

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

P

P

E

Q



**DOUTORADO**

**ELETRO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL PARA  
PRODUÇÃO DE ALFA-HIDROXIÁCIDOS**

*Eduardo Dória Silva*

*Prof. Dr. Nelson Medeiros Lima Filho*  
*Prof. Dr. Guillermo Nahui Palomino*

**Recife/PE**

**Outubro/2013**

# **ELETRO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL PARA PRODUÇÃO DE ALFA-HIDROXIÁCIDOS**

**EDUARDO DÓRIA SILVA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à obtenção do título Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos  
Linha de pesquisa: Processos Químicos Industriais  
Orientadores: Prof. Nelson Medeiros Lima Filho  
Prof. Guillermo N. Palomino

Recife  
Outubro/2013

Catálogo na fonte  
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

S586e Silva, Eduardo Dória.  
Eletro-oxidação do Glicerol para produção de Alfa-Hidroxiácidos /  
Eduardo Dória Silva. – Recife: O Autor, 2013.  
xvi, 105f., il., figs., gráfs., tabs.

Orientadores: Prof. Dr. Nelson Medeiros Lima Filho.

Prof. Dr. Guillermo Nahui Palomino.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.

Inclui Referências, Apêndices e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Glicerol. 3. Eletro-Oxidação. 4. Alfa-Hidroxiácidos. 5. Seletividade. 6. Modelo Cinético. I. Lima Filho, Nelson Medeiros. (Orientador). II. Palomino, Guillermo Nahui (Orientador). III. Título.

660.2 CDD (22.ed)

UFPE/BCTG - 2013/296

**EDUARDO DÓRIA SILVA**

**ELETRO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL PARA PRODUÇÃO DE ALFA-HIDROXIÁCIDOS**

**Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 04 de outubro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof. Dr. Orientador – Nelson Medeiros de Lima Filho

---

Professor Coorientador Guillermo Ñahui Palomino

---

Prof. Dr. Marcelo Navarro (Examinador Externo)

---

Prof. Dr. José Adair Pacífico dos Santos (Examinador Externo)

---

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)

---

Profa. Dra. Sandra Maria Sarmiento (Examinador Interno)

---

Prof. Dr. Alexandre Pereira Schuler (Examinador Interno)

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus pela minha existência salutar. Aos meus filhos Luís Eduardo e André, ao meu irmão Prof. Humberto e a minha mulher Terezinha, que compreendem exposições a longas jornadas. Aos meus orientadores Prof. Nelson Medeiros e Prof. Guillermo Palomino por aglutinarem feliz aceção metodológica do projeto e da pesquisa. Creditaram confiança à respectiva condução. Ao Prof. Cesar Abreu e Prof. Mohamed Benachou, coordenadores, apresentaram os procedimentos peremptórios imprescindíveis ao bom desempenho nos cursos de pós-graduação. Aos Professores do Mestrado e Doutorado por fruir, agregar e transmitir valores intelectuais.

Agradeço aos funcionários pela participação na construção do arquétipo de laboratório. Finalmente, colegas e companheiros de cursos pela boa permissiva convivência técnica e social.

**Aprende ser aprendiz da inexaurível natureza**

## Resumo

No presente trabalho de tese foi desenvolvido o processo de eletro-oxidação da glicerina em meio alcalino aquoso, objetivando alcançar elevadas conversões do glicerol com boas seletividades em alfa-hidroxiácidos (ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico, ácido oxálico). Foi observado o efeito de eletro-oxidação do glicerol com eletrodo de titânio platinado e de grafite operando em condições pré-estabelecidas através de um potenciostato onde se considera os picos do correspondente voltamograma cíclico. Assim, estudou-se a influência de variáveis operacionais: temperatura do meio reacional entre 303K e 333K, razão molar de hidróxido de sódio e glicerol de 1:1mol/mol a 1:60mol/mol, densidade de corrente de  $0,25\text{Acm}^{-2}$  a  $1,75\text{Acm}^{-2}$ . Foi estabelecida melhoria na conversão a partir da percentagem  $23\pm 1$ , rendimento e seletividade de alfa-hidroxiácidos a partir da percentagem  $7,5\pm 1,6$ . O sistema de eletro-oxidação é composto de uma célula catódica com eletrodo de grafite. Outra célula separada da anterior por cerâmica compõe o ânodo com eletrodo de titânio platinado. Por fim, efetuou-se a proposição com referência as assertivas da literatura sobre oxidação catalítica e eletro-oxidação para realizar o planejamento experimental que determinou as melhores condições para se criar a hipótese de modelo fenomenológico representativo da cinética da reação. Os dados dos ensaios experimentais realizados, obtidos por CLAE com detector de índice de refração mostram conversão a partir da percentagem  $18\pm 2$  de produtos do glicerol.

**Palavras chave:** Glicerol, eletro-oxidação, alfa-hidroxiácidos, seletividade, modelo cinético.

## **Abstract**

The objective of this thesis was to study the electro oxidative process, in alkaline, medium, of glycerol to obtain alfa-hydroxy acids, glyceric, tartonic, glycolic, and oxalic acid, with high conversion and selectivity. The electro oxidative effects of glycerol with a platinated titanium electrode operating at pre-stablished conditions via a potestostat where the peaks of the corresponding cyclic voltammogram were analyzed. So, the influence of operational variables as the temperature in the range of 303K to 333K, the molar ratio of sodium hydroxide and glycerol of 1:1 mol/mol to 60:1 mol/mol, the current density employed in the range of  $0.25\text{Acm}^{-2}$  to  $1.75\text{Acm}^{-2}$  was studied. Improvement was noted from a conversion of  $23\pm 1$  per cent and higher, yield and selectivity of the alfa-hydroxy acids, after  $7.5\pm 1.6$  per cent. The electro oxidative system consists of a cathodic cell with a graphite electrode. The other cell separated by ceramic from the previous one is the anodus, a platinated titanium electrode. To perform the experimental design, the best conditions to represent the phenomenological model representing the reaction kinetics data were taken from references on catalitic and electro-oxidation. The data of the performed experiments, obtained via HPLC with a refractive index detector presented data from  $18\pm 2$  per cent of glycerol products.

**Keywords:** Glycerol, electro-oxidation, alpha-hydroxy acids, selectivity, kinetic model.

## SUMÁRIO

Lista de Tabelas.....	ix
Lista de Figuras .....	x
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 Motivação.....	5
2.2 Biodiesel.....	5
2.3 Glicerina .....	7
2.4 Reações e células eletroquímicas .....	11
2.4.1 Lei de Faraday e eficiência de corrente.....	12
2.4.2 Consumo energético .....	15
2.4.3 Fatores que afetam uma reação eletroquímica.....	16
2.4.3.1 Potencial do eletrodo e densidade de corrente.....	17
2.4.3.2 Sobrepotencial do eletrodo.....	20
2.4.3.3 Material do eletrodo .....	21
2.4.3.4 Concentração das espécies eletroativas .....	21
2.4.3.5 Eletrólito.....	21
2.5 Oxirredução da glicerina .....	22
2.6 Mecanismos de oxidação da glicerina .....	35
2.7 Modelo cinético catalítico associado aos efeitos de transferência de massa externa e interna .....	39
2.8 Aplicações dos alfa-hidroxiácidos.....	45
3. MATERIAIS E MÉTODO .....	48
3.1 Materiais.....	48
3.1.1 Reagentes utilizados nos experimentos .....	48
3.1.2 Reagentes utilizados nas análises cromatográficas.....	48
3.2 Equipamento.....	49
3.3 Método .....	49
3.3.1 Metodologia de análise.....	49
3.3.2 Sobre o reator eletroquímico .....	51
3.3.3 Testes reacionais.....	54
3.4 Modelagem e otimização da seção reacional.....	55
3.4.1 Metodologia para determinação de parâmetros de eletrólise.....	56
3.4.2 Métodos iterativos .....	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1 Eficiência da agitação no sistema reacional .....	59
4.2 Influência da temperatura .....	60
4.3 Influência da densidade de corrente .....	62
4.4 Influência da razão molar hidróxido de sódio:glicerol .....	63
4.5 Sobre os ensaios da análise experimental.....	63
4.6 Análise estatística .....	67
4.7 Modelagem cinética do processo de eletro-oxidação do glicerol .....	74
5. CONCLUSÕES.....	83
6. PERSPECTIVAS .....	85
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	86
APÊNDICES.....	92
ANEXOS.....	101

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Produtos da reação com respectivo grupo (Fonte: ISHIYAMA <i>et al</i> , 2013).....	32
Tabela 2.2 - Equações estequiométricas da reação. Fonte: Ishiyama.....	33
Tabela 3.1 - Sobre as curvas de calibração.....	51
Tabela 4.1 - Planejamento fatorial com pontos centrais.....	68
Tabela 4.2 - Fatores de carga extraídos dos componentes principais com rotação ortogonal referentes à seletividade.....	72
Tabela 4.3 - Autovalor de cada fator e seu acumulado da seletividade.....	73
Tabela 4.4 - Fatores de carga extraídos dos componentes principais com rotação ortogonal referentes ao rendimento.....	73
Tabela 4.5 - Autovalor de cada fator e seu acumulado do rendimento.....	74
Tabela 4.6 - Constantes de velocidade obtidas a partir do modelo cinético do programa BOX...	78
Tabela 4.7 - Diferença percentual de concentração entre dados e modelo.....	79
Tabela A1 - Densidade de corrente $1,75\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 303K, razão molar 20:1 mol/mol...	93
Tabela A2 - Densidade de corrente $0,25\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 313K, razão molar 10:1 mol/mol...	93
Tabela A3 - Densidade de corrente $0,75\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 313K, razão molar 10:1 mol/mol...	93
Tabela A4 - Densidade de corrente $0,25\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 333K, razão molar 10:1 mol/mol...	94
Tabela A5 - Densidade de corrente $0,75\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 333K, razão molar 10:1 mol/mol...	94
Tabela A6 - Densidade de corrente $0,25\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 313K, razão molar 30:1 mol/mol...	94
Tabela A7 - Densidade de corrente $0,75\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 313K, razão molar 30:1 mol/mol...	95
Tabela A8 - Densidade de corrente $0,25\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 333K, razão molar 30:1 mol/mol...	95
Tabela A9 - Densidade de corrente $0,75\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 333K, razão molar 30:1 mol/mol...	95
Tabela A10 - Densidade de corrente $0,50\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 323K, razão molar 20:1 mol/mol...	96
Tabela B1 - Coeficiente de atividade.....	97

## Lista de Figuras

Figura 1.1- Proposta de esquema geral de conversão do glicerol. ....	2
Figura 2.1 – Mecanismo de produção do biodiesel.....	6
Figura 2.2 – Estrutura molecular do glicerol (Propano-1,2,3-triol).....	8
Figura 2.3 – Fluxograma da purificação da glicerina produzida na fabricação do biodiesel.....	9
Figura 2.4 – Mecanismo da desidratação do glicerol.....	10
Figura 2.5 – Mecanismos da desidratação – oxidação catalítica.....	10
Figura 2.6 – Modelo para as etapas de um processo eletroquímico.....	11
Figura 2.7 – Célula eletroquímica esquemática com os principais componentes.....	12
Figura 2.8 – Fatores que influenciam na reação do eletrodo.....	16
Figura 2.9 – Representação esquemática de uma placa de cobre imersa em solução de sulfato de cobre.....	17
Figura 2.10 – Representação esquemática da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo....	18
Figura 2.11 – Representação da variação do potencial com a distância da superfície do metal sem adsorção específica.....	19
Figura 2.12 – Derivados obtidos da reação de oxidação.....	22
Figura 2.13 – Proposição de mecanismo de reação (Adaptado de: GIL <i>et al.</i> , 2011).....	23
Figura 2.14 – Mecanismo da reação em meio ácido e alcalino (Adaptado de: GOMES e TREMILLIOSI-FILHO, 2011).....	23
Figura 2.15 – Esquema de geração de gliceraldeído por adsorção e desidrogenação em potencial baixo (Fonte: FERNANDEZ, MARTINS e CAMARA, 2012).....	24
Figura 2.16 – Mecanismo de reação para o gliceraldeído a partir do glicerol (Fonte: ROQUET et al., 1994).....	25
Figura 2.17 – Eletro-oxidação do glicerol, mostrando a produção de ácido glicérico (Fonte: FERNANDEZ, MARTINS e CAMARA, 2012).....	25
Figura 2.18 – Mecanismo de reação para o ácido glicérico (Fonte: ROQUET et al., 1994).....	26
Figura 2.19 – Eletro-oxidação do glicerol, mostrando a produção de ácido tartrônico (Fonte: FERNANDEZ, MARTINS e CAMARA, 2012).....	26
Figura 2.20 – Mecanismo de reação para o ácido tartrônico (Fonte: ROQUET et al., 1994).....	27
Figura 2.21 – Proposta de esquema da oxidação do glicerol (Adaptado de: TEHRANI e GHANI, 2012).....	28

Figura 2.22 – Esquema de reação do glicerol (Adaptado de: KWON <i>et al.</i> , 2012).....	29
Figura 2.23 – Esquema de reação de eletro-oxidação do glicerol (Adaptado de: ZHANG <i>et al.</i> , 2012).....	31
Figura 2.24 – Esquema de reação de eletro-oxidação do glicerol (Adaptado de: ISHIYAMA <i>et al.</i> , 2013).....	34
Figura 2.25 – Mecanismo fenomenológico da oxidação catalítica do glicerol.....	35
Figura 2.26 – Rota de reação do glicerol proposta por Bianchi e Dimitratos.....	36
Figura 2.27 - Rota de reação de oxidação do glicerol (Fonte: DEMIREL-GÜLEN, LUCAS e CLAUSS, 2005).....	37
Figura 2.28 - Reação de eletrocatalise para DHA e ácido hidroxipirúvico (Fonte: CIRIMINNA <i>et al.</i> , 2006).....	37
Figura 2.29- Esquema de reação da oxidação do glicerol com catalisador Au/C (Adaptado de: DEMIREL <i>et al.</i> , 2007).....	38
Figura 2.30 – Etapas da reação de oxidação do glicerol.....	38
Figura 2.31 – Influência do pH nas prováveis rotas da oxidação do glicerol.....	39
Figura 2.32 - Reação de oxidação do glicerol.....	42
Figura 2.33 – Modelo cinético adaptado proposto por Demirel <i>et al.</i> (2007).....	42
Figura 2.34 – Mecanismo de reação proposto de Pollington <i>et al.</i> (2009).....	43
Figura 2.35 – Rota de reação de oxidação do glicerol proposta por Lian, <i>et al.</i> (2011).....	44
Figura 2.36 – Reação de oxidação do glicerol em meio ácido e alcalino por Gil <i>et al.</i> (2011)....	44
Figura 2.37 - Reação de eletro-oxidação do glicerol em meio ácido e alcalino por Simões, Baranton e Coutanceau (2010).....	45
Figura 2.38 - Estrutura geral de AHA, sendo $\alpha$ uma cadeia carbônica variável.....	46
Figura 2.39 - Estrutura do ácido glicérico.....	46
Figura 2.40 - Estrutura do ácido tartrônico.....	47
Figura 2.41 - Estrutura do ácido glicólico.....	47
Figura 2.42 - Estrutura do ácido oxálico.....	47
Figura 3.1 – Equipamento de análise cromatográfica líquida com detecção por índice de refração utilizado neste trabalho.....	50
Figura 3.2 – Esquema do reator projetado para os ensaios.....	52

Figura 4.1 - Voltamograma cíclico da solução de razão molar 20:1, temperatura de 323K conduzida à velocidade de varredura de 50,0 mV/s.....	59
Figura 4.2 – Evolução da conversão do glicerol em função da temperatura para densidade de corrente 1,75 Acm <sup>-2</sup> , razão molar 20:1 mol/mol.....	60
Figura 4.3 – Consumo de glicerol e geração de produtos da reação à temperatura 303K, densidade de corrente 1,75Acm <sup>-2</sup> , razão molar 20:1 mol/mol.....	61
Figura 4.4 – Evolução da conversão do glicerol em função da densidade de corrente para razão molar 20:1 mol/mol e temperatura 323K.....	62
Figura 4.5 – Evolução da conversão do glicerol em função da razão molar, temperatura 323K densidade de corrente 1,0 Acm <sup>-2</sup> .....	63
Figura 4.6 – Influência da densidade de corrente na seletividade do ácido glicérico, razão molar 20:1 mol/mol, temperatura 323K.....	64
Figura 4.7 – Influência da densidade de corrente na seletividade do ácido tartrônico, razão molar 20:1 mol/mol, temperatura 323K.....	64
Figura 4.8 – Influência da densidade de corrente na seletividade do ácido glicólico, razão molar 20:1 mol/mol, temperatura 323K.....	65
Figura 4.9 – Influência da densidade de corrente na seletividade do ácido oxálico, razão molar 20:1 mol/mol, temperatura 323K.....	65
Figura 4.10 – Consumo de glicerol e geração de produtos da reação, temperatura 313K, densidade de corrente 0,25Acm <sup>-2</sup> , razão molar 10:1 mol/mol.....	66
Figura 4.11 – Consumo de glicerol e geração de produtos da reação, temperatura 323K densidade de corrente 0,50Acm <sup>-2</sup> , razão molar 20:1 mol/mol.....	67
Figura 4.12 – Diagrama de Pareto.....	68
Figura 4.13 - Superfície de resposta da temperatura versus densidade decorrente.....	69
Figura 4.14 - Superfície de resposta da razão molar versus densidade decorrente.....	69
Figura 4.15 - Superfície de resposta da temperatura versus razão molar.....	70
Figura 4.16–Superfície de resposta da temperatura versus densidade de corrente, sem região de curvatura.....	70
Figura 4.17 – Superfície de resposta da razão molar versus densidade de corrente, sem região de curvatura.....	71
Figura 4.18 – Superfície de resposta da razão molar versus temperatura sem região de curvatura.....	71

Figura 4.19 – Coeficiente de atividade iônica média do NaOH (Adaptado de: PILLA, 1979).....	75
Figura 4.20 – Modelo cinético fenomenológico global adaptado (Fonte: DEMIREL–GÜLEN, LUCAS e CLAUS, 2005).....	76
Figura 4.21 – Modelo cinético fenomenológico simplificado (Adaptado de: DEMIREL-GÜLEN, LUCAS e CLAUS, 2005).....	77
Figura 4.22 – Validação do modelo para o glicerol temperatura 323K, razão molar 10:1mol/mol, densidade de corrente 0,25 Acm <sup>-2</sup> , temperatura 323K, razão molar 20:1mol/mol, densidade de corrente 0,50Acm <sup>-2</sup> .....	80
Figura 4.23 – Validação do modelo para o ácido glicérico temperatura 323K, razão molar 10:1mol/mol, densidade de corrente 0,25 Acm <sup>-2</sup> , temperatura 323K, razão molar 20:1mol/mol, densidade de corrente 0,50Acm <sup>-2</sup> .....	80
Figura 4.24 – Validação do modelo para o ácido tartrônico temperatura 323K, razão molar 10:1mol/mol, densidade de corrente 0,25 Acm <sup>-2</sup> , temperatura 323K, razão molar 20:1mol/mol, densidade de corrente 0,50Acm <sup>-2</sup> .....	81
Figura 4.25 – Validação do modelo para o ácido glicólico temperatura 323K, razão molar 10:1mol/mol, densidade de corrente 0,25 Acm <sup>-2</sup> , temperatura 323K, razão molar 20:1mol/mol, densidade de corrente 0,50Acm <sup>-2</sup> .....	81
Figura 4.26 – Validação do modelo para o ácido oxálico temperatura 323K, razão molar 10:1mol/mol, densidade de corrente 0,25 Acm <sup>-2</sup> , temperatura 323K, razão molar 20:1mol/mol, densidade de corrente 0,50Acm <sup>-2</sup> .....	82

## Lista de abreviaturas, siglas e símbolos.

A	Área de aplicação da corrente (cm <sup>2</sup> )
$a_L$	Proporção de reação química na transferência de massa
$a_S$	área externa da partícula por unidade de volume
AGE	Ácido glicérico
AGO	Ácido glicólico
AHA	Alfa-hidroxiácido
ATA	Ácido tartrônico
AOX	Ácido oxálico
$C_i$	Concentração do produto i (g/cm <sup>3</sup> )
$C_i^*$	Concentração de gás dissolvido no líquido
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
$d$	Diâmetro da paleta de agitação
$d_p$	Diâmetro do catalisador
D	Coefficiente de difusão
DHA	Di-hidroxiacetona
GLI	Glicerol
$e$	Unidade de carga do elétron (1,602177 x 10 <sup>-19</sup> C)
E	Potencial (V)
EC	Eficiência de corrente
$Eq$	Equivalente grama (g C <sup>-1</sup> )
$F$	Constante de Faraday (9,6485 x 10 <sup>4</sup> C mol <sup>-1</sup> )
$Fr$	Número de Froude
$H_i$	Coefficiente de Henry

HPLC	High pressure liquid chromatography
$I$	Intensidade de corrente (A)
$J$	Densidade de corrente ( $\text{Acm}^{-2}$ )
$ja$	Densidade de corrente anódica ( $\text{Acm}^{-2}$ )
$k$	Constante de velocidade ( $\text{h}^{-1}$ )
$k_{La}$	Coefficiente de transferência de massa volumétrico
$m_i$	Reagente consumido de $i$ (g)
$N$	Velocidade de agitação (Hz)
$N_A$	Número de Avogadro ( $6,02214 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ )
$N_i$	Número de moles da espécie $i$
$P$	Pressão ( $\text{N m}^{-2}$ )
PEH	Plano externo de Helmholtz
PIH	Plano interno de Helmholtz
$r_{eff}$	Taxa de reação efetiva
$R$	Constante universal dos gases ( $8,34 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
$Re$	Número de Reynolds
$Ri$	Rendimento do produto $i$
$Rz$	Razão molar entre base e reagente ( $\text{mol/mol}$ )
$Sc$	Número de Schmidt
$Sh$	Número de Shewood
$Si$	Seletividade do produto $i$
$T$	Temperatura (K)
$u_s$	Velocidade superficial do gás
$v$	Vazão volumétrica ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )
$X_i$	Fração convertida da espécie $i$

V

Volume

## Símbolos gregos

$\Delta m$	Massa de material (g)
$\Delta t$	Tempo (min)
$\varepsilon$	Porosidade do catalisador
$\mu$	Viscosidade (Pa/s)
$\nu$	Viscosidade cinemática (m <sup>2</sup> /s)
$\eta$	Sobrepotencial
$\rho_p$	Densidade de partícula do catalisador
$\sigma$	Tensão superficial
$\tau$	Tortuosidade
$\psi$	Fator geométrico
$\omega$	Proporção de peso do catalisador para o volume do reator

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por combustíveis renováveis vem crescendo no Brasil, acompanhando uma tendência mundial. A produção e a utilização de combustíveis a partir de fontes renováveis em substituição aos combustíveis fósseis com viabilidade econômica constituem o grande desafio atual para a ciência e tecnologia. O biodiesel apresenta-se como uma destas alternativas, podendo substituir ou ser misturado ao diesel oriundo do petróleo, sem muitas restrições.

No Brasil o incentivo à produção do biodiesel vem da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 que estabeleceu a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo progressivo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. A partir do ano corrente foi estabelecido 5%. O Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB) do Governo Federal do Brasil objetiva a implantação, de forma sustentável, da produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional via geração de emprego e renda (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, 2006).

