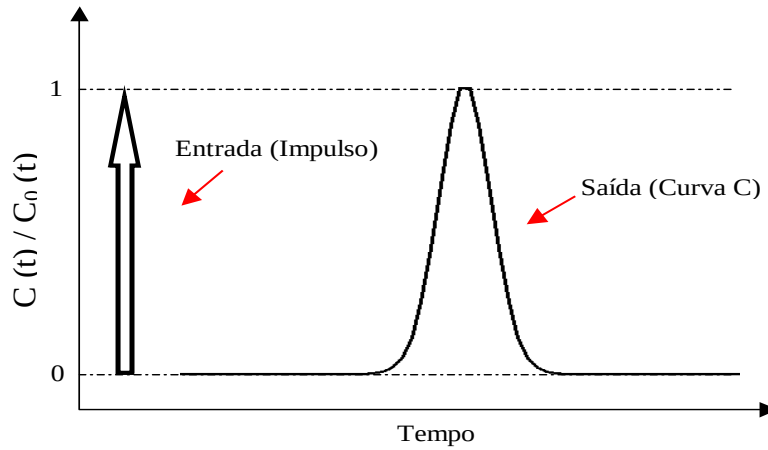


Figura 1. 11 - Representação gráfica da perturbação e resposta do tipo Impulso. (Fonte: FOGLER, 2012).

Pode-se, então, representar as curvas de saída do sistema para as perturbações do tipo degrau positivo $\{F(t)\}$, e degrau negativo $\{1 - F(t)\}$ com as concentrações normalizadas (Equações 1.60 e 1.61) segundo Moraes (1999) e Fogler (2012):

$$F(t) = \left[\frac{C(t)}{C_0(t)} \right]_{\text{degrau}+} \quad (1.60)$$

$$F(t) = 1 - \left[\frac{C(t)}{C_0(t)} \right]_{\text{degrau}-} \quad (1.61)$$

A curva da função de distribuição do tempo de residência, $E(t)$, é relacionada à curva $F(t)$ conforme a Equação 1.62 (FOGLER, 2012):

$$\int_0^t E(t) dt = F(t) \quad (1.62)$$

Portanto, chega-se à seguinte relação (Equação 1.63):

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (1.63)$$

Para o degrau negativo a Equação 1.63 torna-se de acordo a Equação 1.64:

$$E(t) = -\frac{d}{dt} \left[\frac{C(t)}{C_0(t)} \right]_{\text{degrau-}} \quad (1.64)$$

Authelin (1988) expressou o momento de ordem m da distribuição do tempo de residência de um sistema da seguinte forma (Equação 1.65):

$$\mu_m = \int_0^{\infty} t^m E(t) dt \quad (1.65)$$

De acordo com a definição dos momentos da distribuição dos tempos de residência pela Equação 1.62, têm-se as expressões abaixo, Equações 1.66 e 1.67, para os momentos de primeira e segunda ordem:

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (1.66)$$

$$\mu_2 = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt \quad (1.67)$$

O tempo de residência do sistema é igual ao primeiro momento da distribuição (Equação 1.68):

$$t_r = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (1.68)$$

A variância do sistema é definida como segue (Equação 1.69):

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_r)^2 E(t) dt \quad (1.69)$$

As Equações 1.68 e 1.69 podem ser representadas na forma discretizadas, sendo representadas pelas Equações 1.70 e 1.71:

$$t_R = \frac{\sum_{i=1}^n t_i C_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n C_i \Delta t_i} \quad (1.70)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n C_i \Delta t_i} - t_R^2 \quad (1.71)$$

Reescrevendo a Equação 1.69 para relacionar-se ao segundo momento da distribuição encontra-se (Equação 1.72):

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_r)^2 E(t) dt = \mu_2 - \mu_1^2 \quad (1.72)$$

A curva de Van Deemter (VAN DEEMTER *et al.*, 1956) faz uma analogia entre um sistema cromatográfico e a análise da DTR, correlacionando a variância reduzida (σ^2/t_r^2) da DTR com o tempo de retenção (t_r) de acordo com a Equação 1.73:

$$\frac{\sigma^2}{t_r^2} = \left(\frac{2D_e}{L_c^2(1+k')} \right) t_r + \frac{2}{Pe} + \left(\frac{2k't_m}{(1+k')} \right) \frac{1}{t_r} \quad (1.73)$$

Esse modelo é mais abrangente, leva em consideração a dispersão axial, os efeitos de transferência de massa e de interação fluido-sólido, para a descrição dos fenômenos da cromatografia linear de partição sob condições isotérmicas. Na Equação 1.73 Pe é o número de Peclet, L_c o comprimento característico da partícula do adsorvente, k' o fator de

capacidade e t_m o tempo característico de transferência de massa. A dispersão axial (D_{ax}) do sistema contínuo fluido-sólido é relacionada ao número de Peclet, Pe , segundo a expressão (Equação 1.74) abaixo:

$$Pe = \frac{uL_c}{D_{ax}} \quad (1.74)$$

Onde u é a velocidade intersticial média do fluido. O primeiro termo do lado direito da Equação 1.73 exprime a contribuição da difusão molecular do fluido, o segundo termo a dispersão axial, ou seja, a dispersão ao longo do leito fixo e o último termo do lado direito relaciona-se à transferência de massa externa aos grãos do sólido. A Figura 1.12 reporta-se à Equação 1.73, representativa da curva de Van Deemter:

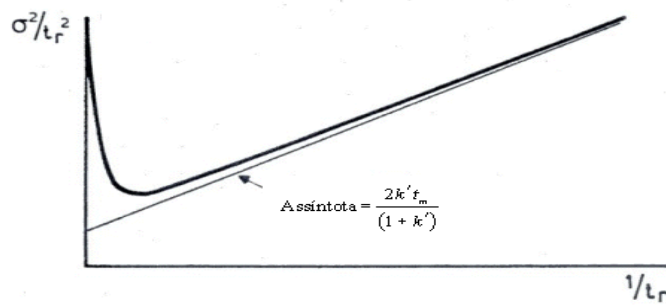


Figura 1. 12 - Curva de Van Deemter. (Fonte: AUTHELIN, 1988).

Verifica-se através da análise da Figura 1.12 a existência de dois regimes limitantes:

- a) Para baixas vazões ($1/t_r$ pequeno), a dispersão do sistema, medida pela variância reduzida, é devido principalmente à difusão molecular;
- b) Para altas vazões ($1/t_r$ elevado), a curva admite uma assíntota ao comportamento linear, de forma que nesse caso a contribuição principal para a dispersão é a transferência de massa externa aos grãos do sólido.

O ponto mínimo da curva de Van Deemter entre os dois regimes corresponde ao ótimo da separação cromatográfica.

1.4. TRAÇADORES

Um traçador pode ser definido como uma espécie (química ou biológica) que serve para “marcar” uma fase específica ou parte de um sistema em análise. Em outras palavras, traçador é qualquer substância, ou partícula/entidade (química ou biológica), que pode ser usada para seguir, de forma pontual ou contínua, o comportamento de um determinado sistema ou de um componente.

É notável que com o avanço tecnológico-científico houve a expansão do escopo e da aplicabilidade de traçadores e o seu uso expandiu-se em demasia, ocorrendo atualmente em quase todos os campos da ciência, tais como: medicina, biologia, fisiologia, nutrição, toxicologia, biotecnologia, química, agricultura, geociência, engenharia, com maior interesse para o estudo de processos ambientais, industriais e biológicos, cabendo destacar, no entanto, que a aplicação dos traçadores é muito mais comum nos estudos de caracterização de reservatórios de petróleo, conforme destaca Magio (2000) e Bjrnstad e Magio (2000).

É digno de nota que, de modo geral, os traçadores devem possuir as seguintes características: i) serem estáveis; ii) estarem bem aderidos à fase de estudo; iii) apresentarem uma densidade próxima à desta. Além disso, devem apresentar detecção inequívoca e quantificação em concentrações mínimas, serem atóxicos, não devendo interagir com materiais do meio e nem deixar resíduos; a injeção, a detecção e a análise devem ser realizadas sem introdução de perturbações ao sistema em estudo. Em reatores químicos, os traçadores podem ser usados no auxílio de parâmetros físicos importantes, como o tempo de residência, o coeficiente de dispersão e o de transferência de massa, a retenção líquida, entre outros. Hanratty e Dudukovic (1991) usaram em seu sistema um traçador para estudar a distribuição irregular do escoamento, Maranhão (2001) usou um traçador (para auxiliar na parte hidrodinâmica de um reator de leito gotejante) com estrutura molecular semelhante às substâncias aplicadas na parte reacional de seu trabalho, para que os seus resultados fossem coerentes. Silva (2011) avaliou dinamicamente e desenvolveu um modelo matemático com o auxílio de um traçador aplicado sobre um reator de leito gotejante.

1.5. MODELAGEM MATEMÁTICA

Os processos que envolvem a aplicação de RLG são regidos por fenômenos que, em grande parte, são complexos e difíceis de serem solucionados. Entretanto, o desenvolvimento

de ferramentas matemáticas computacionais contribuiu para o desenvolvimento e aplicação desses reatores. Com isso, a modelagem matemática tornou-se uma ferramenta poderosa e parte estratégica em diversos experimentos. Com esta ferramenta pode-se simular, estimar e otimizar os parâmetros que regem um conjunto de equações e validar os modelos propostos. Specchia *et al.* (1978) mencionaram em seu trabalho dois modelos para o estudo do reator de leito gotejante:

a) Pistão Heterogêneo – PH: a parte líquida é dividida em duas partes, a com fluxo pistão e a outra estagnada. Três parâmetros podem ser avaliados – a retenção líquida total e os coeficientes de transferência de massa líquida – sólido e líquido – gasoso.

b) Pistão Heterogêneo com Dispersão Axial – PDAH: os efeitos dispersivos (no sentido longitudinal) são levados em consideração.

As Equações 1.75 e 1.79 descrevem o Modelo Pistão variável (PV) e as 1.80 e 1.86 o Modelo Pistão Variável Dispersivo (PVD).

$$v_L \frac{\partial C}{\partial z} + h_L \frac{\partial C}{\partial t} + K(C - Q) = 0 \quad (1.75)$$

$$h_s \frac{dC}{dt} = K(C - Q) \quad (1.76)$$

As condições de contorno são as seguintes:

$$Z = 0, t > 0 \text{ e } C = 0 \quad (1.77)$$

$$Z > 0, t = 0 \text{ e } C = C_0 \quad (1.78)$$

$$Z \geq 0, t = 0 \text{ e } Q = C_0 \quad (1.79)$$

Onde C é a concentração do traçador na zona dinâmica em kmol/m^3 , C_0 é a concentração do traçador antes da perturbação, kmol/m^3 , k é o coeficiente de transferência de massa entre as zonas dinâmicas e estagnadas, s^{-1} , Q é a concentração do traçador em zonas estagnadas, kmol/m^3 e v_L é a velocidade superficial líquida, m/s .

$$K^* = \frac{KZ}{v_L}; \alpha = \frac{h_s}{h_d}; \theta' = \frac{tv_L}{h_L Z} \quad (1.80)$$

Onde Z é o comprimento do reator em m.

$$x = \frac{z}{Z}; c = \frac{C}{C_0}; q = \frac{Q}{C_0} \quad (1.81)$$

$$\frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} - K^*(c - q) - \frac{1}{1 + \alpha} \frac{\partial C}{\partial \theta'} = 0 \quad (1.82)$$

$$\frac{K^*(1 + \alpha)}{\alpha} (c - q) = \frac{dq}{d\theta'} \quad (1.83)$$

As condições iniciais e de contorno são:

$$x = 0; \theta' > 0; c = \frac{1}{P_e} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.84)$$

$$x = 1; \theta' \geq 0; \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (1.85)$$

$$x \Rightarrow 0; \theta' = 0; q = 0 \quad (1.86)$$

Outros modelos heterogêneos, também baseados em equações de balanço de massa e quantidade de movimento, são descritos para avaliar o RLG, conforme descrevem Ramachadran e Smith (1979) e Bughardt *et al.* (1995), simultaneamente nas Equações 1.87 - 1.90 e 1.91 - 1.93.

$$u_G \frac{\partial C_G}{\partial z} = h_G \frac{\partial C_G}{\partial t} + K_L a_L \left(\frac{C_G}{H} - C_L \right) \quad (1.87)$$

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - u_L \frac{\partial C_L}{\partial z} + K_L a_L \left(\frac{C_G}{H} - C_L \right) = h_L \frac{\partial C_L}{\partial t} + K_s a_s [C_L - (C_{in})_{r=R}] \quad (1.88)$$

$$D \left(\frac{\partial^2 C_{in}}{\partial z^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{in}}{\partial r} \right) = \varepsilon_{in} \frac{\partial C_{in}}{\partial t} + \rho_{LT} \frac{\partial q}{\partial t} + \rho_{LT} kq$$

(1.89)

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{ad} \left(C_n - \frac{q}{K_{ad}} \right) - kq \quad (1.90)$$

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - u_L \frac{\partial C_L}{\partial z} - h_L \frac{\partial C_L}{\partial t} - m' = 0 \quad (1.91)$$

$$m' = \frac{3(1-\varepsilon)}{R} D_{ef} \frac{\partial C_{in}}{\partial r} \Big|_R f_e \quad (1.92)$$

$$\frac{\rho_{LT}}{1-\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_{in} \frac{\partial C_{in}}{\partial t} - D_{ef} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{in}}{\partial r} \right) = 0 \quad (1.93)$$

A Equação 1.93, refere-se à difusão interna da fase líquida nos poros do catalisador. As Equações de 1.87 - 1.90 foram também usadas por Maranhão (2001), sendo adotadas as seguintes condições (Equações de 1.94 a 1.99):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{ad} \left(C_{in} - \frac{q}{K_{ad}} \right) \quad (1.94)$$

A Equação 1.94, refere-se à fase líquida na superfície do sólido sofrendo adsorção.

$$t = 0, C_{in} = C = q = 0 \quad (1.95)$$

$$z = 0; C_{0-} = C_{0+} - \frac{D_{ax}}{u_L} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1.96)$$

$$z = Z; \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (1.97)$$

$$r = 0; \frac{\partial C_{in}}{\partial r} = 0 \quad (1.98)$$

$$r = R; D_{ef} \frac{\partial C_{in}}{\partial r} \Big|_R = k_s (C - C_{in} \Big|_R) \quad (1.99)$$

Muitos tipos de modelos podem ser usados para caracterizar o escoamento não ideal em recipientes. Alguns se baseiam na analogia entre a mistura no escoamento efetivo e um processo de difusão. Estes são chamados modelos de dispersão. Alguns modelos são uteis no

calculo do desvio em relação a sistemas reais, tais como, reatores tubulares ou leitos de enchimento, em relação ao escoamento tubular.

Os modelos variam em complexidade. Modelos com um parâmetro, por exemplo, representam adequadamente leitos de enchimento ou recipientes tubulares. No tratamento dos modelos, com frequência considera-se conveniente medir o tempo em unidades de tempo médio de residência. Levando a uma medida adimensional (Equação 1.100):

$$\theta = \frac{t}{\tau}; d\theta = \frac{dt}{d\tau} \quad (1.100)$$

Consideremos o escoamento pistão de um fluido ao qual é sobreposta alguma mistura, cuja grandeza é independente na porção dentro do equipamento. Essa condição implica que não existe bolsões estagnantes, regiões não banhadas ou curto circuito do fluido no recipiente. Chama-se esse tipo de escoamento de pistão disperso ou de modelo da dispersão. A Figura 1.13 mostra as condições visualizadas. Note que, com as variações das intensidades de turbulência ou mistura, as previsões desse modelo podem variar desde o escoamento pistão em um extremo até o escoamento contínuo e uniforme no outro. Como consequência, o volume do reator para esse modelo será o intermediário entre o calculado para os dois tipos de escoamento.

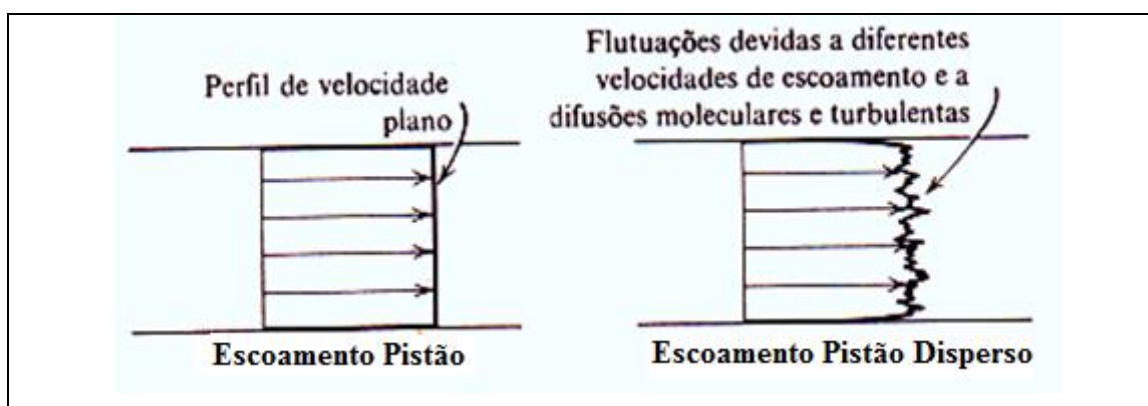


Figura 1. 13 - Representação do modelo da dispersão (escoamento pistão). (Fonte: FOGLER, 2012).

Desde que o processo de mistura envolva uma redistribuição do material por desligamento ou por turbilhão e uma vez que isso se repete um número considerável de vezes durante o escoamento do fluido através do equipamento, podem-se considerar essas perturbações como sendo de natureza estatística analogamente à difusão molecular. A

equação diferencial que rege a difusão molecular na direção x é dada pela 1ª lei de Fick (Equação 1.101).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.101)$$

Onde α o coeficiente de difusão molecular, é um parâmetro que caracteriza o processo. De maneira análoga, podemos considerar todas as contribuições à mistura do fluido escoando na direção x representada pela expressão (Equação 1.102):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.102)$$

Onde o parâmetro D , coeficiente longitudinal ou axial de dispersão, caracteriza o grau de mistura durante o escoamento. Usa-se o termo “longitudinal” ou “axial” para distinguir a mistura na direção do escoamento daquela na direção lateral ou longitudinal (FOGLER, 2012).

As duas grandezas podem ser bastante diferentes em valor. Por exemplo, no escoamento laminar de fluidos através de tubos, a mistura axial é devida principalmente aos gradientes de velocidade do fluido enquanto que a mistura radial é devida à difusão molecular apenas (FOGLER, 2012).

Na forma adimensional, onde a equação diferencial básica que representa esse modelo de dispersão é ‘dada pela Equação 1.103.

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1.103)$$

Onde o grupo adimensional (D/uL) , chamado numero de dispersão do equipamento, e o parâmetro que mede a extensão da dispersão axial. Portanto, tem-se:

- a) $D/uL \rightarrow 0$, dispersão desprezível, para um escoamento tubular;
- b) $D/uL \rightarrow \infty$, grande dispersão, para um escoamento mistura.

Esse modelo, em geral, representa satisfatoriamente o escoamento que não se desvia muito do pistonado, como leitos de enchimento reais e tubos (longos se o escoamento é laminar). Por fim, existem alguns modelos que serão descritos, sendo os mais conhecidos como: dispersão de pequena intensidade, dispersão de grande intensidade e o modelo de tanques em série.

a) Dispersão de Pequena Intensidade – fornecendo-se um pulso ideal a um fluido que está escoando, então a dispersão modificará esse impulso, como na Figura 1.14. Para dispersão de pequena intensidade (D/uL), a curva do traçador não muda sua forma significativamente à medida que ela passa pelo ponto de medida, conforme a Figura 1.14.

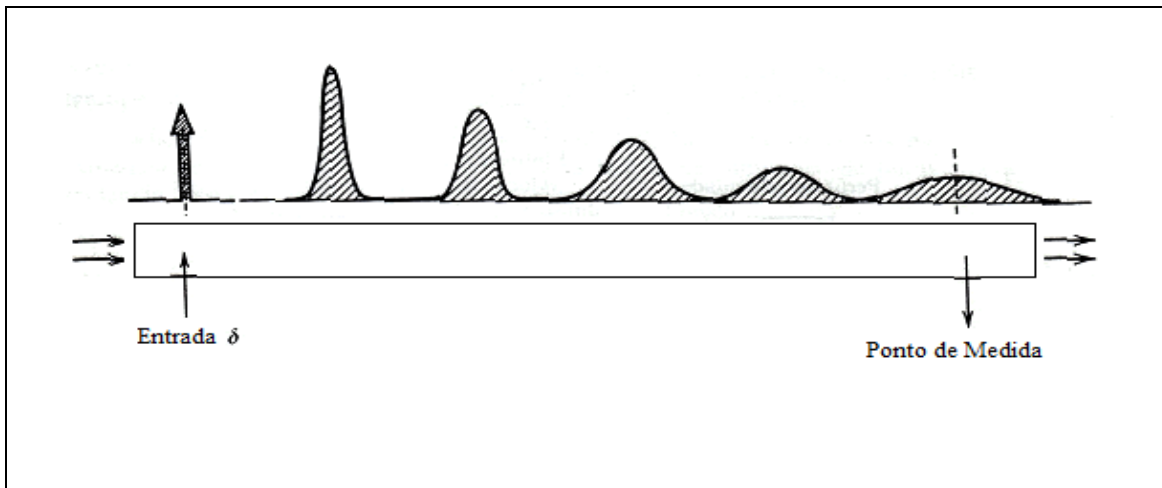


Figura 1. 14 - O modelo da dispersão prediz uma distribuição simétrica de traçador em qualquer instante. (Fonte: FOGLER, 2012).

A solução da Equação 1.103 é fácil, levando a uma curva C simétrica que representa uma família de curvas gaussianas, normais ou de erro com média e variância (Equação 1.104 e 1.105).

$$C_{\theta} = \frac{1}{\sqrt{\pi \left(\frac{D}{uL} \right)}} \exp. \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4 \left(\frac{D}{uL} \right)} \right] \quad (1.104)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t^2} = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) \quad (1.105)$$

Para pequenas intensidades de dispersão, são possíveis varias simplificações e aproximações na análise das curvas do traçador. Inicialmente a forma das curvas não depende das condições de contorno impostas ao equipamento, quer seja aberto ou fechado; além disso, as variâncias são aditivas, o impulso instantâneo pode ser avaliado simplesmente e a integral de convolução pode ser aplicada. Independente da forma da curva de entrada, podem ser encontrados a curva correspondente de saída e o valor de D/uL para o equipamento.

b) Dispersão de Grande Intensidade - quando o traçador da Figura 1.15 modifica a forma significativamente durante o tempo que ele passa pelo ponto de registro, a curva medida não é simétrica e apresenta um prolongamento em forma de cauda. Nessa situação, as condições de escoamento no ponto de injeção e no ponto de medida influirão na forma da curva obtida.

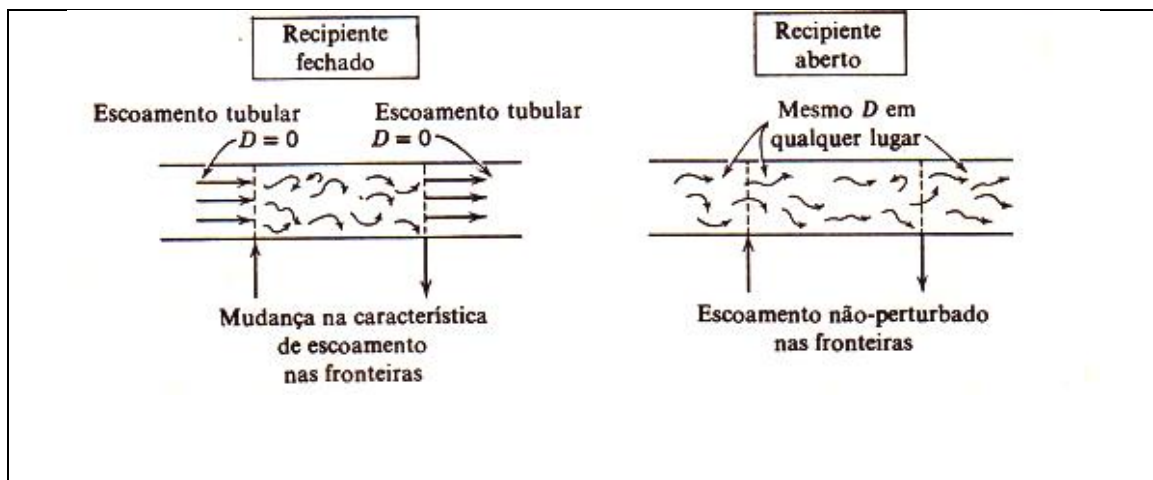


Figura 1. 15 - Duas das várias condições de contorno possíveis para um escoamento num vaso. (Fonte: FOGLER, 2012).

i) Recipiente Fechado: A curva para equipamentos fechados mostra, que à medida que D/uL cresce, a curva torna-se mais oblíqua. A média e a variância dessa família de curvas são dadas por (Equações 1.106 e 1.107):

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{t}}{t_c} = 1 \quad (1.106)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = 2\left(\frac{D}{uL}\right) - 2\left(\frac{D}{uL}\right)^2 (1 - e^{-\frac{uL}{D}}) \quad (1.107)$$

ii) Recipiente Aberto: Essa é a única situação na qual a curva pode ser deduzida analiticamente. Entretanto, encontra-se uma complicação adicional na qual a maneira como se mede a curva determinará sua forma. O método “através da parede” apenas registra o traçador à medida que esse passa pelo ponto de medida, logo está mais de acordo com o recipiente aberto, onde o escoamento não é perturbado enquanto ele passa pelo ponto de medida. Consideramos apenas as equações para as medidas através da parede no caso de recipientes abertos. Essas curvas C são dadas por (Equação 1.108):

$$C_{\theta} = \frac{1}{\sqrt{\pi\left(\frac{D}{uL}\right)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta\left(\frac{D}{uL}\right)}\right] \quad (1.108)$$

Com variância expressa pela Equação 1.109,

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2\left(\frac{D}{uL}\right) + 8\left(\frac{D}{uL}\right)^2 \quad (1.109)$$

c) Modelo Tanques em Serie - ao lado do modelo de dispersão, o modelo de tanques em série é o outro modelo de parâmetro unitário largamente usado para representar escoamento não ideal (Levenspiel, 2000). Tal modelo utiliza os dados da DTR para diagnosticar o desempenho de tanques reais, seu parâmetro unitário é definido pela Equação 1.110.

$$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} = \frac{\bar{t}^2}{\sigma^2} \quad (1.110)$$

A Equação 1.110 estabelece o número de tanques de mistura ideais em série que representam o sistema real. Portanto, quanto maior o valor de N, melhor a qualidade da mistura em questão (FOGLER, 2012).

As curvas e os momentos desse modelo são fáceis de obter-se, já que problemas de condições de controle, métodos de injeção de traçadores, e medidas não interferem. Portanto, para N tanques em série, considerando-se $\Theta = \frac{t}{\tau}$, temos (Equação 1.111):

$$E(\Theta) = (N\Theta)E(t) = \frac{N(N\Theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\Theta) \quad (1.111)$$

c) Modelo Tanques em Serie com transferência de massa - Lima Filho (1991) adotou o modelo de misturadores ideais contínuos de volumes iguais em série, supondo que existiam elementos de fluido, em balanço de massa no reator i para o traçador onde as Equações 1.112 e 1.113 representam esse modelo.

$$qC_{i-1} = qC_i + \frac{V}{j} \frac{qd[\varepsilon C_i + (1-\varepsilon)C'_i]}{dt} \quad (1.112)$$

$$qC_{i-1} = qC_i + \frac{\varepsilon V}{j} \frac{dC_i}{dt} + \frac{V(1-\varepsilon)}{j} + \frac{dC'_i}{dt} \quad (1.113)$$

No domínio de LAPLACE, têm-se (Equação 1.114):

$$qC_{i-1}(s) = qC_i(s) + \frac{\varepsilon V s \bar{C}_i(s)}{j} + \frac{V(1-\varepsilon) s \bar{C}'_i(s)}{j} \quad (1.114)$$

Definindo-se $M(s) = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\bar{C}'_i(s)}{\bar{C}_i(s)}$ e sabendo-se que o tempo de passagem é igual a t_0 .