Durante a última década, o interesse no processamento da glicerina para produção de derivados, tem sido citado em vários estudos publicados na literatura, considerando a escassez do petróleo para as novas décadas e o aumento de preço do barril, as indústrias químicas começam a diversificar suas fontes de matéria-prima, no intuito da substituição aos derivados produzidos de rotas petroquímicas.

Os excedentes de glicerina derivada do biodiesel poderão levar a grande redução no preço, eliminando parte da produção de glicerina de outras fontes, hoje de 0,8 a 1,0 milhão de toneladas/ano. Tipicamente para cada tonelada de biodiesel produzido, obtém-se também 100 kg de glicerina como coproduto (DASARIA *et al.*, 2005). Como a importância do biodiesel nas matrizes energéticas nacionais e internacionais tem aumentado constantemente, houve também um aumento significativo na oferta de glicerol (forma pura da glicerina), causando uma saturação deste produto no mercado (HU *et al.*, 2010).

A grande produção de biodiesel resultará na formação de glicerina deixando a menor preço (CHIU *et al.*, 2006). O Estado de Pernambuco por ser uma região estratégica devido a sua geografia favorável, situado numa região tropical com altas taxas de luminosidade, temperaturas médias e disponibilidade hídrica favorece ao programa de incentivo à produção

de biodiesel, podendo ser um futuro gerador de glicerina como coproduto desse combustível. Portanto, é relevante desenvolver processos que utilizem esse coproduto como matéria prima, convertendo-o em produtos de maior valor agregado, tornando o processo global de produção de biodiesel mais viável.

A disponibilidade da glicerina como coproduto de diversos processos industriais motiva a possibilidade de sua transformação por via química, fotoquímica, bioquímica e eletroquímica. A estrutura química desse composto sugere a viabilização de transformações que podem levar às especialidades químicas de alto valor industrial, agregando desta forma valor significativo a esse insumo.

O uso de diversos eletrodos para oxidação do glicerol vem sendo estudado com intuito de beneficiá-lo em vários aspectos para obtenção de rotas com alta seletividade em novos produtos como os alfa-hidroxiácidos. As reações de oxidação eletrocatalítica do glicerol são detalhadas segundo Corma *et al.* (2008), (Figura 1.1).

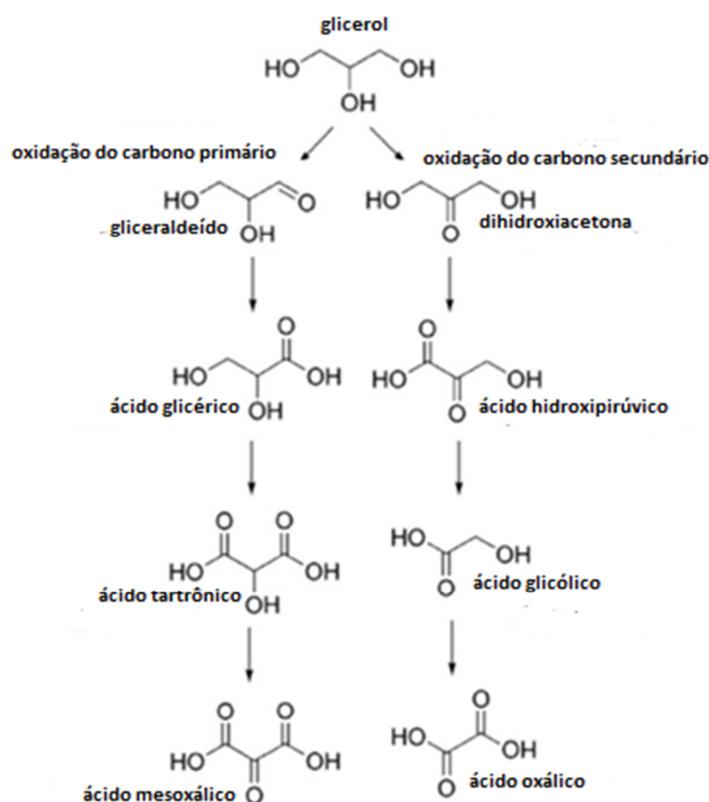


Figura 1.1 – Proposta de esquema geral de conversão do glicerol.  
(Fonte: CORMA *et al.*, 2008)

Nos estudos realizados que envolvem esse tipo de reação, maior atenção é dada a produtos de oxidação primária, como o gliceraldeído, o ácido glicérico e o ácido tartrônico (CORMA *et al.*, 2008). A di-hidroxiacetona (1,3-di-hidroxi-2-propanona) possui grande valor na indústria de cosméticos, sendo usada como o principal composto ativo em loções autobronzeadoras (BIONDI *et al.*, 2007). Atualmente, a di-hidroxiacetona (DHA) é comercialmente obtida por meio de processos bioquímicos, tais como fermentação, geralmente usando glicerol. Embora estes processos possam fornecer elevada seletividade para a di-hidroxiacetona, eles apresentam alguns inconvenientes notáveis, tais como o elevado custo de produção e a baixa produtividade, por tais motivos o incentivo em estudar as reações eletrocatalíticas, no intuito de sua obtenção.

Estudos realizados por Bianchi *et al.*, (2005) verificaram que os catalisadores à base de ouro tinham um efeito benéfico em termos da durabilidade não somente quando puro, mas também quando em liga com o paládio. Catalisadores estes preparados a partir de sais precursores como  $\text{NaAuCl}_4$  e  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ . Nos experimentos foi verificado, que depois de vários usos do catalisador bi-metálico, a conversão aumentava de 6% a 10% em relação a inicial. Outro ponto ressaltado foi o aumento da atividade com aumento da quantidade de ouro e o inverso com aumento de platina, nas condições reacionais de solução inicial de glicerol de  $0,3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , razão molar  $\text{NaOH}/\text{Glicerol} = 4:1$  mol/mol, razão mássica metal/glicerol =  $1000\text{g/g}$  e  $P_{\text{O}_2} = 3\text{atm}$ .

A oxidação do glicerol usando catalisadores de paládio e platina foi estudada (FORDHAM, BESSON e GALLEZOT, 1995) verificando-se que os catalisadores de paládio são mais seletivos do que os de platina. Estudo realizado por Gallezot (1997) reporta que o catalisador à base de paládio e platina é mais eficaz para a oxidação dos grupos poli álcoois.

Os processos eletrocatalíticos na maioria dos casos são conduzidos em meio alcalino com eletrodo de titânio platinado e têm mostrado eficiente no estudo de eletro-oxidação do glicerol conforme as pesquisas realizadas por Gomes e Tremiliosi-Filho (2011). Nesse trabalho a oxidação eletrocatalítica do glicerol foi investigada, utilizando eletrodos de platina e grafite em meio alcalino com razão molar de hidróxido de sódio/glicerina que varia até 60:1. As análises das reações foram conduzidas através de voltamogramas segundo a metodologia utilizada por Silva, (1994), que teve em nesses reagentes uma razão de molar de 100:1 mol/mol.

O espectro das variáveis analisadas considerou pesquisa que norteou o planejamento experimental (SILVA e LIMA FILHO, 2012). Neste caso o referido planejamento utiliza-se das principais variáveis independentes de estudo, temperatura, razão molar, densidade de corrente e agitação, permitindo assim as combinações necessárias para se medir os efeitos dessas sobre as variáveis independente tais como as concentrações dos produtos envolvidos no meio reacional e conversão para tratar em modelo aspectos da seletividade e rendimento. Sua condução condiz com a necessidade em minorar custos. Seus resultados conduziram à análise estatística multivariada fatorial, uma técnica de interdependência na qual todas variáveis são simultaneamente analisadas. Ela resulta em processo que visa construir grupamentos a fim de identificar dimensões de variabilidade comuns existentes em um conjunto de fenômenos. Estudos ulteriores levaram a escolher as melhores condições de trabalho para a modelagem fenomenológica subsequente.

O presente trabalho tem como objetivo mostrar as delimitações e como se quantificaram as principais variáveis que influenciam a cinética de eletro-catálise nos moldes estabelecidos como rota de oxidação do glicerol de menor custo onde se obtém como produtos os ácidos glicérico, tartrônico e glicólico e oxálico (SILVA e LIMA FILHO, 2012).

O principal foco do trabalho está voltado para o setor de cosméticos, que tem crescido no Brasil, ocupando o terceiro lugar no mundo aquém de Estados Unidos e Japão. Ultimamente ultrapassou a França, país tradicional no setor. A balança comercial brasileira tem obtido saldo crescente positivo favorável às exportações deste setor.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

A funcionalização da glicerina por eletro-oxidação é exemplo do potencial dessa matéria-prima para a produção de alfa-hidroxiácidos. Suas aplicações variadas incluem as linhas de cosméticos, farmácia, aditivos, tensores ativos e outras. A obtenção destes compostos em baixas escalas, mas justificadas pelos seus altos valores agregados, situa-se próximo ao trabalho laboratorial (pequenas unidades de processamento). O desenvolvimento controlado dessas reações constitui, portanto, a etapa determinante da obtenção de seus derivados. Nesta revisão bibliográfica detalhar-se da matéria-prima aos processos envolvidos na produção e nos mecanismos cinéticos fenomenológicos prováveis para obtenção dos ácidos orgânicos.

### **2.1 Motivação**

A busca por processos verdes renováveis vem crescendo no mundo, na maioria dos casos, como incentivo ao desenvolvimento alternativo as rotas petroquímicas. Como potencial de insumo surge a glicerina para a produção de produtos verdes, destacando sua funcionalização por eletro-oxidação para a transformação em alfa-hidroxiácidos (ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico e ácido oxálico), situando esta pesquisa na química fina. A partir da revisão da literatura é possível mostrar os mecanismos reacionais sugeridos, a adoção de eletrodos bem como os produtos esperados com o uso deste processo.

Portanto o objetivo é determinar os valores de referência das variáveis dos processos eletroquímicos bem como quantificá-los utilizando-se da técnica estatística do planejamento experimental. Analisar os dados e modelar empiricamente para determinar os efeitos de cada variável. Em seguida modela-se fenomenologicamente para se estudar o comportamento cinético da reação.

### **2.2 Biodiesel**

A dependência do petróleo e a poluição gerada pelo óleo diesel são as grandes desvantagens do uso deste combustível, o que vem estimulando a busca por fontes energéticas alternativas. Entre essas alternativas, encontra-se o biodiesel (SILVA FILHO, 2010).

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais “puros” ou já utilizados e gorduras animais. É obtido por diferentes processos, como craqueamento, esterificação ou transesterificação. Pode ser utilizado puro ou em misturas com óleo diesel derivado do petróleo, em diferentes proporções. Quando o combustível provém da mistura dos dois óleos, recebe o nome da percentagem de participação do biodiesel, sendo B2 quando possui 2% de biodiesel, B20 quando possui 20%, podendo chegar ao B100, que é o biodiesel puro (LIMA FILHO *et al.*, 2009).

Esse combustível é utilizado em motores do ciclo diesel que funcionam com câmara de combustão interna com ignição por compressão, onde pode ser usado puro ou com aditivo. Apresenta uma série de vantagens ambientais tais como: isento de enxofre e de compostos aromáticos e possuir baixa emissão de monóxido de carbono e particulados (LIMA FILHO *et al.*, 2009).

O governo brasileiro vem incentivando a transesterificação, como método de obtenção de biodiesel, que consiste na reação química de triacilgliceróis com álcoois (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (básico ou ácido), (Figura 2.1), resultando na substituição do grupo éster do glicerol pelo grupo etanol ou metanol. A glicerina é coproduto da reação, e deve ser purificada antes da venda para se aumentar a eficiência econômica do processo (FREITAS, 2009).

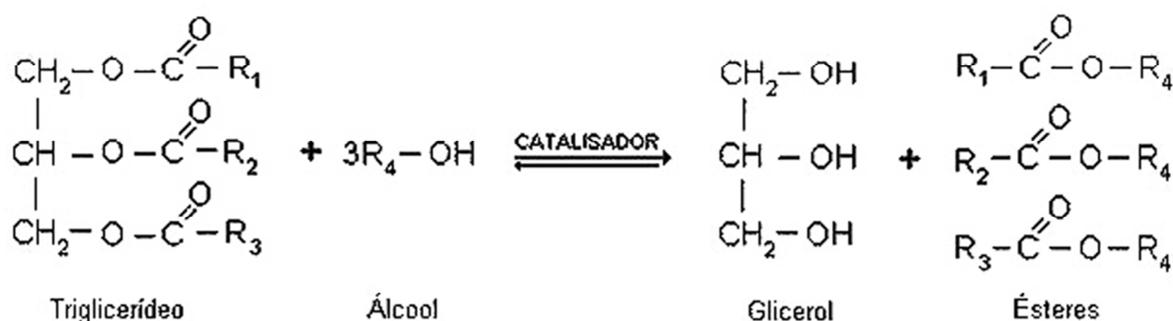


Figura 2.1 – Mecanismo de produção do biodiesel (Fonte: FREITAS, 2009).

Segundo Oliveira (2008) a reação de transesterificação pode ocorrer em meio ácido ou básico. O processo em meio básico é mais rápido e mais utilizado. Reutiliza o catalisador sem perda da atividade. É limitado ao processo de óleos de baixa acidez que tem preço alto. No processo em meio ácido é muitas vezes mais lento. Contudo permite a utilização de óleos e

gorduras que possuem um alto teor de ácidos graxos livres, como muitos óleos vegetais não refinados, resíduos industriais e domésticos ricos em triglicerídeos como os óleos de fritura. Estes em meio ácido conduz a bons rendimentos, porém costuma-se avaliar como uma reação que leva em torno de 8 horas, sendo necessárias elevadas temperaturas para obter resultados bem satisfatórios. Por outro lado, quando catalisada por uma base, a reação é rápida e menos corrosiva que a ácida (OLIVEIRA, 2008).

A rota metílica geralmente é a mais empregada na produção de biodiesel, devido suas vantagens, como: à sua simplicidade no processo, ou seja, tempo de reação reduzido, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos, além da alta conversão dos derivados em ésteres e de menor custo, podendo usar pequeno excesso de metanol no processo. Entretanto, apresenta algumas desvantagens, como: alta toxicidade, sintetizado de fontes não renováveis, além do Brasil não dispõe de suficiência na sua produção.

## 2.3 Glicerina

A glicerina é obtida de diversas atividades industriais que vão desde a produção de sabão a produção de biodiesel. Sua escala na produção da mesma é de alto volume sendo necessário o seu tratamento. Além de ocorrer naturalmente em formas combinadas como acilglicerídeos em todos os óleos graxos de origens animal e vegetal, é raramente encontrada no estado livre em óleos e gorduras e está presente em todas as células animais e vegetais na forma de lipídios, como a lecitina e as cefalinas (KNOTHE *et al.*, 2006).

Foi descoberta pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele em 1779, que aqueceu uma mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva e a extraiu com água. Em 1858, Pasteur também observou sua formação como um subproduto da fermentação alcoólica, em concentrações de 2,5-3,6% do conteúdo de etanol, podendo chegar a ser o segundo maior produto formado durante o processo (BEHR *et al.*, 2008).

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro 1,2,3-propanotriol (Figura 2.2), enquanto que o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados que normalmente contêm quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol. Vários tipos de glicerina estão disponíveis comercialmente. Elas diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características como cor, odor e teor de impurezas (KNOTHE *et al.*, 2006).

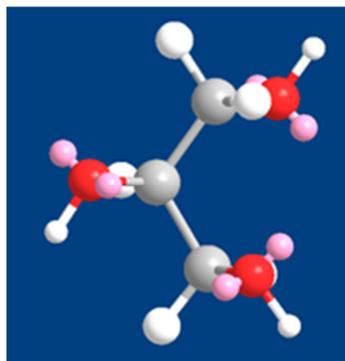


Figura 2.2 – Estrutura molecular do glicerol (Propano-1,2,3-triol) (Fonte: KNOTHE *et al.*, 2006).

Segundo Boni (2008) a glicerina gerada como coproduto do biodiesel, sem nenhum tratamento físico-químico, é chamada de glicerina bruta. Esta glicerina possui coloração escura e sua composição possui muitas impurezas (sabões, ácidos graxos, álcoois, água, catalisador e pigmentos) e cerca de 10% de glicerol derivada da matéria prima (óleo/gordura).

A glicerina bruta é submetida a um processo de separação de fases no qual um ácido é adicionado ocorrendo uma reação de hidrólise. A matéria graxa (ácidos graxos) é separada desta mistura, e usada em queima para gerar energia. A outra mistura é composta por glicerina loira (80% de glicerol), sais e água. Esta mistura segue para os processos de secagem onde é retirado o sal e o excesso de água. O restante do material segue para o processo de destilação onde são retirados produtos voláteis gerando a glicerina destilada (95% de glicerol), conforme esquema apresentado na Figura 2.3.

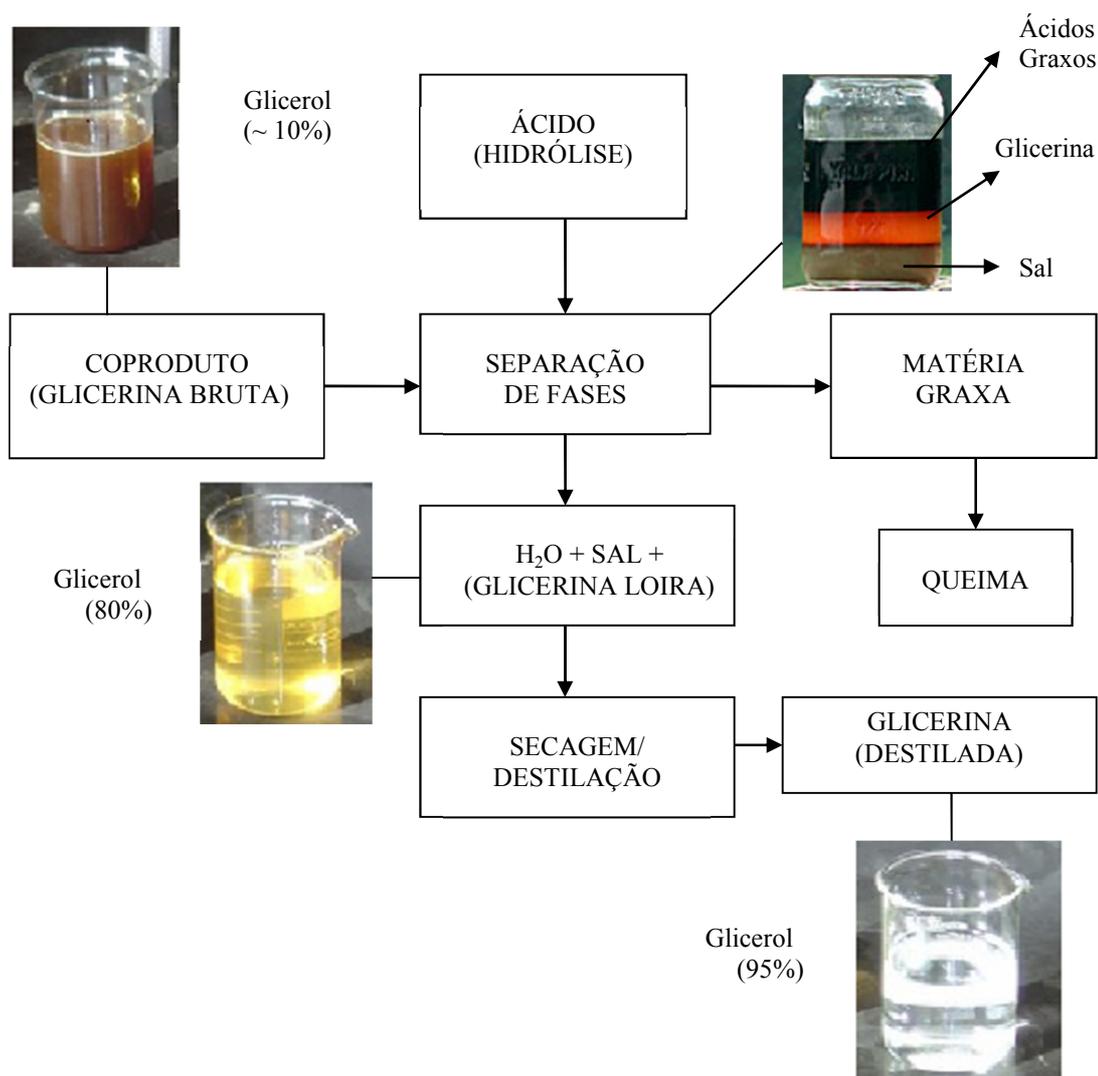


Figura 2.3 – Fluxograma da purificação da glicerina produzida na fabricação do biodiesel. (Fonte: BONI, 2008).

A utilização do glicerol para a síntese de substâncias químicas de maior valor agregado é um tema de grande interesse industrial na atualidade. Por exemplo, o glicerol pode sofrer desidratação e esta pode levar a rotas tecnológicas importantes para a síntese de produtos petroquímicos (CHAI *et al.*, 2008). A desidratação da hidroxila central de sua estrutura molecular leva ao 3-hidroxiopropanal, que também pode sofrer desidratação para formar a acroleína. Já a desidratação da hidroxila terminal da glicerina leva à alfa-hidroxiacetona (Figura 2.4).

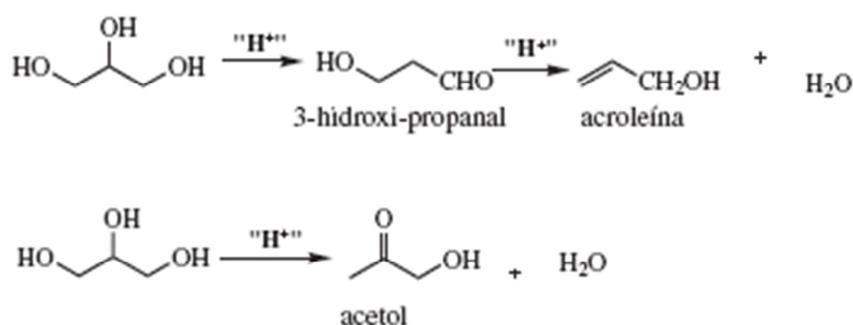


Figura 2.4 - Mecanismo da desidratação do glicerol. (Adaptada de: CHAI *et al.*, 2008).

Na presença de uma fase metálica suportada como catalisador heterogêneo, a oxidação do glicerol leva ao ácido acrílico, que é um importante insumo na produção de alguns polímeros (Figura 2.5).

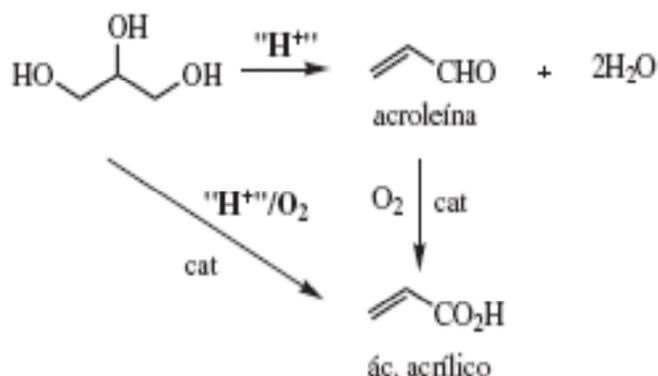


Figura 2.5 - Mecanismo da desidratação - oxidação catalítica. (Adaptada de CHAI *et al.*, 2008).

Segundo Mota *et al.* (2009) como aplicação industrial, o ácido acrílico também pode levar à acrilonitrila, que é muito utilizada como matéria-prima para a produção de fibra sintética, painéis e interiores de automóveis.

Dessa forma, a utilização da glicerina para a síntese de compostos químicos de maior valor agregado é um tema de grande interesse mundial na atualidade. Outro exemplo, a glicerina pode sofrer desidratação e que pode levar a rotas tecnológicas importantes para a síntese de produtos petroquímicos (MOTA *et al.*, 2009).

As reações de oxidação catalítica da glicerina ocorrem na maioria dos casos em meios alcalinos (FREITAS, 2009), a depender da pressão do oxigênio no sistema reativo. Seletividades possíveis e facilidades de separação dos produtos finais fazem com que o

método catalítico heterogêneo seja pertinente quanto à presença da oxidação deste poliol. Catalisadores formulados contendo fases metálicas de paládio, ouro e platina são utilizados e suas modificações com adição de promotores (ex.: bismuto) podem permitir aumento de seletividade de certos derivados.

O uso da oxirredução da glicerina por eletro-oxidação aparece como alternativa aos processos catalíticos, bioquímicos e fotocatalíticos, agregando valores em função da redução de custos dos processos industriais, fazendo com que as reações ocorram em condições mais brandas assim reduzindo a despesa operacional nos mesmos.

## 2.4 Reações e células eletroquímicas

A reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo, que envolve transferência de carga através da interface entre o eletrodo e o eletrólito, normalmente na interface sólido/solução. Os componentes mínimos exigidos para uma célula eletroquímica são: dois eletrodos (anodo e catodo), contato iônico entre os eletrodos (por meio de um eletrólito) e um contato elétrico externo entre eles. Esquemáticamente têm-se no sistema do eletrodo as etapas (Figura 2.6).

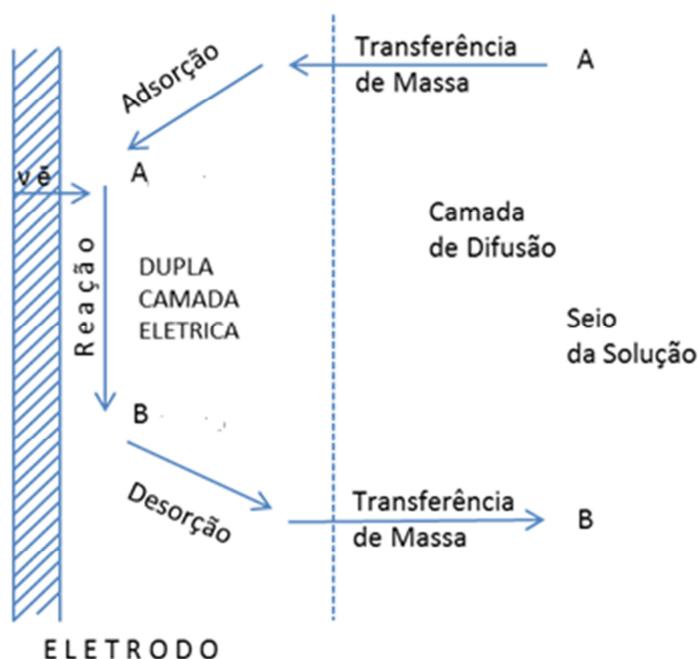


Figura 2.6 – Modelo para as etapas de um processo eletroquímico. (Adaptado de: WASH, 1993).

Os eletrodos são usualmente bons condutores elétricos. Com o circuito elétrico externo, eles apresentam pequena resistência ao fluxo de elétrons. Normalmente os eletrodos são metais sólidos e se classificam como de primeira espécie, embora uma grande variedade de outros materiais podem ser utilizada, incluindo-se entre eles cerâmicas e polímeros condutivos.

O eletrólito é usualmente um condutor iônico, quando dissolvido em água tem-se a eletrólise aquosa, processo conduzido neste trabalho. Quando aquecido ao ponto de fusão tem-se a eletrólise ígnea.

O circuito elétrico em uma célula eletroquímica pode ser convenientemente dividido em duas partes. No circuito elétrico externo, a corrente ( $I$ ) flui na direção, do anodo para o catodo, como um fluxo de elétrons. Dentro da célula, a corrente flui eletronicamente dentro da estrutura dos eletrodos e ionicamente no eletrólito entre os eletrodos. Devido às forças de atração eletrostáticas o acúmulo de cargas positivas ou o decréscimo de negativas favorece a adsorção de ânions e dificultará a de cátions. De outro modo, variação da densidade de corrente em sentido contrário acontecerá o inverso, ou seja, aumentará a adsorção de cátions e diminuirá a de ânions (FORKER, 1971).

É importante visualizar que em uma célula eletroquímica existe um balanço de carga de tal modo que a quantidade de carga envolvida no processo de redução no catodo tem que ser a mesma que a envolvida no processo de oxidação no ânodo (Figura 2.7).

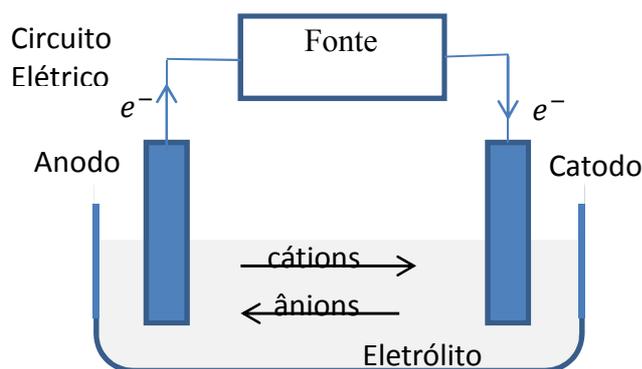


Figura 2.7 – Célula eletroquímica esquemática com os principais componentes

### 2.4.1 Lei de Faraday e eficiência de corrente

Para que qualquer reação eletroquímica ocorra em uma célula, os elétrons devem passar através de um circuito conectando os dois eletrodos, como visto anteriormente. Por esta razão, a corrente (I), é uma medida conveniente da taxa de reação na célula, enquanto que a carga (Q), que passa durante um período de tempo ( $\Delta t$ ). Faraday resumiu este fenômeno, chamado de eletrólise, através das leis explicadas a seguir.

A massa da substância eletrolisada (m) é diretamente proporcional à carga que atravessa a solução, portanto:

$$m = \beta Q \quad (2.1)$$

onde:

$\beta$  = constante

Utilizando a mesma carga, a massa da substância eletrolisada é diretamente proporcional a  $M_i/n_i$ , como mostra a relação:

$$\beta = K \frac{M_i}{n_i} \quad (2.2)$$

onde:

K = constante de proporcionalidade

$M_i$  = massa molar da espécie química i

$n_i$  = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica;

Substituindo a Equação 2.2 na Equação 2.1 resulta:

$$m = K \frac{M_i}{n_i} Q \quad (2.3)$$

Quando a carga é expressa em Coulomb verifica-se experimentalmente que:

$$K = \frac{1}{96487} \left( \frac{mol}{C} \right) \quad (2.4)$$

O inverso do valor de K foi denominado de constante de Faraday (F), isto é:

$$F = \frac{1}{K} = N_A \cdot e = 96487 \left( \frac{C}{mol} \right) \quad (2.5)$$

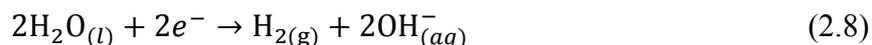
Sabendo-se que a carga de elétrons é igual a:

$$Q = I \cdot \Delta t \quad (2.6)$$

Portanto, substituindo as Equações 2.5 e 2.6 na Equação 2.3 chega-se à Equação 2.7, que é fundamental em eletroquímica e geralmente utilizada para o cálculo da máxima massa que pode ser eletro-processada a uma dada corrente atuando em um intervalo de tempo (PONTE, 1999).

$$m = \frac{M_i \cdot I \cdot \Delta t}{F \cdot n_i} \quad (2.7)$$

Os processos nos eletrodos individuais frequentemente envolvem mais de uma reação, levando ao conceito de eficiência de corrente, que é o critério principal para a medida do desempenho dos sistemas eletroquímicos. Por exemplo, em um processo para a recuperação de metais, a principal reação paralela no catodo é a formação do gás hidrogênio, que representa uma perda de corrente ou perda da eficiência de corrente. A reação química de formação do gás hidrogênio está descrita abaixo:



A eficiência de corrente (EC) é o rendimento de um processo baseado na carga circulante pode ser definida como (SCOTT, 1995):

$$EC = \frac{\text{Carga teórica} \cdot \% \text{rendimento do produto}}{\text{Carga experimental}} \quad (2.9)$$

Experimentalmente, a eficiência de corrente na ausência de reações paralelas é obtida pela determinação da relação entre a quantidade de produto formada, ou reagente consumido ( $m_i$ ), e a quantidade teórica ( $m$ ), Equação 2.10 nas mesmas condições:

$$EC_i = \frac{m_i}{m} \quad (2.10)$$

Pelas Equações 2.7 e 2.10 tem-se a equação final para a eficiência de corrente em percentagem (PONTE, 1999):

$$EC_i = \frac{F \cdot m_i \cdot n_i}{M_i \cdot I \cdot \Delta t} \cdot 100 \quad (2.11)$$

onde:

EC = eficiência de corrente

F = constante de Faraday

$M_i$  = massa molar da espécie química  $i$

$n_i$  = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica;

$m_i$  = reagente consumido

I = corrente aplicada ao sistema

$\Delta t$  = tempo

#### 2.4.2 Consumo energético

O consumo energético é dado pela quantidade de energia consumida para depositar uma unidade de massa do metal, (PONTE, 1999), conforme mostra a equação:

$$CE = \frac{2,778 \cdot 10^{-4} V \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta m} \quad (2.12)$$

onde:

CE = consumo energético

V = voltagem da célula

I = corrente aplicada ao sistema

$\Delta t$  = tempo

$\Delta m$  = massa depositada no eletrodo

### 2.4.3 Fatores que afetam uma reação eletroquímica

Muitas variáveis podem afetar a taxa de reação do eletrodo. Portanto, em um estudo experimental é importante controlar todos os parâmetros de influência do processo. A Figura 2.8 mostra as variáveis:

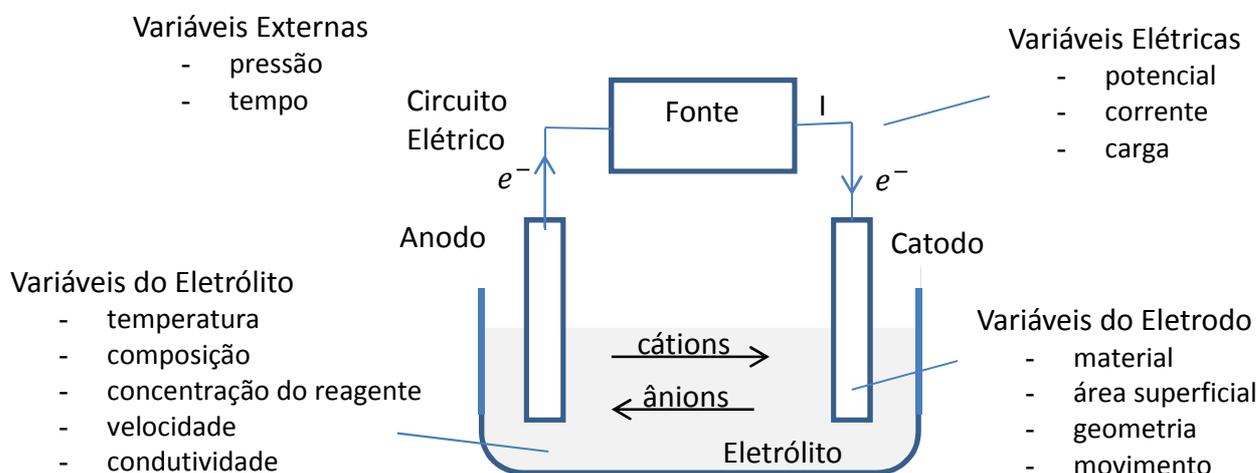


Figura 2.8 – Fatores que influenciam na reação do eletrodo. (Fonte: WALSH, 1993).

O desempenho de uma célula eletroquímica é determinado por interações complexas entre diversas variáveis das quais mencionam-se as principais: potencial do eletrodo, material do eletrodo, concentração das espécies eletroativas, eletrólito, temperatura, pressão, regime de transportes de massa e de carga.

A seguir, será discutida com mais detalhes cada uma destas variáveis.

### 2.4.3.1 Potencial do eletrodo e densidade de corrente

O potencial do eletrodo determina quais reações de transferência de elétrons podem ocorrer e o seu fluxo absoluto, isto é, densidade de corrente. O potencial, ou a densidade de corrente é, em muitos casos, o fator de maior controle da eficiência de corrente do processo (PLETCHER e WALSH, 1990). Cabe aqui introduzir o conceito de densidade de corrente ( $j$ ), que é definido da seguinte forma:

$$j = \frac{I}{A} \quad (2.13)$$

onde:

$j$  = densidade de corrente

$I$  = corrente aplicada ao sistema

$A$  = área de aplicação da corrente

Para definir o potencial do eletrodo é importante entender o que ocorre em sua superfície. Para tanto, será considerado um metal puro imerso em uma solução aquosa (eletrólito) como, por exemplo, cobre em sulfato de cobre (Figura 2.9). A região circular é uma unidade tomada como referência a ser utilizada.

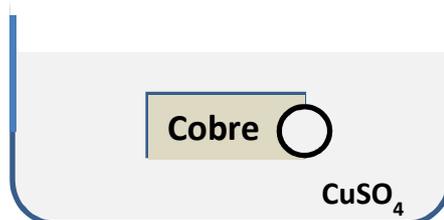


Figura 2.9 – Representação esquemática de uma placa de cobre imersa em solução de sulfato de cobre. (Fonte: PONTE, 1999).

Na superfície do metal ocorrem duas reações, sendo uma catódica e outra anódica, conforme segue:



Após certo tempo será atingido o equilíbrio entre essas duas reações de forma que a taxa de redução (reação catódica) seja igual à taxa de oxidação (reação anódica). Nesse momento, a interface eletrodo/solução, marcada com um círculo na Figura 2.9, pode ser representada esquematicamente pela Figura 2.10.

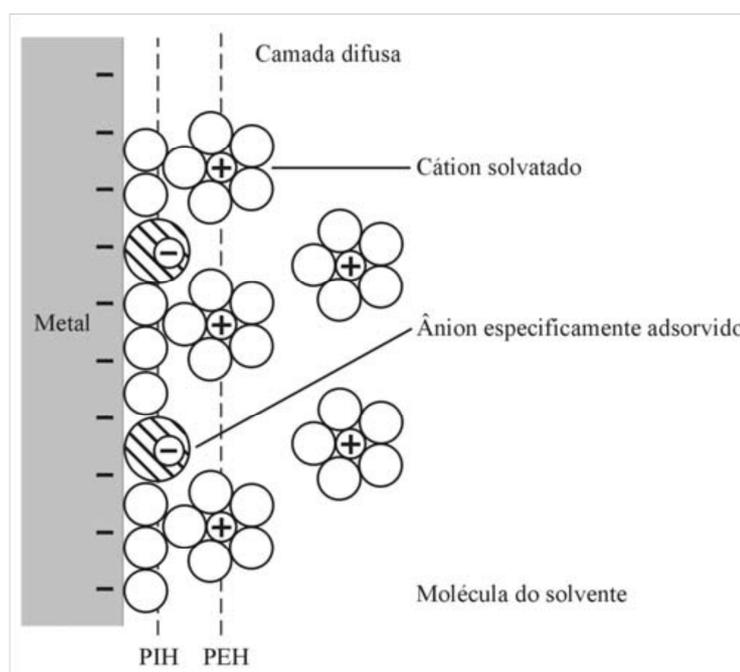


Figura 2.10 – Representação esquemática da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo (Fonte: BARD E FAULKNER, 1980).

É possível observar na Figura 2.10 a molécula do solvente água adsorvida na superfície do metal bem como ânion especificamente adsorvido, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas. Também estão representados os cátions metálicos que se encontram solvatados por moléculas do solvente (no caso, a água). Antes que o cátion seja adsorvido, deve mostrar-se dessolvatado, pelo menos do lado em que se dá o contato com o eletrodo (MAAR, 1974). Essa estrutura formada na interface entre o metal e a solução é denominada de dupla camada. O conhecimento da dupla camada é importante uma vez que muitos parâmetros cinéticos dependem acentuadamente de sua estrutura.

A primeira linha, traçada paralelamente à superfície do metal, representa o plano que passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos. Este plano é denominado de plano interno de Helmholtz (PIH). A segunda linha traçada representa o plano com cátions adsorvidos que delimita a dupla camada formada por dipolos. Este plano é denominado de plano externo de Helmholtz (PEH). A região compreendida entre o PEH e a superfície do metal é denominada de camada de Helmholtz ou simplesmente camada interna ou compacta.

A região compreendida entre o PEH e a região em que a concentração de cátions solvatados passa a ser constante, isto é, no seio da solução, é denominada de camada difusa. A maior concentração dos cátions, nas proximidades da superfície do metal, deve-se ao fato da existência de forças de atração de origem eletrostática entre a sua carga, a da superfície do metal e do plano interno. Porém, devido à agitação térmica, quanto mais distante se está da superfície do metal, menor é a influência das forças de atração e, conseqüentemente, mais uniformemente estes cátions estarão distribuídos (PONTE, 1999).

Observa-se, portanto, que ocorre uma diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução. Esta diferença de potencial tem uma variação com a distância  $L$  da superfície (Figura 2.11).

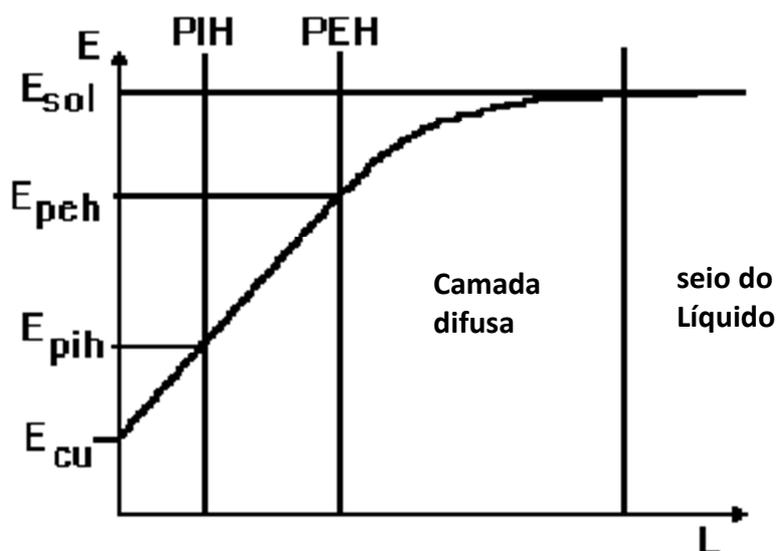


Figura 2.11 – Representação da variação do potencial com a distância da superfície do metal sem adsorção específica. (Fonte: PONTE, 1999).

Observa-se na Figura 2.11 uma diferença entre o potencial interno do metal ( $E_{cu}$ ) e o da solução ( $E_{sol}$ ) que corresponde ao potencial da solução em que a concentração de cátions torna-se constante.

A diferença de potencial ( $E_{cu} - E_{sol}$ ) corresponde ao potencial de equilíbrio do eletrodo ( $E_{eq}$ ) ou potencial de corrente zero e é representado pela Equação de Nernst (Equação 2.16) quando o potencial é medido em relação a um eletrodo de referência por onde não passa corrente (PONTE, 1999).

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{est. oxid.}}{a_{est. red.}} \quad (2.16)$$

sendo:

$E_{eq}$  = potencial de equilíbrio em relação a um eletrodo de referência (V)

$E^0$  = potencial padrão, isto é, o potencial do eletrodo em relação a um eletrodo de referência, quando a concentração da solução é igual a 1 molar (V)

R = constante dos gases

T = temperatura da solução

n = número de elétrons envolvidos na reação

F = constante de Faraday

$a_{est. oxid.}$  = atividade do estado oxidado do eletrodo

$a_{est. red.}$  = atividade do estado reduzido do eletrodo

A atividade de um íon em uma solução é a disponibilidade efetiva deste íon em solução. Para soluções diluídas pode-se considerar a atividade praticamente igual à concentração em molaridade. Além disso, para um metal puro no estado sólido a atividade é unitária ( $a_{Cu} = 1$ ), assim como a da água (GENTIL, 1982).

### 2.4.3.2 Sobrepotencial do eletrodo

Quando uma corrente de elétrons flui em um eletrodo que antes se encontrava em um potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ) em que não há corrente resultante, tem-se um deslocamento do potencial dado por:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.17)$$

onde:

$\eta$  = sobrepotencial

$E$  = potencial metal/solução medido

$E_{eq}$  = potencial de equilíbrio, calculado pela Equação de Nernst

Quando o sobrepotencial referido ( $\eta$ ) tem origem no processo de deposição, tem-se o chamado de sobrepotencial de deposição. Em geral, mesmo a baixas densidades de corrente ocorre um deslocamento do potencial de equilíbrio e sua magnitude depende das condições de trabalho e da natureza do processo de redução dos íons (WALSH, 1993).

### 2.4.3.3 Material do eletrodo

O material ideal para um eletrodo, para a maioria dos processos, deve ser totalmente estável no eletrólito e permitir que a reação desejada aconteça com maior eficiência de corrente a um baixo sobrepotencial.

### 2.4.3.4 Concentração das espécies eletroativas

As espécies eletroativas são aquelas que participam diretamente da reação. A concentração destas espécies determina o máximo possível da densidade de corrente, isto é, o valor da densidade de corrente limite.

### 2.4.3.5 Eletrólito

As propriedades do eletrólito são determinadas pela escolha do solvente, reagentes, pH e outros. A água é certamente o solvente mais escolhido para muitos processos eletroquímicos industriais. Como reagentes têm-se as espécies eletroativas e também uma espécie inerte, chamada de eletrólito suporte. O eletrólito suporte é usualmente essencial para ser extensivamente dissociado em cátions e ânions, produzindo uma solução com alta condutividade, tendo as seguintes consequências (WALSH, 1993):

a) a solução entre os eletrodos fica com baixa resistência, o que evita altos valores de potenciais para uma dada corrente;

b) os ânions e cátions inertes migram através do eletrólito e carregam a maior parte da corrente; apenas uma pequena fração é carregada pelas espécies eletroativas. Então, migração não é um modo significativo de transporte de massa para as espécies eletroativas.

c) a forte força iônica do eletrólito resulta em um coeficiente de atividade igual e constante, tanto para o reagente como para o produto;

d) a estrutura da dupla camada elétrica é simplificada e isto influencia na cinética do eletrodo.

## 2.5 Oxirredução da glicerina

Vários estudos têm sido conduzidos e inovadas utilização para o glicerol estão em fase de investigação, sobretudo aquelas referentes à sua utilização como matéria prima, os valorizando em termo de oxidação ou redução, a partir de processos químicos, eletroquímicos de oxirredução, halogenação, hidrogenólise, desidratação, pirólise, transesterificação, etc... (GIL *et al.*, 2011). A Figura 2.12 apresenta a proposta de Carrettin *et al.*, (2004) estabelecendo os prováveis compostos da rota de oxidação.