Tem-se (Equação 1.115):

$$C_i(s) = \frac{C_{i-1}(s)}{1 + \frac{t_0 s (1+M(s))}{j}} \quad (1.115)$$

Para j reatores com $C_0(s)$, concentração na alimentação, têm-se $G(s) = \frac{C_i(s)}{C_0(s)}$, a função de transferência do sistema assume a expressão da Equação 1.116:

$$G(s) = \frac{(1+t_0s(1+M(s)))^{-j}}{j} \quad (1.116)$$

Na Equação 1.116 tem-se que $M(s) = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} L(s)$ onde, $L(s) = \frac{\bar{C}_i'(s)}{\bar{C}_i(s)}$ relaciona $\bar{C}_i'(s)$ à concentração no fluido exterior $\bar{C}_i(s)$. Admite-se que a transferência entre o fluido contínuo da coluna e o grão sólido é proporcional à diferença de concentração no fluido e o contido nos poros, na superfície do grão. Segundo o balanço de massa (Equação 1.117):

$$k_m A (C_i - \bar{C}_{is}') = V \frac{dC_i'}{dt} \quad (1.117)$$

Onde V e A são o volume e a área externa do grão, respectivamente. No domínio de Laplace (Equação 1.118):

$$k_m A (\bar{C}_i(s) - \bar{C}_{is}'(s)) = V s \bar{C}_i'(s) \quad (1.118)$$

Introduzindo-se a relação $\bar{C}_i'(s) = H(s) \bar{C}_{is}'(s)$, obtém-se a Equação 1.119:

$$k_m A [\bar{C}_i(s) - \bar{C}_i'(s)/H(s)] = V s \bar{C}_i'(s) \quad (1.119)$$

Com $H(s) = 1$, no equilíbrio (Equação 1.120):

$$L(s) = \frac{k_m l_C}{[k_m l_C] + s} \quad (1.120)$$

Onde $l_c = V/A$, é uma dimensão característica do sólido granular. Definindo $t_m = \alpha l_c/k_m$, o tempo característico da transferência de massa ao nível dos poros obtém-se (Equação 1.121):

$$L(s) = \frac{\alpha}{1+st_m} \quad (1.121)$$

As substituições de $M(s)$ e $L(s)$ na Equação 1.116 fornecem a função de transferência do sistema dada pela Equação 1.122:

$$G(s) = \frac{1}{\left\{1 + \frac{t_0 s}{j} \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \left(\frac{\alpha}{1+st_m}\right)\right]\right\}^j} \quad (1.122)$$

Confrontando-se os resultados da aplicação da relação $\mu_k = (-1)^k \frac{\partial^k G}{\partial s^k} \Big|_{s=0}$ na Equação 1.122 com aqueles obtidos de $t_R = \frac{\partial G(s)}{\partial s} \Big|_{s=0}$ e $\sigma^2 = \frac{\partial^2 G}{\partial s^2} - \left[\frac{\partial G(s)}{\partial s}\right]^2 \Big|_{s=0}$ obtém-se as seguintes relações (Equações 1.123 e 1.124):

$$t_R = t_0(1 + k') \quad (1.123)$$

$$\frac{\sigma^2}{t_r} = \frac{1}{j} + \frac{2k'}{1+k'} \frac{t_m}{t_r} \quad (1.124)$$

Sendo os parâmetros j , k' , e t_m , respectivamente, o número de misturadores, o fator de equilíbrio traçador - partículas sólidas e o tempo característico de transferência de massa.

Provenientes das relações do modelo são obtidos parâmetros ε e k_m , dadas pelas Equações 1.125 e 1.126.

$$k' = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \alpha \quad (1.125)$$

$$t_m = \frac{\alpha d_L}{k_m} \quad (1.126)$$

Sendo ε , α e d_L a porosidade do leito, coeficiente de partição traçador - partículas sólidas e o diâmetro do grão catalítico, respectivamente. A Figura 1.16 ilustra alguns resultados experimentais que fizeram uso de alguns desses modelos.

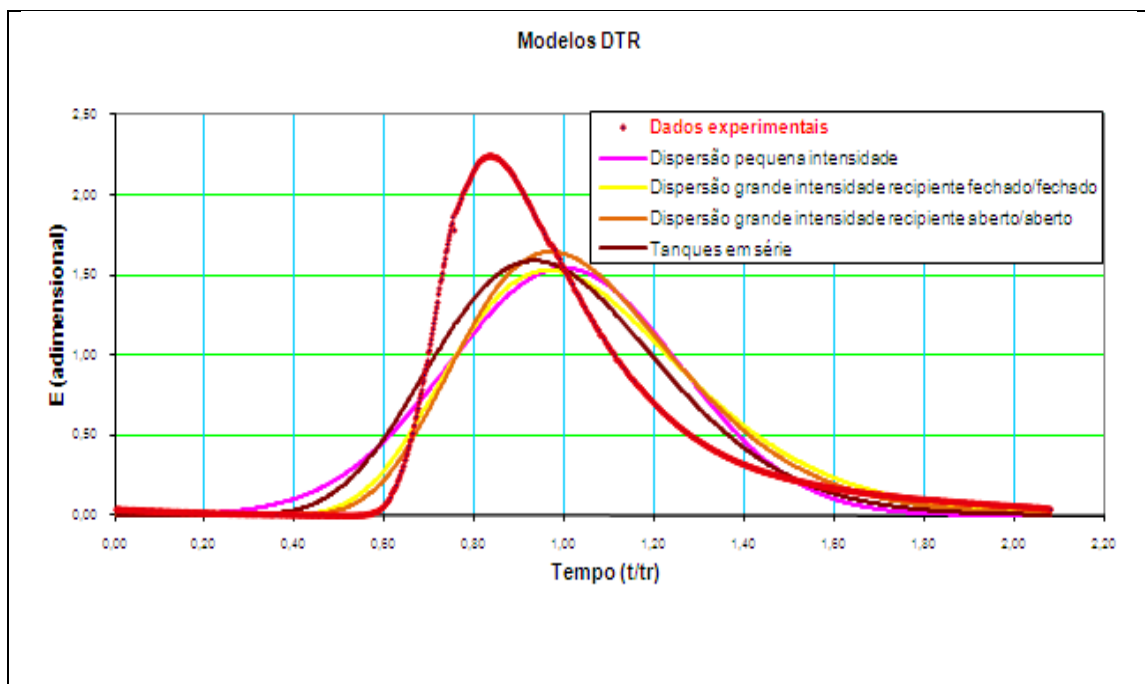


Figura 1. 16 - Curva da DTR para os modelos dinâmicos avaliados: vazão volumétrica de 51,36 mL/min e $T = 28,23^\circ\text{C}$ (NUNES, 2011).

1.6. BIOCOMBUSTÍVEIS E BIODIESEL

Um dos termos mais usuais em termos de energia ambientalmente correta são os biocombustíveis, que são formas alternativas de energia. Os mesmos são produzidos a partir da biomassa (matéria orgânica), isto é, de fontes renováveis – produtos vegetais ou compostos de origem animal. As fontes mais conhecidas no mundo são cana-de-açúcar, milho, soja, semente de girassol, madeira e celulose. A partir dessas biomassas é possível produzir biocombustíveis, como álcool, etanol e biodiesel. Esses combustíveis são biodegradáveis – por isso provocam menor impacto à natureza. Os mais usados e que já estão no mercado são: álcool hidratado, álcool anidro, biodiesel e o diesel produzido pelo processo HBio. A Figura

1.17 informa a distribuição de energia no Brasil, nela percebe-se o quanto a participação de energias renováveis ocupa um papel de destaque.

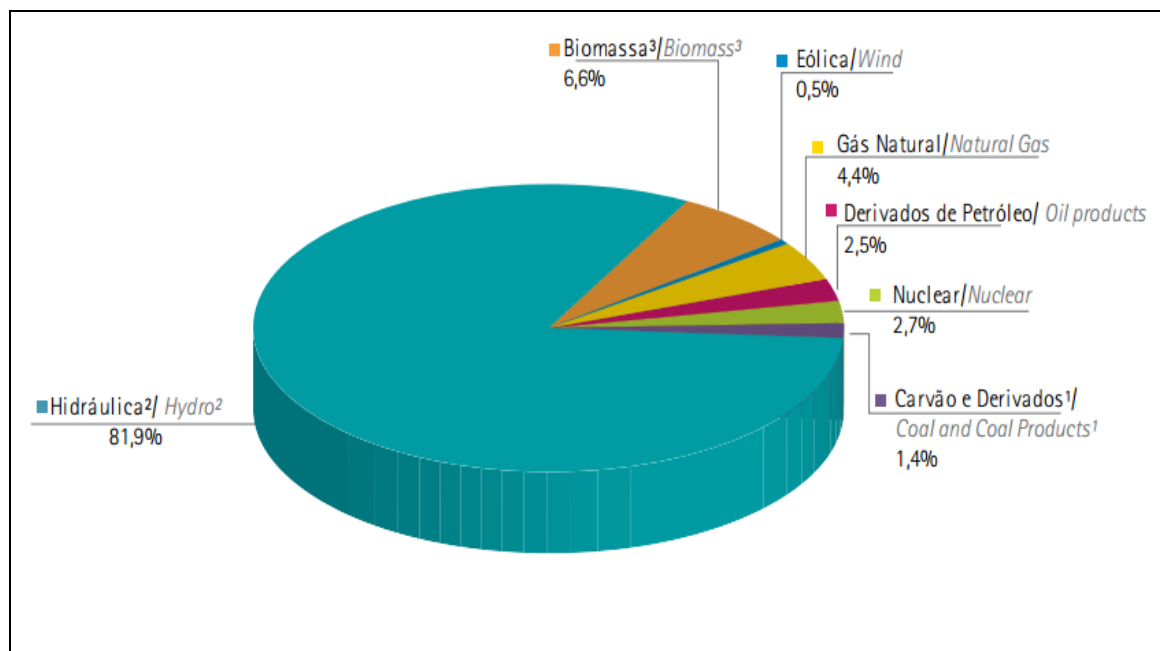


Figura 1. 17 - Gráfico da matriz energética do Brasil. (Fonte: Ministério de Minas e Energia 2012).

Nesse contexto, enquadra-se o biodiesel que é um biocombustível derivado de biomassa renovável. Serve para o uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou simplesmente motores diesel. Em termos mais técnicos o biodiesel é um combustível composto de mono-alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais, gorduras animais, gorduras residuárias, óleo de microalgas e outros, de acordo com a Figura 1.18. Conforme declara a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa dessa agência, que passou desde então a assumir as atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis e garantir o abastecimento do mercado, em defesa do interesse dos consumidores. A ANP também executa as diretrizes do Conselho Nacional de Política Energética para os biocombustíveis.

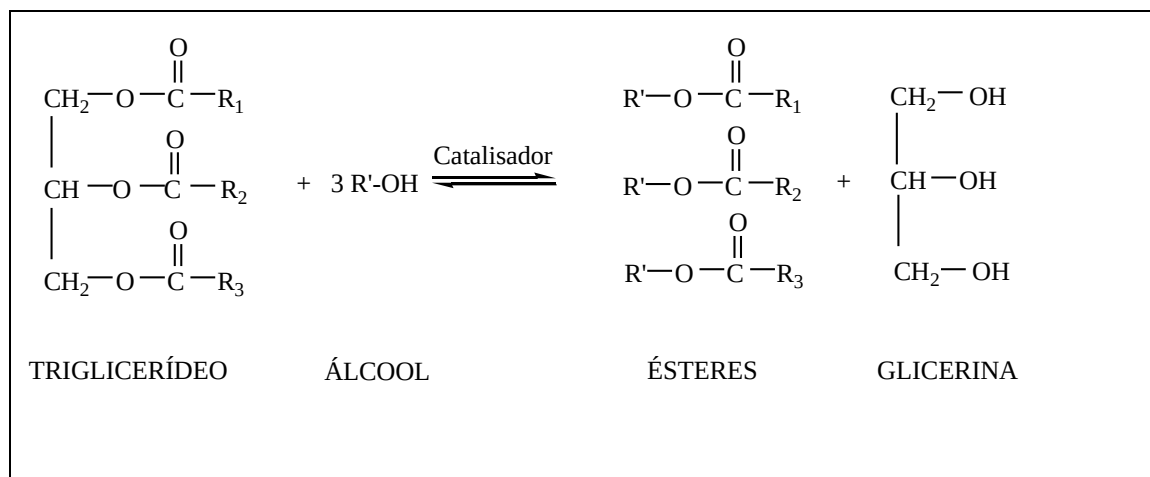


Figura 1. 18 - Reação de transesterificação.

Comparando-se diesel de petróleo, o biodiesel também tem significativas vantagens ambientais. Estudos do *National Biodiesel Board* (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos. Como esses percentuais variam de acordo com a quantidade de B100 adicionado ao diesel de petróleo, no B3 essas reduções ocorrem de modo proporcional. Em 2011 o montante de B100 produzido no país atingiu 2.672.760 m³ contra 2.386.399 m³ do ano anterior. Com isto, verificou-se aumento de 12,0% no biodiesel disponibilizado no mercado interno. Em 2011 o percentual de B100 adicionado compulsoriamente ao diesel mineral ficou constante em 5%. A principal matéria-prima foi o óleo de soja (81,2%), seguido do sebo bovino (13,1%).

Como tecnologia de produção do biodiesel, podem-se citar duas rotas que são aplicadas para a obtenção do mesmo a partir de óleos vegetais (puros ou de cocção) e sebo animal: a tecnologia de transesterificação e a tecnologia de craqueamento. A tecnologia para a produção de biodiesel predominante no mundo é a rota via transesterificação metílica, na qual óleos vegetais ou sebo animal são misturados com metanol que, associados a um catalisador, produz biodiesel. A opção pelo metanol, principalmente em outros países, deu-se pelo alto custo do etanol. No Brasil, os empreendimentos que estão em operação adotam a tecnologia denominada transesterificação com predominância da rota tecnológica metílica, mas já há empreendimentos que adotam a rota etílica (BRAINER NETO, 2012).

A transesterificação de óleos vegetais caracteriza-se como um processo em que ocorre a separação do glicerol do óleo vegetal. Cerca de 20% da estrutura de uma molécula de óleo

vegetal é formada por glicerol. O óleo tem sua composição formada por três ésteres ligados a uma molécula de glicerina, o que faz dele um triglicerídeo. O glicerol associado ao biodiesel torna o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, o glicerol é removido do óleo biodiesel, deixando-o menos viscoso. Na Figura 1.18 tem-se um exemplo de reação de transesterificação. A rota tecnológica alternativa à transesterificação é a de degradação do óleo vegetal ou animal pela tecnologia de craqueamento, que vem ocorrendo ainda em pequenas escalas, estando em vias de ser utilizada comercialmente.

Em virtude do cenário nacional, acoplado a crescente produção e uso do biodiesel, surge um grande interesse em valorizar a sua produção com foco em rotas alternativas para a transformação de seus subprodutos, como a glicerina, em produtos de maior valor agregado. Na produção de biodiesel a partir de qualquer triglicerídeo, há geração de aproximadamente 10% de glicerina. Com isso, torna-se uma alternativa atrativa, trabalhar com a glicerina e sua transformação.

1.7. GLICERINA / GLICEROL

A glicerina é um produto de grande aplicação industrial, conforme descreve a Figura 1.19. Mota *et al.* (2009) descreve que os principais processos de transformação química da glicerina são: desidratação (acroleína e ácido acrílico); hidrogenólise (1,2 –propanodiol e 1,3 – propanodiol); oxidação (ácidos orgânicos); gaseificação (gás de síntese). É um composto atóxico e por não ter sabor e nem odor, a glicerina vem sendo usada como emoliente e umectante em diversos produtos, como batom, blush, sombra e afins. Sua função química é o álcool, sendo representada por – 1, 2, 3-propanotriol.

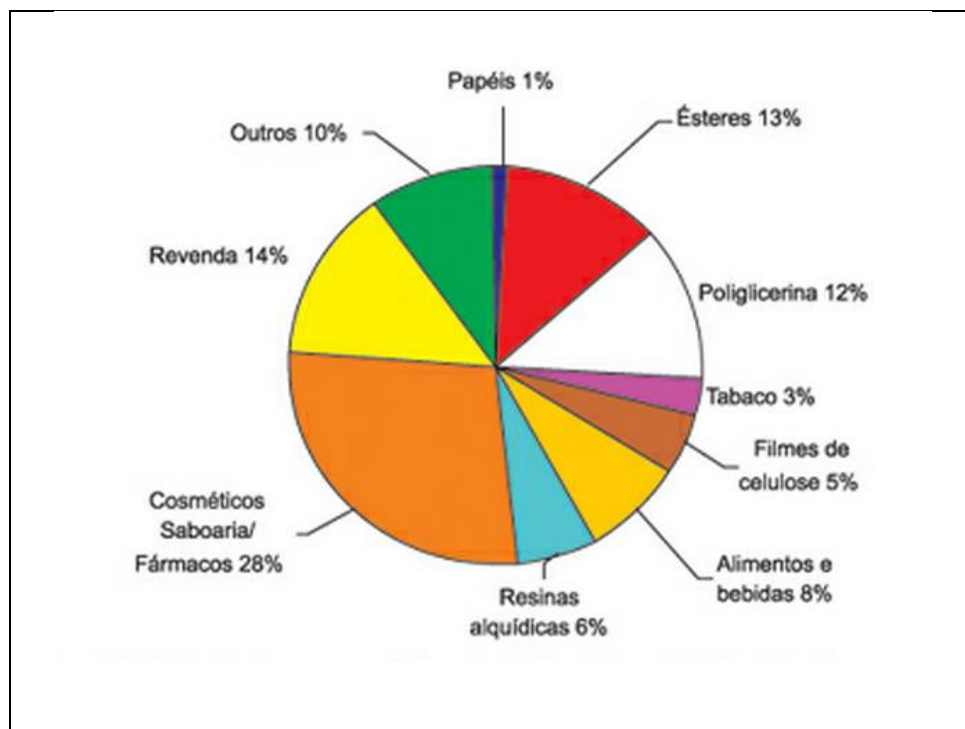


Figura 1. 19 - Aplicações mais usuais da glicerina. (Fonte: MOTA *et al.*, 2009).

No mercado, porém, é comum o uso do termo glicerina agregado a outros para misturas que contenham o glicerol em porcentagem mássica pré-determinada. Em geral, são comercializados dois tipos de glicerina. Na sua forma bruta (glicerina natural), sem qualquer purificação, ou purificada. Na forma de glicerina natural ainda se encontram à venda dois tipos. O primeiro impõe uma especificação de 80% de glicerol, enquanto, o segundo impõe como especificação 88% a 91% de glicerol. Quanto à glicerina purificada é classificada em glicerina técnica (99,5% de glicerol) ou glicerina farmacêutica (86% ou 95% de glicerol) (FELIZARDO, 2003).

Normalmente a glicerina é produzida por vias fermentativa ou química em processos bem pouco complexos. Se a produção de biodiesel continuar aumentando como vem, em breve, essa será a principal fonte de glicerina, tomando o lugar da produção fermentativa que estava ganhando seu espaço no mercado mundial. Muitas pesquisas são conduzidas a fim de descobrir novas aplicações para a glicerina. Essa tem sido uma grande preocupação, pois se não houver o que fazer com toda essa glicerina produzida, acabará se tornando um fardo para o meio ambiente, indo contra o principal motivo da produção de biodiesel. Uma linha de pesquisas que vem gerando grandes frutos é a conversão microbiana da glicerina em produtos de maiores valores agregados. A fermentação anaeróbica de glicerina pode resultar na formação de etanol e butanol. Ambos de maior valor agregado. Outro composto valioso

produzido é o 1,3-propanodiol, esse composto é um intermediário na síntese de compostos cíclicos e monômeros para poliésteres e poliuretanos. Outras vias de formação desse composto, que não a partir do glicerol, são conhecidas por gerar compostos nocivos, fazendo com que esse seja um dos compostos mais procurados para a produção por via microbiana (BRAINER NETO, 2012).

Portanto, em termos ambientais, o estudo de novas possibilidades para o uso da glicerina torna-se urgente, em virtude das grandes quantidades produzidas, que impactam significativamente no meio ambiente. Além disso, a produção do biodiesel poderá ser valorizada com essas novas alternativas.

1.7.1. Oxidação do Glicerol

A oxidação do glicerol pode produzir muitos compostos, conforme a Figura 1.20. Pode-se dizer que os principais produtos formados são os ácidos orgânicos, conforme descrevem Brainer Neto, 2012; Demirel *et al.*, 2007a,b; Dan *et al.*, 2011; Hu *et al.*, 2011; Liang *et al.*, 2011, Sobczac *et al.* 2012. Esses ácidos tem grande atuação na indústria da química fina: i) a 1,3-di-hidróxi-acetona (DHA) é utilizada em bronzeadores e também na produção de polímeros; ii) o ácido tartrônico usado na indústria de cosméticos e dermatológicos; iii) o ácido glicérico que pode ser usado como uma matéria - prima em goma de mascar; iv) o ácido oxálico que tem ampla aplicabilidade – produto anti-tártaro, eliminação de ferrugem em metais, mármore e outras pedras, fabricação de tintas de escrever, branqueamento e curtição industrial de couros, de têxteis, papeis, cortiça e palha.

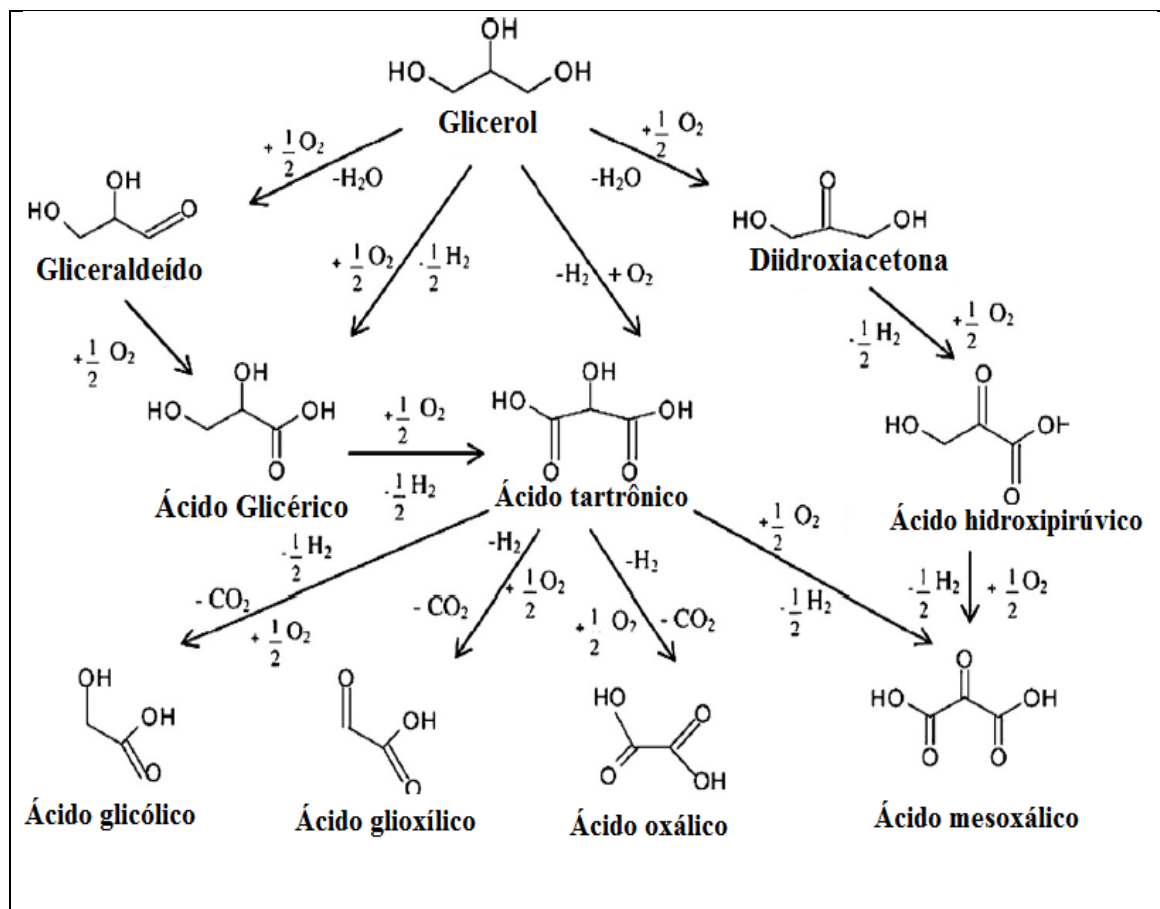


Figura 1. 20 - Produtos de oxidação do glicerol. (Fonte : Gil *et al.*, 2011).

As técnicas mais usadas para promover a reação de oxidação do glicerol são: i) um metal específico suportado em materiais carboníferos, como o carvão ativado (BRAINER NETO, 2012, LIANG *et al.*, 2011, MOTA *et al.*, 2009), o carvão grafítico (GIL *et al.*, 2011, BIANCHI *et al.*, 2005) e as nano fibras de carvão (GIL *et al.*, 2011); ii) através da tetrametilpiperidina - N - oxil em presença de lacase (STEFAN *et al.*, 2009); iii) via eletrocatalítica (CIRIMINA *et al.*, 2006 e ROQUET *et al.*, 1994); iv) via fotocatalítica (KONDAMUNDI *et al.*, 2012); v) via microbiológica (RONCAL *et al.*, 2012, BAUER e HEKMAT, 2006); vi) através de zeólitas (WITSUTHAMMAKUL e SOOKNOI, 2012). Além disso, parâmetros operacionais são importantes para o favorecimento da reação de oxidação: i) a pressão; ii) a massa de catalisador; iii) a temperatura; iv) o pH; v) o metal promotor; vi) o teor de metal na superfície do catalisador. Algumas informações sobre esses parâmetros são as seguintes:

a) Influência do pH da solução – Besson *et al.* (1995), verificaram que a variação do pH ajudou a entender que a cinética é limitada pela taxa de difusão do oxigênio da fase gasosa

para a fase líquida, além disso, com o aumento do pH, a taxa reacional foi elevada. Demirel *et al.* (2005), trabalharam com o catalisador Au(1%)/C e diferentes razões molares de glicerol/NaOH (conforme a Figura 1.21). Verificaram que um meio básico é necessário para se iniciar a reação e que o aumento da razão molar favorece a conversão do glicerol e a seletividade para os ácidos glicérico e tartrônico. Por fim, Demirel *et al.* (2005), sugeriram que a presença dos sítios ativos na superfície do catalisador não é necessária para ativar o substrato, tornando-se importante a presença da base para desidrogenar o substrato e, em seguida, oxidar o intermediário formado.