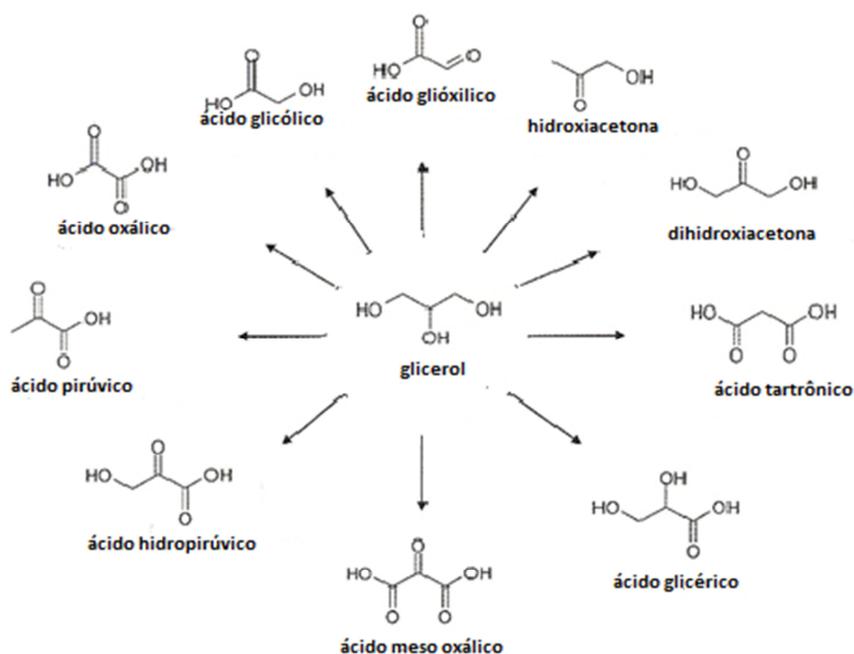


Figura 2. 12 - Derivados obtidos da reação de oxidação. (Fonte: CARRETTIN *et al.*, 2004).

As reações de oxirredução estão associadas à eletroquímica. A investigação da oxidação do glicerol utilizando nano partícula de ouro como catalisador em suporte de diferentes materiais de carbono em meio alcalino, foi estudada segundo Gil *et al.* (2011), com a hipótese de mecanismos prováveis, apresentado na Figura 2.13.

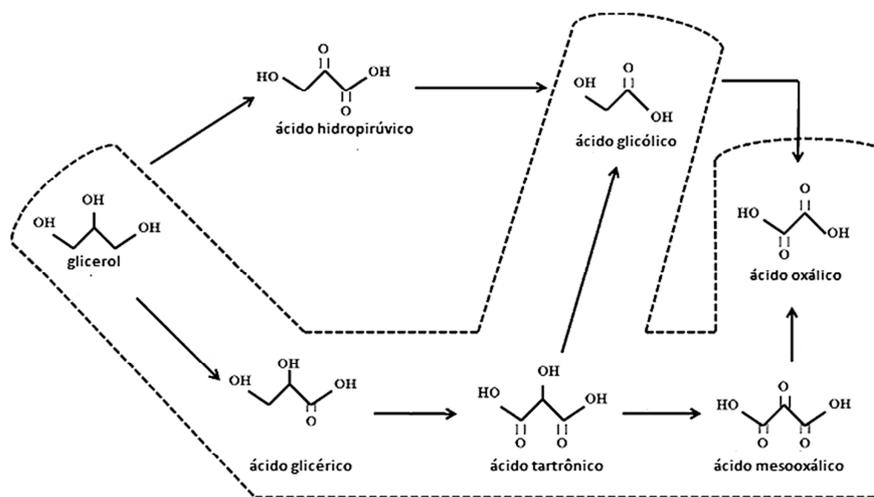


Figura 2.13 – Proposição de mecanismo de reação (Adaptado de: GIL *et al.*, 2011).

Gomes e Tremiliosi-Filho, (2011) estudaram a eletro-oxidação de glicerol por Au e Pt em meio ácido e alcalino médio. Os mecanismos da reação propostos por eles estão na Figura 2.14.

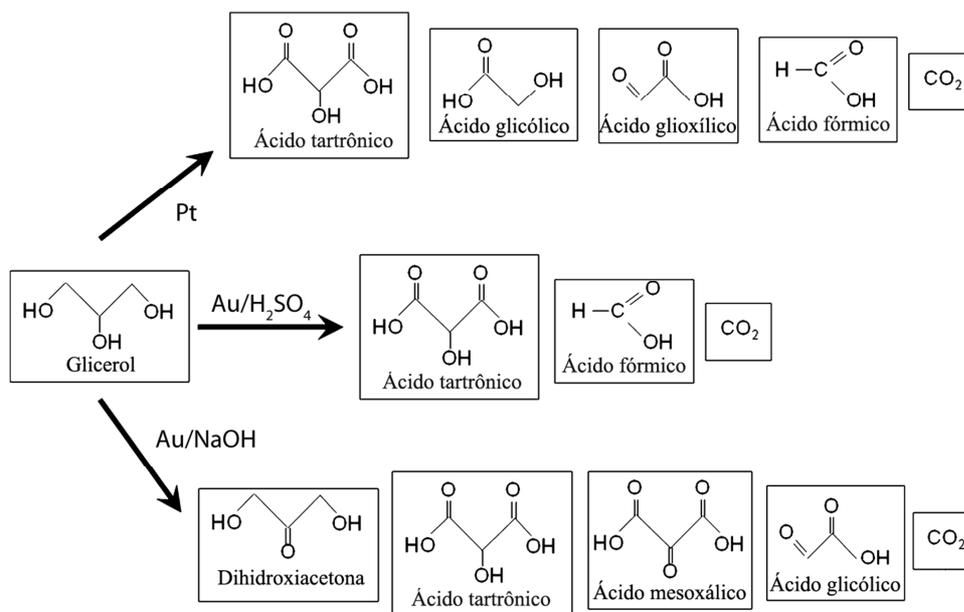


Figura 2.14 – Mecanismo da reação em meio ácido e alcalino (Adaptado de: GOMES e TREMILOSI-FILHO, 2011).

Roquet *et al.* (1994) observaram o comportamento da oxidação eletrocatalítica do glicerol a partir das análises resultante da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e identificaram reagente (glicerol) e produtos da reação (ácidos: glicérico, tartrônico, glicólico, e fórmico). Usaram a coluna aplicada (HPX 87H, Biorad), bastante utilizada nos estudos de separação de ácidos carboxílicos. Utilizaram como fase móvel uma solução de ácido sulfúrico a  $4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  a temperatura de operação de 333K. A detecção de produtos analisados durante os experimentos foram realizados com dois diferentes detectores: UV-VIS e Índice de Refração, colocados *on-line*. Encontrando desta maneira, conversões em torno de 28% e seletividade em gliceraldeído de 78%.

Fernandez, Martins e Camara, (2012) propuseram um modelo cinético levando em consideração a hipótese dos efeitos de superfície no processo de eletro-oxidação de uma solução contendo glicerol na concentração de  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{HClO}_4$  na concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , conforme o mecanismo apresentado nas Figuras 2.15, 2.17 e 2.19. Neste contexto, a presente discussão vai assumir que a formação do ácido carboxílico depende do processo do glicerol com a Pt-O adsorvida previamente.

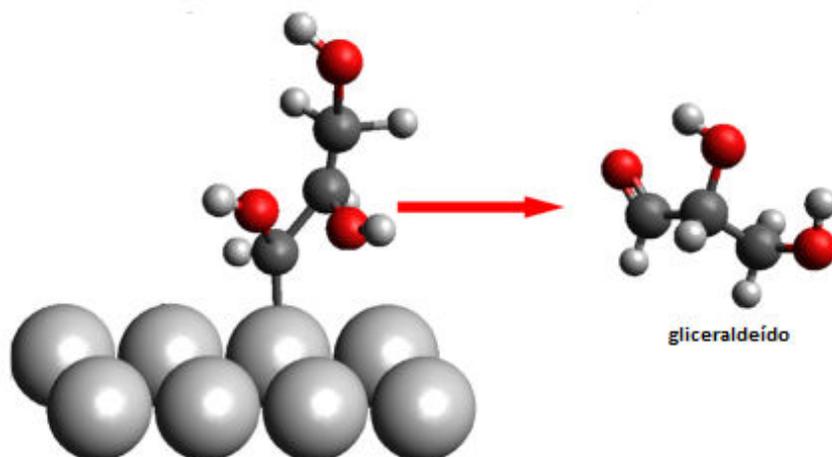


Figura 2.15 – Esquema de geração de gliceraldeído por adsorção e desidrogenação em potencial baixo. (Fonte: FERNANDEZ, MARTINS e CAMARA, 2012).

O mecanismo de reação do gliceraldeído é mostrado por Roquet *et al.* (1994) como a via principal que acontece após a adsorção do glicerol (Figura 2.16)

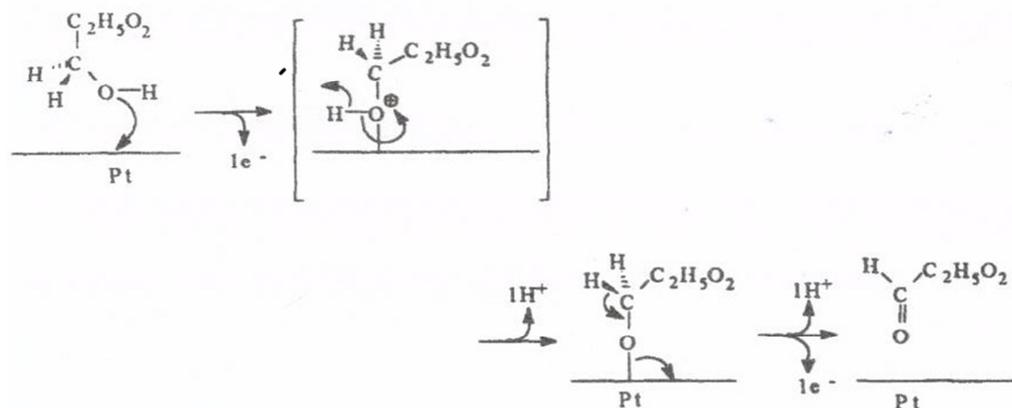


Figura 2.16 – Mecanismo de reação para o gliceraldeído a partir do glicerol (Fonte: ROQUET et al., 1994)

A probabilidade da reação e a natureza do ácido vão depender do potencial do eletrodo (FERNANDEZ, MARTINS e CAMARA, 2012). Portanto, em potencial menor que 0,55V é improvável que a molécula de glicerol encontre as espécies Pt-O, devido a esse potencial ser muito baixo para oxidação da água e geração de Pt-O. Essa leva a geração de CO na superfície, enquanto que a adsorção não-dissociativa vai produzir gliceraldeído através do processo de desprotonação oxidativa, como já foi discutido.

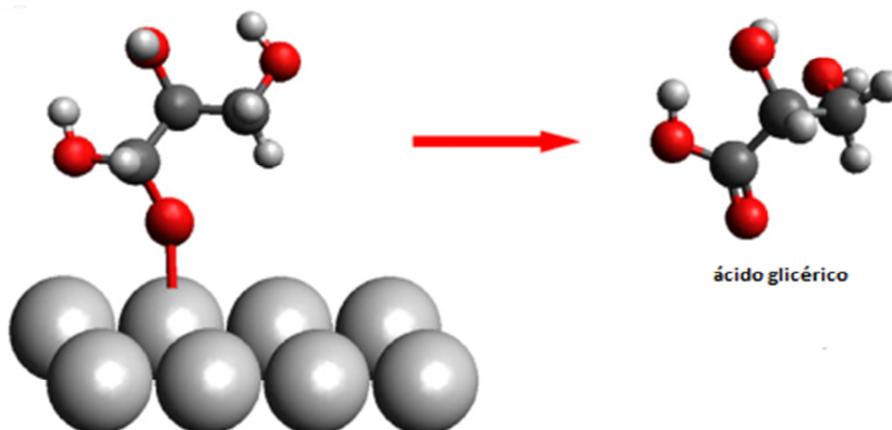


Figura 2.17– Eletro-oxidação do glicerol, mostrando a produção de ácido glicérico (Fonte: FERNANDEZ, MARTINS e CAMARA, 2012).

O mecanismo de reação para o ácido glicérico é mostrado por Roquet *et al.* (1994) como uma segunda possibilidade do glicerol adsorvido interagir com a OH adsorvida (Figura 2.18).

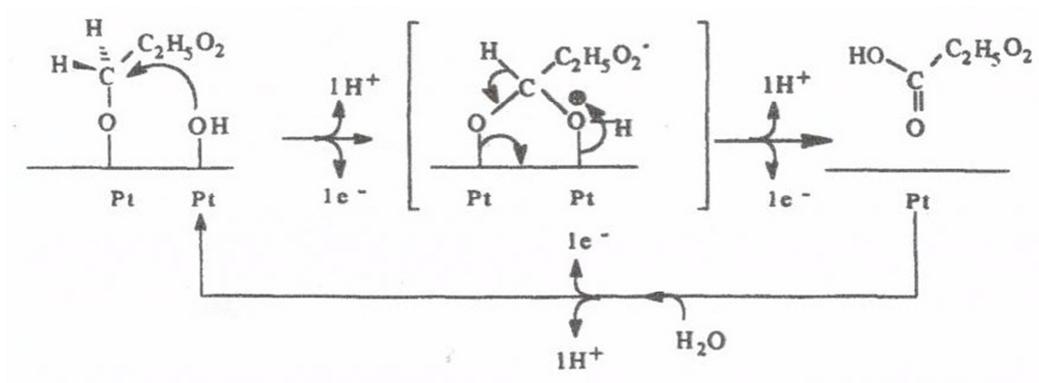


Figura 2.18 – Mecanismo de reação para o ácido glicérico (Fonte: ROQUET et al., 1994)

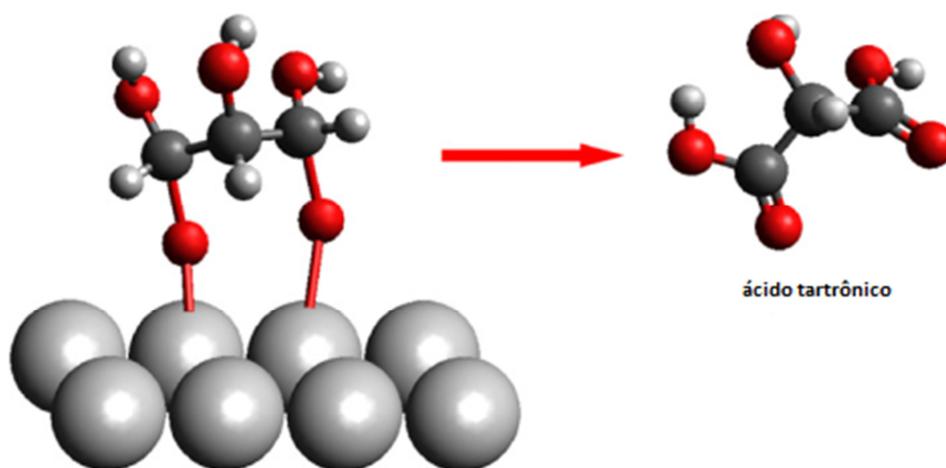


Figura 2.19 – Eletro-oxidação do glicerol, mostrando a produção de ácido tartrônico (Fonte: FERNANDEZ, MARTINS e CAMARA, 2012).

Para a formação do ácido tartrônico que para ser o primeiro produto a ser formado admite-se uma abordagem “angular” da molécula do glicerol onde a interação envolve os átomos da extremidade de sua cadeia conforme mecanismo da figura 2.20.

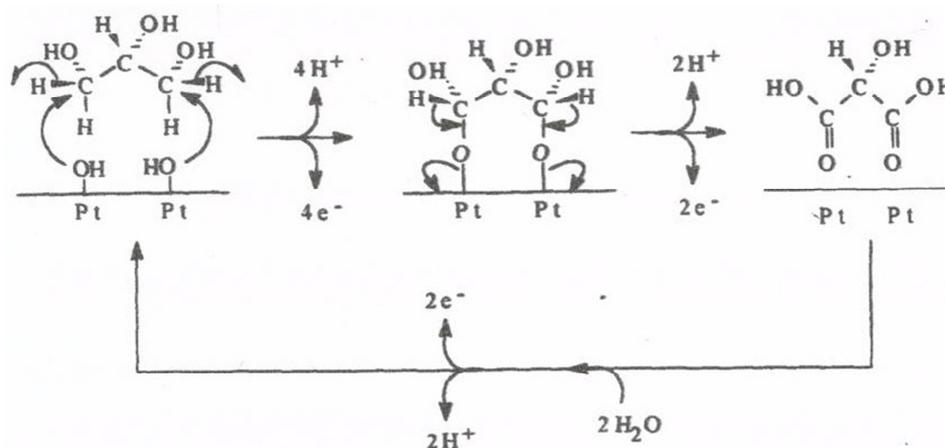


Figura 2.20 – Mecanismo de reação para o ácido tartrônico (Fonte: ROQUET *et al.*, 1994)

Fernandez, Martins e Camara, (2012), constataram que para potenciais maiores que 0,55V, o aumento da presença de oxigênio atômico adsorvido, Pt-O, na superfície poderia facilitar a produção de CO<sub>2</sub>, ao final com a liberação total dos sítios da Pt. Conseqüentemente, esses sítios estarão disponíveis para a adsorção competitiva de água e glicerol. Como demonstrado por Iwasita e Xia (1996) para superfícies de Pt, o aumento do potencial fortalece a interação H<sub>2</sub>O-metal e aumenta a probabilidade de que a superfície seja recuperada pela Pt-O. Essa característica permite supor que em altos potenciais a adsorção do glicerol em Pt se torna pouco provável. Sob essas condições, é mais provável que as moléculas de glicerol interajam diretamente com Pt-O previamente adsorvida. Além disso, essa suposição explica o porquê das bandas correspondentes aos ácidos (em 1380, 1273 e 1012 cm<sup>-1</sup>) só pode ser percebido em potencial maior que 0,6V. Uma importante consequência dessa suposição é que à medida que o potencial do eletrodo aumenta, a cobertura superficial de oxigênio aumenta, de maneira a favorecer a reação do glicerol com múltiplas Pt-O. Dessa forma, podemos esperar encontrar maior quantidade de produtos oxidados nessas condições.

Tehrani e Ghani (2012) narram bem sucedidos estudos sobre o uso de nano cristal eletro sintetizado hexagonal empacotado a níquel modificado com eletrodo de grafite composto para a oxidação eletrocatalítica do glicerol em meio alcalino de hidróxido de potássio de concentração 0,1mol.L<sup>-1</sup>. Apontam duas vias para eletro-oxidação. A via A corresponde a oxidação do carbono primário. A via B para a reação no carbono secundário da cadeia do glicerol. Uma relação linear entre as concentrações de glicerol com a corrente foi obtida na faixa de concentração de 0,5-12 mmol.L<sup>-1</sup> de glicerol com um limite de detecção a 0,033 mmol.L<sup>-1</sup> de glicerol. A observação dos voltamogramas cíclicos com e sem glicerol em

solução alcalina de hidróxido de potássio mostra pequeno aumento de corrente quando o glicerol encontra-se presente que pode ser devido ao substrato da oxidação do glicerol no composto de grafite. Mostram através da Figura 2.21 as principais vias e produtos formados durante a oxidação do glicerol em pacotes de Ni/GC nano hexagonal. Concluem o procedimento pode ser utilizado como biossensor do glicerol no biodiesel.

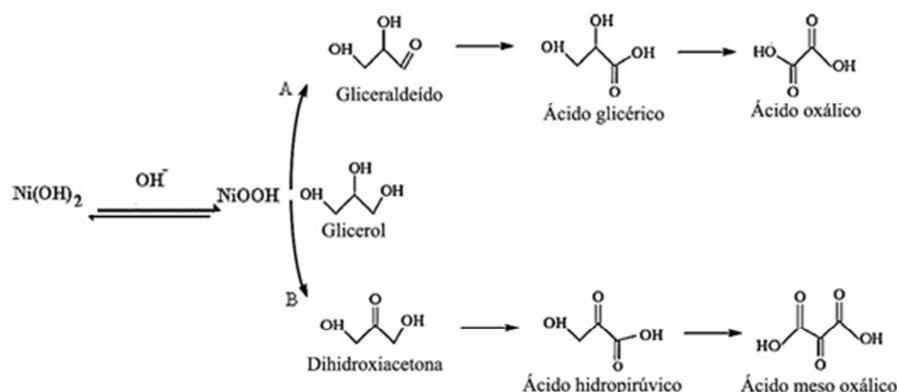


Figura 2.21 – Proposta de esquema da oxidação do glicerol (Adaptado de: TEHRANI e GHANI, 2012).

Kwon *et al.* (2012) observaram a eletro-oxidação de solução de glicerol 0,1M com o objetivo de estudar a seletividade do di-hidroxiacetona. Utilizaram três tipos com eletrodos de Pt/C, Pt/C impregnado com bismuto e Pt/C em solução saturada de bismuto conduzida por uma cuidadosa seleção de potencial do eletrodo. Constataram que o eletrodo Pt/C é mais seletivo em relação à oxidação do álcool primário obtendo-se gliceraldeído e ácido glicérico como principais produtos observados em baixo potencial enquanto a formação do ácido fórmico aconteceu potenciais elevados. Com o eletrodo de Pt/C impregnado com bismuto a di-hidroxiacetona é formada em baixo potencial (0,5V a 0,6V) e seletividade de 75%. Em potencial elevado a seletividade da di-hidroxiacetona cai para zero assemelhando ao uso do eletrodo Pt/C. Quando baixas correntes e atividades são observadas para o segundo tipo de eletrodo, admite-se que o bismuto desempenhe o papel de impedir a via de oxidação primária do glicerol. No eletrodo Pt/C na presença de solução de bismuto a atividade e a seletividade são significativamente aumentadas em comparação com o eletrodo de Pt/C impregnado com bismuto. Sempre à corrente máxima a seletividade do di-hidroxiacetona é aproximada de 90%. Inexiste a formação de gliceraldeído e ácido glicérico para toda a faixa de potencial. Muito menos ácido fórmico é obtido em potencial elevado. No entanto, uma constante,

embora menor, a corrente era obtida em um potencial de 0,5V, com uma seletividade essencialmente 100% de di-hidroxiacetona. Conclui-se que através de controle exato do potencial, o glicerol pode ser convertido em di-hidroxiacetona com elevada seletividade. Baseados nos resultados são mostrados em eletrodo de Pt/C/bismuto o mecanismo de reação e seletividade da oxidação do glicerol (Figura 2.22).

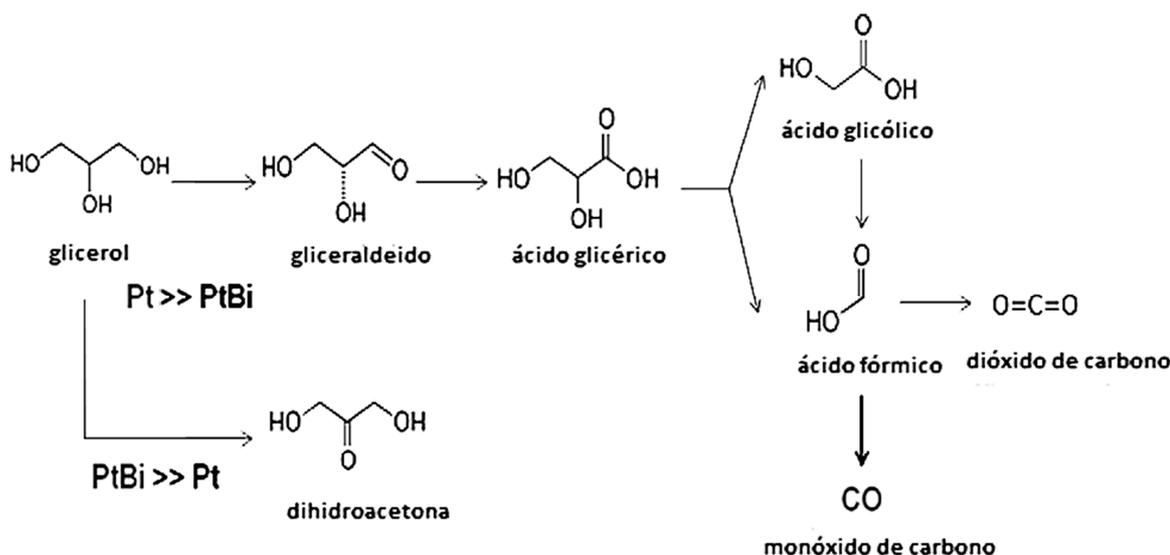


Figura 2.22 – Esquema de reação do glicerol (Adaptado de: KWON *et al.*, 2012).