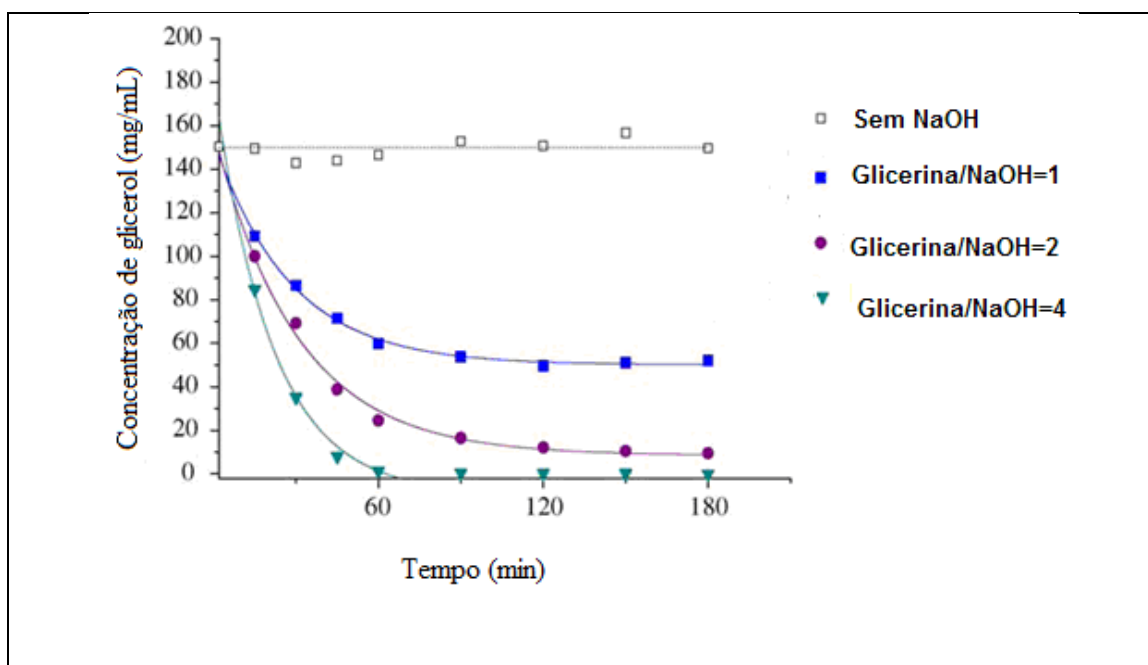


Figura 1. 21 - Influência da razão molar NaOH/glicerol na conversão do glicerol com Au(1%)/C. Condições de reação: 100 mL de solução de glicerol, glicerol/Au=3500 [mol/mol]; Po₂=10 Bar; T=60°C; velocidade de agitação de 1500 rpm. (Fonte: DEMIREL *et al.*, 2005).

b) Influência da Quantidade de Massa do Catalisador - Demirel *et al.* (2005), avaliaram a influência da massa de catalisador sobre a taxa de reação. A razão molar entre o glicerol/Au variou na faixa de 1500 a 20000, mantendo-se constantes os demais parâmetros. O comportamento da taxa reacional observado em função da massa de catalisador está descrito na Figura 1.22.

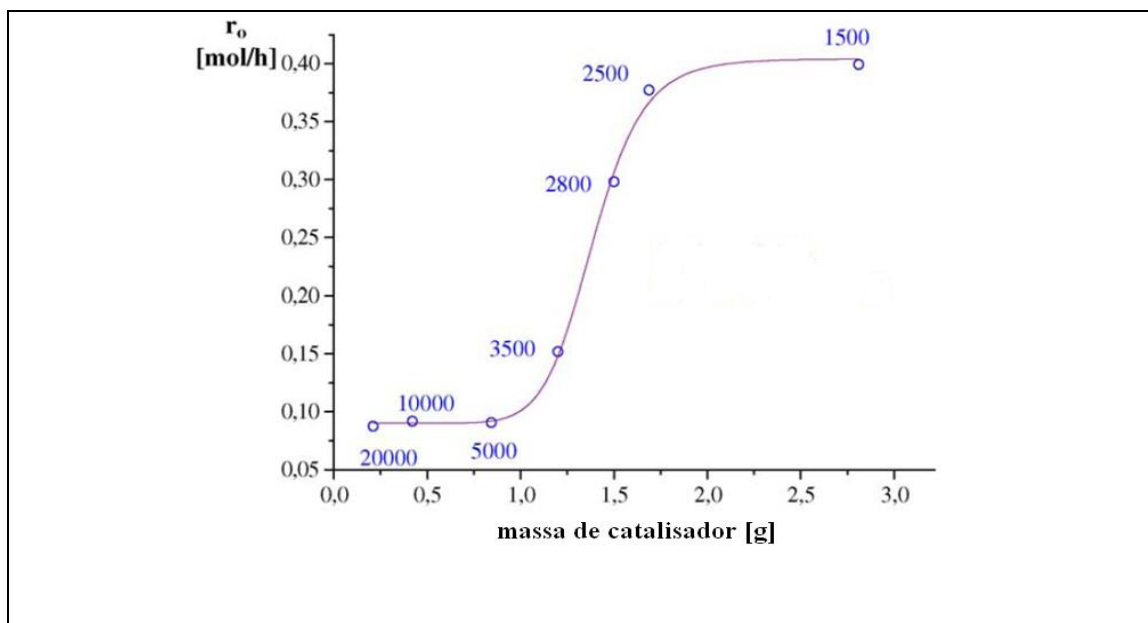


Figura 1. 22 - Taxa inicial da reação de oxidação do glicerol com catalisador Au(1%)/C em relação à quantidade de catalisador. (Fonte: DEMIREL *et al.* 2005).

Pollington *et al.* (2009), trabalharam com o catalisador Au/C, numa razão molar entre Au/Glicerol, variando na faixa de 10^{-4} a 10^{-3} . O comportamento da taxa reacional de oxidação foi o esperado.

c) Influência da Pressão – avalia-se a influência da pressão sobre o processo reativo, mais precisamente, sobre a seletividade e a atividade do catalisador. Alguns trabalhos divergem em seus resultados, como Pollington *et al.* (2009) e Gil *et al.* (2011). Enquanto o primeiro verificou uma queda na taxa reacional com o aumento da pressão, o segundo percebeu que o aumento da pressão de O_2 não alterou a conversão catalítica do glicerol, mas afetou a seletividade dos ácidos glicérico (elevação), tartrônico (diminuição) e do ácido glicólico (diminuição). Gil *et al.* (2011) atribuíram esse resultado a formação de H_2O_2 durante a reação: a elevação da pressão de O_2 poderá desfavorecer o aparecimento de H_2O_2 e, com isso, uma diminuição nos produtos ácidos glicólico e tartrônico. Conforme Ketchie *et al.* (2007 a,b) é comum a formação de H_2O_2 em reações de oxidações catalisadas por material contendo Au.

d) Influência da Temperatura – a temperatura é um dos parâmetros operacionais mais importantes e seus efeitos sobre o sistema reativo são unânimes em grande maioria dos trabalhos. Normalmente um aumento da temperatura sobre o sistema afeta diretamente na conversão do glicerol. Gil *et al.* (2011), avaliaram o efeito da temperatura entre 298 a 373 K,

verificando sua influência sobre a conversão e seletividade. Como foi mencionado, aumentando-se a temperatura a conversão foi elevada e a seletividade diminuída, sendo alteradas as dos ácidos glicérico e oxálico. Isso se deve a elevação da pressão no reator com o aumento de temperatura, favorecendo a decomposição do peróxido de hidrogênio e formação dos ácidos citados anteriormente. Brainer Neto (2012) usou dois catalisadores: Pt(3%)/C e Pd(4%)–Bi(5%)–Pt(1%)/C. Trabalhou na faixa de temperatura de 40 a 60°C. Para esses dois catalisadores, um aumento de temperatura resultou num aumento de conversão, entretanto, a seletividade para o primeiro catalisador foi pouco alterada. No segundo catalisador, os resultados foram mais interessantes - a seletividade para o ácido glicérico foi o destaque nessa faixa de temperatura, contudo, a seletividade para esse ácido diminuiu com o aumento da temperatura. As Figuras 1.23 e 1.24 descrevem o comportamento cinético do processo.

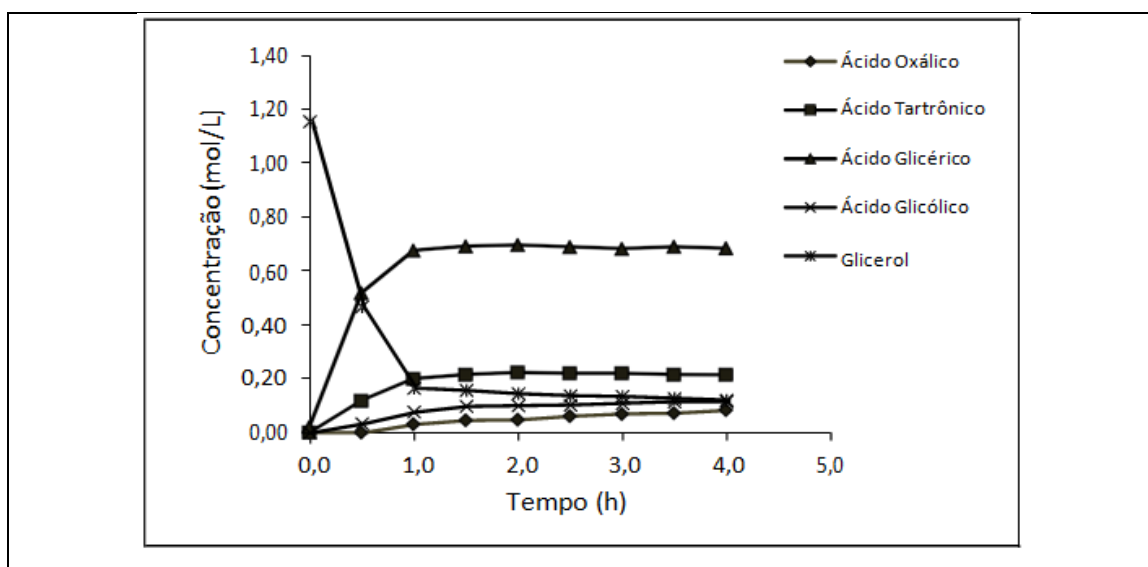


Figura 1. 23 - Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C; Condições operacionais: T=40°C, $C_{G0}=1,09\text{g/L}$, $P_{O_2}=1\text{ atm}$, $Q_{O_2}=43\text{L/h}$, $t=4\text{h}$ e $m_{\text{cat}}=10\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$. (Fonte: BRAINER NETO, 2012).

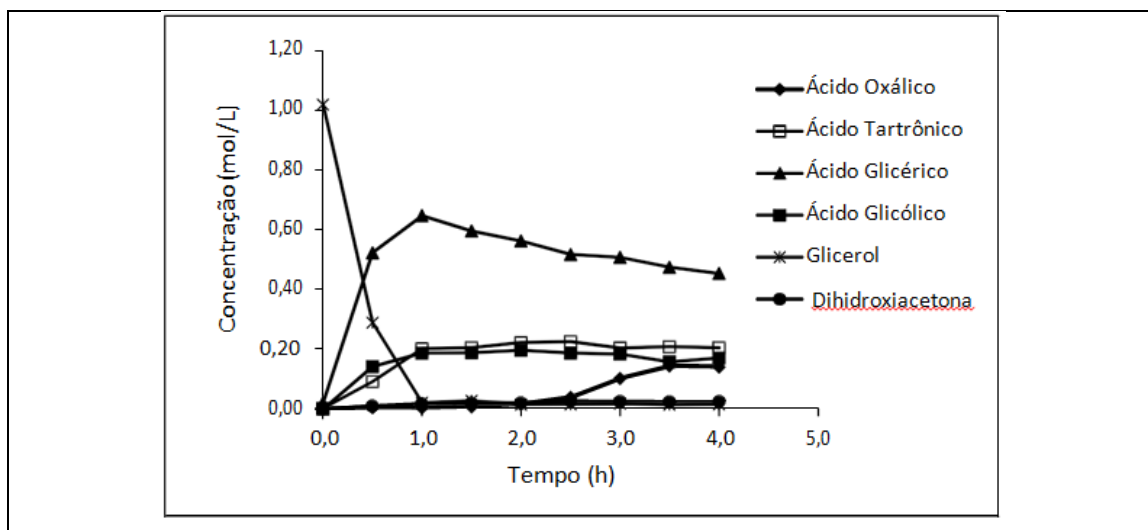


Figura 1. 24 - Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C; Condições operacionais: $T=60^{\circ}\text{C}$, $C_{G0}=1,09\text{g/L}$, $P_{O_2}=1\text{ atm}$, $Q_{O_2}=43\text{L/h}$ $t=4\text{h}$ e $m_{\text{cat}}=10\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$. (Fonte: BRAINER NETO, 2012).

e) Influência do Promotor – uma das principais funções do promotor é auxiliar no diferenciamento da seletividade e na prevenção contra o envenenamento do catalisador. Muitos trabalhos atribuem à função do metal promotor como responsável pela promoção de um determinado produto. Brainer Neto (2012) usou dois catalisadores, um homometálico (platina como metal) e outro heterometálico (paládio, bismuto e platina). O último favoreceu a seletividade do ácido glicérico, enquanto que o primeiro não apresentou grande diferencial em termos de seletividade. Liang *et al.* (2011) trabalharam com diversos catalisadores (homometálico - Pt/C e bimetálico Pt–Cu/C), variando a quantidade de metal. Observaram um aumento substancial na conversão do glicerol e na seletividade ao ácido glicérico. Contudo, os maiores valores foram encontrados para o catalisador do tipo bimetálico. Resultado similar foi encontrado por Dan *et al.* (2011), entretanto, o catalisador bimetálico usado era constituído de bismuto e platina suportado em carvão ativado. Todavia, para o catalisador bimetálico, o aumento de bismuto como promotor reduziu a conversão catalítica e, consequentemente, a seletividade ao ácido glicérico. Com relação ao envenenamento, alguns autores atribuem esse efeito ao catalisador de platina pelo oxigênio, conforme descreve Porta e Prati (2004). O bismuto pode ser um metal promotor, auxiliando na velocidade de reação, como mencionado anteriormente nesse tópico, na seletividade, contra o envenenamento e preservando a vida útil do catalisador, conforme descrevem Mallat *et al.* (1993). Como exemplo, citamos a sua ação no trabalho de Besson e Gallezot (2000), onde em um catalisador Pt–Bi/C, oxida a hidroxila primária (preferivelmente) e o bismuto direciona a oxidação para a hidroxila secundária.

2. MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados e descritos os materiais, os equipamentos, as técnicas utilizadas e os métodos aplicados no desenvolvimento do processo de oxidação contínua do glicerol em reator de leito gotejante, seguindo as seguintes etapas: avaliação e modelagem física desse reator (hidrodinâmica), com o auxílio da técnica de Distribuição do Tempo de Residência (DTR), estudo e preparação de um catalisador adequado e testes reativos (com o intuito de validar o modelo proposto). Todas as atividades desenvolvidas foram realizadas no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, com exceção da obtenção dos resultados de algumas análises sobre o carvão ativado e o catalisador desenvolvido – Pt(2%)/C: o DRX realizado no Instituto de Tecnologia de Pernambuco - ITEP e o BET realizado no Laboratório de Carvões Ativado – LCA da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

2.1. MATERIAIS

O passo inicial para o desenvolvimento deste trabalho deu-se através do estudo hidrodinâmico. Neste estudo, recorreu-se a utilização de materiais imprescindíveis a esta pesquisa, conforme a Tabela 2.1.

TABELA 2. 1 - Materiais usados durante os testes hidrodinâmicos sobre o reator de leito gotejante.

Materiais	Especificações	Uso
Carvão ativado	CARBOMAFRA S/A nº 09	Leito fixo no RLG
Água Destilada	Disponível no LPC	Preparar a solução de glicerol (10%)
Glicerol	Fornecido pela VETEC, pureza 99,5%, PM = 92,09g/mol [C ₃ H ₅ (OH) ₃]	Fase móvel líquida
Cilindro de oxigênio	WHITE MARTINS ONU 1072	Reagente (fase gasosa)

As principais informações sobre as propriedades físicas das fases móveis (água destilada, solução de glicerol á 10% e do O₂) e da fase fixa (carvão ativado) estão disponíveis na Tabela 2.2.

TABELA 2. 2 – Propriedades físicas das fases móveis (água destilada e O₂) e da fase fixa (carvão ativado) a temperatura ambiente.

Massa específica da água destilada	997,746 kg/m ³
Massa específica do glicerol	1336,067 kg/m ³
Massa específica do O ₂	1,354 kg/m ³
Viscosidade da água	0,001 Pa.s
Viscosidade do glicerol	1,485 Pa.s
Tensão superficial da água	0,075 N/m
Tensão superficial do glicerol	0,059 N/m
Massa molecular do glicerol	92 Kg / kmol
Porosidade externa do leito	0,32
Diâmetro médio das partículas de carvão ativado	1,2*10 ⁻³ m
Massa específica da solução (água + glicerol)	1024,101 kg/m ³
Viscosidade da solução (água + glicerol)	0,149 Pa.s
Tensão superficial da solução (água + glicerol)	0,073 N/m
Título em massa da Glicerina	0,1
Massa do carvão ativado usada	1,1 kg

O traçador usado no estudo hidrodinâmico foi o lactato de sódio, uma substância com estrutura molecular semelhante à glicerina, conforme está apresentado na Figura 2.1. O lactato de sódio foi preparado e aplicado ao sistema, fornecendo resultados satisfatórios e coerentes. A concentração usada para o traçador foi de 1 M.

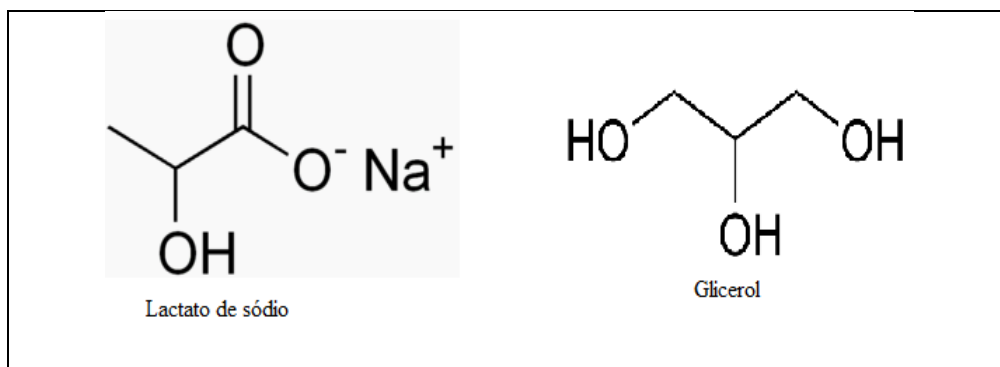


Figura 2. 1 – Estruturas moleculares do Lactato de sódio e do glicerol.

Após os testes hidrodinâmicos, procedeu-se o estudo catalítico, onde foi desenvolvido um catalisador de platina suportado em carvão ativado com a seguinte configuração: Pt(2%)/C. O carvão ativado usado como suporte é do mesmo tipo daquele que foi usado nos testes hidrodinâmicos. A Tabela 2.3 mostra os principais materiais usados nessa etapa.

TABELA 2. 3 – Reagentes e materiais usados na preparação do catalisador.

Material	Especificação			Uso
Tetraaminoplatina (II) cloro hidratado - Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ .xH ₂ O	Fornecido pela Kaida, PM = 334,11 g			Precursor do catalisador
Água Miliq	Produzida no próprio laboratório			Processo de Impregnação
Água Destilada	Produzida no próprio laboratório			Lavar o carvão ativado
Carvão ativado	CARBOMAFRA S/A nº 09			Suporte do catalisador
Cilindro de Argônio	WHITE 1006	MARTINS	ONU	Calcinação
Cilindro de Hidrogênio	WHITE 1049	MARTINS	ONU	Redução

Por fim, a última etapa foi direcionada para os testes reativos, onde com o auxílio do catalisador proposto e com as informações hidrodinâmicas reações químicas de oxidação do glicerol foram observadas no reator de leito gotejante. A Tabela 2.4 apresenta os principais materiais usados.

TABELA 2. 4 - Reagentes e materiais requisitados na reação de oxidação do glicerol.

Reagente / Material	Especificação	Uso
Água Miliq	Produzida no próprio laboratório	Diluição para as análises e preparar o eluente
Glicerol	Fornecido pela VETEC, pureza 99,5%, PM = 92,09g/mol [C ₃ H ₅ (OH) ₃]	Reagente
Ácido sulfúrico	Fornecido pela VETEC, 98% de pureza (mim), PM = 90g/mol (H ₃ SO ₄)	Preparar o eluente
Ácido Glicérico	SIGMA-ALDRICH, com pureza de 99,9%e PM=106g/mol	Padronização externa
Ácido Tartrônico	ALFA AESAR, com 98% de pureza e PM=120,06g/mol	Padronização externa
Hidróxido de sódio	Fornecido pela VETEC, 97% de pureza PM = 40,00g/mol	Deixar a solução de glicerol básica
Catalisador Pt(2%)/C	Preparado no LPC	Necessário para as reações de oxidação do glicerol

2.2. EQUIPAMENTOS

Em conjunto com os materiais, alguns equipamentos foram importantes para este trabalho e, seguindo o raciocínio do Item 2.1, inicia-se esta avaliação através dos testes hidrodinâmicos. Nesta etapa, o principal equipamento usado foi o reator de leito gotejante, um equipamento construído no laboratório de mecânica do Departamento de física da UFPE. O corpo do RLG é cilíndrico sendo a base e o topo constituídos de um material denominado polipropileno. Além disso, este reator é do tipo encamisado, onde a parede interna é de acrílico e a externa e vidro temperado. Na Tabela 2.5 encontram-se os principais equipamentos usados na avaliação hidrodinâmica.

TABELA 2.5 – Equipamentos usados na parte hidrodinâmica.

Equipamentos e Materiais	Especificações	Uso
Condutivímetro	METTER – TOLEDO MC 226	Aferir a condutividade da solução de glicerol na saída do reator
Bomba Peristáltica	PUMPDRIVE PD 5002 HEIDOLPH	Alimentar o reator com a solução de glicerol no topo do reator
Computador	DATASUL COMPUTADORES	Aquisição e processamento de dados
Reator de leito Gotejante	H = 0,45 m e D = $3,4 \cdot 10^{-2}$ m ENCAMISADO COM PARTE INTERNA DE ACRÍLICO E EXTERNA DE VIDRO	Testes hidrodinâmicos
Carvão ativado	CARBOMAFRA S/A nº 09	Leito fixo no RLG
Balança Analítica	SCIEN TECH AS 80	Aferir reagentes e materiais

No estudo catalítico foram usados alguns equipamentos que ajudaram a desenvolver o catalisador Pt(2%)/C, conforme a Tabela 2.6.

TABELA 2. 6 – Principais equipamentos usados na preparação do catalisador.

Equipamento / Material	Especificação	Uso
Forno	Modelo TF55030C e fabricante LINDBERG/BLUE	Calcinação e Redução
Agitador Magnético	FISTOM Mod. 752	Impregnação por via úmida
Balança Analítica	SCIEN TECH SA 80	Aferir os reagentes
Reator Tubular	Tipo leito fixo de fluxo ascendente, constituído de vidro boro - silicato	Calcinação e Redução
Aquecedor	CIENLAB	Secagem do material de preparo do catalisador

Por fim, para a etapa dos testes reacionais, foram usados os equipamentos descritos na Tabela 2.7.

TABELA 2. 7 - Principais equipamentos usados na reação de oxidação do glicerol.

Equipamento	Especificação	Uso
Cromatógrafo	LC – 8ª SHIMADZU	Analisar os produtos da reação
Detector de Índice de Refração	MOD 410	Suporte durante as análises
Reator de leito Gotejante	H = 0,45 m e D = $3,4 \cdot 10^{-2}$ m ENCAMISADO COM PARTE INTERNA DE ACRÍLICO E EXTERNA DE VIDRO	Testes hidrodinâmicos e reativos
Ultravioleta	MAXICLEAN 700	Retirar as bolhas de ar do eluente
Coluna Cromatográfica	AMINEX HPX-87H	Coluna de separação de produto
Bomba Peristáltica	PUMP DRIVE PD 5002 HEIDOLPH	Alimentar o reator com a fase móvel líquida
Termopar	COEL, Tipo J	Aferir a temperatura reacional
Indicador de temperatura	COEL UL 1480	Indicar a temperatura do meio reacional
Ultrassom	MAXICLEAN 700	Remover possíveis bolhas da solução do eluente

2.3. METODOLOGIA

2.3.1. Estudo Hidrodinâmico

A hidrodinâmica do RLG pode ser estudada através de testes estímulo e resposta, com o auxílio de traçadores. Esses testes permitem estimar o tempo de residência no leito do fluido em escoamento. Utilizou-se o método pulso para a fase móvel líquida, consistindo em se analisar o sinal de saída do leito após a introdução de uma perturbação na alimentação do reator. Com o auxílio do condutivímetro METTER – TOLEDO MC 226 (Tabela 2.5), a condutividade foi aferida continuamente (sinal de saída), gerando uma curva característica. Nessa curva, pode-se estimar o tempo médio de residência e outros parâmetros (variância, variância reduzida, retenção líquida, fator de molhabilidade, entre outros).

O aparato experimental que foi utilizado está representado pela Figura 2.2. O sistema funciona com as fases líquida e gasosa em concorrente descendente. As condições operacionais foram as seguintes: temperatura 303K; pressão atmosférica; porosidade externa do leito em torno de 0,32 (composto de um empilhamento de partículas de carvão ativado granulado com massa total de 0,110 kg); diâmetro do grão catalítico de $1,2 \times 10^{-3}$ m; altura do leito de 0,265 m; faixas de vazões das respectivas fases: líquida $1,54$ a $2,20 \times 10^{-7}$ m³/s e gasosa fixada em $2,33 \times 10^{-6}$ m³/s e solução de lactato de sódio a 1M como traçador. Com o auxílio de um manômetro em “U” a perda de carga sobre o leito de carvão ativado foi aferida.

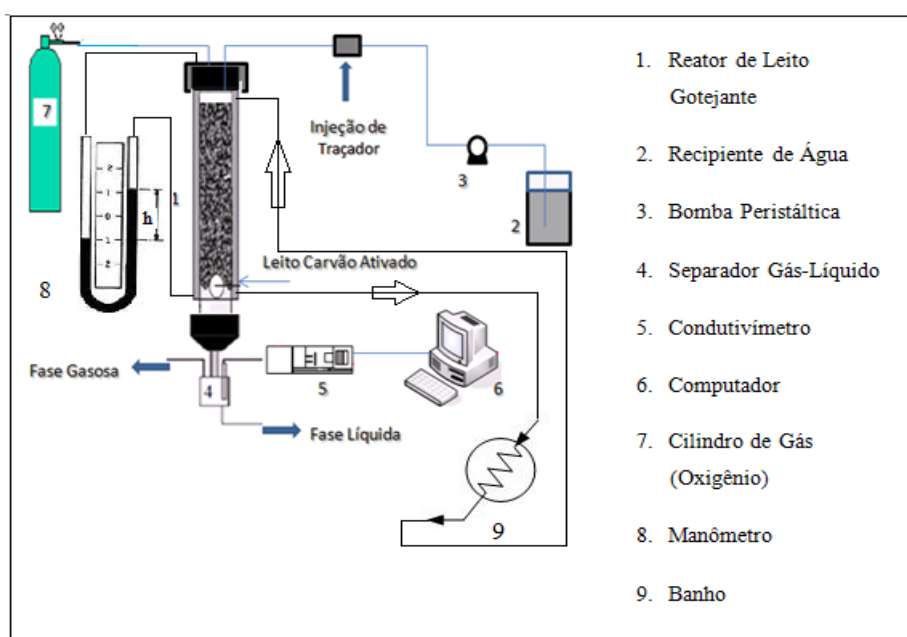


Figura 2. 2 – Aparato experimental usado na avaliação hidrodinâmica.

O reator foi alimentado (água destilada) pela bomba peristáltica e, antes da injeção do traçador, o sistema deverá estar em regime e com as vazões das fases móveis ajustadas nos valores de interesse. As fases móveis são representadas por: oxigênio e solução de glicerol (10%). Conforme a Figura 2.2, a alimentação no reator é realizada na parte superior (a Tabela 2.8 informa os valores referentes às vazões usadas durante o processo).

Deve ficar claro que os testes foram feitos com e sem a presença do gás oxigênio, e os dados foram analisados e comparados. O volume de traçador injetado (usando uma seringa graduada em microlitro) foi de 0,5 ml e o tempo de injeção foi de aproximadamente dois segundos. Por fim, as informações sobre o sistema, com o auxílio do condutivímetro, foram salvas em um computador (foi usado o software VARIAN STAR 800) apropriado e, com o auxílio de um software, avaliados e interpretados estatisticamente.

TABELA 2. 8 - Principais informações operacionais sobre o fluxo das fases móveis no reator de leito gotejante trabalhando a temperatura ambiente.

Fase líquida				Fase gasosa			
Vazão $Q_L \times 10^7$ (m ³ /s)	Vazão $Q_M \times 10^4$ (kg/s)	Vazão Q_{LS} (kg / m ² s)	Velocidade $u_L \times 10^4$ (m/s)	Vazão $Q_L \times$ 10^6 (m ³ /s)	Vazão Q_M $\times 10^3$ (kg/s)	Vazão Q_{LS} (kg/m ² s)	Velocidade $u_L \times 10^3$ (m/s)
1,54	1,57	0,173	1,96				
1,97	2,02	0,222	2,17	2,33	2,39	2,633	2,57
2,20	2,25	0,248	2,43				

Além de estudar a DTR, outras informações hidrodinâmicas foram obtidas: a perda de carga (Tabela B.1), a retenção líquida, o fator de molhabilidade e os coeficientes de dispersão axial (da fase móvel líquida) e os de transferência de massa. Essas informações foram calculadas com o auxílio de correlações já existentes na literatura e das propriedades físicas das substâncias envolvidas. A Figura 2.3 descreve um fluxograma dessa primeira parte experimental.

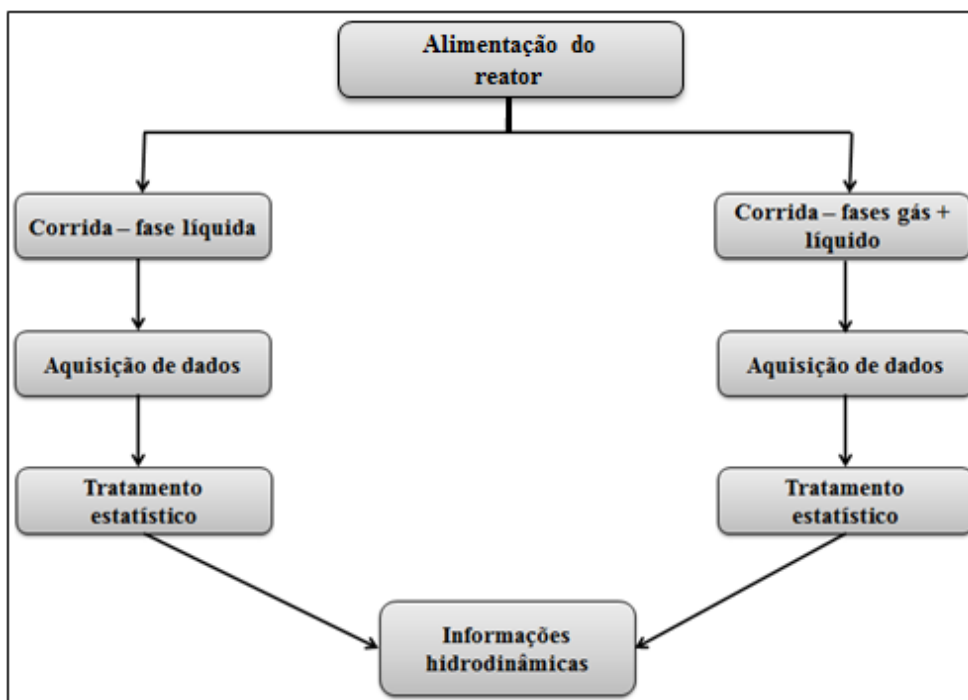


Figura 2.3 – Fluxograma da etapa de aquisição de dados hidrodinâmicos.

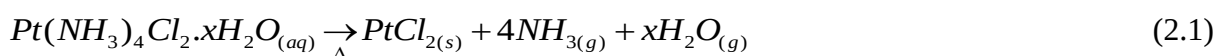
2.3.2. ESTUDOS REATIVOS

2.3.2.1. Preparação do Catalisador

Foi desenvolvido um catalisador de platina suportado em carvão ativado com a seguinte configuração: Pt(2%)/C. O carvão ativado usado como suporte é do mesmo tipo daquele que foi usado nos testes hidrodinâmicos. O passo inicial para o preparo do catalisador foi à disponibilização dos reagentes (Tabela 2.3) e equipamentos (Tabela 2.6) necessários para a sua obtenção. Foi fixado um valor, em termos de massa, para o catalisador (25 g) e desse valor foi tirado à quantidade de suporte (carvão ativado, 24,5 g) e metal a ser fixado (nesse caso foi à platina, na forma de um complexo, como está descrito na Tabela 2.3, massa de 0,5 g) na superfície desse suporte. Depois desse ponto inicial, foram aferidas as quantidades de carvão ativado (que foi previamente lavado com água destilada a 60°C para carrear resquícios de carvão ativado com diâmetro inferior ao da média) e do precursor na balança analítica. O complexo de platina foi dissolvido em 40 mL de água miliq, misturada em um recipiente apropriado com o carvão ativado. Sendo em seguida agitada mecanicamente

para que o processo de impregnação por via úmida ocorresse. A impregnação aconteceu por 48 horas e durante esse procedimento o recipiente foi mantido vedado e sob agitação.

Após o processo de impregnação, o material foi recolhido e seco em um aquecedor (Tabela 2.6) por 48 horas a uma temperatura programada de 60 °C. Em seguida, o material seco foi colocado num reator tubular de vidro (Tabela 2.7) e calcinado em um forno (Tabela 2.7), aquecido numa programação linear de 5°C/min. O material foi calcinado a 400°C por 4 horas em atmosfera de argônio (gás inerte), com uma vazão de 1,33 cm³/min.g de suporte. A Equação 2.1 descreve esse processo:



O material calcinado foi submetido ao processo de redução, em atmosfera de hidrogênio. Nessa reação, a temperatura foi de 450°C e o tempo reacional de 4 horas e trinta minutos. Além disso, algumas condições operacionais como programação linear e vazão de alimentação do gás (hidrogênio) foram idênticas ao processo de calcinação. Logo após esse procedimento, uma pequena amostra (3,00g) do material reduzido foi separada para se fazer algumas análises ou caracterizações (DRX e BET). O produto final, o catalisador Pt (2%) / C, foi devidamente acondicionado em recipiente inertizado com gás nitrogênio. A massa final do catalisador foi de 21,0146 g, diferindo do valor inicial de 25,000g em decorrência de perdas durante os processos. A reação de redução está representada pela Equação 2.2.



O fluxograma do processo de preparação do catalisador está na Figura 2.4.

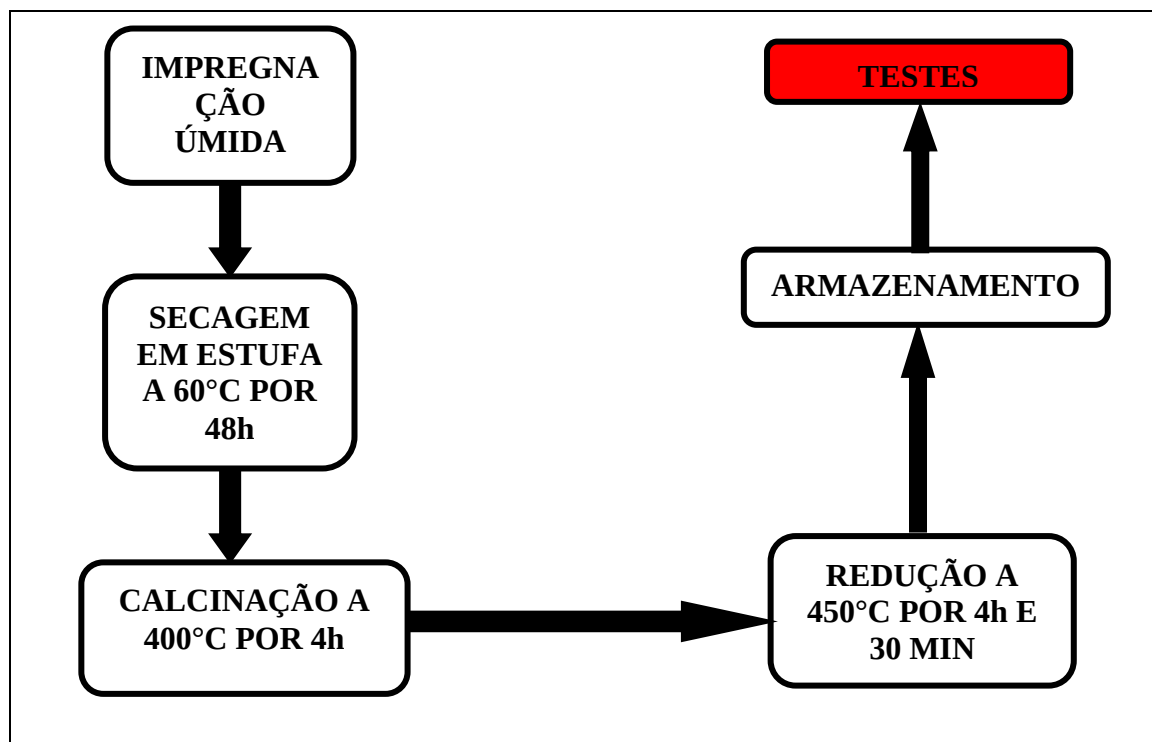


Figura 2. 4 – Fluxograma do catalisador Pt(2%)/C preparado no LPC.

2.3.2.2. Caracterização dos Catalisadores

As caracterizações foram realizadas em outras instituições, conforme mencionado anteriormente. Basicamente foram realizadas duas caracterizações: o BET e a DRX. Após a reação de redução (Item 2.3.2.1), uma parte do catalisador (3,00 g) foi separado e direcionado para a realização das caracterizações. Com relação ao BET, foi separado 1,5g de catalisador para a análise. Os outros 1,5g de catalisador foram direcionados para o DRX. Além disso, 1,5g de carvão ativado foram separados para a realização do BET.

2.3.2.3. Processo Catalítico de Oxidação do Glicerol

A solução de glicerol (0,55 M) foi preparada em balão volumétrico (1000mL) adicionando-se 64 g de NaOH e 50 g de Glicerol, em seguida, completando-se o volume do balão volumétrico para 1000 mL. A vazão de alimentação da fase líquida na parte superior do RLG procedeu-se como auxílio da bomba peristáltica. O gás oxigênio alimentou pelo topo do

reator (vazão de $2,33 \cdot 10^{-3}$ m/s). As coletas (para a fase móvel líquida) foram feitas na base do reator (Figura 2.2).

Para a concentração inicial de glicerol de 0,55M e vazão de O_2 de $2,33 \cdot 10^{-3}$ m/s, foram realizados seis corridas experimentais ao variar-se a temperatura e a vazão da fase líquida (Tabela 2.9). Os objetivos deste estudo foi obter a evolução dinâmica das concentrações do glicerol e dos produtos de reação. Desse conjunto de dados cinéticos, modelou-se empiricamente o processo, obtendo-se: i) os valores das conversões; ii) os valores das seletividades; iii) os parâmetros cinéticos. Com isso, validou-se o modelo desenvolvido. O tempo de processo foi de 50 min e 10 amostras foram coletadas (volume de 5mL), sendo as sete primeiras amostras foram coletadas a cada 30 segundos e as três últimas a cada 20 minutos de processo. As composições dos reagentes e produtos na mistura reacional foram obtidas por cromatografia líquida (LC – 8ª SHIMADZU e AMINEX HPX-87H, Tabela 2.7). Os seus cromatogramas característicos se encontram no Anexo D.

TABELA 2. 9 – Variação de parâmetros reacionais.

Temperatura (°C)	Vazão da fase líquida $Q_L \cdot 10^7$ (m ³ / s)
30	1,54
35	1,54
40	1,54
40	0,86
40	1
40	1,17

Por fim, na Figura 2.5 estão ilustradas as etapas desse teste reacional.



Figura 2. 5 – Fluxograma dos testes reacionais sobre o RLG.

A interpretação dos resultados deu-se segundo a análise da conversão do glicerol (X_G), o rendimento da reação (R_E) e da seletividade (S_E) dos produtos formados (ácidos orgânicos). Esses parâmetros foram devidamente calculados conforme as Equações 2.3 e 2.4.

$$X_G = \frac{C_G^0 - C_G}{C_G^0} \quad (2.3)$$

$$S_E = \frac{C_P}{[C_G^0 - C_G]} \quad (2.4)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A viabilização do processamento contínuo da oxidação catalítica da glicerina em reator de leito gotejante foi investigada através de: a) estudo sistemático avaliando a hidrodinâmica (com a obtenção de diversos parâmetros: retenção líquida, fator de molhabilidade, perda de carga, coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial líquida) do sistema; b) testes catalíticos (análise da literatura e desenvolvimento de um catalisador Pt(2%)/C) e c) modelagem matemática (com o auxílio de ferramentas computacionais apropriadas para validar o modelo proposto).

Neste capítulo estão expostos os resultados referentes ao estudo hidrodinâmico, a preparação, a caracterização e a avaliação do catalisador utilizado nessa reação, assim como as validações dos modelos cinéticos, visando obtenção seletiva em ácidos orgânicos.

3.1. HIDRODINÂMICA DE UM RLG

Neste tópico serão abordados os principais resultados obtidos com relação à hidrodinâmica do reator de leito gotejante usado (Figura 2.2). Através do método do traçador informações importantes foram avaliadas, indicando um forte indício do uso desse reator em reações de oxidação contínua do glicerol. A Figura 2.3. descreve um roteiro simplificado sobre a obtenção desses dados.

3.1.1. Regime de Escoamento

Antes de efetuar a aquisição de parâmetros hidrodinâmicos foi assegurado que o sistema estivesse em regime gotejante com o auxílio do diagrama de Charpentier e Favier, 1975. Com o auxílio das Equações 1.1 e 1.2 e das propriedades das fases móveis e fixa (Tabela 2.2), determinou-se os parâmetros λ e Ψ e os pontos experimentais (para esse trabalho), assegurando o regime desejado, de acordo com a Figura 3.1.

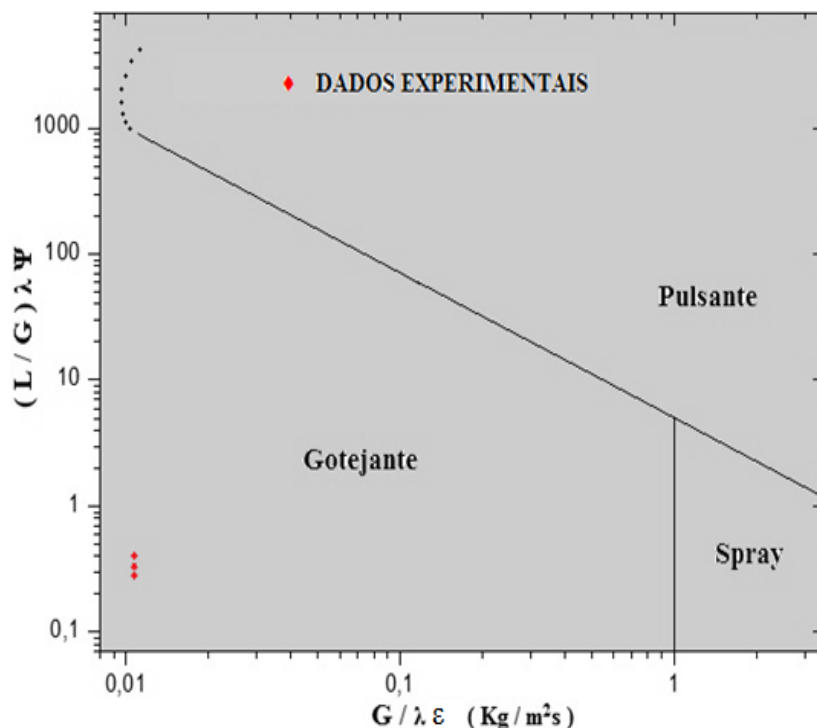


Figura 3. 1 - Condição de regime gotejante para a solução de glicerol a 10% usada no estudo hidrodinâmico, adaptação do Diagrama de Charpentier e Favier, 1975.

3.1.2. DTR

Com o auxílio da DTR, foram obtidas informações que serviram como base para o cálculo de alguns parâmetros hidrodinâmicos. Corridas foram feitas em presença e ausência do gás (oxigênio), obtendo-se a ordem de grandeza dos parâmetros inerentes ao funcionamento em leito gotejante (Tabela A.1). As curvas características da DTR sobre o sistema estão nas Figuras A.1 e A.2.

3.1.2.1. Modelo Tanques em Série com Transferência de Massa

O modelo matemático descrito no Item 1.4 foi adotado sobre o traçador usado no sistema (Equação 1.124) e as Figuras A.1 e A.2 apresentam as quantificações com base no método de perturbação do tipo pulso. Analisando essas figuras, observa-se uma ligeira diferença entre as duas retas, caracterizando a distinção esperada entre as operações realizadas na presença e ausência da fase móvel gasosa.

Os parâmetros j (número de misturadores), k' (fator de equilíbrio traçador – sólido), e t_m (tempo característico de transferência de massa), α (coeficiente de partição traçador - partículas sólidas) e k_m (coeficiente de transferência de massa) foram obtidos com o auxílio de suas respectivas Equações (1.123 – 1.126) em conjunto com os gráficos das figuras do anexo A. A Tabela 3.1 apresenta os principais resultados oriundos da análise da DTR.

TABELA 3. 1 – Parâmetros do Sistema de Leito Gotejante Água-Carvão ativado.

Sistema	j	α	t_m (s)	k_m (m/s)* 10^7
Glicerol (10%)-Carvão	10	0,15	283,2	6,50
Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão	18	0,17	304,3	6,97

Conforme a Tabela 3.1, para o cálculo desses quatro parâmetros existe uma distinção entre os valores calculados para a operação com e sem gás. Na presença de gás o número de tanques de mistura ideal, j , em série que representa o sistema real foi maior que aquele processado na ausência de gás, tendo um escoamento mais próximo do tipo pistão, o que favorece em muito a aplicação do sistema trifásico, para oxidação contínua de soluções aquosas de glicerina. Além disso, deve-se salientar que nos processos reativos que acontecem no RLG os efeitos de transferência de massa é uma variável importante e, nesse sentido, destaca-se o valor numérico de k_m para o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão. Este é maior que o apresentado pelo outro sistema (Glicerol (10%)-Carvão), portanto, mais um motivo para a aplicação desse sistema trifásico. Por fim, outras conclusões importantes podem ser consideradas:

- À medida que se aumenta a vazão do sistema ocorre diminuição do tempo de retenção médio. Essa diminuição respeita uma relação exponencial em relação ao aumento da vazão do sistema;
- O aumento da vazão de escoamento diminui o regime de mistura do leito;
- O modelo de tanques em série que considera os efeitos de transferência de massa é o que representa o sistema em estudo, devido a sua fácil aplicação no RLG e a obtenção de parâmetros importantes em termos cinéticos (os parâmetros j e k_m).

3.1.2.2. Aplicação dos Modelos de Van Deemter e de Dispersão

A aplicação desses modelos recorreu ao uso dos conceitos do Item 1.3, expresso pela Equação 1.73, onde com o auxílio de uma linearização apropriada fez-se um estudo analítico para a obtenção dos parâmetros inerentes a esse estudo. Com isso, as Equações de 3.1 a 3.4 representam essa linearização.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_R^2} = A t_R + B + C \frac{1}{t_R} \quad (3.1)$$

Onde:

$$A = \frac{2D_e}{L_c^2 (1 + K')} \quad (3.2)$$

$$B = \frac{2}{Pe} \quad (3.3)$$

$$C = \frac{2K't_m}{(1 + K')} \quad (3.4)$$

Identificando os momentos estatísticos, baseado nas DTR (na Tabela A.1) experimentais e aplicando o ajuste linear, têm-se os seguintes modelos:

➤ **Modelo 1:** os efeitos da difusão molecular são desprezados (Equação 3.5):

$$\sigma_{\theta}^2 = B + C \frac{1}{t_R} \quad (3.5)$$

➤ **Modelo 2:** os efeitos da dispersão axial são desprezados (Equação 3.6):

$$\sigma_{\theta}^2 = A t_R^2 + C \quad (3.6)$$

➤ **Modelo 3:** desconsiderando os efeitos da transferência de massa no sistema (Equação 3.7):

$$\sigma_{\theta}^2 = At_R + B \quad (3.7)$$

Nas Figuras B.1 a B.6 estão representadas os ajustes lineares para as Equações 3.5, 3.6 e 3.7 considerando a presença e ausência do gás oxigênio passando sobre o leito e nas Tabelas 3.2 e 3.3 as principais informações obtidas desse estudo.

TABELA 3. 2 - Resultados para os valores dos termos A, B e C obtidos através dos ajustes lineares da Equação 3.1 (Sistema: Glicerol (10%)-O₂-Carvão).

Tipo de Ajuste	A (s ⁻¹)	B	C (s)	R ²
Modelo 1	Desprezado	0,11	135,39	0,96
Modelo 2	-2*10 ⁻⁵	Desprezado	0,52	0,95
Modelo 3	-6*10 ⁻⁴	0,67	Desprezado	0,77

TABELA 3. 3 - Resultados para os valores dos termos A, B e C obtidos através dos ajustes lineares da equação 3.1 (Sistema: Glicerol (10%)-Carvão).

Tipo de Ajuste	A (s ⁻¹)	B	C (s)	R ²
Modelo 1	Desprezado	0,11	132,05	0,84
Modelo 2	-5*10 ⁻⁷	Desprezado	0,52	0,79
Modelo 3	-5*10 ⁻⁴	0,64	Desprezado	0,81

As análises das Tabelas 3.2 3.3 apontam que o Modelo 1 descreve melhor os dados obtidos para o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão, ou seja, desprezando os efeitos da difusão molecular no sistema (termo A da Equação 3.1). Seguindo a mesma tendência, para o sistema Glicerol (10%)-Carvão, o melhor ajuste foi o Modelo 1. Observa-se pelas Tabelas 3.2 e 3.3 uma clara diferença nos ajustes lineares. Para o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão o ajuste foi maior do que aqueles encontrados no sistema Glicerol (10%)-Carvão. Provavelmente a

inserção do gás O₂ modificou a dinâmica do processo, fazendo os componentes desse processo físico interagir mais e, conseqüentemente, obterem valores mais ajustados. Além disso, percebe-se que nos dois sistemas existe uma forte tendência para os efeitos dispersivos e de transferência de massa (para os dois sistemas o melhor ajuste foi de acordo com o modelo 1, da Equação 3.5), parâmetros importantes no RLG. Por fim, as Equações 3.8 e 3.9 descrevem os novos modelos para a Equação de Van Deemter – Equação 1.73, consecutivamente, na presença e ausência de gás, será:

$$\sigma_{\theta(sistema)}^2 = \frac{\sigma_{(sistema)}^2}{t_{R(sistema)}^2} = \frac{2}{Pe} + \frac{2.K't_m}{(1+K')} \frac{1}{t_{R(sistema)}} \quad (3.8)$$

$$\frac{\sigma_r^2}{t_r^2} = \left(\frac{2D_e}{L_c^2(1+k')} \right) t_r + \left(\frac{2k't_m}{(1+k')} \right) \frac{1}{t_r} \quad (3.9)$$

Auxiliados pelas Equações 3.8 e 3.9, estimou-se os parâmetros importantes para o sistema: tempo característico de transferência de massa (t_m), o coeficiente de transferência de massa (k_m) e a dispersão axial líquida (D_{ax}). As Tabelas 3.4 e 3.5 apresentam essas informações.

TABELA 3. 4 – Parâmetros do modelo dinâmico de VAN DEEMTER *et al.* (1956) e de dispersão (Sistema: Glicerol (10%)-O₂-Carvão).

Vazão Q _L ×10 ⁷ (m ³ /s)	Modelos de Dispersão			Modelo de Van Deemter	
	D _{ax} (m ² /s)*10 ⁷			t _m (s)	K _m (m / s)*10 ⁷
	Grande Intensidade		Pequena Intensidade		
	Aberto	Fechado	Aberto		
1,54	0,66	1,14	9,39	248,08	8,60
1,82	0,85	1,56	1,24		
1,97	1,02	2,01	1,52		
2,20	1,31	3,03	2,07		
2,68	1,9	5,7	3,23		

TABELA 3. 5 - Parâmetros do modelo dinâmico de VAN DEEMTER *et al.* (1956) e de dispersão (Sistema: Glicerol (10%)-Carvão).

Vazão $Q_L \times 10^7$ (m ³ /s)	Modelos de Dispersão			Modelo de Van Deemter	
	D_{ax} (m ² /s)*10 ⁷			t_m (s)	K_m (m/s)*10 ⁷
	Grande Intensidade		Pequena Intensidade		
	Aberto	Fechado	Aberto		
1,54	0,89	2,01	1,40	283,32	6,50
1,82	0,95	1,86	1,42		
1,97	0,92	1,69	1,34		
2,2	0,38	1,42	1,33		
2,68	1,04	1,97	1,45		

Na Tabela 3.4, observa-se um aumento acentuado da dispersão axial da fase líquida com o aumento da vazão da fase líquida. Já na Tabela 3.5 os efeitos sobre a dispersão não apresentaram essa proporcionalidade diante o aumento da vazão da fase líquida. Além disso, outra informação importante foi que na ausência de gás os efeitos de transferência de massa foram mais acentuados que naquele sistema com presença de gás, confirmando o ajuste dos modelos propostos para o ajuste linear da equação de Van Deemter (Equação 1.73). Outro ponto importante, segundo análise das Tabelas 3.4 e 3.5, seria o valor do parâmetro k_m , onde no sistema trifásico apresentou um valor numérico superior ao encontrado pelo sistema bifásico (padrão encontrado também na Tabela 3.1), favorecendo o uso do RLG sobre as reações de oxidação contínua do glicerol.

3.1.3. Análise dos Parâmetros Hidrodinâmicos

As principais variáveis analisadas foram: retenção líquida, fator de molhabilidade, perda de carga, dispersão axial líquida e coeficientes de transferência de massa. De forma geral, esses parâmetros variam acentuadamente com a variação da vazão da fase líquida (solução de glicerol). Esses parâmetros foram obtidos, em grande parte através de correlações que serão especificadas nos Itens seguintes.

3.1.3.1. Retenção da fase Líquida

Esse é um importante parâmetro influenciando outras variáveis hidrodinâmicas e no desempenho reacional. O mesmo foi calculado através de correlações (Equações 1.10, 1.16, 1.17 e 1.21), experimentalmente e otimização (Figura 3.2). Além disso, para qualquer caminho usado, a retenção líquida sofre uma ligeira variação com aumento da vazão da fase líquida.

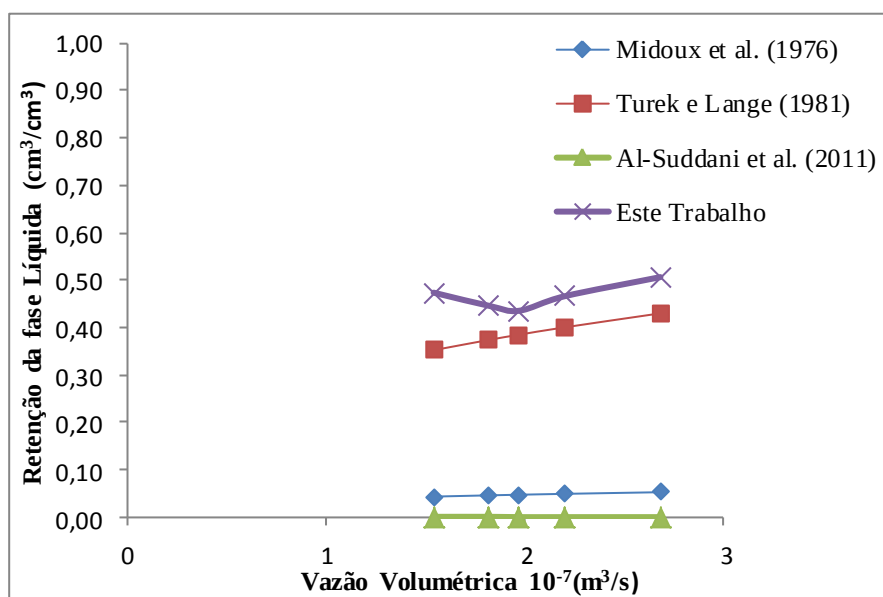


Figura 3. 2 – Retenção da fase líquida versus a vazão da fase líquida (Sistema: Glicerol (10%)-O₂-Carvão).