Nie *et al.* (2012) consideram a oxidação seletiva do glicerol com oxigênio em solução baseados no envolvimento de nano tubos de carbono de diâmetro na faixa de 20-45 nm suportados em catalisador de platina antimônio e platina bismuto. As condições operacionais dos experimentos estão associadas à temperatura de 333K, solução aquosa de 50 cm<sup>3</sup> de glicerol concentração 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, 0,5g de catalisador e vazão volumétrica de oxigênio de 150 cm<sup>3</sup>/min. Nessas condições operacionais o catalisador de platina e antimônio mostrou-se mais ativo e mais eficiente na formação do DHA que em suporte bi metálico de platina bismuto em superfície de multicamada de nano tubos de carbono.

Zhang, Xin e Li (2012) investigaram a oxidação eletrocatalítica para cogeração de eletricidade e produtos químicos de alto valor em um ânodo catalisador de Pt/C de 2,4 nm na célula combustível com membrana de troca iônica observando que elevado pH do meio de reação pode melhorar a densidade de força de saída da célula combustível e a seletividade a ácidos glicéricos e tartrônicos enquanto que baixas concentrações de glicerol pode melhorar a

seletividade a produtos de maior da oxidação como os ácidos meso-oxálico e ácido oxálico. O reator de célula combustível com o catalisador de ânodo de Pt/C demonstrou excelente reutilização e obteve de modo bem sucedido o ácido tartrônico com uma seletividade de 50% e ácido meso-oxálico com uma seletividade de 7% que são maiores quando comparados à oxidação catalítica heterogênea do glicerol em reatores do tipo batelada. Coletaram amostras para análise a cada duas horas durante seis horas e temperatura de 303K, 323K e 353K. Eles utilizaram soluções alcalina de hidróxido de potássio e glicerol nas seguintes concentrações:  $2,0\text{mol.L}^{-1}+1,0\text{mol.L}^{-1}$ ,  $4,0\text{mol.L}^{-1}+1,0\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,5\text{mol.L}^{-1}+1,0\text{mol.L}^{-1}$ ,  $2,0\text{ mol.L}^{-1}+0,1\text{mol.L}^{-1}$ .

Em outro trabalho Zhang *et al.* (2012) com 85% de seletividade de eletro-conversão do glicerol em glicerato em nano tubo de carbono com suporte do catalisador em ouro em meio alcalino a 1,6V sob condições de reação em temperatura ambiente, pressão atmosférica e água como solvente obtiveram o ácido glicólico que tem uma vasta faixa de aplicações devido a sua alta acidez e sua propriedade de quelação de íons metálicos. É largamente usado na indústria têxtil, para tingir couro, produto de cuidado pessoal e preparo do ácido poliglólico, uma macromolécula para suturas dissolvíveis, material de medicamentos de parto e empacotar materiais protegido por gás. Até o momento, o ácido glicólico tem sido produzido principalmente por reação de acidificação de formaldeído e monóxido de carbono, ou por hidrólise da glicolonitrila (uma produção do formaldeído e cianido de hidrogênio) os quais envolvem no processo, produtos químicos de elevada toxicidade. A síntese do ácido glicólico em escala de laboratório pode ser feita através da hidrólise do ácido mono cloro acético. Embora essas reações não envolvam produtos químicos venenosos e condições de reações benignas, elas ainda estão baseadas em recursos tradicionais de petróleo. Eles propõem assim, uma alternativa que chama de eco benigna e processo renovável de produção do mesmo.

A reação de eletro-oxidação foi conduzida ao longo de 3 horas em solução  $2,0\text{mol.L}^{-1}$  de KOH e  $1,0\text{mol.L}^{-1}$  de glicerol. Para altos potenciais aplicados, a eletro-oxidação do glicerol em ouro segue a sequencia de reação: glicerol  $\rightarrow$  glicerato  $\rightarrow$  glicolato  $\rightarrow$  oxalato. Os já referidos autores Zhang *et al.* (2012) constataram a eficiência do catalisador de platina na oxidação do glicerol transformando-o em tartronato além do meso-oxalato em potenciais baixo aplicados de 0,4-0,7V. As investigações revelaram que a seletividade para glicerato é extremamente dependente do potencial aplicado. Em condições ótimas foi obtido ácido glicólico com até 85% de seletividade e 50% de conversão do glicerol. Propõe assim o

seguinte esquema de eletro-oxidação (Figura 2.23), onde as setas em negrito constituem as reações dominantes. As setas intermediárias representam as reações secundárias de menor importância e finalmente as tracejadas as possíveis reações.

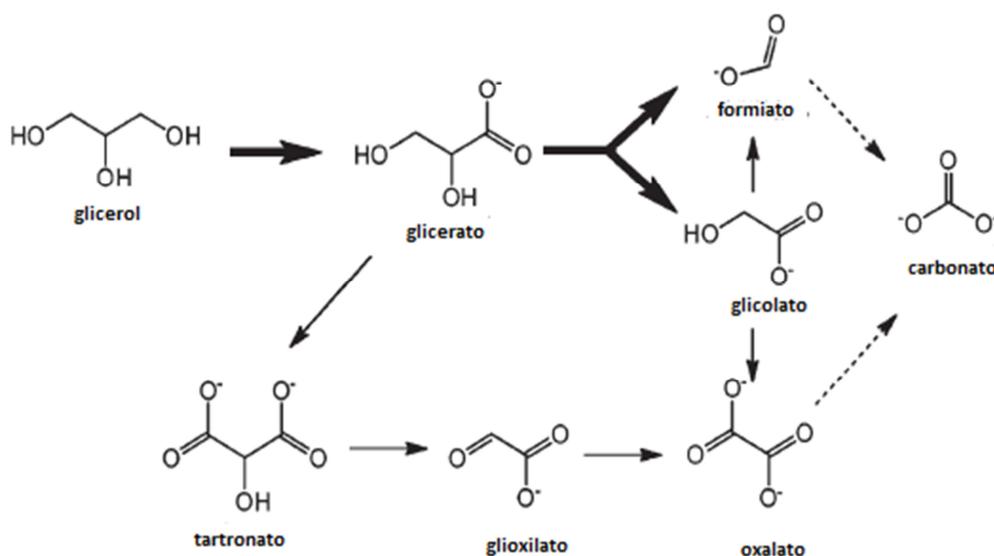
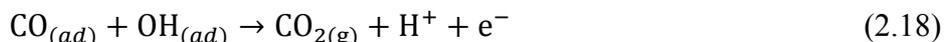


Figura 2.23 – Esquema de reação de eletro-oxidação do glicerol (adaptado de: ZHANG *et al.*, 2012).

Gomes *et al.* (2013) realizaram ensaios de eletro-oxidação do glicerol com o intuito de conhecerem os efeitos da auto inibição e concentração do mesmo em meio ácido de soluções preparadas com concentração de  $0,10\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$ . Conduziram os experimentos à temperatura de  $300,0 \pm 1,0\text{K}$  e concentrações de glicerol  $0,10\text{mol.L}^{-1}$ ,  $0,50\text{mol.L}^{-1}$  e  $1,00\text{mol.L}^{-1}$ . Os voltamogramas cíclicos foram construídos com eletrodo de trabalho de lâmina de platina policristalina de área  $0,947\text{cm}^2$  ou disco de platina de área ativa de  $0,78\text{cm}^2$ . Utilizaram o gás nitrogênio para purgar as soluções antes e durante os experimentos. O contra eletrodo de lâmina de platina tem área geométrica duas vezes maior que o eletrodo anterior de trabalho. Os potenciais variando entre  $0,05\text{V}$  e  $1,5\text{V}$  foram medidos considerando suas diferenças em soluções de  $0,10\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{HClO}_4$ . Notaram distintas tendências associadas à densidade de corrente e aos picos dos gráficos em função da concentração do glicerol. Assim a intensidade do primeiro pico decresce com o aumento da concentração do glicerol, enquanto em geral, as intensidades do segundo e terceiro picos, aumentam ligeiramente em função da concentração de  $0,050\text{mol.L}^{-1}$  a  $0,50\text{mol.L}^{-1}$  e então decresce para concentração de glicerol  $1,0\text{mol.L}^{-1}$ . Concluem que altas concentrações de glicerol torna o aumento residual deste que interfere na formação das espécies oxigenadas na superfície da platina, atrasando a produção

de CO<sub>2</sub> via oxidação de CO. A formação de CO<sub>2</sub> a partir da oxidação do monóxido de carbono é favorecida com o decréscimo da concentração de glicerol (GOMES *et al.*, 2013).



Esse estudo indica que a produção de ácidos carboxílicos parece ser independente da concentração de glicerol. As análises permitiram explicar o perfil voltamétrico do glicerol em eletrodo de platina de forma qualitativa.

Qi *et al.* (2013) publicaram um artigo sobre um catalisador de alta atividade de oxidação do glicerol feito em superfície de nano partículas de PtCo com suporte em nano tubos de carbono a temperatura de 253K e em pressão ambiente e notaram que a platina tem alta atividade para eletro-oxidação de álcool e é identificada como o melhor efeito eletrocatalítico mono metal para quebrar a ligação C-C dos álcoois em temperaturas baixas. Por causa dentre outras limitações, o seu custo, preferem-se desenvolver catalisadores de superfícies binárias e ternárias sem misturar à platina. Concluem que o glicerol cru e pré-tratado pode ser usado diretamente como combustível de alto desempenho na temperatura e pressão já citada, comparável com os que operam em temperatura alta entre 653K a 773K.

Segundo Ishiyama *et al.* (2013) a eletro-oxidação do glicerol com catalisador de platina em suporte de carbono operando uma célula combustível de álcool em temperaturas que variam de 508K a 533K e eletrólito sólido altamente condutor de prótons, o oxiácido fosfato ácido de céσιο (fosfato di-hidrogenado de céσιο CDP CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), resultou em três grupos. O grupo C1 com produtos pertencentes à reação principal. Os grupos de produtos C2 e C3 fazem parte do que chamam de sub-reação. O conjunto de produtos do resultado da reação de cada grupo é mostrado na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** – Produtos da reação com respectivo grupo.

(Fonte: ISHIYAMA *et al.*, 2013).

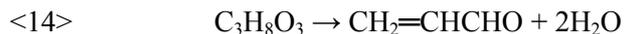
Grupo	Produto
C1	Hidrogênio (H <sub>2</sub> )
	Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )
	Monóxido de carbono (CO)
	Metano (CH <sub>4</sub> )

C2	Ácido glicólico (HOCH <sub>2</sub> COOH)
	Etileno glicol (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)
	Ácido acético (CH <sub>3</sub> COOH)
	Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )
	Etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )
C3	Hidroxiacetona (CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH)
	Ácido propiônico (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH)
	Acreleína (CH <sub>2</sub> =CHCHO)
	Acetona (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )
	1,2-Propanodiol (HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> )
	Ácido acrílico (CH <sub>2</sub> =CHCOOH)

Para a validação da análise dos produtos confrontaram os valores entre a corrente de oxidação e o resultado dos produtos detectados na reação da seguinte forma. Primeiro estimou-se as contribuições de cada produto de reação para a corrente estimada admitindo clara estequiometria de reações correspondendo a cada produto de reação. Somam-se as densidades de corrente estimada de todas as reações. Finalmente, este valor é comparado com a densidade de corrente por um método eletroquímico. As reações presumidas são mostradas na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2** – Equações estequiométricas da reação. Fonte: Ishiyama *et al.*, (2013).

Identificação	Reação
<1>	$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 7H_2 + 3CO_2$
<2>	$C_3H_8O_3 \rightarrow 4H_2 + 3CO$
<3>	$C_3H_8O_3 + 5H_2 \rightarrow 3CH_4 + 3H_2O$
<4>	$C_3H_8O_3 + 3,5H_2 \rightarrow 1,5C_2H_6 + 3H_2O$
<5>	$C_3H_8O_3 + 2H_2O \rightarrow HOCH_2COOH + CO_2 + 4H_2$
<6>	$C_3H_8O_3 + 2H_2 \rightarrow 1,5C_2H_4 + 3H_2O$
<7>	$C_3H_8O_3 \rightarrow 1,5CH_3COOH + 2H_2$
<8>	$C_3H_8O_3 + 0,5H_2 \rightarrow 1,5HOCH_2CH_2OH$
<9>	$C_3H_8O_3 + H_2 \rightarrow HOCH_2CH(OH)CH_3 + H_2O$
<10>	$C_3H_8O_3 \rightarrow CH_3COCH_2OH + H_2O$
<11>	$C_3H_8O_3 \rightarrow CH_3CH_2COOH + H_2O$
<12>	$C_3H_8O_3 \rightarrow CH_2=CHCOOH + H_2 + H_2O$
<13>	$C_3H_8O_3 + H_2 \rightarrow CH_3COCH_3 + 2H_2O$



A partir do exposto segundo qual a energia de ativação de dissociação para quebrar a ligação C-C é maior que a dissociação de quebra para C-H no glicerol e intermediários chegaram aos principais resultados e conclusões: uma alta corrente de oxidação durante a eletro-oxidação foi sempre observada em concentrações diluídas de glicerol em 1%mol aproximadamente comparável àquela medida em eletro-oxidação dos álcoois tal como o etanol 13% mol de concentração e etileno glicol a 10%mol. Uma operação estável durante à eletro-oxidação do glicerol a cerca de 523K precisa alta proporção entre vapor e carbono. Notaram em condições de baixa razão entre vapor e carbono, rápida degradação do desempenho do eletrodo Pt/C e mudança de sua cor. A produção de hidrogênio via decomposição térmica e reforma a vapor do glicerol por via indireta e procedimento de oxidação do glicerol em via direta realizada em paralelo contribuem para a sua reação de oxidação total.

Na decomposição do glicerol em superfície de platina, um mecanismo esquemático de reação em temperatura intermediária é proposto segundo a Figura 2.24 na qual estão descritas as vias de reação principal e as outras duas. A principal via de reação envolve a formação de produtos de C1 e as outras vias envolvem a formação de produtos C2 e C3 (Figura 2.24).

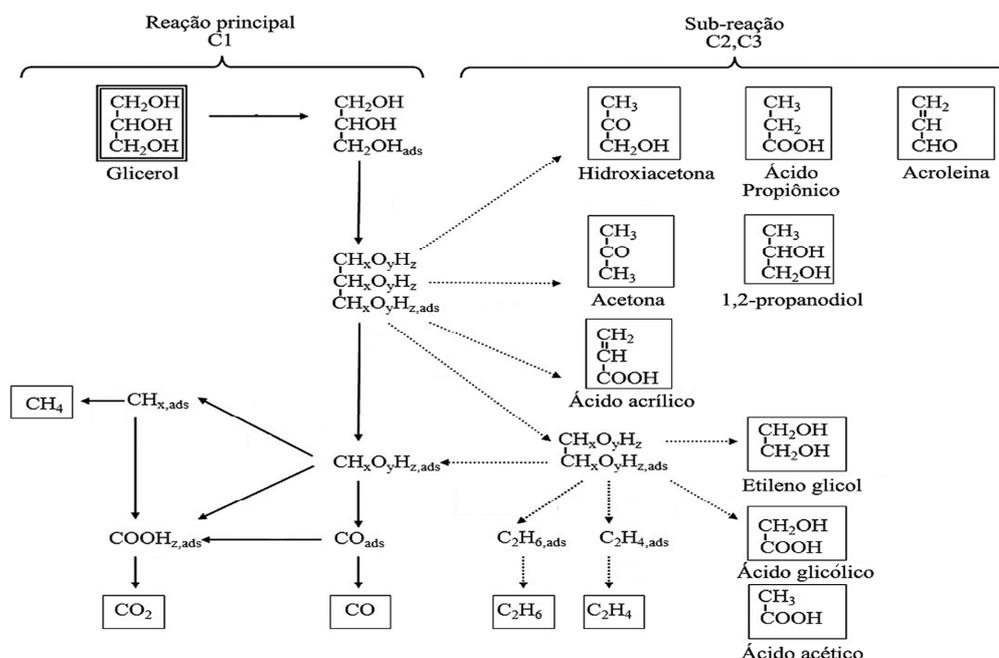


Figura 2.24 – Esquema de reação de eletro-oxidação do glicerol (Adaptado de: ISHIYAMA *et al.*, 2013).

## 2.6 Mecanismos de oxidação da glicerina

Srivastava, Tripathi e Singh (2001) desenvolveram estudo cinético sobre a oxidação do glicerol com  $\text{KBrO}_3$  acidificado, catalisado com Rutênio (III) em temperaturas de 303K a 323K. Em condições de equilíbrio após 48h observaram o ácido glicérico. Constataram que a cinética de reação era de primeira ordem para baixas concentrações de  $\text{KBrO}_3$ . Ela desloca-se para zero em concentrações mais altas. Os resultados são mostrados para concentração do glicerol de  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Quando se aumenta a concentração de glicerol a taxa de reação se torna insignificante indicando ordem zero.

Porta e Prati (2004) avaliaram os aspectos operacionais, levando em consideração a influência das temperaturas de 303K, 333K e 363K para um tempo fixo de reação de 6 h, pressão total de oxigênio de 300 kPa em meio alcalino, e razão molar entre o hidróxido de sódio e o glicerol compreendido entre 1:1 mol/mol e 4:1 mol/mol, obtendo uma conversão de 50% e 90% para temperatura mais elevada, além de verificar os efeitos do tamanho da nano partícula do catalisador relacionada à seletividade. Constatando que partículas de tamanho entre 6nm e 20nm não mantêm a seletividade inicial, ao contrário daquelas de tamanho  $\geq 20\text{nm}$ , que apresentaram estabilidade durante o processo de reação. A temperatura exerce um papel importante na determinação da estabilidade do produto final devido a reações consecutivas, baseado no mecanismo apresentado (Figura 2.25).

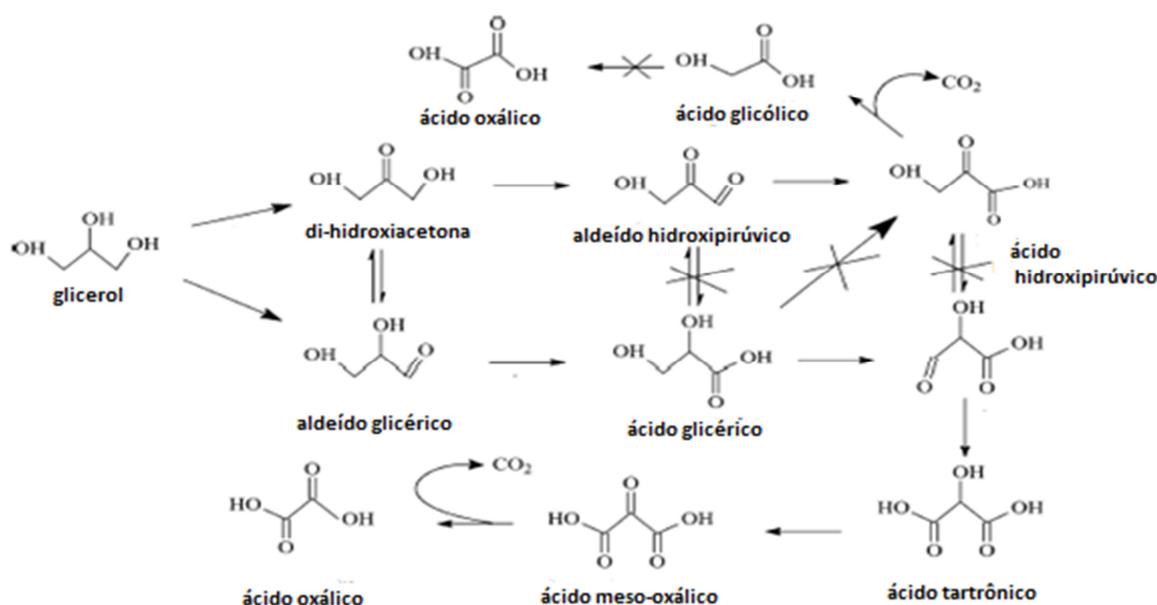


Figura 2.25 – Mecanismo fenomenológico da oxidação catalítica do glicerol (Fonte: PORTA e PRATI, 2004).

Kokkofitis *et al.* (2005) utilizaram a platina para realizar a eletro-oxidação do propano. Dizem existir uma dependência da taxa de reação com a razão entre a pressão de oxigênio e a do propano. O processo foi conduzido às temperaturas na faixa de 623-773 K e pressão total de 100 kPa

Bianchi *et al.* (2005) e Dimitratos *et al.* (2006) apresentam um mesmo esquema para representar produtos obtidos a partir da oxidação catalítica do glicerol em fase líquida (Figura 2.26). O ouro e a platina suportados em carbono são catalisadores comuns aos dois artigos. Concluíram que o uso de catalisadores bi-metálicos oferecem melhores conversões quando comparadas aos metais utilizados de forma isolada. Propuseram o modelo com as rotas mostradas na Figura 2.26.

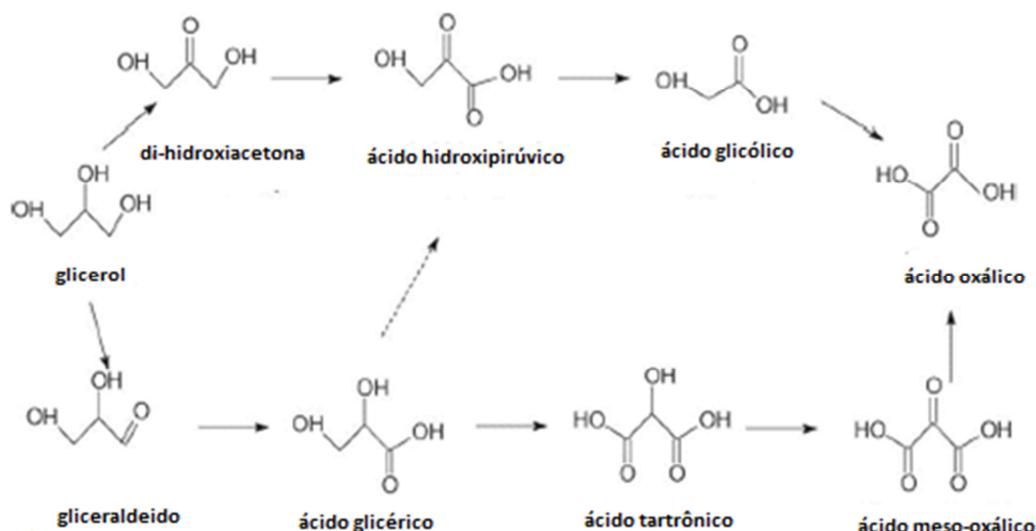


Figura 2.26 – Rota de reação proposta por Bianchi e Dimitratos  
 Fonte: Bianchi, Porta e Prati (2005) e Dimitratos *et al.* (2006).