Na Figura 3.2 percebe-se que existe uma divergência entre os valores experimentais e os obtidos via correlações (Equações 1.10, 1.16, 1.17 e 1.21). Essa distinção pode ser explicada pela particularidade inerente em cada trabalho (como o tipo de reator usado nos testes hidrodinâmicos, o diâmetro do reator, o arranjo do leito, a porosidade e a interação fluído - sólido), mesmo que os princípios aplicados em todos os trabalhos sejam semelhantes. Além disso, percebe-se que experimentalmente esses valores decrescem com o aumento da vazão da fase líquida, indicando que em menores vazões o contato líquido – sólido seja mais eficiente e, conseqüentemente, num maior tempo de residência.

3.1.3.2. Perda de Carga

Esse parâmetro é um importante indicador do consumo de energia requerido pelo sistema. Sua avaliação foi realizada com o auxílio de um manômetro em “U”, conforme está descrito no capítulo segundo (Figura 2.2). A Figura 3.3 apresenta os principais resultados para a perda de carga dos sistemas Glicerol (10%)-Carvão e Glicerol (10%)-O₂-Carvão.

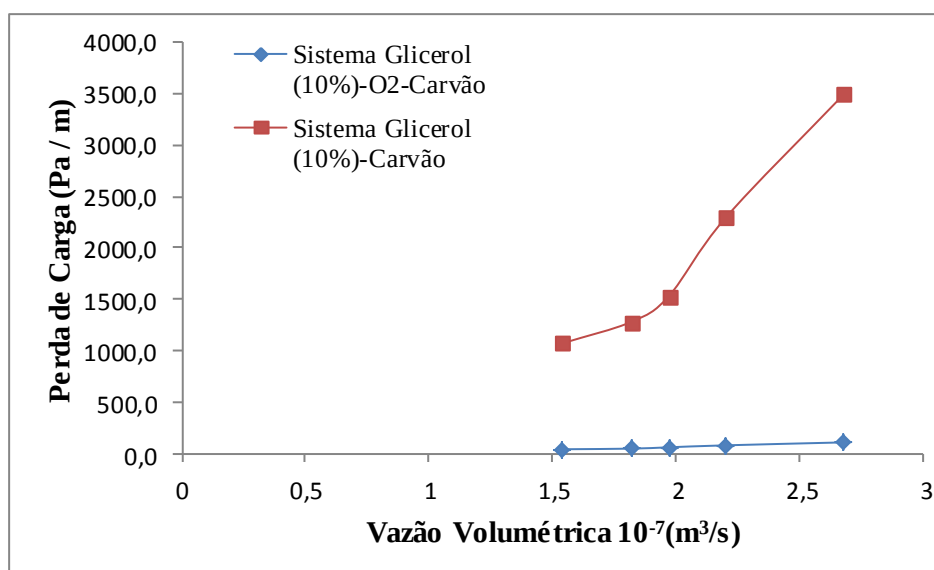


Figura 3. 3 – Perda de carga experimental sobre o RLG.

Observa-se que o gasto de energia refletido sobre a perda de carga é maior no sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão. Com isso, pode-se afirmar que a passagem do fluído sobre o leito requer um esforço maior e, portanto, o tempo de contato entre sólido e fluído seja maior, o que favorece a operação estudada neste trabalho.

3.1.3.3. Fator de Molhabilidade

Este é o parâmetro que reflete com maior intensidade na eficiência reacional. Em reatores catalíticos operando no regime de leito gotejante existe um perfil de concentração variável em torno da superfície da partícula catalítica (o grão poroso) e, por se encontrar nesse regime, a molhabilidade desse grão não está na totalidade (partícula 100% molhada pelo líquido, situação que caracteriza um reator de leito inundado) e isso interfere no resultado

final dos testes reativos. A Figura 3.4 mostra com detalhes os efeitos dessa variável calculada através de correlações (Equações 1.37, 1.43, 1.44 e 1.45).

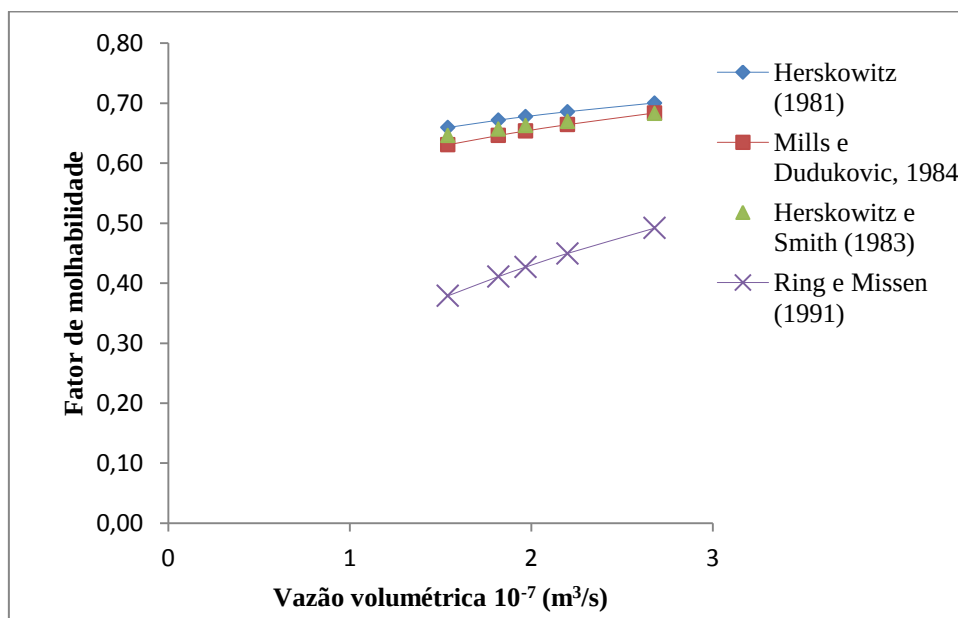


Figura 3. 4 – Fator de molhabilidade em função da vazão da fase móvel líquida para o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão.

Como se observa na Figura 3.4, o fator de molhabilidade cresce sensivelmente com o aumento da vazão volumétrica da fase líquida para todas as correlações, entretanto, os valores calculados segundo Ring e Missen (1991), Equação 1.45, apresentaram valores com uma margem de diferença considerável em relação aos demais pesquisadores. Este parâmetro hidrodinâmico foi estudado com o intuito de observar o seu comportamento diante a variação da vazão da fase móvel líquida, além de servir como informação importante para futura aplicação em modelos que envolvam esta variável no processo.

3.1.3.4. Dispersão Axial Líquida

Esta informação também é relacionada com o desempenho do sistema sobre um processo reativo, podendo ser relacionada a equações matemáticas onde o parâmetro D_{ax} seja um fenômeno pertinente. A Figura 3.5, apresenta alguns resultados para a dispersão axial líquida, sendo obtidas através de correlações (Equações 1.46 e 1.48).

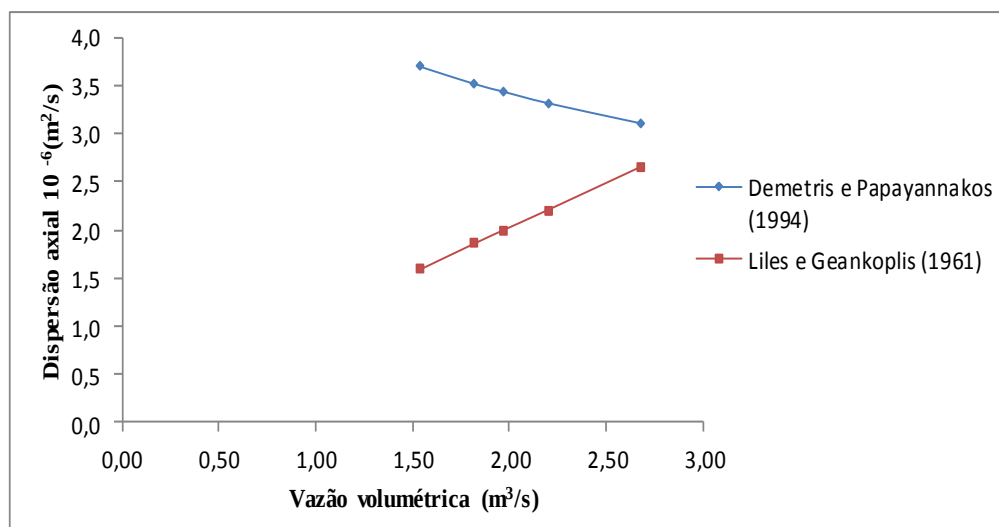


Figura 3. 5 - Dispersão axial líquida versus a vazão da fase móvel líquida para o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão.

Os valores obtidos para esse parâmetro apresentaram comportamento contraditórios, conforme se observa na Figura 3.5. Nas Tabelas 3.4 e 3.5, tem-se informações experimentais sobre D_{ax} , elas estão em acordo com as correlações propostas por Liles e Geankoplis (1960) (Equação 1.48), sendo as suas ordens de grandezas aproximadas, além disso, esse parâmetro aumenta com a elevação da vazão da fase líquida.

3.1.3.5. Coeficientes de Transferência de Massa

Este é um importante parâmetro hidrodinâmico e sua aquisição neste trabalho foi efetuada segundo o uso de correlações (Equações 1.55, 1.56, 1.58, 1.59 e 1.126), conforme as Tabelas 3.1, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7.

TABELA 3. 6 – Coeficientes de transferência de massa obtidos através de correlações (Equações 1.55, 1.56, 1.58 e 1.59) para o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão.

Vazão $Q_L \times 10^7$ (m³/s)	Chou <i>et al.</i> (1979)	Turek e Lange, 1981	Baussaron <i>et al.</i> (2007)
	K_{LS} (m/s) * 10^4	K_{LG} (m/s) * 10^7	K_{LS} (m/s) * 10^{10}
1,54	7,86	3,50	1,37
1,82		3,65	1,97
1,97		3,72	2,32
2,2		3,82	2,49
2,68		4,02	2,99

TABELA 3. 7 – Coeficientes de transferência de massa obtidos através de correlações (Equações 1.73 e 1.126) para o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão.

Sistema			
Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão		Glicerol (10%)-Carvão	
Lima Filho (1991)	Van Deemter <i>et al.</i> (1956)	Lima Filho (1991)	Van Deemter <i>et al.</i> (1956)
$K_m (m / s) * 10^7$	$K_m (m/s) * 10^7$	$K_m (m/s) * 10^7$	$K_m (m/s) * 10^7$
6,97	8,60	6,50	6,50

Na Tabela 3.6, observa-se que os coeficientes de transferência de massa (K_{LG} e K_{LS}) aumentam com o aumento da vazão líquida (nos trabalhos de TUREK e LANGE, 1981 e BAUSSARON *et al.*, 2007) existindo uma diferença de ordem de grandeza em torno de 10^3 . Analisando a Tabela 3.7, conclui-se que independente da presença ou ausência do gás oxigênio no sistema, a ordem de grandeza é a mesma em todos os dois modelos aplicados (LIMA FILHO, 1991 e VAN DEEMTER *et al.*, 1956). Por fim, pode-se concluir que para os sistemas Glicerol (10%)-O₂-Carvão e Glicerol (10%)-Carvão, K_m , é interpretado como o coeficiente global de transferência de massa líquido – sólido. Além disso, analisando a Tabela 3.7, conclui-se pelo valor numérico de K_m que o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão é o mais apropriado. Isto favorece o uso das reações de oxidação do glicerol no RLG.

3.2. ANÁLISE DO ESTUDO CATALÍTICO

Neste tópico foram realizados alguns testes catalíticos simples com o intuito de validar o estudo hidrodinâmico e a viabilização da reação de oxidação continua do glicerol em reator de leito fixo.

3.2.1. Catalisador Desenvolvido

O catalisador usado neste tópico seguiu a metodologia descrita no Capítulo 2 e teve a finalidade de ser usado nas reações de oxidação do glicerol. O produto final foi o catalisador

do tipo Pt(2%)/C, sendo realizadas duas caracterizações qualitativas para estudar esse material: o DRX e o BET.

a) A técnica de DRX foi usada neste trabalho com o intuito de avaliar a cristalinidade do catalisador de Pt(2%)/C. O difratograma obtido está apresentado na Figura 3.6. Os resultados desse difratograma está em conformidade com aqueles apresentado no trabalho de Brainer Neto (2012) e Liang *et al.* (2009).

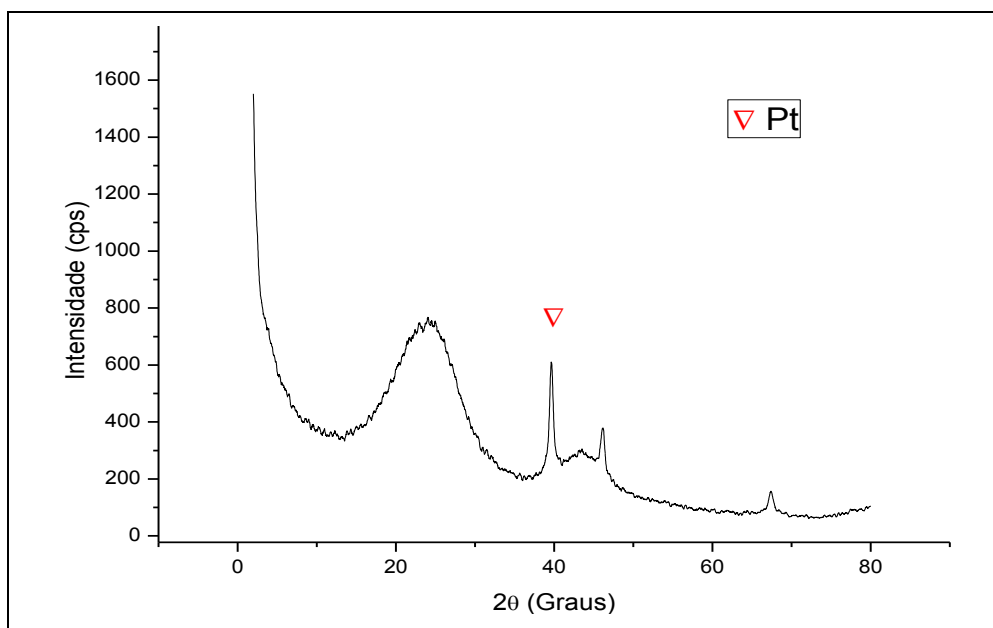


Figura 3. 6 – Difratograma de raios – x do catalisador Pt(2%)/C.

b) A técnica do BET foi utilizada para se obter as propriedades texturais do carvão ativado puro e do catalisador produzido (Tabela 3.8). Analisando a Tabela 3.8, percebe-se que a diferença de área é um indicativo de que existe algum material na superfície do carvão e a redução do volume do poro pode ser uma evidência que exista algum material sobre sua superfície.

TABELA 3. 8 – Propriedades texturais do carvão ativado e do Pt(2%)/C.

Material	Área Superficial (m ² /g)	Volume de Poro (cm ³ /g)	Tamanho do Poro (°A)
Carvão ativado	880	0,43	18,87
Pt(2%)/C	719	0,35	19,61

3.2.2. Estudo Cinético da Oxidação do Glicerol

Os testes reativos foram realizados em condições brandas, conforme está descrito no Capítulo segundo e não foi feito um aprofundamento nessa etapa, sendo analisado apenas o comportamento reacional (em termos das seletividades, conversões e concentrações), variando parâmetros como a vazão da fase líquida e temperatura reacional. Além disso, foi proposto uma rota ou caminho reacional com base nos resultados obtidos, onde parâmetros cinéticos foram obtidos com o auxílio de ferramentas computacionais apropriadas (MATLAB). Como já era esperado, nessa reação ocorre à formação dos ácidos orgânicos e, nesse caso, ocorreu à produção dos ácidos: glicérico e tartrônico. Os cromatogramas característicos estão em conformidade com a Figura D.1. Na Figura 3.7 avaliou-se a conversão do glicerol sob diferentes condições de temperatura e de vazão da fase líquida.

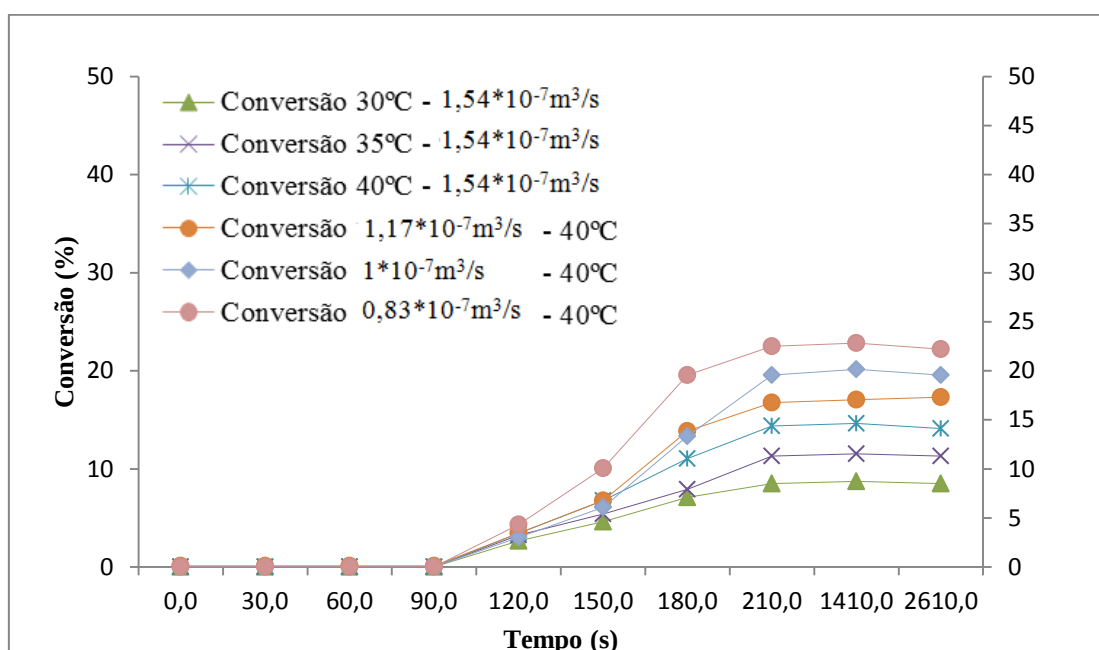


Figura 3. 7 – Evolução da conversão do glicerol para várias temperaturas e vazão da fase líquida.

Na Figura 3.7, apresentam-se os resultados para a conversão do glicerol nas seguintes condições: i) para a menor vazão dos testes hidrodinâmicos ($1,54 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), variou-se a temperatura na faixa de 30°C a 40°C; ii) para $T=40^\circ\text{C}$, variou-se a vazão da fase líquida na faixa de $0,83 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ a $1,17 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Observou-se que as melhores conversões aconteceram

segundo duas variáveis: maior temperatura e menor vazão. Neste contexto, a condição operacional mais interessante em termos de conversão do glicerol foi: vazão de $0,83 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ e temperatura de 40°C , atingindo uma conversão de equilíbrio de quase 25%. Em termos de vazão, deduz-se que quanto maior o tempo de residência, ou seja, menor a vazão da fase líquida, maior poderá ser a retenção líquida (conforme a Figura 3.2, com relação aos dados experimentais) e, como consequência, maiores conversões.

As Figuras de 3.8 a 3.13 descrevem o comportamento reacional para as seis reações processadas em termos das evoluções das seletividades e variação e concentrações do glicerol e dos ácidos tartrônico e glicérico ao longo do tempo.

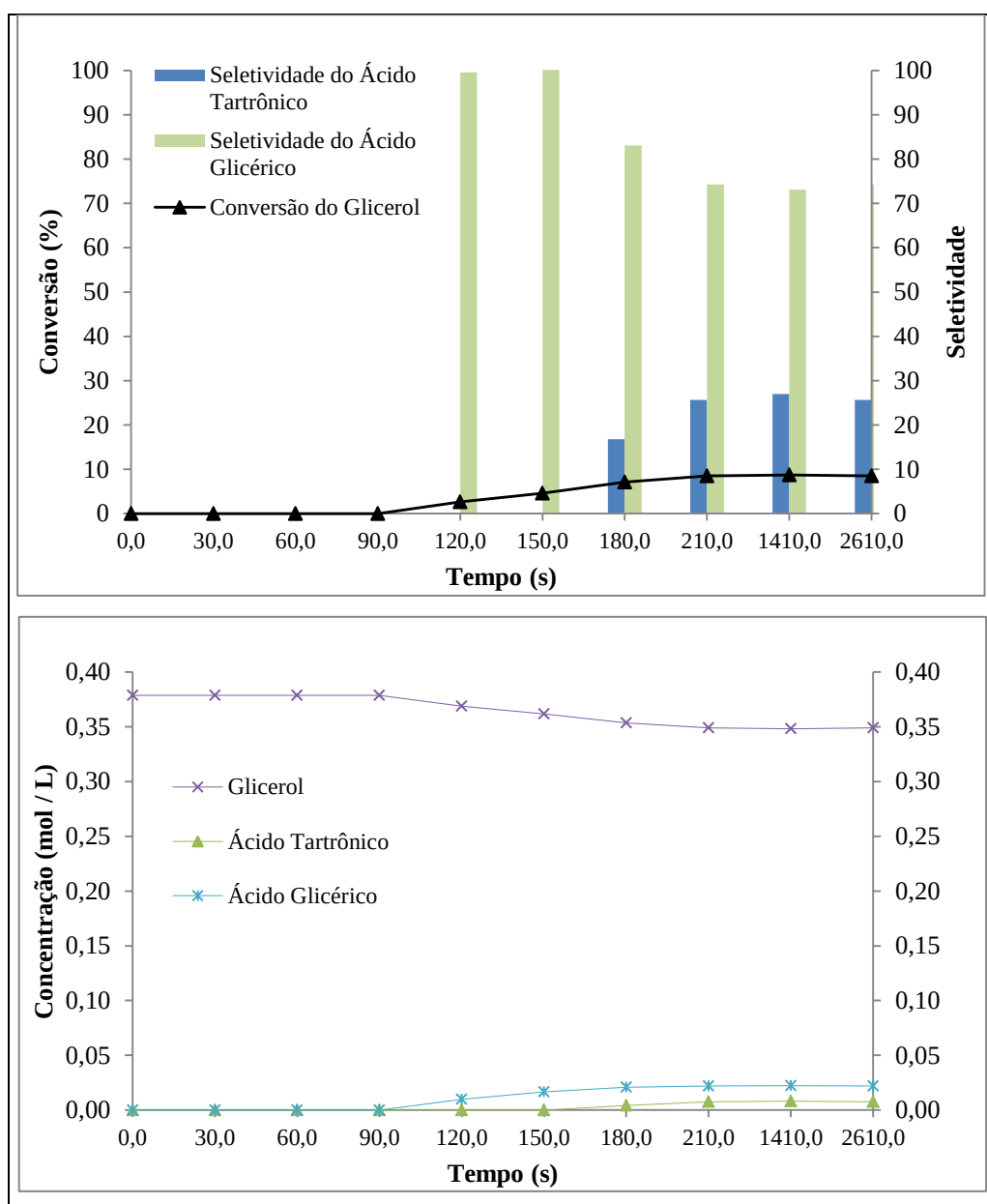


Figura 3. 8 – Resultados para a concentração, seletividade e conversão (30°C e $1,54 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).

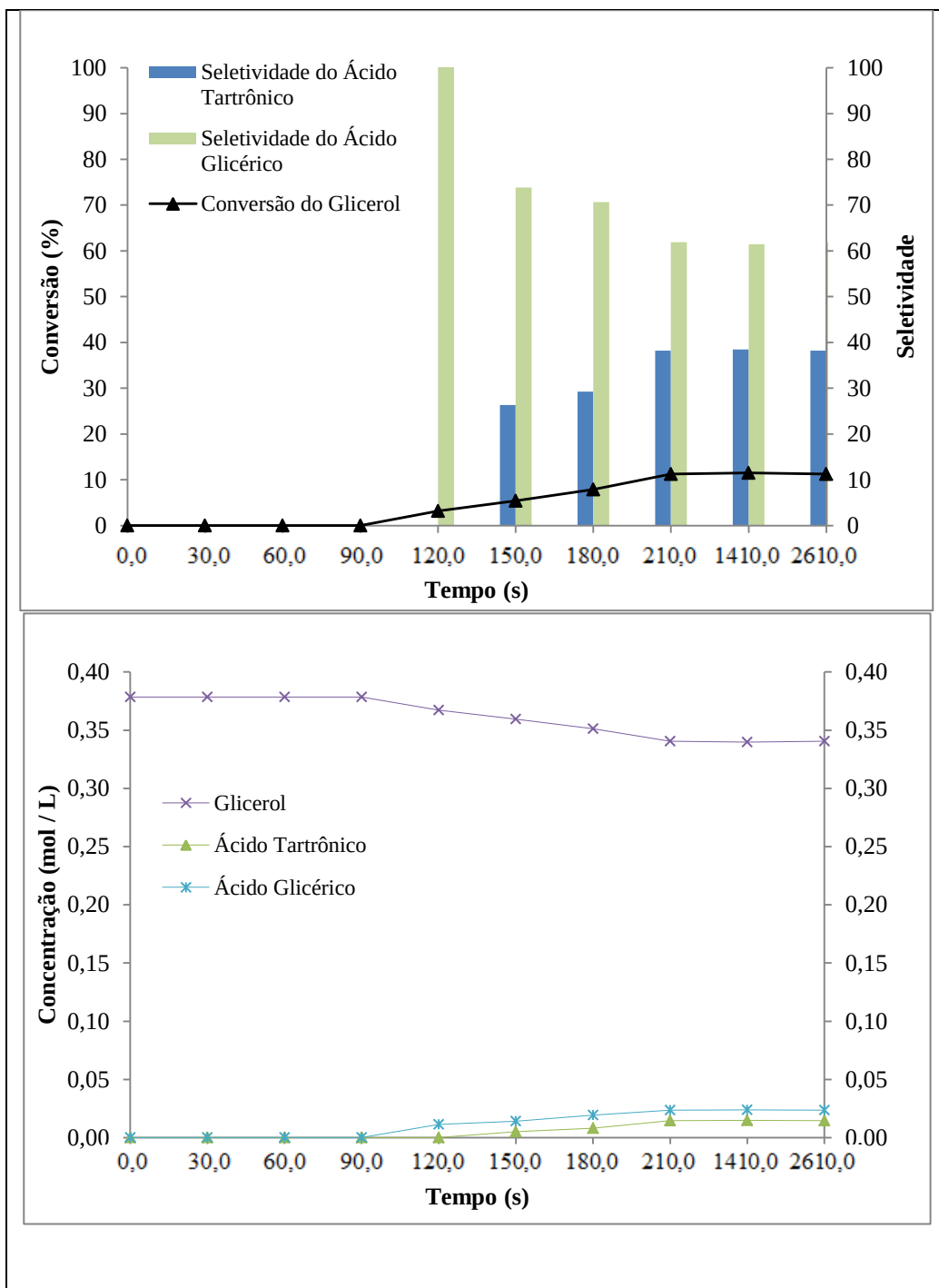


Figura 3. 9 – Resultados para a concentração, seletividade e conversão (35°C e $1,54 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).

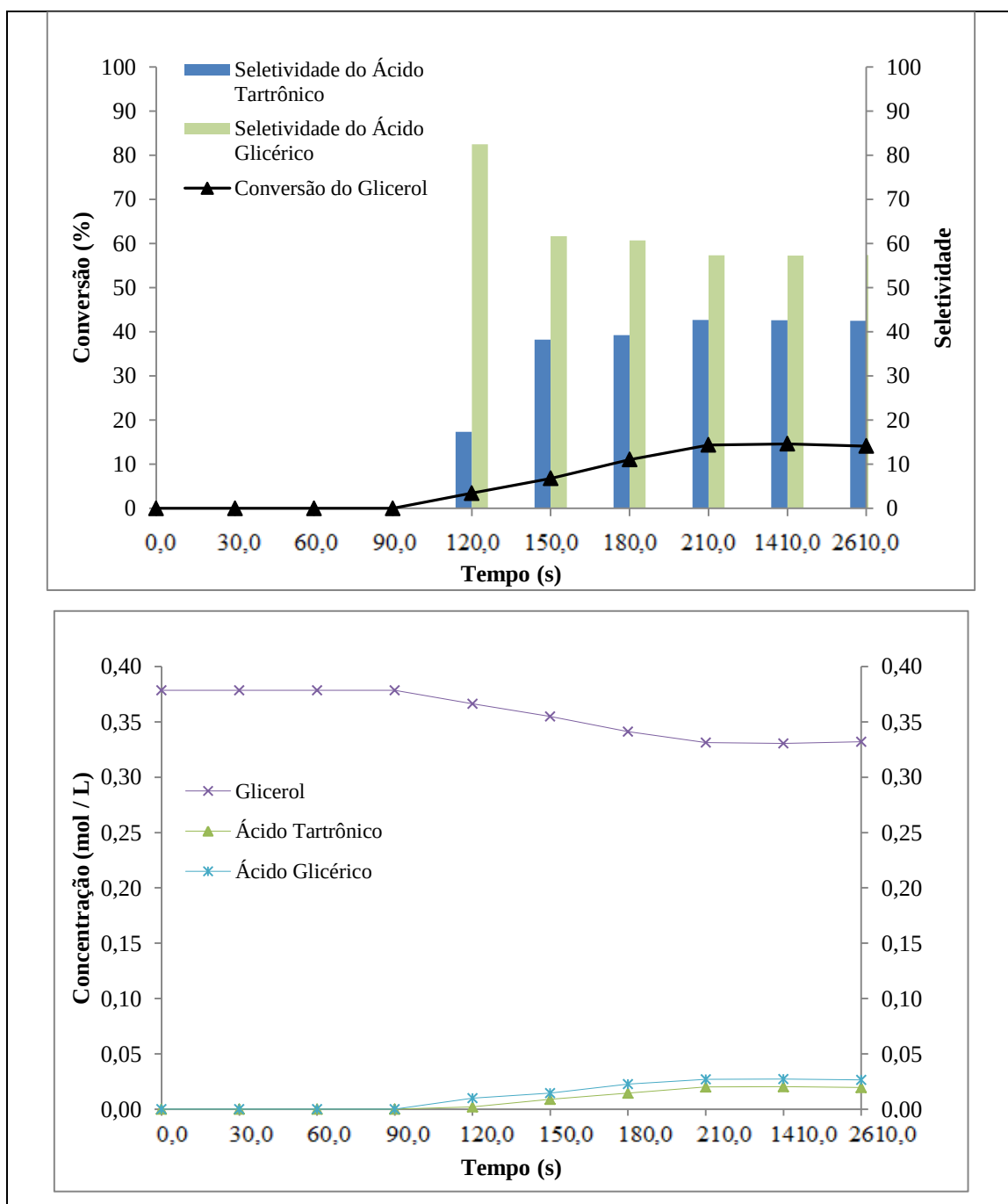


Figura 3. 10 – Resultados para a concentração, seletividade e conversão (40°C e $1,54 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).

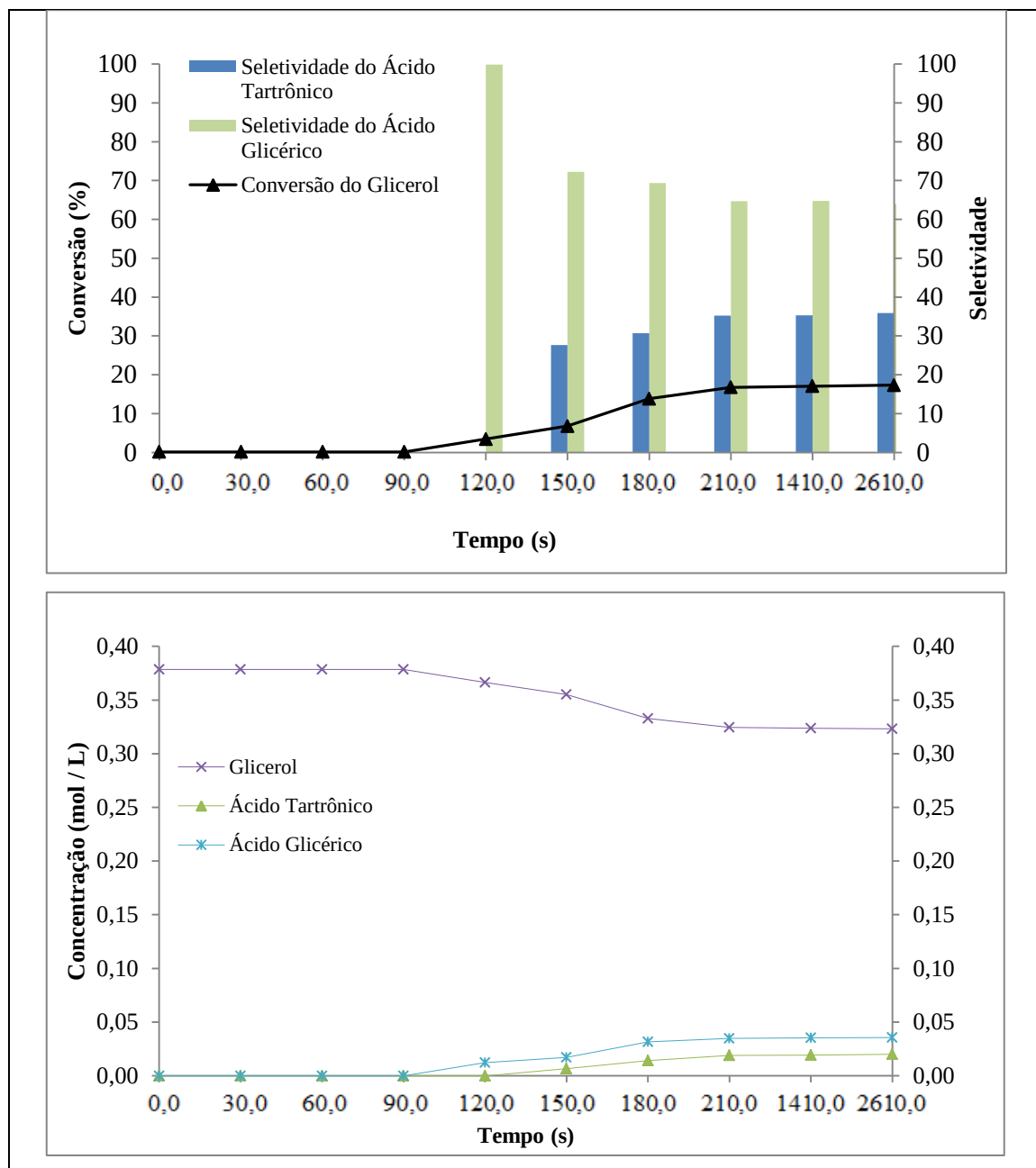


Figura 3. 11 – Resultados para a concentração, seletividade e conversão (40°C e $1,17 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).

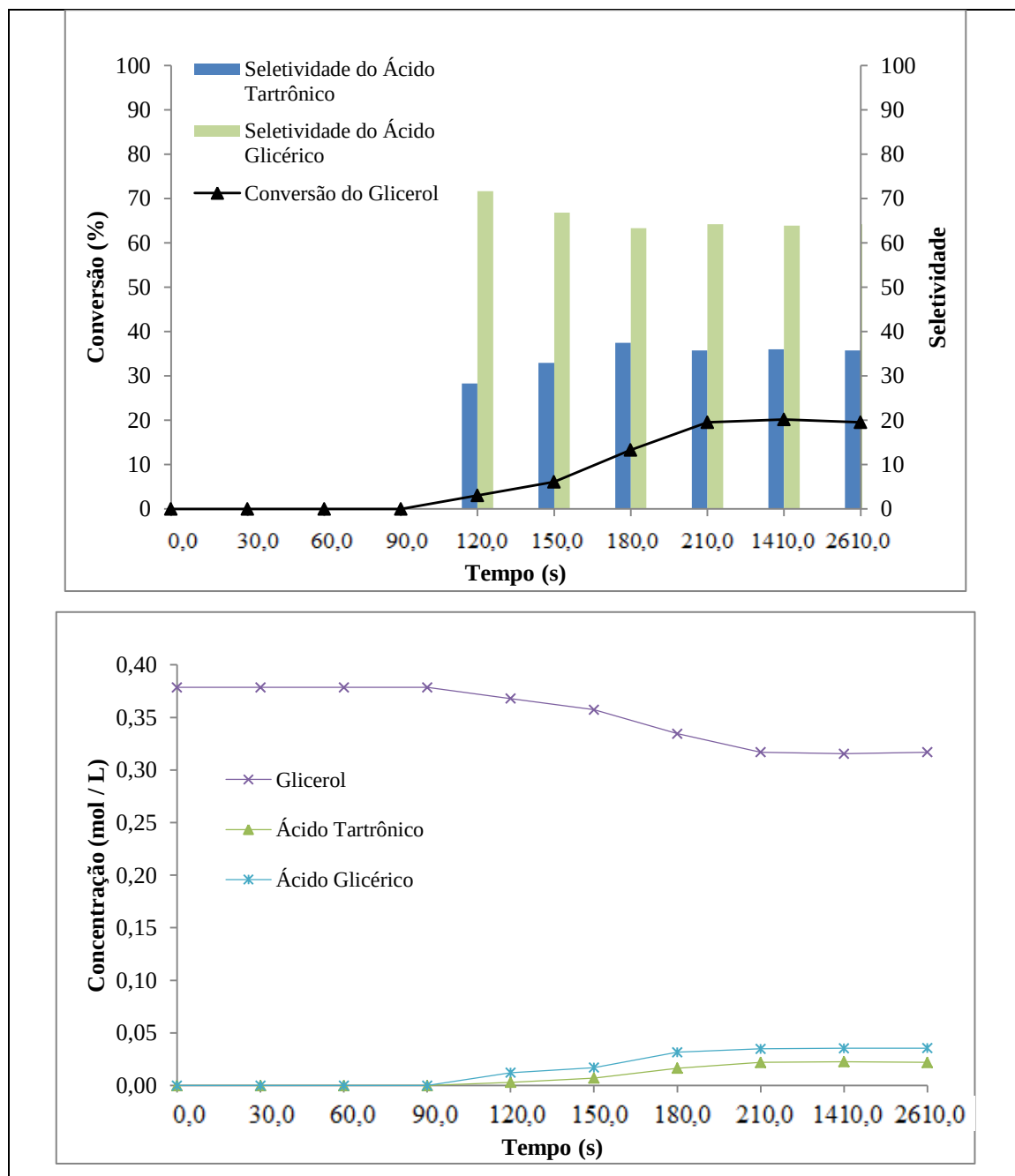


Figura 3. 12 - Resultados para a concentração, seletividade e conversão (40°C e $1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).

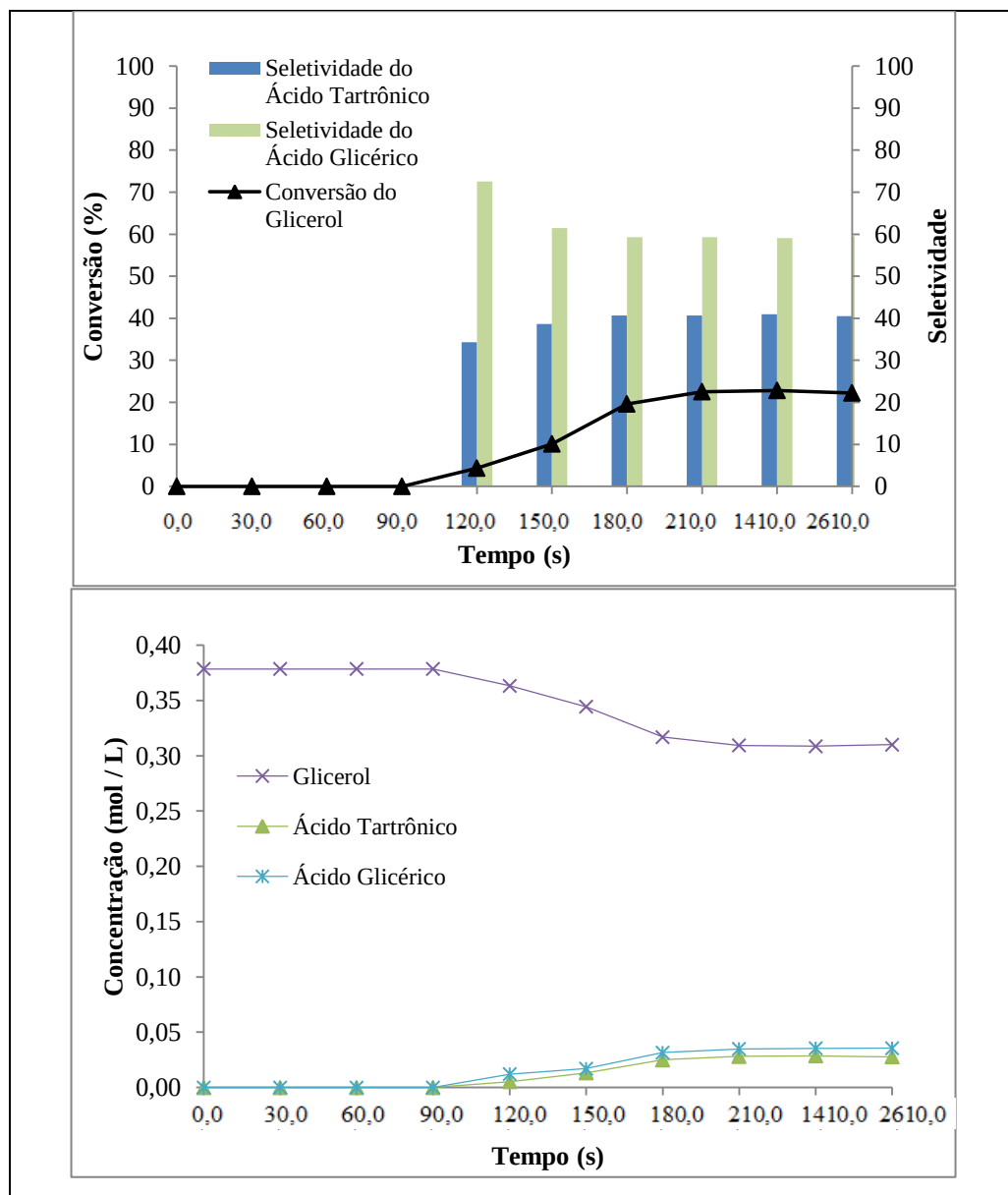


Figura 3.13 – Resultados para a concentração, seletividade e conversão (40°C e $0,83 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$).

Como pode ser visto nas Figuras (3.8 – 3.13), a seletividade do ácido glicérico é elevada em todas as reações, entretanto, conforme os resultados de Brainer Neto (2012), porém, este parâmetro diminui com a elevação da temperatura com relação a esse ácido. Em termos de variação de concentração conclui-se que quanto maior a temperatura e menor vazão (em conformidade com as conversões) maiores serão essa variação. Para todos esses parâmetros analisados, o regime estacionário é atingido em menos de cinco minutos.

3.2.3. Modelagem Cinética

O mecanismo proposto para o processo de oxidação do glicerol, com base nos resultados obtidos, é dado pela Figura 3.14.

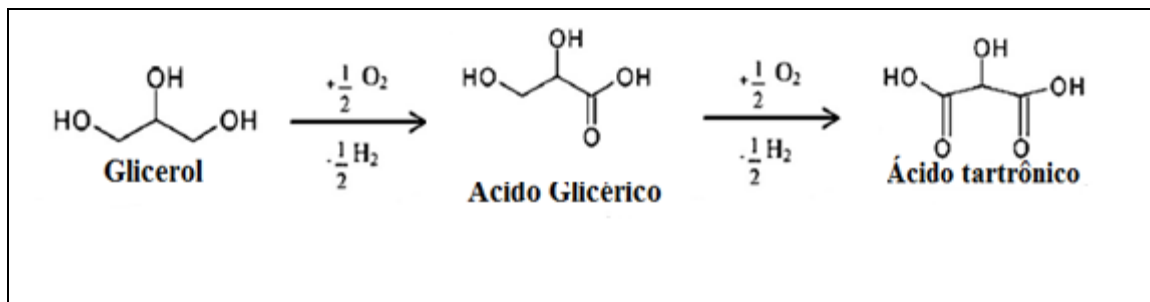


Figura 3. 14 – Mecanismo simplificado proposto para a oxidação catalítica do glicerol em um RLG na presença de NaOH no meio reacional.

Diante os resultados obtidos nesta etapa de testes catalíticos, o mecanismo proposto para a cinética levou em consideração várias etapas: desprezaram-se os efeitos de transferência de massa interno, a reação é suficientemente rápida e acontece na superfície do catalisador e os efeitos de adsorção foram desconsiderados. Com isso, fez-se uso da Equação 1.88, onde o termo cinético é representado pelas Equações 3.10, 3.11 e 3.12:

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_G \quad (3.10)$$

$$\frac{dC_{AG}}{dt} = k_1 C_G - k_2 C_{AG} \quad (3.11)$$

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = k_2 C_{AG} \quad (3.12)$$

Onde é considerada uma reação de 1ª ordem, os termos k_1 e k_2 são constantes cinéticas e intrínsecas ao estudo envolvido, C_G , C_{AG} e C_{AT} são as concentrações do glicerol, do ácido glicérico e do ácido tartrônico, respectivamente. As condições iniciais para o sistema foi dado segundo as equações 3.13 e 3.14.

$$C_G(0) = C_{G0} \quad (3.13)$$

$$C_{AG}(0) = C_{AG0} \quad (3.14)$$

A princípio usaram-se informações do teste com os melhores resultados ($0,83 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) – Figura 3.13- após a obtenção dos valores de k_1 e k_2 , procedeu-se com um teste (para mesma condições de temperatura 40°C) para outra vazão, $1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. A Figura 3.15 ilustra os testes para a obtenção dos parâmetros cinéticos, onde os dados experimentais e teóricos foram plotados. As constantes cinéticas foram: $k_1 = 1,96 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 2,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

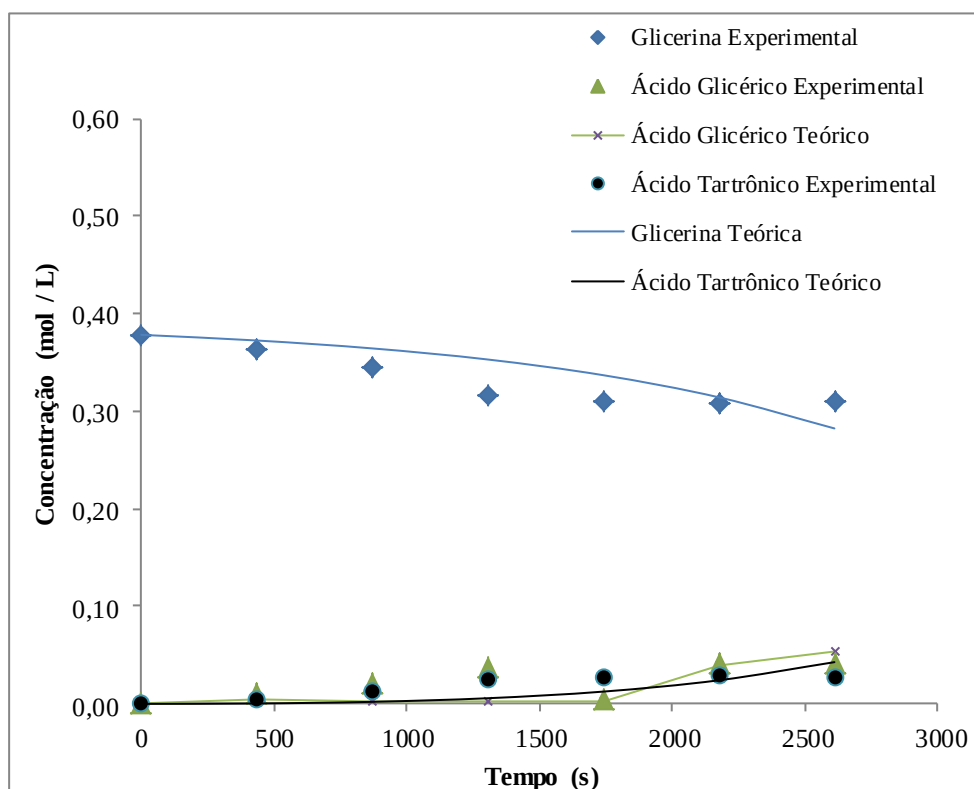


Figura 3. 15 – Gráfico da modelagem para a vazão de $0,83 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ e 40°C .

A Figura 3.16 apresenta uma validação do modelo cinético proposto, onde a mesma descreve uma condição diferente da anterior em termos de vazão. Conforme se analisa nesse gráfico, os dados foram ajustados de forma satisfatória, podendo o modelo ser um objeto de estudo e aprofundamento para futuras melhorias.

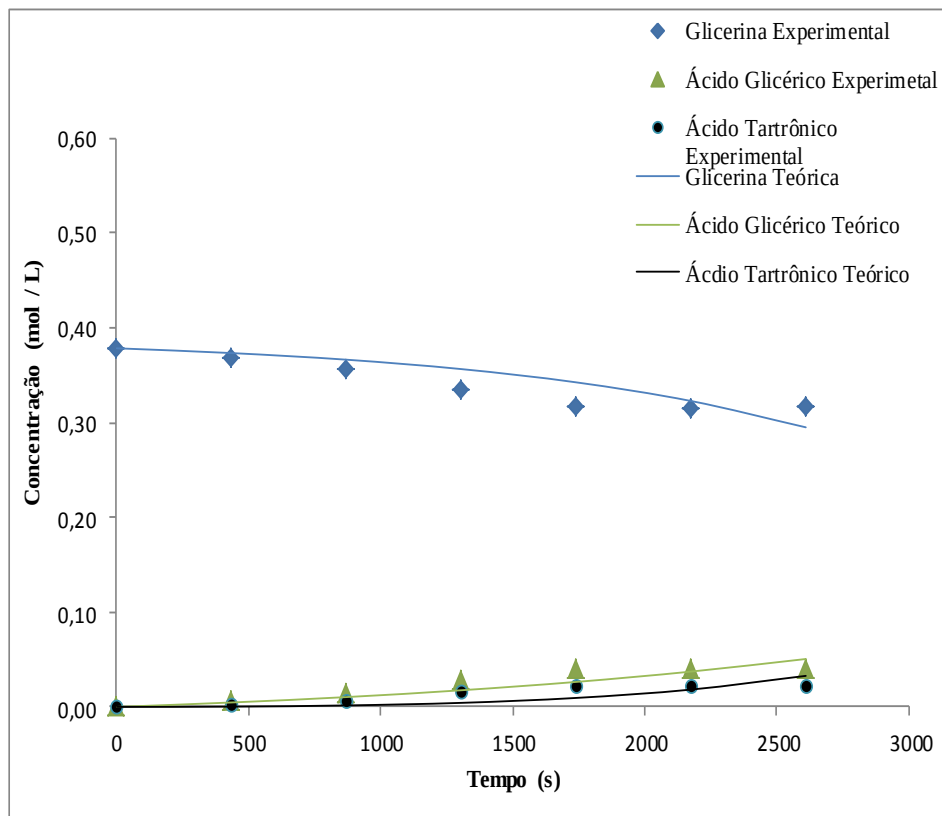


Figura 3. 16 – Gráfico da modelagem para a vazão de $1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ e 40° C .

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Segundo o planejamento operacional sobre o RLG, onde o foco principal foi à avaliação hidrodinâmica e os objetivos secundários os testes catalíticos seguido de uma simples validação do modelo proposto, as metas propostas foram alcançadas de forma satisfatória. Num primeiro momento com o auxílio da função de distribuição dos tempos de residência, permitiu-se avaliar o comportamento do escoamento para os sistemas Glicerol (10%)-O₂-Carvão e Glicerol (10%)-Carvão, determinando-se o tempo de residência médio (t_r) e a variância (σ^2), parâmetros necessários para caracterizar a DTR do sistema de leito gotejante. Os principais resultados hidrodinâmicos foram: i) Número de misturadores, j (18, sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão e 10, sistema Glicerol(10%)-Carvão); ii) Coeficiente global de transferência de massa, k_m ($6,97 \cdot 10^{-7}$ m/s, sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão e $6,50 \cdot 10^{-7}$ m/s, sistema Glicerol(10%)-Carvão – modelo Lima Filho, 1991; $8,60 \cdot 10^{-7}$ m/s, sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão e $6,50 \cdot 10^{-7}$ m/s, sistema Glicerol(10%)-Carvão – modelo Van Deemter *et al.*, 1956); iii) Dispersão axial líquida, D_{ax} ($0,66 \cdot 10^{-7}$ – $5,7 \cdot 10^{-7}$ m²/s, sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão e $0,38 \cdot 10^{-7}$ – $2,01 \cdot 10^{-7}$ m²/s, sistema Glicerol(10%)-Carvão); iv) Retenção líquida $h_L = 0,47 - 0,51$; v) Perda de carga $\Delta P/H$ (1070,34 – 3500,34 Pa/m, sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão e 38,22 – 105,32 Pa/m, sistema Glicerol(10%)-Carvão) e outras informações com o auxílio de correlações (fator de molhabilidade e coeficientes de transferência de massa locais).

Em consequência dos resultados dos testes hidrodinâmicos, testes catalíticos foram efetuados através do processamento contínuo da oxidação do glicerol em reator de leito gotejante, concretizado no segundo momento desta pesquisa. Nesta etapa, o catalisador Pt(2%)/C foi desenvolvido nas seguintes condições operacionais: faixa de vazão da fase líquida entre $0,83 \cdot 10^{-7}$ m³/s a $1,54 \cdot 10^{-7}$ m³/s, temperatura variando de 35 a 40°C e pressão de 1 atm. . Os resultados obtidos mostraram um rendimento na faixa de 8,48 a 22,81 %, formação dos ácidos glicérico e tartrônico como produtos e seletividade variando entre 25,67 a 74,32 %, respectivamente. Por fim, desenvolveu-se uma modelagem cinética dos dados experimentais e parâmetros cinéticos estimados ($k_1 = 1,96 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹ e $k_2 = 2,33 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹) e validados.

Estudos posteriores poderão aprimorar a avaliação da etapa hidrodinâmica, aplicando outros tipos de perturbação ao sistema, aumentando o número de pontos analisados e

inserindo outras variáveis, além das estudadas. Além disso, pode-se propor fazer um estudo conjunto entre os reatores de leito inundado e de leito gotejante. Com relação aos testes catalíticos, esta etapa deverá ser mais aprofundada, buscando outros catalisadores, aumentar a quantidade de massa de catalisador, efetuar mais análises ou caracterizações sobre o catalisador, usar o glicerol com grau de pureza inferior ao usado neste trabalho e usar ar sintético como fase móvel gasosa no lugar do gás oxigênio.

5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AL-DAHMAN, M. **Effects of high pressure and fines on the hydrodynamics of trickle-bed reactors**. D.Sc. Thesis, Gash&on University, St Louis, MO, 1993.

AL-DAHMAN, M. H.; DUDUKOVIC, M. P. Catalyst Wetting Efficiency in Trickle – Bed Reactors at High Pressure. **Chemical Engineering Science**, v.50, p.2377-2389, 1995.

ALICILAR, A.; BICER, A.; MURATHAN, A. The Relation Between Weting Efficiency and Liquid Holdup in Packed Columns. **Chemical Engineering Communication**, v.128, p.95, 1994.

AL-SUDANI, F. T. J.; AL-NAIMI, S. A.; HALABAIA, E. K. Hydrodynamics and flow regime transition study of trickle bed reactor at elevated temperature and pressure. **Chemical Engineering Research and Design**, v.89, p.930–939, 2011.

ATTA, A.; ROY, S.; NIGAM, D.P. Investigation of liquid maldistribution in trickle-bed reactors using porous media concept in CFD. **Chemical Engineering Science**, v.62, p.7033–7044, 2007.

AUTHELIN, J. R. **Etude du transport de matière dans les catalyseurs à base de zéolite per méthode chromatographique. Cas d'un tracer inerte en présence et en absence de réaction chimique**. These du Doctorat, INPL-Institut Nacional Polytechnique de Lorraine, Nancy-France, 1988.

AYDIN, B.; LARACHI, F. Trickle bed hydrodynamics and flow regime transition at elevated temperature for a Newtonian and a non-Newtonian liquid. **Chemical Engineering Science**, v.60, p.6686–6700, 2005.