Demirel-Gulen, Lucas e Claus (2005) apresentam outro esquema para oxidação seletiva utilizando o catalisador ouro com partículas variando em tamanho de 2nm a 45nm em diferentes suportes de carbono e óxido de titânio, magnésio e alumínio em meio alcalino (Figura 2.27).

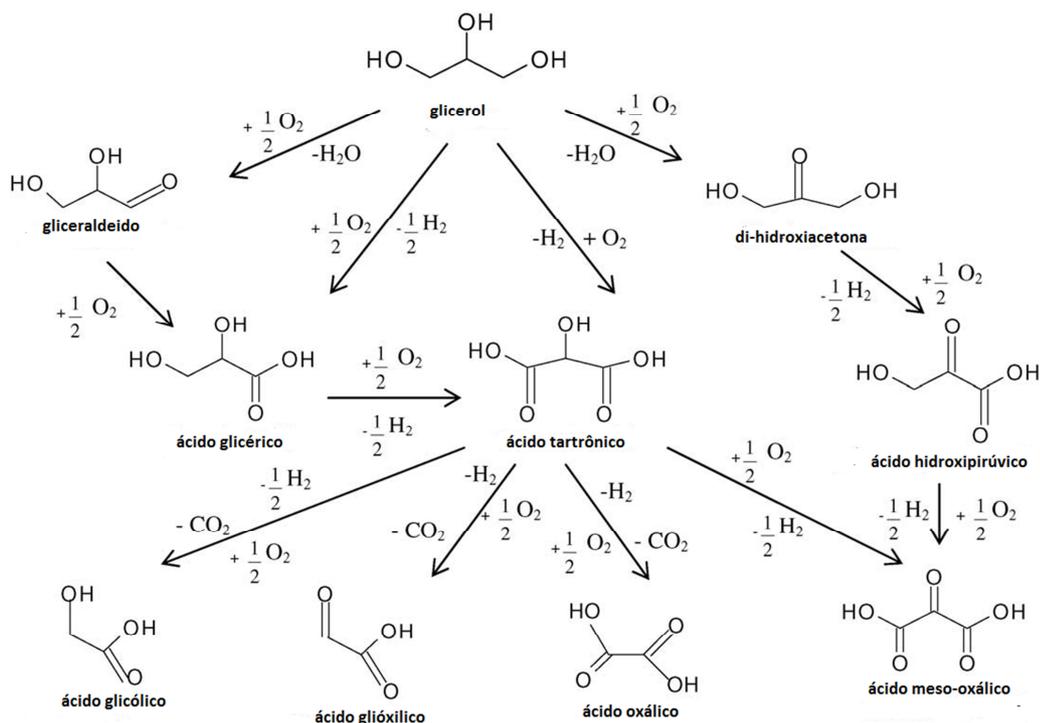


Figura 2.27 – Rota de reação de oxidação do glicerol (Fonte: DEMIREL-GÜLEN, LUCAS e CLAUS, 2005).

Fizeram testes para as razões molares de hidróxido de sódio e glicerol de 1:1 mol/mol, 2:1 mol/mol e 4:1 mol/mol. Verificaram que a conversão aumenta com o aumento da razão molar. Nenhuma conversão se faz presente na ausência da base ou do catalisador, indicando indispensável uso.

Uma referência encontrada trata da eletro-catálise do glicerol onde Ciriminna *et al.* (2006) apresentam um esquema geral simplificado da rota de reação justificado pelo objetivo de se produzir apenas o DHA e ácido hidroxipirúvico. Esse último obtido com o aumento do tempo de oxidação em meio alcalino. Seu mecanismo é apresentado na Figura 2.28.

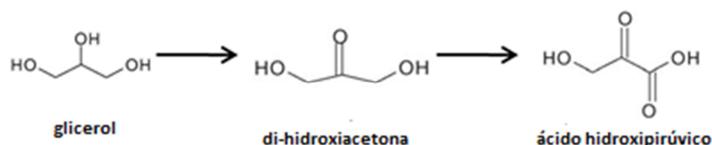


Figura 2.28 - Reação de eletrocatalise para DHA e ácido hidroxipirúvico (Fonte: CIRIMINNA *et al.*, 2006).

Demirel *et al.* (2007) propuseram o mecanismo para a oxidação catalítica do glicerol, seguindo duas rotas principais nas quais o gliceraldeído e a di-hidroxicetona são os primeiros produtos da oxidação e os ácidos como: glicólico e oxálico são os produtos finais (Figura 2.29). Consideram que a oxidação rápida do gliceraldeído em meio alcalino favorece a formação do ácido glicérico em relação à di-hidroxiacetona.

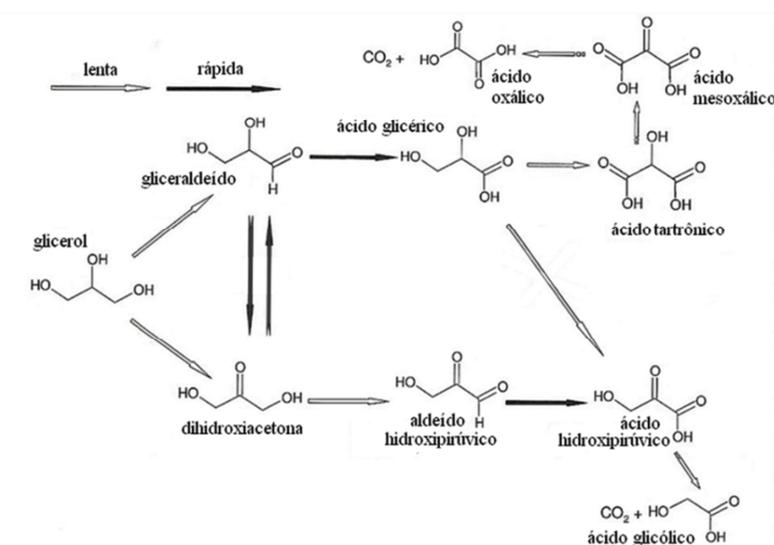


Figura 2.29 - Esquema de reação da oxidação do glicerol com catalisador Au/C. (Adaptado de: DEMIREL *et al.*, 2007).

Worz, Brandner e Claus (2010) propuseram o mecanismo apresentado na Figura 2.30 para a reação de oxidação do glicerol. Tem o propósito de comprovar as etapas envolvidas na reação de obtenção de ácidos orgânicos utilizando catalisador bi metálico de platina e bismuto em meio ácido.

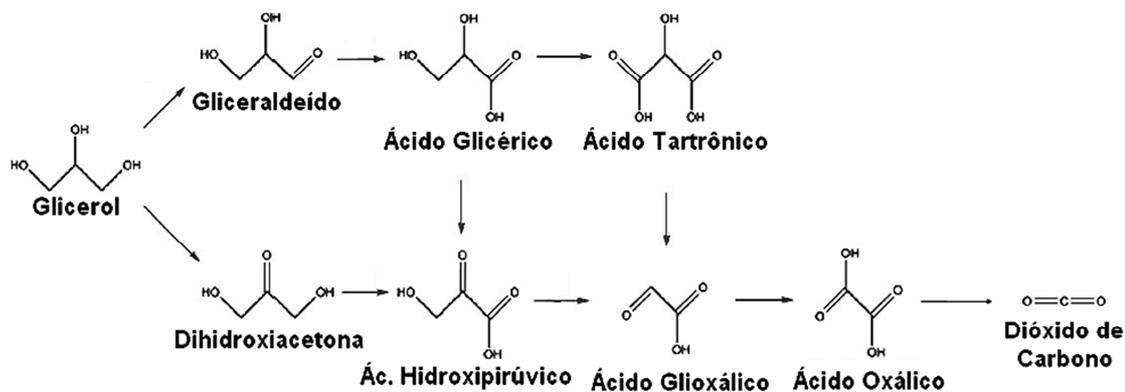


Figura 2.30– Etapas da reação de oxidação do glicerol. (Adaptado de: WORZ, BRANDNER e CLAUS, 2010).

Centi e Santen, 2007 observaram que a rota da reação de oxidação do glicerol é claramente dependente do efeito pH, comprovando que a concentração da base tem uma importante influência sobre a taxa de reação. Para concentrações altas de base têm-se altas taxas de reação. Para as reações de oxidação catalítica do glicerol destinada à obtenção de ácido glicérico, tem-se que o ótimo pH está na faixa de 9 e 11, rota com a seta vazada. Foram observadas reações consecutivas ao longo do tempo de reação, com a diminuição do pH, rota com seta cheia. A Figura 2.31 mostra o mecanismo onde as rotas alcalinas promovem a oxidação do álcool primário formando ácido glicérico e a rota ácida promove a oxidação do álcool secundário formando hidroxiacetona e ácido hidroxipirúvico.

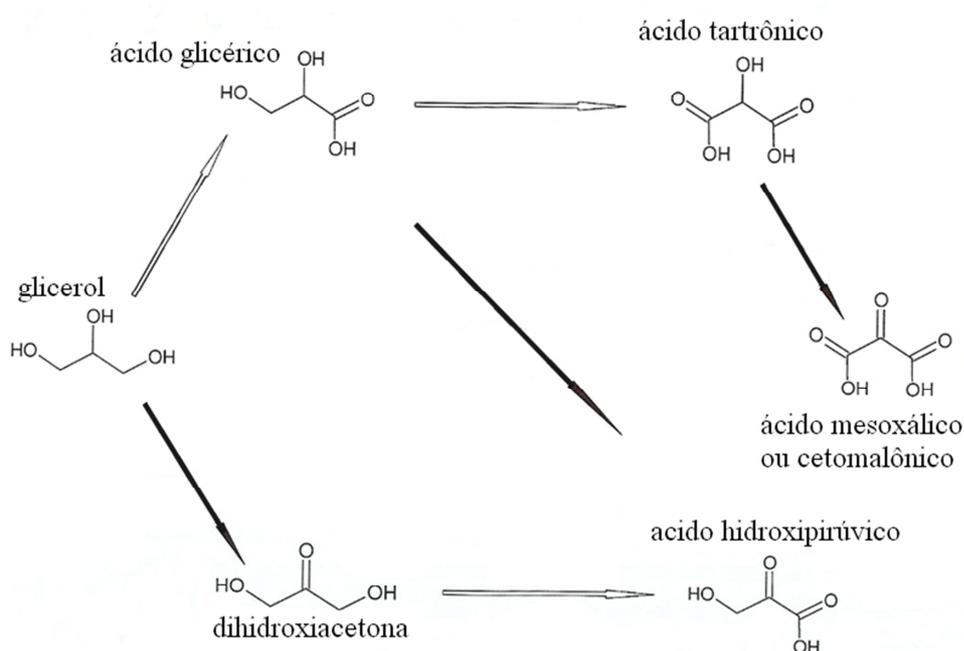


Figura 2.31 – Influência do pH nas prováveis rotas da oxidação do glicerol. (Adaptado de: CENTI e SANTEN 2007).

## 2.7 Modelo cinético catalítico associado aos efeitos de transferência de massa externa e interna

O estudo cinético das reações catalíticas e eletrocatalíticas trifásicas envolve a presença das fases: gás, líquido e sólido. A quantificação cinética de suas etapas revela-se de importância para o desenvolvimento dos processos de oxidação catalítica do glicerol para obtenção de ácidos orgânicos.

A transferência de massa da fase gás-líquido (O<sub>2</sub>-glicerol) está associada ao modelo de Langmuir-Hinshelwood. Demirel *et al.* (2007) propuseram a relação teórica da taxa de reação com a transferência de massa externa do líquido:

$$a_L = \frac{r_i}{k_L a C_i^*} < 0,1 \quad (2.19)$$

$$\frac{k_L a d^2}{D} = 0,06 Re^{1,5} Fr^{0,19} Sc^{0,5} \left( \frac{\mu u_s}{\sigma} \right)^{0,6} \left( \frac{N d}{u_s} \right)^{0,32} \quad (2.20)$$

Onde,  $r_i$  = taxa da reação,  $C_i$  = Concentração da espécie  $i$ ,  $k_L a$  = coeficiente de transferência de massa volumétrico gás líquido,  $d$  = diâmetro da paleta de agitação,  $D$  = Coeficiente de difusão,  $Re$  = Número de Reynolds,  $Fr$  = Número de Froude,  $Sc$  = Número de Schmidt,  $\mu$  = Viscosidade,  $u_s$  = Velocidade superficial do gás,  $\sigma$  = Tensão superficial,  $N$  = Velocidade de agitação (Hz),  $a_L$  = Proporção de reação química que ocorre na transferência de massa (G-L).

Os valores determinados por Demirel *et al.* (2007), estão apresentados a seguir:

$$k_L a = 0,465 s^{-1}; a_L = 0,085$$

Mills e Chaudhari (1997) apud Demirel *et al.* (2007) propuseram a relação teórica da taxa de reação com a transferência de massa externa do sólido (glicerol-catalisador):

$$a_S = \frac{r_i}{k_S a_S C_i^*} \leq 0,1 \quad (2.21)$$

Onde,  $a_S$  = Área externa da partícula por unidade de volume.

$$a_S = \frac{6 \omega}{\rho_p d_p} \quad (2.22)$$

Com  $\omega$  = massa de catalisador e  $\rho_p$  = densidade de partícula do catalisador. O Número de Sherwood  $Sh$ , proposto por Sano *et al.* (1974), apud Demirel *et al.* (2007):

$$Sh = \left[ 2 + 0,4 \left( \frac{e d_p^4}{\nu^3} \right)^{\frac{1}{4}} S_c^{\frac{1}{3}} \right] \psi \quad (2.23)$$

Com  $\nu$  = Viscosidade cinemática,  $\psi$  = Fator geométrico (Partícula do catalisador),  $e$  = taxa de energia por unidade de massa do líquido.

$$e = \frac{N_p \cdot d_p^5 N^3}{V} \quad (2.24)$$

Com  $N_p$  =Número de força,  $d_p$ =Diâmetro do impulsor,  $V$  = Volume de Reação.

Através do número de  $Sh$  é possível encontrar-se o coeficiente de transferência de massa líquido-gás ( $k_s$ ), uma vez que este número pode ser definido como Shewood:

$$Sh = \frac{k_s \cdot d_p}{D} \quad (2.25)$$

Segundo Mills e Chaudhari, (1997) apud Demirel *et al.* (2007) a taxa de difusão interna na fase gás-líquido, pode ser representada por:

$$\phi_{exp} = \frac{d_p}{6} \left[ \frac{\rho_p \cdot r_{eff}}{\omega \cdot D_{eff} \cdot C_i^*} \right]^{0,5} \leq 0,2 \quad (2.26)$$

Onde  $C_i^*$  e  $D_{eff}$  são dados por:

$$C_i^* = \frac{P}{H_i} \quad (2.27)$$

$$D_{eff} = 1,925 \times 10^{-5} \frac{\epsilon}{\tau} \quad (2.28)$$

Os parâmetros são indicados abaixo com as suas respectivas unidades:  $\tau$  = Tortuosidade do catalisador,  $\epsilon$ =Porosidade do catalisador,  $d_p$ =diâmetro do catalisador,  $\rho_p$ = densidade do catalisador,  $r_{eff}$ =taxa de reação efetiva,  $\omega$ =proporção do peso do catalisador para o volume do reator,  $D_{eff}$ =Coeficiente de difusão efetiva do gás no líquido  $C_i^*$ =Concentração de gás dissolvido no líquido,  $P$ =Pressão do  $O_2$ ,  $H_i$ =Coeficiente de Henry.

Demirel *et al.* (2007) em seus experimentos puderam comprovar que, a partir da reação de oxidação do glicerol é possível obter-se os ácidos glicérico, tartrônico, oxálico, glicólico e a di-hidroxiacetona, nas seguintes condições de reação: regime cinético em reator PARR de 300mL, pressão de 10 bar, temperatura de 333K e em presença do catalisador de Au/C, velocidade de agitação de 1500rpm e razão molar de hidróxido de sódio e glicerol de 2:1 mol/mol. A Figura 2.32 apresenta as evoluções dinâmicas da concentração de glicerol e dos produtos da reação de oxidação ao longo do tempo do processo.

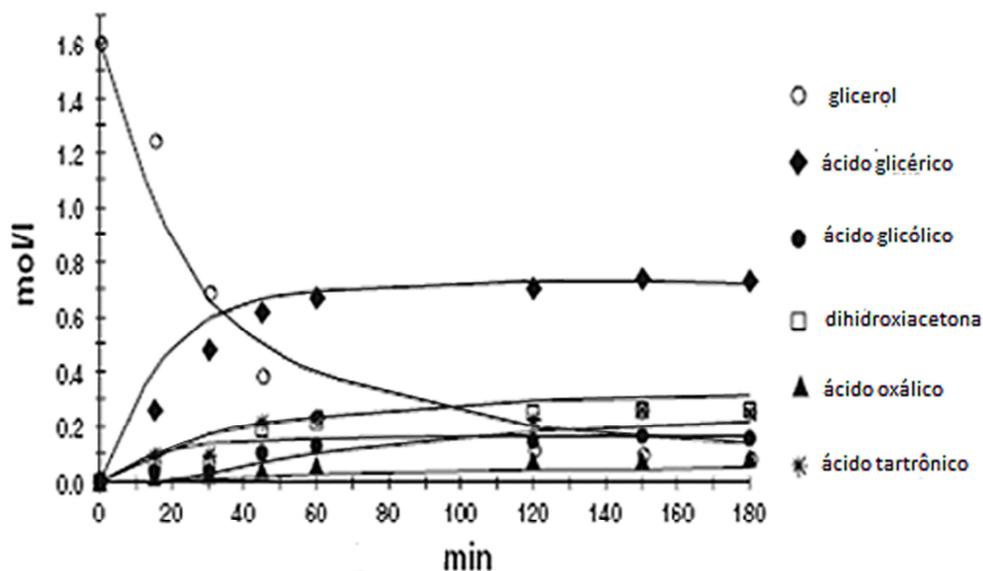


Figura 2.32 - Reação de oxidação do glicerol. (Fonte: DEMIREL *et al.*, 2007).

Mostram um modelo para a cinética de oxidação catalítica do glicerol contendo duas rotas (Figura 2.33). Consideram que a rápida oxidação do gliceraldeído favorece a formação do ácido glicérico em relação à di-hidroxiacetona (DEMIREL *et al.*, 2007).

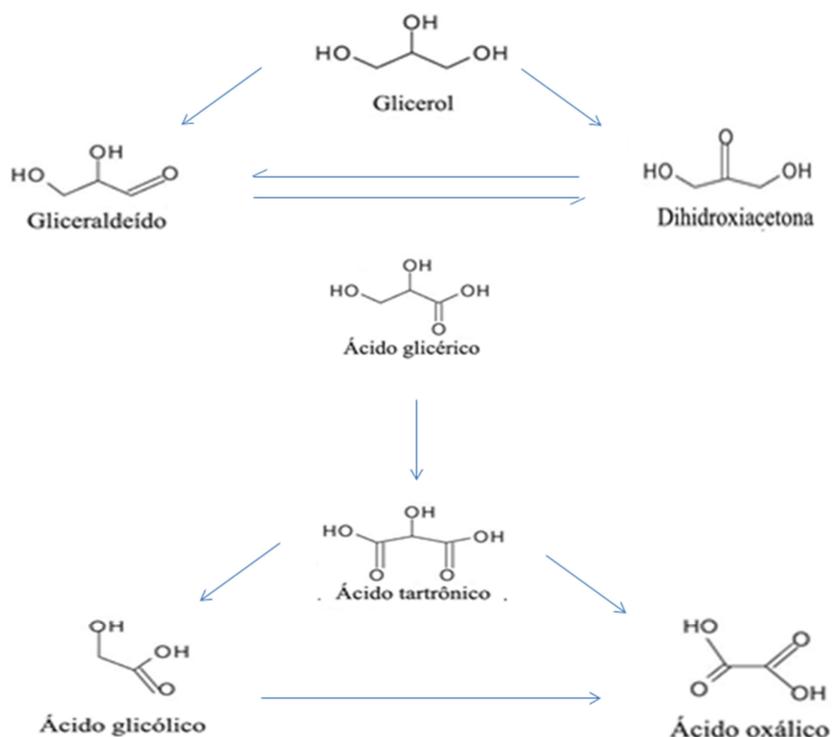


Figura 2.33 – Modelo cinético da reação de oxidação do glicerol proposto por Demirel *et al.* (2007).

Pollington *et al.* (2009) apresentaram outro esquema resultante de estudos comparativos entre reatores batelada, coluna de fluxo contínuo e borbulhamento em coluna de lama a 333K e pressão de 5 bar, onde foi verificada a taxa de conversão de 20% após 24 minutos. Foi observada alta seletividade para reatores batelada e coluna de fluxo contínuo, enquanto constataram a formação em igual quantidade de di-hidroxiacetona e ácido glicérico para o terceiro tipo de reator. O esquema de reação é mostrado na Figura 2.34.

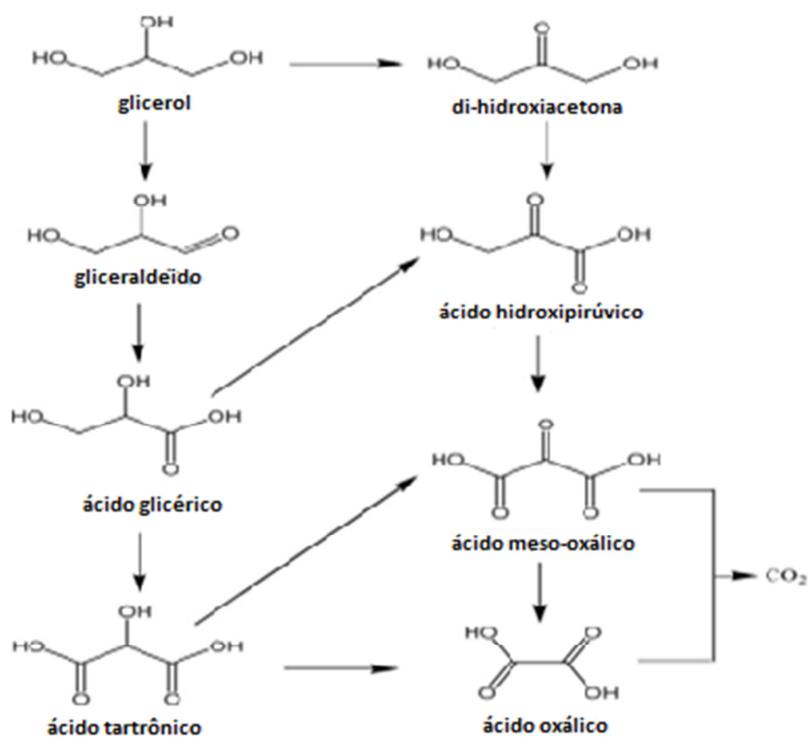


Figura 2.34 – Mecanismo de reação de oxidação do glicerol proposto de Pollington *et al.* (2009).

Baseado em outro estudo, Liang *et al.* (2009) avaliaram a influência de diferentes tamanhos de partículas de platina variando de 1,2 a 26,6nm, em água, e verificaram que partículas de tamanho maiores que 10nm exerce menor atividade que as de tamanho menores que 6nm no processo de obtenção do ácido glicérico, oferecendo maior estabilidade de conversão de glicerol e seletividade de ácido glicérico.

Lian *et al.* (2011) mais tarde realizaram estudos semelhantes, desta vez usando nanotubos de 40-60nm, em meio básico de hidróxido de sódio de razão molar 2:1 mol/mol na qual o catalisador manteve-se ativo e capaz de realizar a oxidação seletiva do glicerol em ácido glicérico. A Figura 2.35 apresenta mecanismo proposto por eles. As setas tracejadas indicam possível mecanismo de reação.