BAILEY, J. E.; OLLIS, D. F. **Biochemical Engineering Fundamentals**, 2^a edition. McGraw-Hill, 1986.

BAKOS, M.; CHARPENTIER, J.C. Taux de Retention pour des Écoulements Gaz-Liquide à Co-Courant vers le Bas dans les Colonnes à Garnissage Arrosé et Noyé. **Chemical Engineering Science**, v.25, p.1822, 1970.

BAUER, R.; HEKMAT, D. For a recent interesting study aimed at optimisation of the biotechnological process. **Biotechnology Progress**, v.22, p.278, 2006.

BAUSSARON, L.; JULCOUR-LEBIGUE, C.; BOYER, B.C.; WILHELM, A.M.; DELMAS, H. Effect of partial wetting on liquid/solid mass transfer in trickle bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v.62, p.7020–7025, 2007.

BEIMESCH, W. E.; KESSLER, D. P. Liquid – gas distribution measurements in the pulsing regime of two – phase concurrent flow in packed. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.17, p.1160, 1971.

BENKRID, K.; RODE, S.; PONS, M.N.; PITIOT, P.; MIDOUX, N.. Bubble flow mechanisms in trickle beds—an experimental study using image processing. **Chemical Engineering Science**, v.57, p.3347–3358, 2002.

BESSON, M.; GALLEZOT, P. Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts. **Catalysis Today**, v.57, p.127–141, 2000.

BESSON, P.; GALLEZOT, F.; LAHMER, G.; FLÈCHE, P.; FUERTES, J. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Catalysis Today**, v.152, p.116, 1995.

BIANCHI, CLAUDIA L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. **Catalysis Today**, v.102-103, p.203-212, 2005.

BIARDI, G.; BALDI, G. Three-phase catalytic reactors. **Catalysis Today**, v.52, p.223-234, 1999.

BJRNSTAD, T.; MAGGIO, G. E. **Radiotracer technology as applied to interwell communication in oilfields**. Manuscript, IAEA: Vienna, 2000.

BOELHOUWER, JACO G. **Nonsteady Operation of Trickle-bed Reactors : hydrodynamics, mass and heat transfer**. Tese de Doutorado, Eindhoven, Holanda: Technische Universiteit Eindhoven, 2001.

BRAINER, J. E. N. **Biorrefino da Glicerina para a Produção de Ácido Glicérico e Propileno Glicol**. Dissertação de Mestrado, Recife:PE, UFPE, 2012.

BRKLJAC, B.; BLUDOWSKY, T.; DIETRICH, W.; GRUNEWALD, M.; AGAR, D.W. Modelling of unsteady-state hydrodynamics in periodically operated trickle-bed reactors: influence of the liquid-phase physical properties. **Chemical Engineering Science**, v.62, p.7011–7019, 2007.

BURGHARDT, A.; BARTELMUS, G.; JAROSZYNSKY, M.; KOLODZIEJ, A. Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent gas- liquid downflow. **The Chemical Engineering Journal**, v.58, p.83-99, 1995.

CABRAL, A. C. S. **Modelagem e Validação do Processo Contínuo de Produção de Polióis em Reator de Leito Gotejante**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2006.

CÂNDIDO, Paulo Andre. **Análise Dinâmica Experimental e Modelagem dos Processos Hidrodinâmicos e de Interação Líquido-Sólido em Reator Trifásico de Leito Gotejante**. Dissertação de Mestrado, Natal, RN: UFRN, 1994.

CHARPENTIER, J. C. Recent Progress in Two-Phase Gas-Liquid Mass Transfer in Packed Beds, **Chemical Engineering Journal**, vol.11, p.161, 1976.

CHARPENTIER, J. C., BAKOS, M.; LE GOFF, P. Question IV, rapport 10, Sté Hydrotechnique de France, **XIII émes Journées de L’hydraulique**, Paris, 1972.

CHARPENTIER, J. C.; ELLMAN, M. J.; MIDOUX, N.; WILD, G.; LAURENT, A. A new, improved liquid hold-up correlation for trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n° 7, p.1677–1684, 1989.

CHARPENTIER, J. C; FAVIER, M. Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.21, p.1213, 1975.

CHENG, Z.M.; ANTER, A.M.; YUAN, W.K. Intensification of phase transition on multiphase reactions. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.47, p.1185–1192, 2001.

CHENG, Z.M.; ZHOU, Z.M.; YUAN, W.K. Determination of catalyst wetting fraction on the molecular level. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.53, p.741–745, 2007.

CHOU, T. S.; WORLEY JR., F. L.; LUSS, D. Transition to pulsed flow in mixed-phase concurrent downflow through a fixed bed. **Industrial & Engineering Chemistry Process and Development**, v.16, p.424, 1977.

CHOU, T. S.; WORLEY, F.L; LUSSD. Local particle-liquid mass transfer fluctuations in mixed phase cocurrent downflow through a fixed bed in the pulsing regime. **Industrial Engineering Chemical Fundamentals**, v.18, p.279, 1979.

CIRIMINNA, R.; PALMISANO, G.; DELLA PINA, C.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. **Tetrahedron Letters**, v.47, p.6993, 2006.

COLOMBO, A.J.; BALDI, G.; SICARDI, S. Liquid-solid contacting effectiveness in trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v.31, p.1101-1108, 1976.

DAN, L.; SHIYU, C.; JING, G.; JUNHUA, W.; PING, C.; ZHAOYIN, H. Glycerol Oxidation with Oxygen over Bimetallic Pt–Bi Catalysts under Atmospheric Pressure. **Chinese Journal of Catalysis**, v.32, p.1831–1837, 2011.

DANKWORTH, D. C.; KEVREKIDIS, I. G.; SUNDARESAN, S. Dynamics of pulsing flow in trickle beds. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.35, [p.1283–1292](#), 1989.

DEMETRIS, T.; PAPAYANNAKOS, N. Axial dispersion and hold up in a bench-scale trickle-bed reactor at operating conditions. **Chemical Engineering Science**, v.49, n°.4, p.523-529, 1994.

DEMIREL, S.; LEHNERT, K.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Use of renewables for the production of chemicals: glycerol oxidation over carbon supported gold catalysis. **Applied Catalysis**, v.70, p.637-643, 2007a.

DEMIREL, S.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon support gold catalyst. **Catalysis Today**, v.102–103, p.166–172, 2005.

DEMIREL, S.; LUCAS, M.; WARNA, J.; SALMI, T.; MURZIN, D.; CLAUS, P. Reaction kinetics and modelling of the gold catalysed glycerol oxidation. **Topics in catalysis**, junho, 2007b.

DUDUKOVIC, M. P. Catalyst Effectiveness Factor and Contacting Efficiency in Trickle Bed Reactors. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.23, p.940 – 944, 1977.

EL-HISNAWI, A.A.; DUDUKOVIC, M.P.; MILLS, P.L. Trickle-bed reactors: dynamic tracer tests, reaction studies, and modeling of reactor performance. **ACS Symposium Series**, v.196, p.421–440, 1982.

ELLMAN, M.J.; MIDOUX, N.; LAURENT, A.; CHARPENTIER, J.C. A new improved pressure drop correlation for trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v.43, p.2201–2206, 1988.

ERGUN, S. Fluid flow through packed columns. **Chemical Engineering Progress**, v.48, p.89, 1958.

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

FOGLER. H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** 4^a edition, New Jersey, Prentice Hall, 2012, 853 p.

FUKUSHIMA, S.; KUSAKA, K. Interfacial area boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.10, n°6, p.461-467, 1977.

GERMAIN, A., L'HOMME G., LEFEBRE, A. The trickle flow and bubble flow reactors in chemical processing, In Chemical Engineering of Gas-liquid-solid Catalyst Reactions, **L'Homme G.A., CEBEDOC**, Liege, Belgium, p.265, 1979.

GIANETTO, A.; BALDI, G.; SPECCHIA, V.; SICARDI, E S. Hydrodynamics and solid-liquid contacting effectiveness in trickle-bed reactors. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.24, p.1087-1104, 1978.

GIANETTO, A.; SPECCHIA, V. Trickle-bed reactors: state of art and perspectives. **Chemical Engineering Science**, v.47, p.3197-3213, 1992.

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.

GOTO, S; SMITH, J.M. Trickle-bed reactor performance. Part I - Holdup and mass transfer effects. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.21, p.706, 1975.

HANRATTY, P.J.; DUDUKOVIC, M.P. Detection of flow maldistribution in trickle-bed reactors via tracers. **Chemical Engineering Science**, v.47, n°12, p.3003-3014, 1992.

HERSKOWITZ, M. Wetting efficiency in trickle-bed reactors: its effect on the reactor performance. **Chemical Engineering Journal**, v.22, p.167–175, 1981.

HERSKOWITZ, M.; SMITH, J.M. Trickle-bed reactors: A review. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.29, p.1–18, 1983.

HOLUB, R.A.; DUDUKOVIĆ, M.P.; RAMACHANDRAN, P.A. Phenomenological model for pressure drop, liquid holdup, and flow regime transition in gas liquid trickle flow. **Chemical Engineering Science**, v.47, p.2343-2348, 1992.

HOROWITZ G.I.; CUKIERMAN A.L.; CASSANELLO M.C. Flow regime transition in trickle beds packed with particles of different wetting characteristics – check-up on new tools. **Chemical Engineering Science**, v.52, p.3747-3755, 1997.

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

HUTTON, B.E.T.; LEUNG, L.S.; BROOKS, P.C.; NICKLIN, D.J. On Flooding in Packed Columns. **Chemical Engineering Science**, v.29, p.493-500, 1974.

JIMENEZ, B; NOYOLA, A.; CAPDEVILLE, B. Selected Dyes for residence time distribution evaluation in bioreactors, **Biotechnology Techniques**, v.2, p.77-82, 1988.

KAGUEI, S.; SHIOZAWA, B.; WAKAO, N. Dispersion Concentric Model for Packed Bed Heat Transfer. **Chemical Engineering Science**, v.32, p.507 – 513, 1977.

KAN, K.M.; GREENFIELD, P.F. Pressure drop and holdup in two-phase cocurrent trickle flows through beds of small packings. **Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.18, p.740–745, 1979.

KATJA, L. **Modelling Gas-Liquid Flow in Trickle-Bed Reactors**. Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology. Helsinki University of Technology, 2009.

KETCHIE, W.C.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R.J. Promotional Effect of Hydroxyl on the Aqueous Phase Oxidation of Carbon Monoxide and Glycerol over Supported Au Catalysts. **Topics in Catalysis**, v.44, p.307, 2007b.

KETCHIE, W.C.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R.J. Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts. **Journal of Catalysis**, v.250, p.264–273, 2007a.

KHANNA, R; NIGAM, K.D.P. Partial Wetting in Porous Catalyst: Wettability and Wetting Efficiency. **Chemical Engineering Science**, v.57, p.3401-3405, 2002.

KONDAMUDI, N.; MISRA, M.; BANERJEE, S.; MOHAPATRA, S.; MOHAPATRA, S. Simultaneous production of glyceric acid and hydrogen from the photooxidation of crude glycerol using TiSi_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, v.126, p.180– 185, 2012.

LAFITI, M. A.; RODE, S.; STORCK, A.; MIDOUX, N. Hydrodynamic study of a trickle-bed reactor by means of microelectrodes: Analysis of the probability densities. **Chemical Engineering Science**, v.47, p.2331-2336, 1992.

LARACHI, F.; LAURENT, A.; MIDOUX, N.; WILD, G. Experimental Study of a Trickle-Bed Reactor Operating at High Pressure: Two-Phase Pressure Drop and Liquid Saturation. **Chemical Engineering Science**, v.46, p.L233-1246, 1991.

LARKINS, R.P.; JEFFREY, D.W.; WHITE, R.R. Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.7, n^o.2, p.231–239, 1961.

LAZZARONI, C.L.; KESELMAN, H.R.; FIGOLI, N.S. Colorimetric evaluation of the efficiency of liquid-solid contacting in trickle flow. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.27, p.1132–1135, 1988.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 1^a ed. São Paulo, Editora Edgard, 2000, 563p.

LIANG, D.; GAO, J.; WANG, J.; CHEN, P.; WEI, Y.; HOU, Z. Bimetallic Pt – Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base – free aqueous solution. **Catalysis Communications**, v.12, p.1059–1062, 2011.

LILES, A.W.; GEANKOPLIS, G.J. Axial diffusion of liquids in packed beds and end effects. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.6, p.591–595, 1960.

LIMA FILHO, N. M. **Desenvolvimento Experimental e Modelagem do Processo de Hidrólise e Hidrogenação da Biomassa Sacarídica**. Dissertação de Mestrado, Natal, RN: UFRN, 1991.

LIU, G.; LAN, JIANG-AN; CAO, Y.; ANG, Z.; CHENG, Z.; MI, Z. New insights into transient behaviors of local liquid-holdup in periodically operated trickle-bed reactors using electrical capacitance tomography (ECT). **Chemical Engineering Science**, v.64, p.3329–3343, 2009.

LOCKHART, R.W.; MARTINELLI, R.C. Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two components flow in pipes. **Chemical Engineering Science**, v.45, p.3948, 1949.

MAGIO, G. E. **Aplicaciones industriales de radiotrazadores y fuentes selladas de radiación**. Proyecto RLA-8-024, ARCAL, n°43, CNEA: Buenos Aires, 2000.

MALLAT, T.; BODNAR, Z.; BAIKER, A. Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.78, p. 377, 1993.

MARANHÃO, L. C. A. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 1997.

MARANHÃO, L. C. A; **Processo contínuo de hidrogenação catalítica de sacarídeos em reator de leito gotejante**. Tese de Doutorado. Campinas, SP: UNICAMP, 2001.

MEYERS, R.A. **Handbook of petroleum refining processes**, 2^a ed., McGraw-Hill, New York, 1996.

MICHELL, R.W.; FURZER, I.A. Mixing in trickle flow through packed beds. **The Chemical Engineering Journal**, v.4, p.53–63, 1972.

MIDOUX, N.; FAVIER, M.; CHARPENTIER, J. C. Flow pattern, pressure drop, and liquid holdup data in gas-liquid downflow packed bed with foaming and nonfoaming hydrocarbons. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.9, p.350, 1976.

MILLS, P. L.; DUDUKOVIC, M.P. Evaluation of liquid–solid contacting in trickle bed reactors by tracer methods. **ACS Symposium Series**, v.237, p.37, 1984.

Ministério de Minas e Energia. 2012. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/2_-_BEN_-_Ano_Base/1_-_BEN_Portugues_-_Inglxs_-_Completo.pdf>. Acesso em 07 fev. 2013.

MORAES, J. E. F. **Modelagem dinâmica e análise experimental de processos gás-sólido em leito fixo.** Dissertação de Mestrado, Recife, PE:UFPE, 1999.

MOTA, C.J.A.; GONÇALVES, V.L.C.; SILVA, C.X.A. Gliceriquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v.32, p.639-648, 2009.

MUNTEANU, M.L C.; LARACHI, F. Flow regimes in trickle beds using magnetic emulation of micro/macrogravity. **Chemical Engineering Science**, v.64, p.39–402, 2009.

NUNES, F. F. **Avaliação Dinâmica do Escoamento de uma Coluna de Leito Fixo Utilizando a Técnica de Distribuição de Tempos de Residência.** Monografia de Graduação em Engenharia Química, Recife, PE: UFPE, 2011.

OTAKA, T.; OKADA, K. Liquid holdup in packed towers. **Kagaku Kogaku**, v.17, p.176, 1953.

POLLINGTON, S.; DAN I.; LANDON, P.; SANKAR, M.; DIMITRATOS, N.; WAGLAND, A., HUTCHINGS, G.J.; STITT, E.H. Enhanced selective glycerol oxidation in multiphase structured reactors. **Catalysis Today**, v.145, p.169–175, 2008.

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

RAMACHANDRAN, P. A.; CHAUDHARI, E R. V. Three-phase packed-bed reactor types maintain a stationary catalyst in a supported bed. **Chemical Engineering**, p.74 – 85, 1980.

RAMACHANDRAN, P. A.; DUDUKOVIC, M. P.; MILLS, P. L. Recent advances in the analysis and design of trickle-bed reactors. **In Reactions and Reaction Engineering**, Indian Academy of Sciences, Bangalore, p.269-298, 1987.

RAMACHANDRAN, P.A.; SMITH, J.M. Dynamic behavior of trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v.34, p.75-91, 1979.

RAO, V. G.; ANANTH, M. S.; VARMA, B. G. Hydrodynamics of two-phase current downflow through packed beds. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.29, p.467-483, 1983.

RING, Z. E.; MISSEN, R. W. Trickle-bed reactors: tracer study of liquid holdup and wetting efficiency at high temperature and pressure. **Canadian Journal Chemical**, v.69, p.1016, 1991.

RONCAL, T.; MUÑOZ, C.; LORENZO, L.; MAESTRO, B.; DEL MAR DÍAZ DE GUEREÑU, M. Two-step oxidation of glycerol to glyceric acid catalyzed by the *Phanerochaete chrysosporium* glyoxal oxidase. **Enzyme and Microbial Technology**, v.50, p.143–150, 2012.

ROQUET, L.; BELGSIR, E.M.; LBGER, J.M.; LAMY, C. kinetics and Mechanisms of the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol as Investigated by Chromatographic Analysis of the

Reaction Products: Potential and pH Effects. **Eletroquímica Acta**, v.39, nº16, p. 2387-2394, 1994.

SATO, Y.; HIROSE, T.; TAKAHASHI, F.; TODA, M. Performance of fixed – bed catalytic reactor with cocurrent gas – liquid flow. **Institute Pacific Chemical Engineering Congress**, p.187, 1972.

SATO, Y.; HIROSE, T.; TAKAHASID, F.; TODA, M.; HASIDGUCID, J. Flow pattern of cocurrent gas-liquid downflow in packed reactor. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.6, p.15, 1973.

SATTERFIELD, C.N. Trickle-bed reactors. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.21, p.209–228, 1975.

SILVA, J.D. Dynamic Evaluation for Liquid Tracer in a Trickle Bed Reactor. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v.33, nº3, p.273, 2011.

SOBCZAK, I.; JAGODZINSKA, K.; ZIOLEK, M. Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides—A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts. **Enzyme and Microbial Technology**, v.50, p.143–150, 2012.

SPECCHIA, V.; BALDI, G. Pressure drop and liquid holdup for two-phase cocurrent flow in packed beds. **Chemical Engineering Science**, v.32, p.515, 1977.

SPECCHIA, V.; BALDI, G.; GIANETTO, A. Solid-liquid mass transfer in concurrent twophase flow through packed beds. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.17, p.362–367, 1978.

STEFAN L.A.; MATTHÄUS S.C; GUEBITZ, G. Oxidation of glycerol by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPO) in the presence of laccase. **Bioresource Technology**, v.100, p.4541–4545, 2009.

STEPHEN, W. Local Thermal Equilibrium: an Application to Packed Bed Catalytic Reactor Design. **Chemical Engineering Science**, v.41, p.2029-2039, 1986.

TAHRAOUI, K. **Hydrodynamique, transferts de matiere, mise en euvre et modelisation d'une reaction catalytique dans un reacteur triphase Vertilix muni d'un Venturi jet**. Ph.D. Dissertation, Institute National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1990.

TOSUN, G. A study of cocurrent downflow of nonfoaming gas-liquid systems in a tracer tests, reaction studies, and modeling reactor performance. **ACS Symposium Series**, v.196, p.421-440, 1984.

TRAMBOUZE, P. **Engineering of hydrotreating processes, in Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products**, De Lasa H.I., Dogu G., Ravella A., NATO. Advanced Study Institute Series E, Plenum, New York, p. 425, 1993.

TUREK, F.; LANGE, R. Mass transfer in trickle-bed reactors at low Reynolds number. **Chemical Engineering Science**, v.36, p.569-579, 1981.

TURPIN, J. L.; HUNTINGTON, R. L., Prediction of pressure drop for flow – phase, two – component cocurrent flow in packed beds. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.13, p.1196, 1967.

URSEANU, M. I.; BOELHOUWER, J.G.; BOSMANB, H.J.M.; SCHROIJEN, J.C.; KWANT, G. Estimation of trickle-to-pulse flow regime transition and pressure drop in high-pressure trickle bed reactors with organic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v.111, p.5-11, 2005.

VAN DEEMTER, J. J.; ZUIDERWEG, F. J.; KLINKENBERG, A. Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography. **Chemical Engineering Science**, v.5, p.271-289, 1956.

VAN HASSELT, B.W.; CALIS, H.P.A.; SIE, S.T.; VAN DEN BLEEK, C.M. Liquid holdup in the three-levels-of-porosity reactor. **Chemical Engineering Science**, v.54, p.1405-1411, 1999.

WAMMES, W.J.A.; MECIDELSEN, S.J.; WESTERTEP, K.R. The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. **Chemical Engineering Science**, v.45, p.3149-3158, 1990.

WAMMES, W. J.A. The Influence of the Reactor Pressure on the Hydrodynamics in a Cocurrent Gas-Liquid Trickle-Bed Reactor. **Chemical Engineering Science**, v.45, p.2247-2254, 1990.

WAMMES, W.J.A.; WESTERTEP, K.R. Hydrodynamics in a pressurized cocurrent gasliquid trickle-bed reactor. **Chemical Engineering and Technology**, v.14, p.406–413, 1991.

WAMMES, W.J.A.; MIDDELKAMP, J.; HUISMAN, W.J.; DEBAAS, C.M.; WESTERTEP, K.R. Hydrodynamic in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. **American Institute of Chemical Journal**, v.37, n.12, p.1849-1855, 1991.

WEEKMANN, V. W.; MYERS, J. E. Fluid Flow Characteristics of co - current gas – liquid flow in packed beds. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v.10, p.951, 1964.

WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system. **Applied Catalysis A: General**, v.413–414, 109–116, 2012.

ZHOU, L.; DAI, A.; DAI, Y.; VOSE, R. S.; ZOU, CHENG-ZHI; TIAN, Y.; CHEN, H. Spatial dependence of diurnal temperature range trends on precipitation from 1950 to 2004. **Climate Dynamics**, v.32, p.429–440, 2009.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Neste anexo estão contidas informações sobre o tempo de residência, a variância e a variância reduzida (Tabela A.1). As Figuras A.1 A.2 são referentes ao uso do modelo usado por Lima Filho (1991), no Item 1.4.

TABELA A. 1 – Informações experimentais sobre o tempo de residência, a variância e a variância reduzida (Fonte: LIMA FILHO, 1991).

Vazão $Q_L \times 10^7$ (m ³ /s)	Sistema					
	Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão			Glicerol (10%)-Carvão		
	t_R (s)	σ^2 (s ²)	σ_{θ}^2 (s ²)	t_R (s)	σ^2 (s ²)	σ_{θ}^2 (s ²)
1,54	640,20	129600,00	0,32	590,40	125604,00	0,36
1,82	583,20	117000,00	0,34	568,20	108720,00	0,34
1,97	531,60	102420	0,36	540,30	102204,00	0,35
2,2	508,20	99468	0,39	487,80	95400,00	0,40
2,68	454,80	87480	0,42	438,00	81000,00	0,42

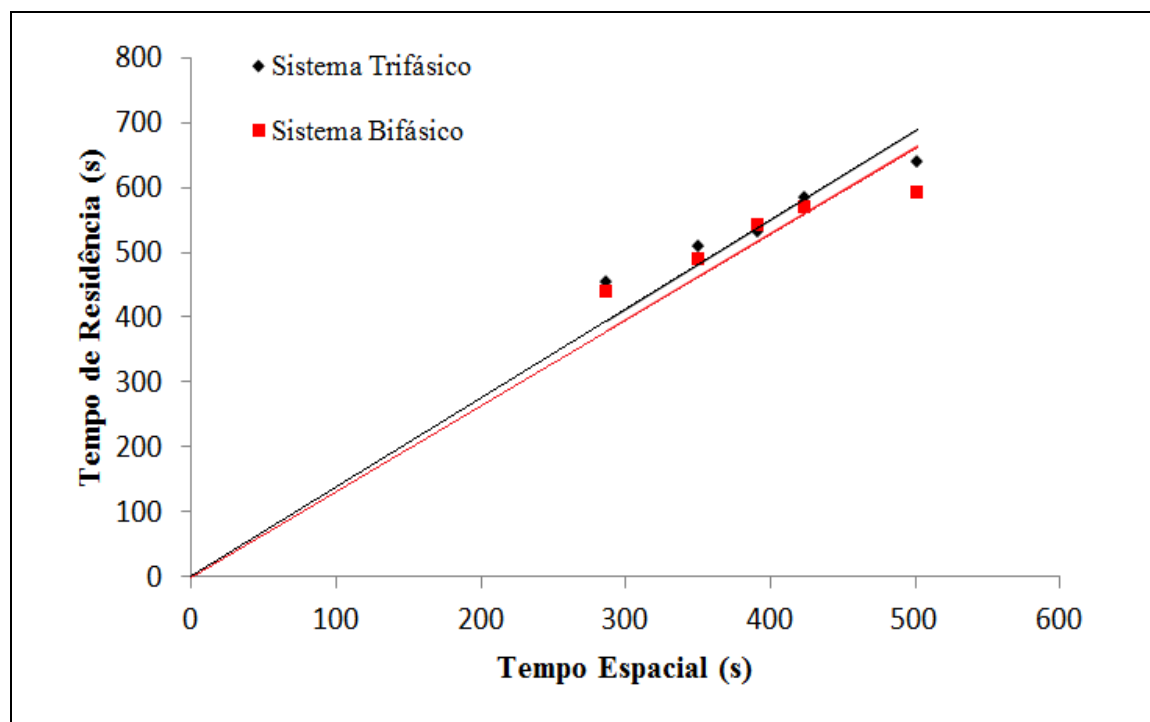


Figura A. 1 – Tempo de Residência em função do Tempo Espacial.

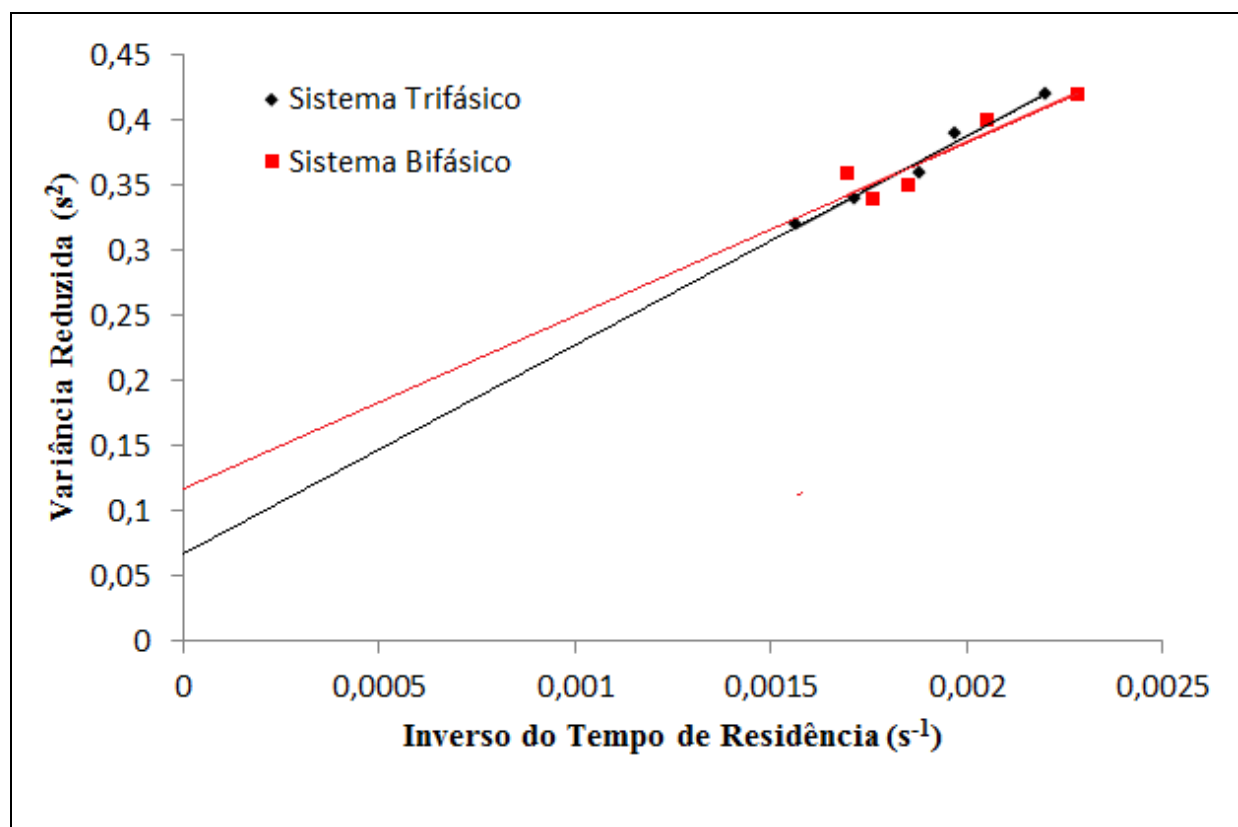


Figura A. 2 – Inverso do Tempo de Residência em função da Variância Reduzida.

APÊNDICE B

As Figuras B.1 a B.6 são referentes ao uso da Equação de Van Deemter (Equação 1.73), usando os modelos propostos no Capítulo 3 para sua linearização e verificação do melhor ajuste.

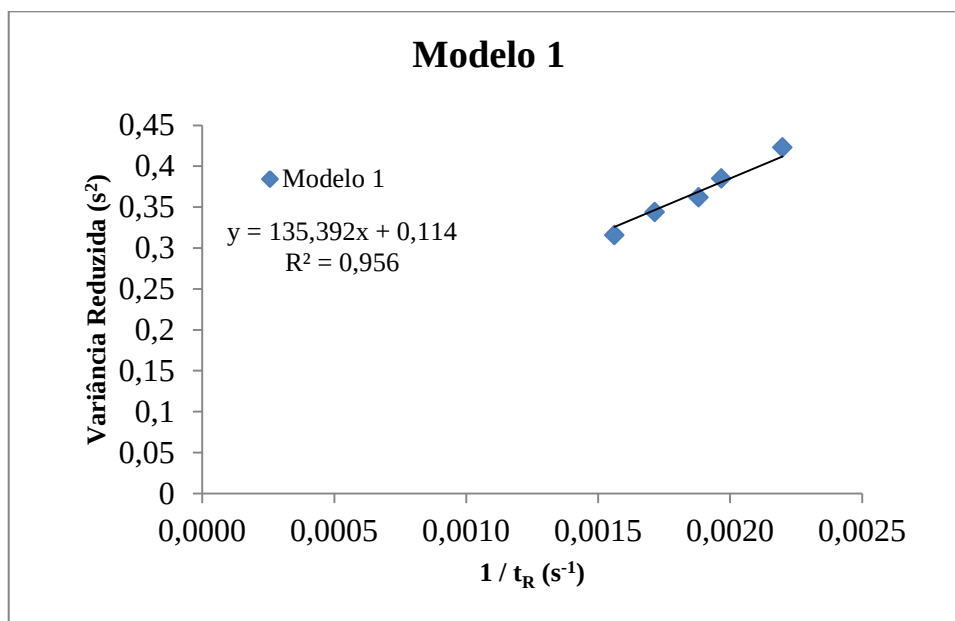


Figura B. 1 - Modelo 1: Desconsiderando o termo A (Sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão).

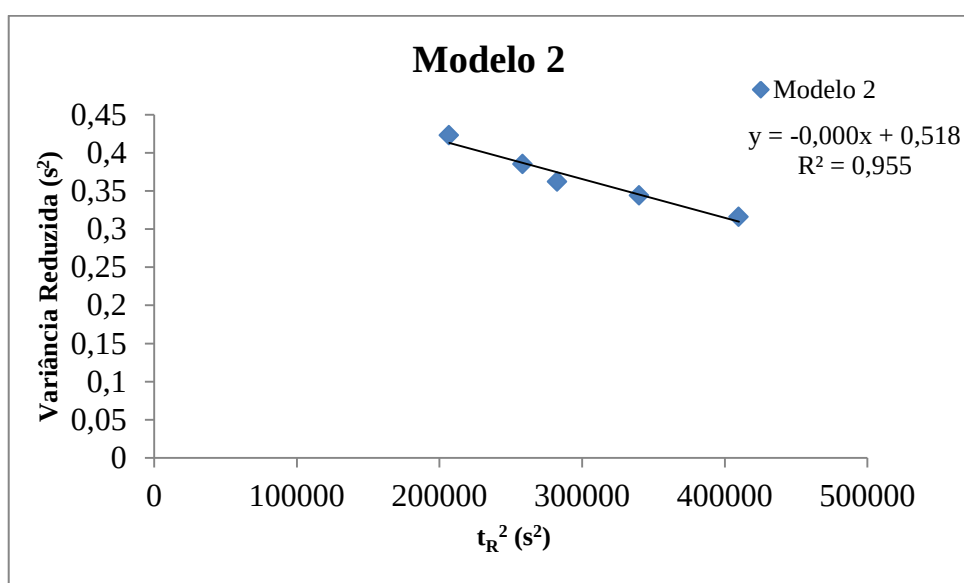


Figura B. 2 - Modelo 2: Desconsiderando o termo B (Sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão).

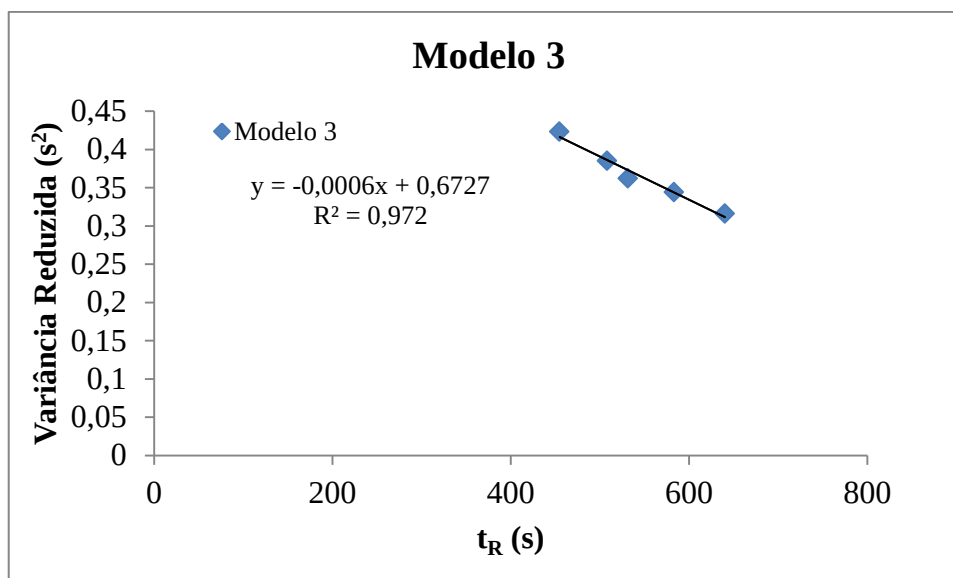


Figura B. 3 - Modelo 3: Desconsiderando o termo C (Sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão).

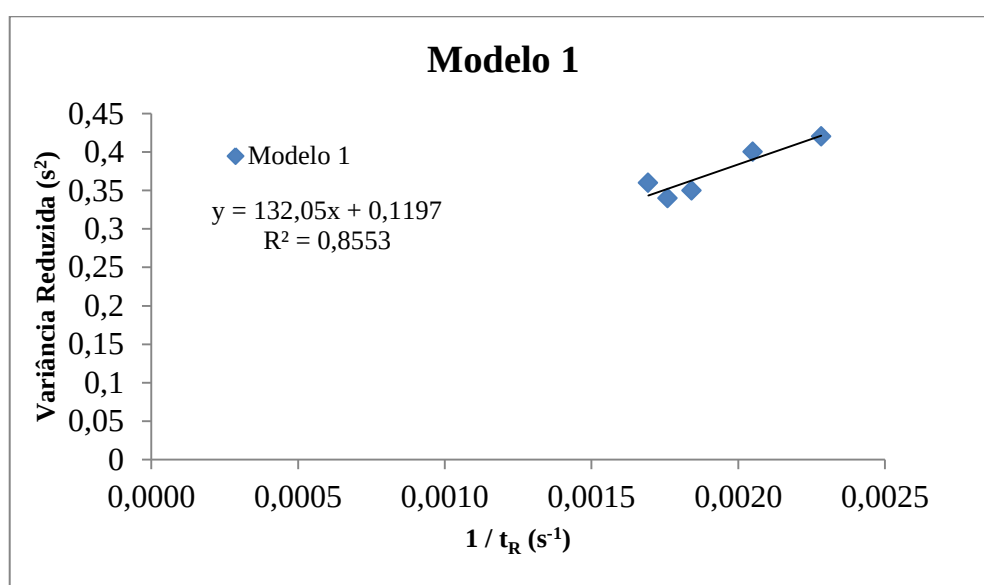


Figura B. 4 - Modelo 1: Desconsiderando o termo A (Sistema Glicerol (10%)-Carvão).

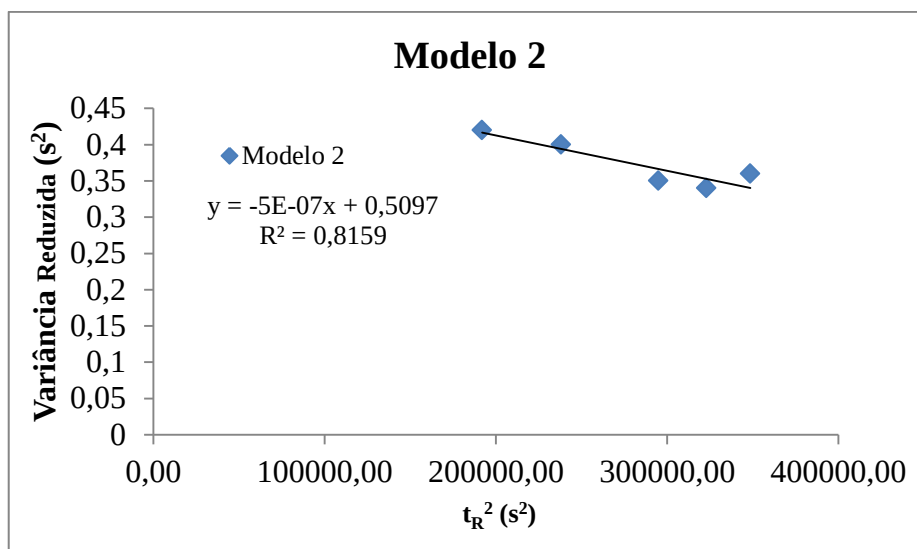


Figura B. 5 - Modelo 2: Desconsiderando o termo B (Sistema Glicerol (10%)-Carvão).

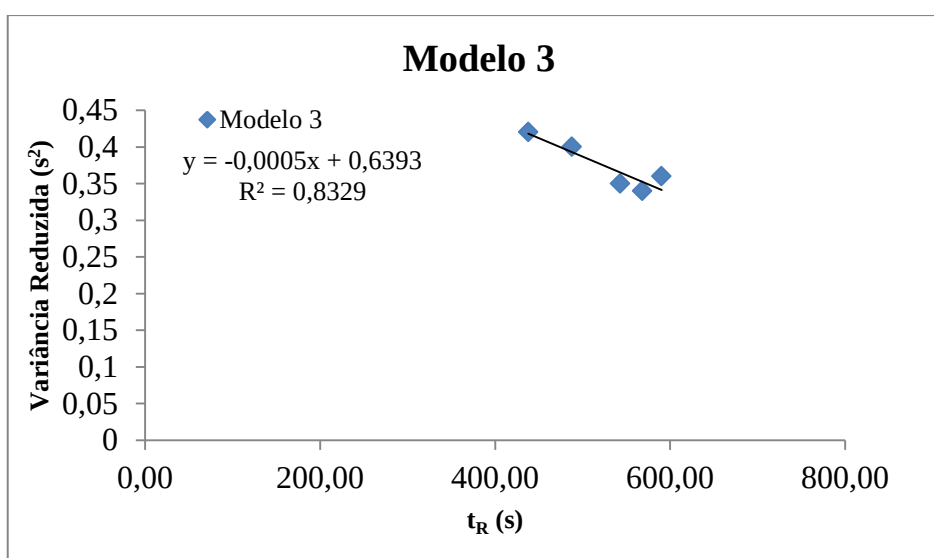


Figura B. 6 - Modelo 3: Desconsiderando o termo C (Sistema Glicerol (10%)-Carvão).

TABELA B. 1 – Perda de carga experimental aferida no RLG.

Vazão $Q_L \times 10^7 (m^3/s)$	Sistema Bifásico ($\Delta P/Z$) – Pa/m	Sistema Trifásico ($\Delta P/Z$) – Pa/m
1,54	38,226	1070,340
1,82	44,343	1280,560
1,97	57,340	1529,057
2,2	76,453	2293,585
2,68	105,32	3500,34

APÊNDICE C

Nas Tabelas C.1 a C.6 estão contidas informações sobre parâmetros cinéticos para as reações de oxidação do glicerol no RLG deste trabalho.

TABELA C. 1 – Oxidação catalítica contínua do glicerol usando o catalisador Pt(2%)/C; Condições operacionais: 30°C, $C_{Go}=0,3785$ mol/L, 1 atm, $m_{cat}=21,0146$ g, $Q_L=1,54 \cdot 10^{-7} m^3/s$ e $C_{NaOH}=64$ g/L.

Ác. Tartrônico		Ác. Glicérico		Glicerol		Tempo (s)
Seletividade	Concentração (mol/L)	Seletividade	Concentração (mol/L)	Conversão	Concentração (mol/L)	
0,00	0,0000	0	0	0	0,3785	0
0,00	0,0000	0	0	0	0,3785	30
0,00	0,0000	0	0	0	0,3785	60
0,00	0,0000	0	0	0	0,3785	90
0,00	0,0000	100	0,0098	2,67	0,3687	120
0,00	0,0000	100	0,0167	4,61	0,3618	150
16,77	0,0042	83,06	0,0208	7,08	0,3535	180
25,67	0,0076	74,32	0,0220	8,48	0,3489	210
27,01	0,0082	73,12	0,0222	8,72	0,3481	1410
25,67	0,0076	74,32	0,0220	8,48	0,3489	2610

TABELA C. 2 – Oxidação catalítica contínua do glicerol usando o catalisador Pt(2%)/C; Condições operacionais: 35°C, $C_{Go}=0,3785$ mol/L, 1 atm, $m_{cat}=21,0146$ g, $Q_L=1,54 \cdot 10^{-7} m^3/s$ e $C_{NaOH}=64$ g/L.

Ác. Tartrônico		Ác. Glicérico		Glicerol		Tempo (s)
Seletividade	Concentração (mol/L)	Seletividade	Concentração (mol/L)	Conversão	Concentração (mol/L)	
0	0	0,00	0,0000	0	0,3785	0
0	0	0,00	0,0000	0	0,3785	30
0	0	0,00	0,0000	0	0,3785	60
0	0	0,00	0,0000	0	0,3785	90
0	0	100	0,0114	3,23	0,3671	120
26,37	0,0050	73,84	0,0140	5,41	0,3595	150
29,28	0,0080	70,64	0,0193	7,92	0,3512	180
38,19	0,0145	61,90	0,0235	11,29	0,3405	210
38,48	0,0149	61,46	0,0238	11,54	0,3398	1410
38,19	0,0145	61,90	0,0235	11,29	0,3405	2610

TABELA C. 3 – Oxidação catalítica contínua do glicerol usando o catalisador Pt(2%)/C; Condições operacionais: 40°C, $C_{Go}=0,3785$ mol/L, 1 atm, $m_{cat}=21,0146$ g, $Q_L=1,54 \cdot 10^{-7}$ m³/s e $C_{NaOH}=64$ g/L.

Ác. Tartrônico		Ác. Glicérico		Glicerol		Tempo (s)
Seletividade	Concentração (mol/L)	Seletividade	Concentração (mol/L)	Conversão	Concentração (mol/L)	
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	0
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	30
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	60
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	90
17,33	0,0021	82,51	0,0100	3,44	0,3664	120
38,26	0,0090	61,65	0,0145	6,77	0,3550	150
39,24	0,0146	60,75	0,0226	11,05	0,3413	180
42,69	0,0201	57,34	0,0270	14,36	0,3314	210
42,64	0,0204	57,27	0,0274	14,62	0,3307	1410
42,53	0,0197	57,42	0,0266	14,10	0,3322	2610

TABELA C. 4 – Oxidação catalítica contínua do glicerol usando o catalisador Pt(2%)/C; Condições operacionais: 40°C, $C_{Go}=0,3785$ mol/L, 1 atm, $m_{cat}=21,0146$ g, $Q_L=1,17 \cdot 10^{-7}$ m³/s e $C_{NaOH}=64$ g / L.

Ác. Tartrônico		Ác. Glicérico		Glicerol		Tempo (s)
Seletividade	Concentração (mol/L)	Seletividade	Concentração (mol/L)	Conversão	Concentração (mol/L)	
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	0
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	30
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	60
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	90
0,00	0,0000	100	0,0121	3,44	0,3664	120
27,63	0,0065	72	0,0170	6,77	0,3550	150
30,73	0,0140	69,35	0,0316	13,84	0,3329	180
35,23	0,0190	64,72	0,0349	16,77	0,3246	210
35,29	0,0193	64,73	0,0354	17,04	0,3238	1410
35,89	0,0199	64,03	0,0355	17,32	0,3231	2610

TABELA C. 5 – Oxidação catalítica contínua do glicerol usando o catalisador Pt(2%)/C; Condições operacionais: 40°C, $C_{Go}=0,3785$ mol/L, 1 atm, $m_{cat}=21,0146$ g, $Q_L=1 \cdot 10^{-7}$ m³/s e $C_{NaOH}=64$ g/L.

Ác. Tartrônico		Ác. Glicérico		Glicerol		Tempo (s)
Seletividade	Concentração	Seletividade	Concentração	Conversão	Concentração (mol/L)	

	mol/L)		(mol/L)			
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	0
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	30
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	60
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	90
28,30	0,0030	72	0,0076	3,02	0,3679	120
32,96	0,0070	67	0,0142	6,09	0,3573	150
37,46	0,0165	63,34	0,0279	13,32	0,3345	180
35,76	0,0220	64,20	0,0395	19,57	0,3170	210
36,00	0,0227	63,92	0,0403	20,14	0,3155	1410
35,76	0,0220	64,20	0,0395	19,57	0,3170	2610

TABELA C. 6 – Oxidação catalítica contínua do glicerol usando o catalisador Pt(2%)/C; Condições operacionais: 40°C, $C_{Go}=0,3785$ mol/L, 1 atm, $m_{cat}=21,0146$ g, $Q_L=0,83 \cdot 10^{-7} m^3/s$ e $C_{NaOH}=64$ g/L.

Ác. Tartrônico		Ác. Glicérico				Tempo (s)
Seletividade	Concentração mol/L)	Seletividade	Concentração (mol/L)	Conversão	Concentração (mol/L)	
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	0
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	30
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	60
0,00	0,0000	0,00	0,0000	0	0,3785	90
34,30	0,0052	73	0,0110	4,31	0,3633	120
38,64	0,0132	61	0,0210	10,07	0,3443	150
40,63	0,0250	59,32	0,0365	19,57	0,3170	180
40,65	0,0281	59,31	0,0410	22,51	0,3094	210
40,92	0,0286	59,09	0,0413	22,81	0,3086	1410
40,52	0,0277	59,53	0,0407	22,21	0,3101	2610

APÊNDICE D

Cromatograma obtido para o reagente e produtos das reações de oxidação do glicerol (Figura D.1)

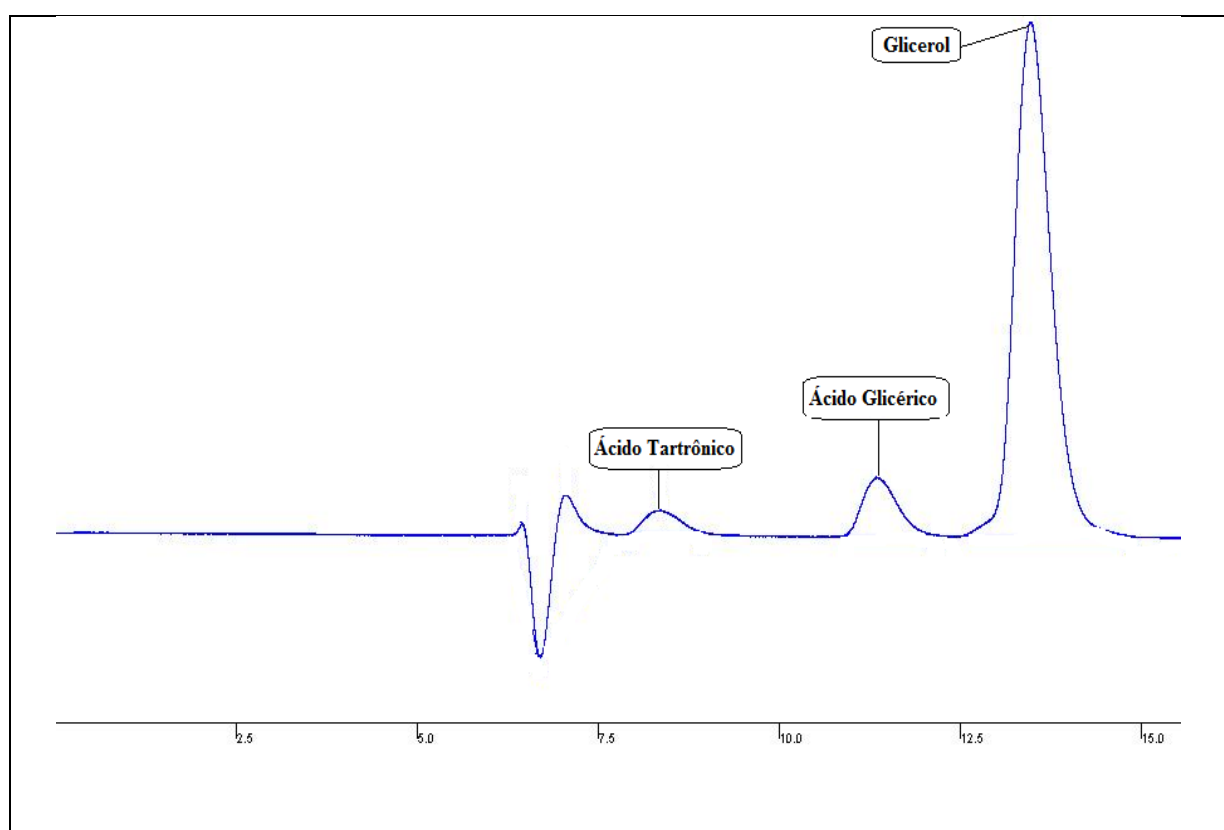


Figura D. 1 – Cromatograma característico das análises de reagente e produtos do processo de oxidação do glicerol, condições: Coluna AMINEX HPX-87H, fase móvel H_2SO_4 a 0,02N, vazão $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 30°C e detector índice de refração.

APÊNDICE E

Curvas de Calibração obtidas para o reagente e produtos da reação de oxidação catalítica do glicerol.

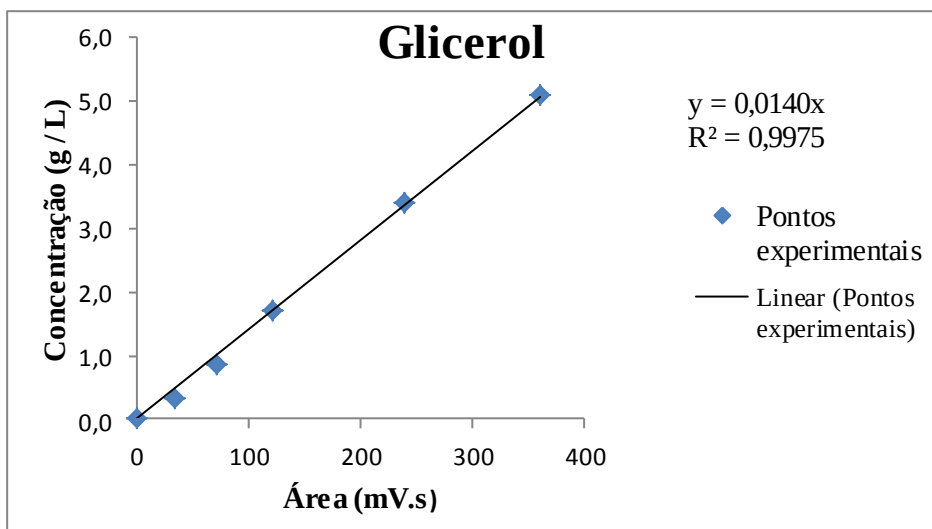


Figura E. 1 – Curva de calibração do glicerol.

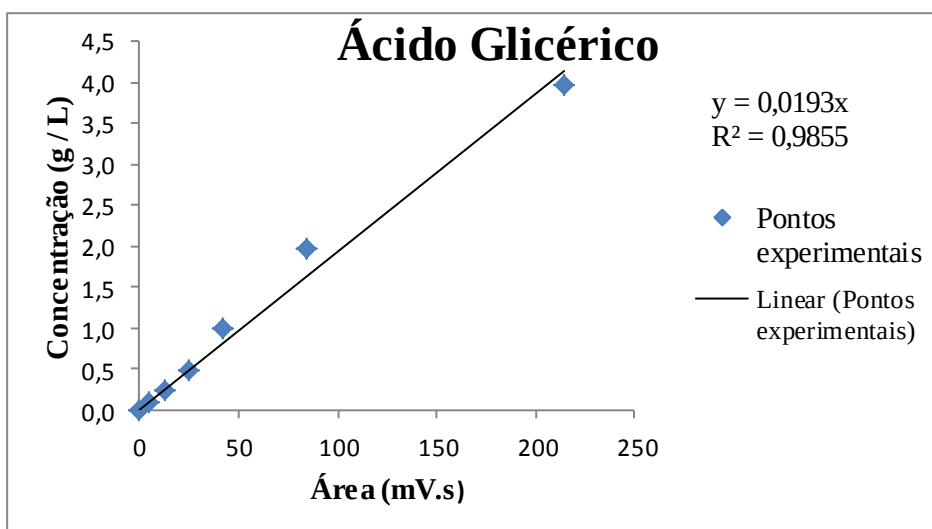


Figura E. 2 - Curva de calibração do ácido glicérico.

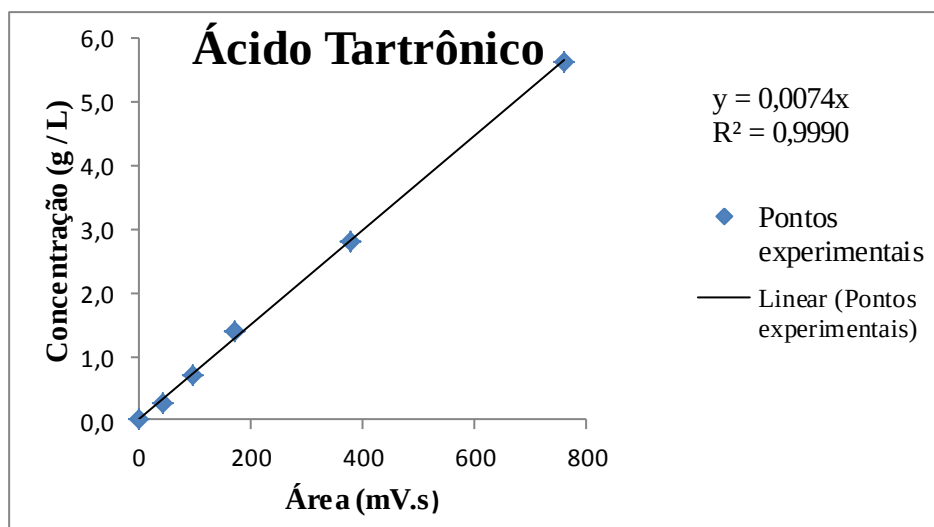


Figura E. 3 - Curva de calibração do ácido tartrônico.