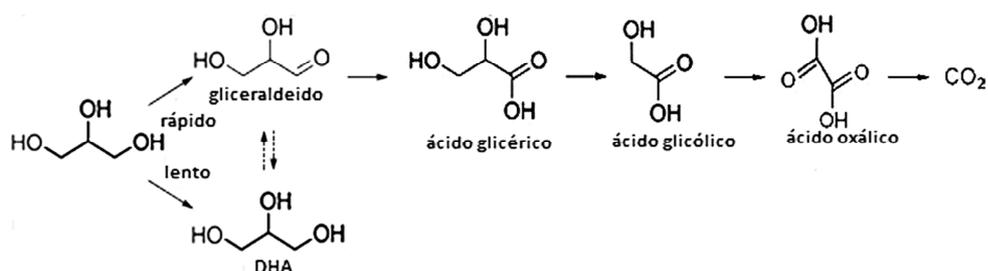


Figura 2.35 – Rota de reação de oxidação do glicerol proposta por Lian *et al.* (2011).

Gil *et al.* (2011) fazem a avaliação de um modelo cinético com os resultados experimentais para a maior atividade catalítica, reconhecendo sua similaridade com o modelo de Dimitrats, Villa e Prati (2009) sem incluir o di-hidroxiacetona e o gliceraldeído porque este intermediário não foi reconhecido experimentalmente em seu trabalho conforme Figura 2.36.

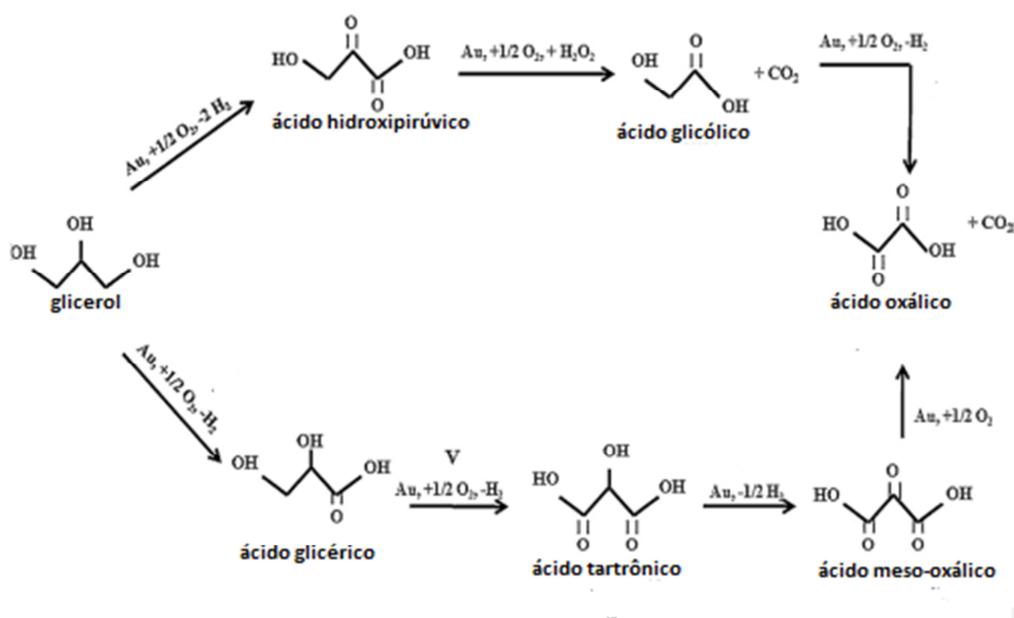


Figura 2.36 – Reação de oxidação do glicerol em meio ácido e alcalino por Gil *et al.* (2011).

Dimitrats, Porta e Prati (2005) publicaram sobre a oxidação do glicerol em fase líquida em nano partículas de ouro e paládio diâmetro 3,4nm, suportados em carvão ativado. Examinaram os efeitos da quantidade de catalisador, pressão em reator autoclave com oxigênio molecular como oxidante. Sob 3bar de pressão, temperatura de 323K razão molar 4:1 mol/mol do hidróxido de sódio e glicerol de concentração 0,3 mol.L<sup>-1</sup>, agitação de 1500 rotações por minuto, constataram boa seletividade em ácido glicérico, tartrônico e glicólico.

Além de observarem uma significativa queda na seletividade do ácido glicérico quando há decréscimo da razão molar glicerol/metálico.

Simões, Baranton e Coutanceau (2010) conduziram à eletro-oxidação do glicerol testando catalisadores de platina, paládio e ouro suportados em carvão ativado, além de combinações bi metálicas das distintas fases em meio alcalino. Seu esquema parte da hipótese de mecanismo misto, envolvendo etapa paralela e consecutiva, conforme apresentada na Figura 2.37. Seus resultados indicam a utilização do paládio com o níquel melhoram a atividade eletrocatalítica, assim como reduzem os custos do processo.

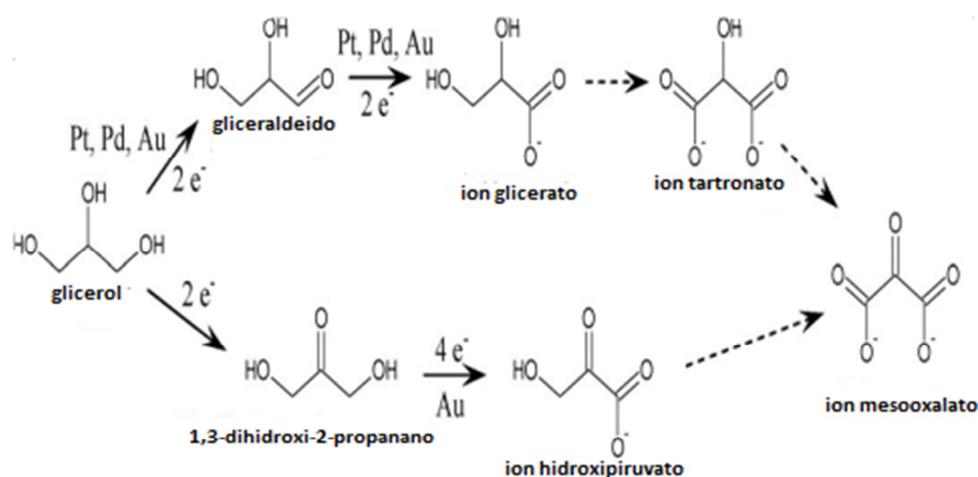


Figura 2.37 - Reação de eletro-oxidação do glicerol em meio ácido e alcalino por Simões, Baranton e Coutanceau (2010).

Recentemente Nunes e Guerreiro (2012) estudaram a oxidação do glicerol sobre nano partículas de ouro suportado em carvão ativo, verificando que houve favorecimento na formação de glicerato em meio alcalino onde alcançaram a estabilidade da reação em quatro horas, com aproximadamente 70% de conversão. O diâmetro médio das nano partículas foi de 8,9nm.

## 2.8 Aplicações dos alfa-hidroxiácidos

O emprego de alfa-hidroxiácidos (AHAs) foi introduzido em 1974 no tratamento tópico da ictiose. Atualmente, muitos produtos tópicos no mercado contêm um ou mais AHA como componentes principais de suas fórmulas (NARDIN e GUTERRES, 1999). Os AHAs podem ocorrer naturalmente ou podem ser sintetizados.

Os alfa-hidroxiácidos são ácidos carboxílicos com um grupo hidroxila, ligado ao primeiro carbono, (alfa). São amplamente incorporados aos produtos cosméticos em concentrações de 5 a 20% com funções de limpeza, condicionadores, para melhorar a aparência da pele e reduzir as linhas e as rugas. Têm igualmente sido usados no tratamento dos sinais de foto-envelhecimento e como adjuvantes terapêuticos, em situações clínicas como a acne. A estrutura de um AHA é apresentada na Figura 2.38.

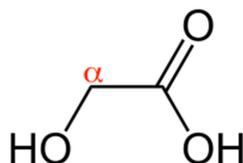


Figura 2.38 - Estrutura do AHA, sendo  $\alpha$  uma cadeia carbônica variável

O ácido glicérico é um dos AHA formado a partir da oxidação do glicerol. É um ácido de três carbonos (Figura 2.39).

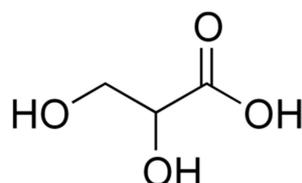


Figura 2.39 - Estrutura do ácido glicérico

O ácido glicérico pode ser obtido em processos com 77% de seletividade e 90% de conversão de glicerol na presença de catalisadores de paládio. O uso de ligas metálicas de Au/Pt e Au/Pd mostraram-se bastante ativas para a oxidação do glicerol. (MOTA *et al.*, 2009). O ácido glicérico tem aplicações na indústria cosmética sendo, por exemplo, utilizado em fórmulas para aplicação de *peelings* químicos.

O ácido tartrônico é o nome comercial do ácido hidroxipropanodióico, e também pertence ao grupo dos AHA que derivam da oxidação do glicerol. O ácido tartrônico é um ácido dicarboxílico formado por três carbonos (Figura 2.40). O catalisador Au/Pd modificado com bismuto tem sido usado para obtenção do ácido tartrônico diretamente através da oxidação catalítica do glicerol. O ácido tartrônico tem aplicações cosméticas e dermatológicas.

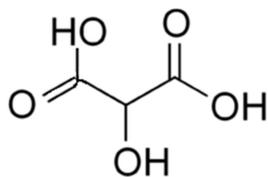


Figura 2.40- Estrutura do ácido tartrônico.

O ácido tartrônico também serve para eliminar o oxigênio, segundo Bizot, Bailey e Hick (1998) que descrevem sua patente sobre um modo para remoção de oxigênio considerada eficaz na forma de um carboxilato solúvel quando o mesmo encontra-se dissolvido em água alcalina à temperatura superior a 477K. Para temperaturas mais baixas é necessário adicionar um catalisador para remover o oxigênio.

Dos produtos obtidos da oxidação do glicerol, o ácido glicólico é o mais utilizado dos alfa-hidroxiácidos, habitualmente na preparação de cosméticos e composições dermatológicas. Aplicações do ácido para acne, xerose, ictiose, verrugas, malasma, verrugas, envelhecimento da pele estão descritas em Nardin e Guterres (1999).

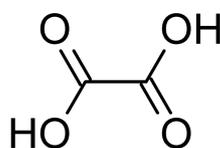


Figura 2.41 - Estrutura do ácido glicólico.

O ácido oxálico, outro produto derivado da oxidação do glicerol, é utilizado no combate do ácaro varroa “*varroa destructor*” causador da varrose, doença das abelhas, geralmente causadora de elevada mortalidade das colônias, causa do maior estrangulamento da atividade apícola causando prejuízo em todo o mundo. O produto é tóxico e deve ser manuseado com cuidado (MURILHAS e CASACA, 2005). Mais difícil de obtenção através de processo de eletro-oxidação.

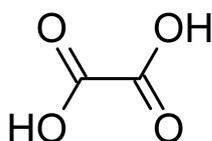


Figura 2.42 - Estrutura do ácido oxálico

### **3. MATERIAIS E MÉTODO**

Neste capítulo serão descritos os materiais, a montagem experimental, a metodologia de análise aplicada na identificação e na quantificação de reagente e produtos, além da narrativa do desenvolvimento do processo de eletro-oxidação do glicerol.

#### **3.1 Materiais**

##### **3.1.1 Reagentes utilizados nos experimentos**

As soluções alcalinas foram preparadas utilizando-se hidróxido de sódio (DINÂMICA, 97% MM=40g/mol). O glicerol foi utilizado como reagente (DINÂMICA 99,5%, MM = 92,09 g/mol).

O ácido sulfúrico (VETEC 98%). Utilizado no preparo da solução 5 mM da fase móvel para análise cromatográfica. Já o Cloreto de potássio PA (VETEC 97%) é usado no preparo da solução de eletrólito com concentração de  $1\text{mol.L}^{-1}$  do eletrodo de referência. O ácido nítrico PA (Mai indústria e comércio 65%) é utilizado na forma concentrada na limpeza dos eletrodos conforme procedimento (SILVA, 1994). Na preparação de todas as soluções, foi utilizada água destilada e produzida com resistividade de  $18,2\text{ M}\Omega/\text{cm}$ . O ar comprimido foi utilizado para promover a agitação nas soluções ao longo da evolução dos processos.

##### **3.1.2 Reagentes utilizados nas análises cromatográficas**

Foram utilizados os seguintes produtos no preparo das soluções para a construção das curvas de calibração utilizadas nas análises cromatográficas:

Ácido Tartrônico (ALFA AESAR, 98%);

Ácido Glicérico (SIGMA-ALDRICH, 99,9%);

Ácido Glicólico (VETEC, 70%);

Ácido oxálico di-hidratado (VETEC).

## 3.2 Equipamento

Os ensaios foram conduzidos em um reator eletroquímico do tipo batelada. Ele foi construído nas dependências do Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da U.F.Pe “*ad hoc*”. Para isto utiliza eletrodo de titânio platinado de 10cm<sup>2</sup> de área em formato de lâmina no ânodo.

O cátodo é constituído de grafite em formato cilíndrico e tem área de 7,5cm<sup>2</sup>. O eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl fornecido pela LabSolutionsCom. Equipamentos Industriais Ltda.

Para manter temperatura e concentração estável utilizou-se no processo eletroquímico um equipamento de agitação mecânica magnética. De marca Fisatom, sem aquecimento modelo 752 com capacidade para 6L, potência de 25Wm 60Hz.

## 3.3 Método

### 3.3.1 Metodologia de análise

Nos procedimentos operacionais de condução dos processos eletroquímicos foram realizados estudos para se escolher o composto do meio alcalino que facilitasse a solubilização do oxigênio, a correspondente concentração da base, a concentração de reagentes, a temperatura de operação do reator, a intensidade de corrente, o tipo de eletrodo utilizado na célula catódica e anódica bem como o comportamento dos resultados referente à presença ou ausência de agitação do meio.

As amostras obtidas ao longo do processo reativo eram guardadas em recipientes devidamente limpos e deixados resfriar até a temperatura de 303K. Depois de resfriadas, as amostras eram filtradas lentamente e se necessário era tomada uma alíquota de 1mL, e diluída com água deionizada em balão volumétrico de 5 mL.

As análises dos produtos e do reagente foram realizadas utilizando o método da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), aliada a uma interface (VARIAN modelo 350) e um detector de índice de refração (VARIAN modelo 310), Figura 3.1. O método aplicado para determinação a partir da identificação e da quantificação de reagente e produtos de reação se deu pela utilização da coluna AMINEX HPX-87H ou PHENOMENEX, adequada na separação de ácidos orgânicos. Como fase móvel, foi utilizada uma solução de

ácido sulfúrico a 0,005 M, com vazão volumétrica de  $0,6\text{cm}^3/\text{min}$ . A temperatura da coluna foi mantida a 323K, por meio do forno termicamente controlado (VARIAN, modelo 500).



Figura 3.1 – Equipamento de análise cromatográfica líquida com detecção por índice de refração utilizado neste trabalho

A amostra era injetada no CLAE em volume de 20 microlitros. Sendo então iniciada automaticamente a análise da amostra diluída.

Os dados de retenção dos compostos dentro da coluna foram coletados e analisados por um “*software*” (VARIAN). Os picos eram mostrados na janela do programa em função do tempo de retenção. Na sequencia, os picos aparecem na seguinte ordem: pico da fase móvel (invertido), ácido oxálico, ácido tartrônico, ácido glicérico, ácido glicólico e glicerol.

Para cálculo das concentrações dos produtos e do reagente foi usado o método de padronização externa, onde são injetadas soluções de concentrações conhecidas e obtidas suas áreas. Da relação entre área e concentração foram geradas as curvas de calibração. Elas são mostradas nas tabelas do apêndice C, respectivamente para o ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico, ácido oxálico e glicerol.

Os valores referentes ao coeficiente angular das curvas de calibração e respectivos valores estatísticos de R para cada composto envolvido na reação encontram-se na tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Sobre as curvas de calibração

Composto	Coefficiente angular	R
Ácido glicérico	0,001765	0,9993
Ácido tartrônico	0,001047	0,9997
Ácido glicólico	0,001153	0,9952
Ácido oxálico	0,001859	0,9912
Glicerol	0,001785	0,9976

### 3.3.2 Sobre o reator eletroquímico

O processo eletroquímico das reações de oxirredução do glicerol foi realizado em um reator de vidro do tipo batelada agitado ou descontínuo na classificação de Brett e Brett, (1996). Com célula catódica e anódica separadas por cerâmica conforme figura 3.3 sob as seguintes condições: volume de solução na célula catódica de 600 mL, velocidade de agitação de 300 rpm, eletrodo anódico de titânio platinado e catódico de grafite à pressão atmosférica, meio básico de concentração de NaOH definida em função da razão molar hidróxido de sódio:glicerol.

Na operação do processo, primeiro foi pesada a massa do glicerol pretendida correspondente ao tempo zero das tabelas do Apêndice A de cada ensaio. Preparou-se uma solução com a quantidade de base necessária correspondente a razão molar descrita em cada tabela do Apêndice A.

Soluções de hidróxido de sódio nas concentrações: 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, 0,04 mol.L<sup>-1</sup>, 0,05 mol.L<sup>-1</sup>, 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, 0,3 mol.L<sup>-1</sup>, 0,4 mol.L<sup>-1</sup>, 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, 0,75 mol.L<sup>-1</sup>, 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, 1,5 mol.L<sup>-1</sup> e 2,0 mol.L<sup>-1</sup> foram preparadas para obter razão molar de: 1:1 mol/mol, 2:1 mol/mol, 3:1 mol/mol, 5:1 mol/mol, 10:1 mol/mol, 12,5:1 mol/mol, 20:1 mol/mol e 30:1 mol/mol relativas à glicerina. Este procedimento estabeleceu sua melhor razão e encontram-se dentro das faixas estabelecidas na literatura (PORTA e PRATI, 2004) e inferior a Silva (1994) e fez evidenciar a melhor razão molar.

Colocou-se juntamente com os eletrodos compondo-se a solução de eletrólito no reator. Em seguida, se fez os ajustes de temperatura e corrente para o início do processo de eletro-oxidação. Quando alcançadas as condições de reação o glicerol em solução foi introduzido no reator (Figura 3.2).

As amostras foram coletadas periodicamente em intervalo de tempo que variam de quinze minutos à uma hora dependendo do ensaio. Elas foram diluídas (1:5) em água deionizada e depois analisadas por CLAE.

A entrada de ar faz o trabalho de agitação (6) na célula anódica com capacidade para 100mL mantém a temperatura e concentração uniforme. Minora também o efeito da depleção no ânodo. A adicional circulação de água mantém a temperatura estável através de uma serpentina que faz o papel de trocador de calor (Figura 3.2).

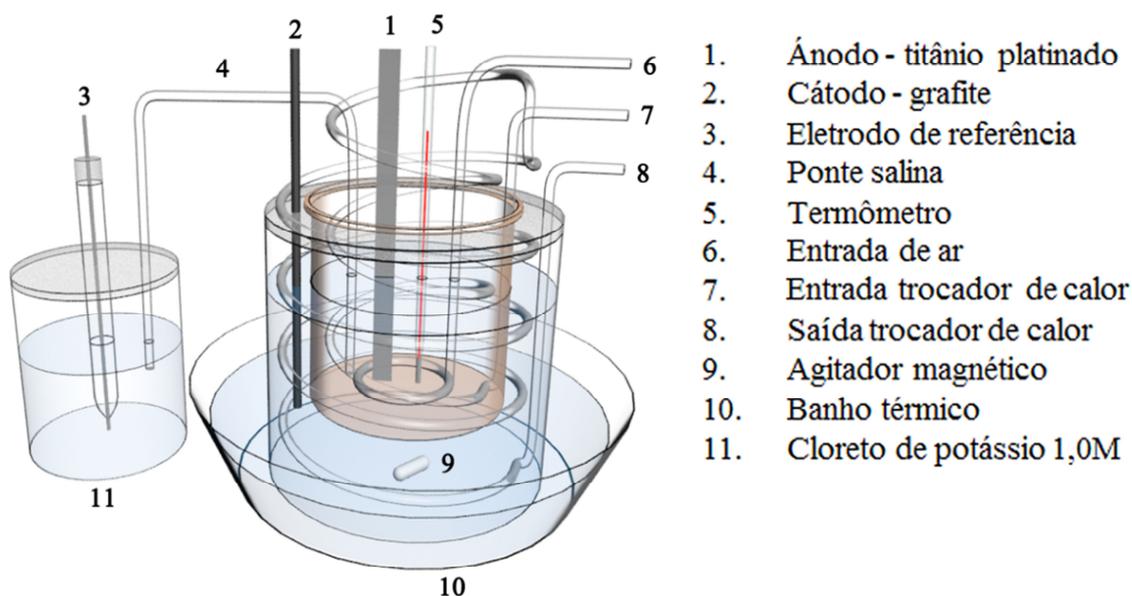


Figura 3.2 – Esquema do reator projetado para os ensaios.

A identificação sequencial da composição do esquema experimental Figura 3.2 revela a presença do eletrodo de titânio platinado de número (1) que serve de ânodo e fonte de geração do oxigênio nascente da eletrólise, agente oxidante do meio. O cátodo de grafite (2) produz hidrogênio e o emite à atmosfera sem aproveitamento neste projeto. A minoração de custo deste projeto pode ser reduzida com seu aproveitamento Dalavoy *et al.* (2007).

O eletrodo de referência Ag/AgCl utilizado foi mergulhado em uma solução  $1\text{mol.L}^{-1}$  de cloreto de potássio. Os potenciais são registrados como diferenças relativamente a um valor de referência escolhido. Qualifica-se o eletrodo de referência como aquele que apresenta um potencial estável com o tempo, e a temperatura, com valores mantendo-se inalterados por quaisquer perturbações externas ao sistema.

Os três eletrodos (titânio platinado, grafite e Ag/AgCl) ligados ao potenciostato de capacidade de 2A completa o ambiente elétrico utilizado no método galvanostático (FORKER, 1971). Um galvanostato predetermina a corrente em um circuito externo dentro de limites muito próximos caracterizando assim esse método. O método potenciostático é mais bem empregado na determinação seletiva de produtos (FRAUNHOUFER e BANKS, 1972).

A ponte salina (4) foi usada na passagem de corrente entre a solução de cloreto de potássio e o eletrólito da seção do ânodo para manter neutro o equilíbrio de cargas nas duas soluções. Ela é composta por um tubo de vidro cilíndrico contendo gelatina preparada no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da U.F.Pe. em solução saturada de cloreto de potássio.

O termômetro (5) serve de referência para controle da temperatura e da vazão no trocador de calor constituído de uma serpentina com fluxo de entrada em (7), passa internamente a mesma região de referência e retorna envolvendo a região externa onde acontece o desprendimento do gás hidrogênio. O ciclo completa-se com a saída do trocador de calor em (8). Por esse pode-se controlar a temperatura através da variação do fluxo de água quente na serpentina realizada por meio de uma bomba propulsora.

Tem-se em (9) um agitador magnético com objetivo de manter uniforme a concentração e a temperatura na parte externa do equipamento correspondente a célula catódica.

Um recipiente externo ajuda manter a temperatura do sistema estável e atua como banho térmico (10). O recipiente (11) contém solução  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de cloreto de potássio conservando o equilíbrio de carga.

O limiar inferior de oxidação eletroquímico é determinado graficamente por meio de um sistema composto de um potenciostato MQPG-01 desenvolvido para trabalhar com uma interface MQI12/8PG, instalada em um microcomputador e processada por meio de um programa fornecido pela Microquímica Equipamentos Ltda. As velocidades de varredura variam entre os limites  $0,0001 \text{ V/s}$  a  $100 \text{ V/s}$ . A soma dos potenciais internos e externos não ultrapassam o limite de 5V. As escalas de corrente disponíveis variam de 500nA a 1A. As escalas de potencial foram selecionadas automaticamente de acordo com os limites

estabelecidos e serviram para atenuar os potenciais recebidos da interface e melhorar a resolução.

### 3.3.3 Testes reacionais

Tendo em vista o desenvolvimento do processo de oxidação eletrocatalítica do glicerol para a produção seletiva de ácidos orgânicos, vários fatores foram avaliados como: adequação da operação do sistema reativo (com e sem agitação) e seleção de eletrodos envolvendo a fase metálica e sua geometria (eletrodos simples e tridimensionais).

Os valores de referência foram estabelecidos em outro estudo onde foram avaliadas as variáveis: razão molar hidróxido de sódio/glicerol, temperatura e densidade de corrente na mistura reacional publicados pelo autor e seu orientador (SILVA e MEDEIROS, 2012). Neste trabalho procurou-se adotar condições de operação relativamente brandas, como a pressão tratada em atmosfera ambiente e a temperatura variando entre 303K e 333K.

Inicialmente foram realizados ensaios a fim de determinar os melhores valores das variáveis acima citadas para realizar as medidas quantitativas. Com base nos comportamentos encontrados para os testes aplicados no processo de eletro-oxidação do glicerol, buscou-se aumentar a produção de forma seletiva em ácido glicérico e tartrônico através da análise experimental.

Solução de hidróxido de sódio na concentração molar de  $0,3\text{mol.L}^{-1}$  foi preparada para obter razão molar de: 10:1 mol/mol, 20:1 mol/mol e 30:1 mol/mol relativas ao glicerol. Estes dados encontram-se dentro do intervalo fornecido pela literatura (SILVA, 1994, PORTA e PRATI, 2004) e constituiu o arcabouço do planejamento experimental descrito a partir do item 4.5 deste trabalho.

Fórmula para o cálculo da conversão do glicerol é:

$$X_{GLI} = \frac{C_{GLI}^0 - C_{GLI}^f}{C_{GLI}^0} \quad (3.1)$$

A expressão da seletividade para o produto *i* é mostrada a seguir:

$$S_i = \frac{C_i}{C_{GLI}^0 - C_{GLI}^f} \quad (3.2)$$

O rendimento do cada produto  $i$  formado é calculado pela expressão:

$$R_i = X_{GLI} * S_i \quad (3.3)$$

Todos os experimentos foram conduzidos em meio alcalino, conforme a reação total de desprendimento de oxigênio apresentada pela Equação (3.4).



Para construir os voltamogramas utilizou-se de um potenciostato composto de três terminais, sendo um deles ligado ao eletrodo de referência e os dois outros prestando-se à conexão ao eletrodo de trabalho e ao eletrodo auxiliar respectivamente. Sendo o eletrodo de trabalho aquele que se desejou obter o controle do potencial. O eletrodo auxiliar esteve ligado ao outro polo.

Presumiu-se que o potencial de referência foi ajustado a zero volt, e quaisquer diferenças de potencial entre os terminais dos eletrodos de referencia e de trabalho foram produzidas, apenas por um fluxo de corrente entre os terminais do eletrodo de trabalho e o do eletrodo auxiliar. Estas passaram pelo controle de dois resistores ligados em série ao potenciostato. Evidenciou-se por este esquema o modo de se produzir os voltamogramas

O potenciostato funcionou em modo galvanostato porque os ensaios foram conduzidos à corrente constante e utilizou dois terminais do dispositivo capaz de controlar uma pré-determinada magnitude de fluxo de corrente em um circuito externo, dentro de limites muito próximos.

### 3.4 Modelagem e otimização da seção reacional

No sentido de minimizar o número de ensaios da obtenção de ácidos orgânicos, organizou-se o planejamento experimental, a partir da análise do arcabouço dos dados

coletados para a pesquisa, que aborda o conjunto de característica importante para a consecução de obtenção dos produtos da reação. Buscou-se apreender com as variáveis e identificar as dimensões de variabilidade existente em um conjunto de fenômenos. Teve-se como finalidade desvendar estruturas existentes, mas que não são observáveis diretamente. Cada uma destas dimensões de variabilidade comum recebe o nome de fator.

A análise fatorial é o ramo de conhecimento que permite fazer análise exploratória. Para se extrair os fatores usou-se a análise dos componentes principais que procura uma combinação linear entre as variáveis, de forma que o máximo de variância seja explicado por esta variação.

Os valores característicos, ou autovalores, listados originam-se da transformação de coordenadas que servem para resolver problemas onde acontecem distorção ou vibração, segundo Kuo, (1973). Os detalhes matemáticos do método e respectivos algoritmos implantados são encontrados em Campbell, (1971).

Foi empregada a opção de cálculo necessária para fazer a rotação ortogonal que mantém os fatores perpendiculares entre si, sem correlação entre eles. Tem como característica minimizar a ocorrência de uma variável possuir altas cargas para diferentes fatores permitindo ser mais facilmente identificada em um único fator. A intenção é facilitar ao máximo o entendimento das relações subjacentes entre os fatores. De outro modo eles podem estabelecer relações podendo produzir relações complexas para análises subseqüentes.

Recomenda-se o referido método quando há o interesse de determinar fatores contendo o maior grau de explicação da variância possível e também para o tratamento dos dados na utilização em outras técnicas estatísticas, (CORRAR, PAULO, e DIAS FILHO, 2007).

### **3.4.1 Metodologia para determinação de parâmetros de eletrólise**

Diversos estudos cinéticos relativos ao processo de eletro-oxidação de soluções alcalinas do glicerol fazem aparecer uma cinética de 1ª ordem em relação aos modelos fenomenológicos segundo Coutanceau *et al.* (2010), utilizando eletrodos convencionais. Por conseguinte, o conhecimento de um modelo cinético que possa representar corretamente a transformação de glicerol por eletro-oxidação, será útil para a escolha das condições operatórias em função do objetivo pesquisado. Liang (2009), Gil *et al.* (2011) e Fernandez,

Martins e Camara, (2012) desenvolveram modelos cinéticos para melhor representarem seus resultados experimentais, utilizando eletrodos de platina suportados em carvão.

Dos processos analisados apresentam-se duas rotas de eletro-oxidação representantes de adaptações aos modelos apresentados anteriormente contendo os produtos alcançados da análise cromatográfica. Tem-se como meta a obtenção dos parâmetros cinéticos dos dados de análise, coletados do efeito da razão molar procurando minimizar um conjunto de equações diferenciais das famílias de componente, a partir da função objeto entre os valores experimentais e calculados das concentrações relacionadas às variáveis envolvidas na reação.

### 3.4.2 Métodos iterativos

O sistema de equações gerado a partir do modelo apresentado no item 4.7 utilizou um método de minimização, oriundo de um algoritmo de programação não linear que tem as seguintes características:

Minimizar  $f(X_1, X_2, \dots, X_N)$

Com as restrições:  $G_k \leq X_k \leq H_k$  para  $k=1,2,\dots,M$

As variáveis  $X_{N+1}, \dots, X_M$  são independentes explícitas.  $X_1, \dots, X_N, G_k$  e  $H_k$  são os limites inferiores e superiores destas variáveis ou funções de variáveis independentes. Baseia-se no método do “*Complexo BOX*” uma técnica de pesquisa sequencial adaptada para resolução de problemas com uma função objetiva não linear sujeita às restrições de desigualdades. O processo tende a proporcionar o máximo global (dentro de um espaço de pesquisa), porque todos os pontos de partida são obtidos de modo aleatório na região de viabilidade. Os detalhes do algoritmo do programa encontram-se apresentados no anexo A.

Para a resolução numérica utilizou-se a rotina do VISUAL FORTRAN 6.2, cuja função tem o método de um membro da família RUNGE-KUTTA 4.

Nesse procedimento atribuem-se valores de inicialização para a constante de velocidade, envolvida no processo de oxirredução. Os valores calculados das concentrações do reagente e dos produtos são comparados aos valores experimentais, recorrendo à minimização de uma função objetivo ( $f_0$ ) definida como a diferença quadrática entre os valores experimentais e os calculados das concentrações do componente da reação

$(f_0 = \sum [C_{i_{EXP}} - C_{i_{tn}}]^2)$ . Ver fluxograma no anexo B.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será exposto apenas o voltamograma cíclico do experimento realizado na fase final de avaliação qualitativa da melhor conversão reacional. Ele serve para se determinar o limite mínimo do processo de eletro-oxidação. Os valores das variáveis em estudo foram tomados como referência na realização do planejamento experimental. Os resultados dos ensaios serviram para modelar empiricamente o conjunto abordado. Motivou ainda a análise estatística para se conhecer as relações entre variáveis independentes com as dependentes por meio dos chamados fatores. O entendimento destas relações consolida a prova experimental mais adequada para se determinar a cinética de reação concomitante à modelagem fenomenológica.

Buscando viabilizar o processo eletrocatalítico da oxirredução do glicerol, foram construídos diversos voltamogramas para se determinar os limiares dos potenciais de oxidação e a respectiva densidade de corrente. *“Por convenção na eletroquímica, a densidade de corrente catódica é negativa ( $j_c < 0$ ) enquanto que a densidade anódica é positiva ( $j_a > 0$ )”* diz Coeuret, (1992). A Figura 4.1 representa o voltamograma cíclico para velocidade de varredura de 50 mV/s da solução de melhor conversão de razão molar 20:1 mol/mol. Depreende-se das coordenadas da Figura 4.1 obtida através do filtro aplicado à transformação de Fourier rápida (FFT) o início do processo de adsorção acontece a potencial de 580,9mV, correspondente à intensidade corrente de 1,1mA.

O processo de dessorção acontece no eletrodo de titânio platinado a potencial elétrico de 1595,7mV e corresponde à intensidade de corrente 333,7mA.

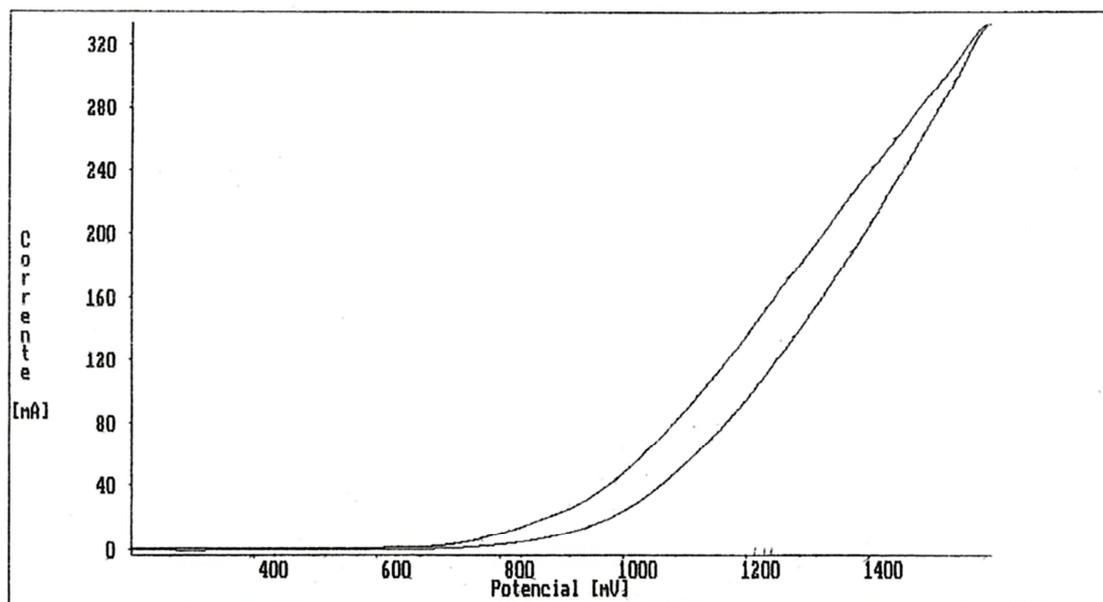


Figura 4.1 – Voltamograma cíclico da solução de razão molar 20:1 mol/mol, temperatura de 323K conduzida à velocidade de varredura de 50,0 mV/s.

Com os dados eletroquímicos obtidos dos voltamogramas cíclicos para os quais é mostrado apenas um dos resultados, as condições limite de equipamentos de bancada e os valores calculados da estequiometria das rotas de oxidação narrada na literatura, possibilitam projetar, implantar um sistema operacional com o objetivo de dar início às avaliações.

#### 4.1 Eficiência da agitação no sistema reacional

A variável operacional agitação do meio foi examinada tendo como efeito um pequeno aumento do percentual de conversão do glicerol entretanto, foi considerado o fato de manter o meio homogêneo em concentração e temperatura.

A pequena dependência reacional do referido efeito, avaliados em duas situações distintas, sem e com agitação confirma a observação apresentada por Von Fraunhofer e Banks (1972), que declaram: “*eletrodos sólidos expõem continuamente decréscimo de corrente sobre a polarização em estado estacionário em solução estática, devido à depleção da solução. Este efeito pode ser reduzido por uma eficiente agitação*”. Assim, todos os demais ensaios foram conduzidos com utilização da agitação como forma de minorar este fenômeno e apresentar maior conversão.

Tinacielli e Gonzales, (2006) explicam, a região de fronteira entre fases de diferente composição é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas. No soluto iônico em água o comportamento do íon situado perto da superfície é governado por forças anisotrópicas enquanto o situado no interior da solução iônica tem seu procedimento dirigido por forças isotrópicas. A composição das forças anisotrópicas próximas à interface provoca variação da concentração de íon. Isto resulta em distribuição de cargas elétricas de modo desigual causando o aparecimento de diferença de potencial entre a superfície e o interior da solução. Assim, considerando a interface do eletrodo e da solução eletrolítica, o potencial entre os mesmos pode ser controlado externamente.

## 4.2 Influência da temperatura

Tendo-se procedido à realização de experiências a 303K, 313K e 323K, razão molar 20:1 mol/mol e densidade de corrente  $1,75 \text{ A.cm}^2$ , verificou-se o efeito da temperatura sobre a conversão do glicerol. Na Figura 4.2 mostram os resultados obtidos.

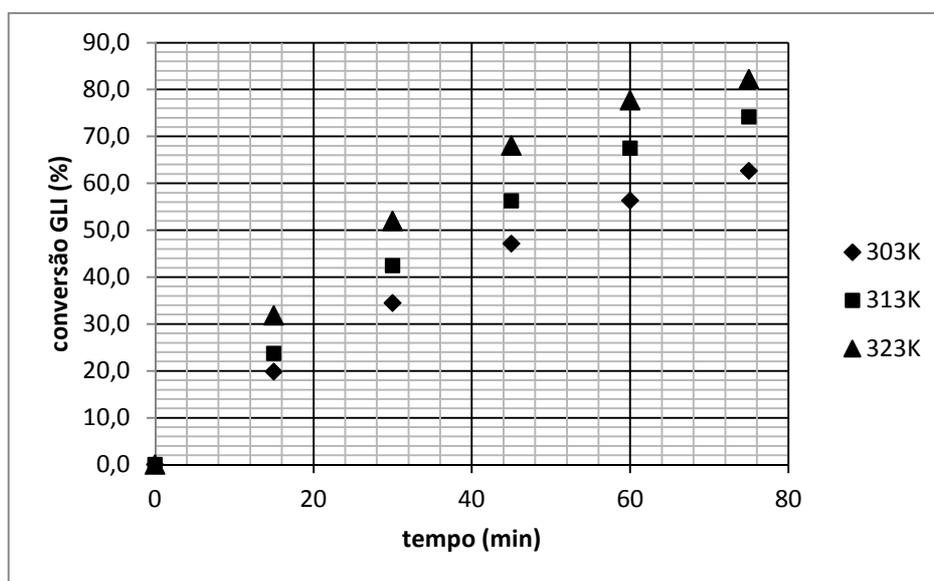


Figura 4.2 – Evolução da conversão do glicerol em função da temperatura para densidade de corrente  $1,75 \text{ Acm}^{-2}$ , razão molar 20:1 mol/mol.

O aumento da conversão com a temperatura pode ser explicado pela sua dependência com a velocidade de formação formuladas empiricamente por Arrhenius e assim constatada experimentalmente neste ensaio. Verificou-se também que a reação é exotérmica necessitando para manter a temperatura controlada em condições isotérmicas em 303K foi necessário

utilizar fonte de resfriamento externo. Fato este desnecessário para a temperatura de 313K. Nesta temperatura foi dispensada fonte externa de energia, para resfriamento e aquecimento porque o calor liberado no meio reacional é suficiente para manter a referida temperatura. Por sua vez a fonte de aquecimento externa foi exigida para os ensaios com maiores temperaturas tais como iguais ou superiores a 323K.

Pode-se notar no gráfico da figura 4.3 uma conversão do glicerol de 64%. Entretanto os resultados referentes aos produtos em estudo revelam-se baixos em termos de concentração em produtos e exigir alta densidade de corrente. Mesmo assim, obtinham-se os primeiros resultados qualitativos e quantitativos da conversão em função da temperatura.

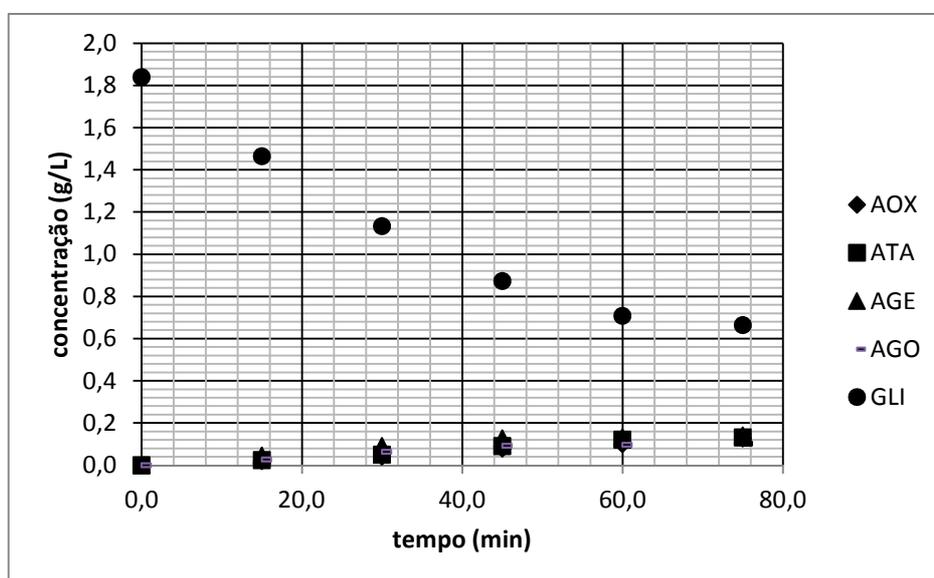


Figura 4.3 – Consumo de glicerol e geração de produtos da reação à temperatura 303K, densidade de corrente  $1,75\text{Acm}^{-2}$ , razão molar 20:1 mol/mol.

A Figura 4.3 indica a primeira linha superior (GLI) o consumo em gramas por litro de glicerol. Na mesma unidade de medida e praticamente sobreposto encontra-se a produção do ácido tartrônico (ATA) e do ácido glicérico (AGE). O outro ácido oxálico (AOX) e ácido glicólico (AGO) apresenta quase a mesma concentração produzida. As curvas da Figura 4.3 aproximam-se das apresentadas nas literaturas relacionadas com reatores eletroquímicos tipo batelada (WALSH, 1993).

### 4.3 Influência da densidade de corrente

Considerou-se estudar esta variável como uma consequência da abordagem feita por Antropov, (1977): “... a velocidade de reação eletroquímica é proporcional à corrente  $i$ ”.

Os ensaios referentes às densidades de corrente  $0,45\text{Acm}^{-2}$ ,  $0,65\text{Acm}^{-2}$  e  $0,85\text{Acm}^{-2}$  forneceram informações importantes para se estabelecer uma referência para o cálculo da cinética de reação no eletrodo. Ela é função da intensidade de corrente. Calculada de acordo com a literatura (ANTROPOV, 1977) e aplicada em trabalho de suporte à pesquisa (SILVA e LIMA FILHO, 2012). O comportamento de sua variação pode ser visto na Figura 4.4. No planejamento experimental apresentado baseado nestes experimentos descrito no item 4.5 e processado por meio de fatores mostra sua variação está relacionada ao rendimento de obtenção do ácido tartrônico.

Os resultados obtidos apontam para o favorecimento da reação com o aumento da densidade de corrente, com uma melhoria efetiva do fator de conversão (Figura 4.4).

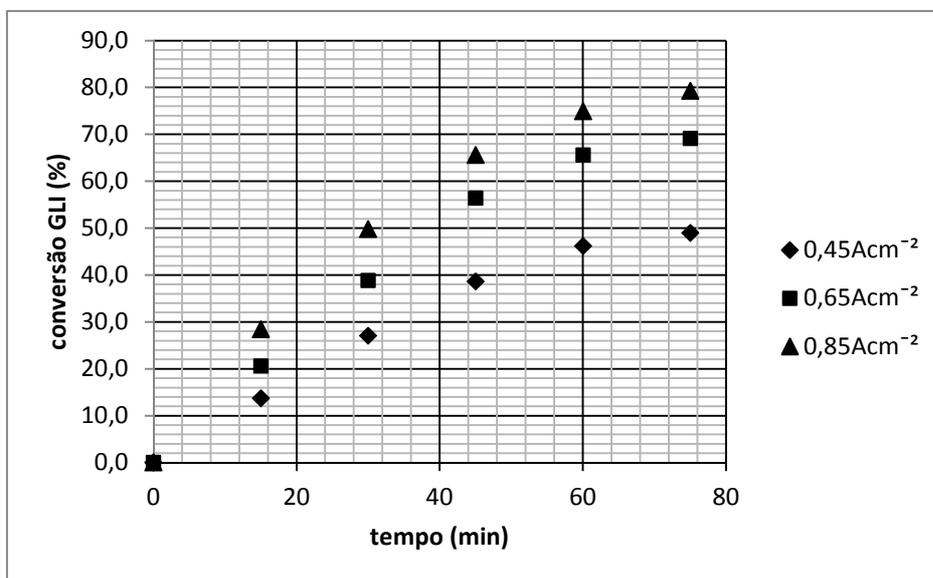


Figura 4.4 – Evolução da conversão do glicerol em função da densidade de corrente para razão molar 20:1 mol/mol e temperatura 323K

Mostra-se que a densidade de corrente exerce um papel importante na evolução cinética da reação de oxirredução do glicerol. Para os experimentos realizados foram mantidos constantes a temperatura e a razão molar com os respectivos valores, 323K e 20:1 mol/mol.

Poder-se-á verificar da Figura 4.4 a sua concordância com a lei de Faraday. Gemelli (2001) relata que a densidade de corrente “ $j$ ” no eletrodo é proporcional à velocidade de reação. Na mesma figura nota-se maior densidade de corrente implica em maior conversão.

#### 4.4 Influência da razão molar hidróxido de sódio:glicerol

Os ensaios sobre as razões molares de 5:1 mol/mol, 12,5:1 mol/mol e 20:1 mol/mol são apresentados a seguir. Representam a conversão do glicerol ao longo do processo transcorrido à temperatura de 323K.

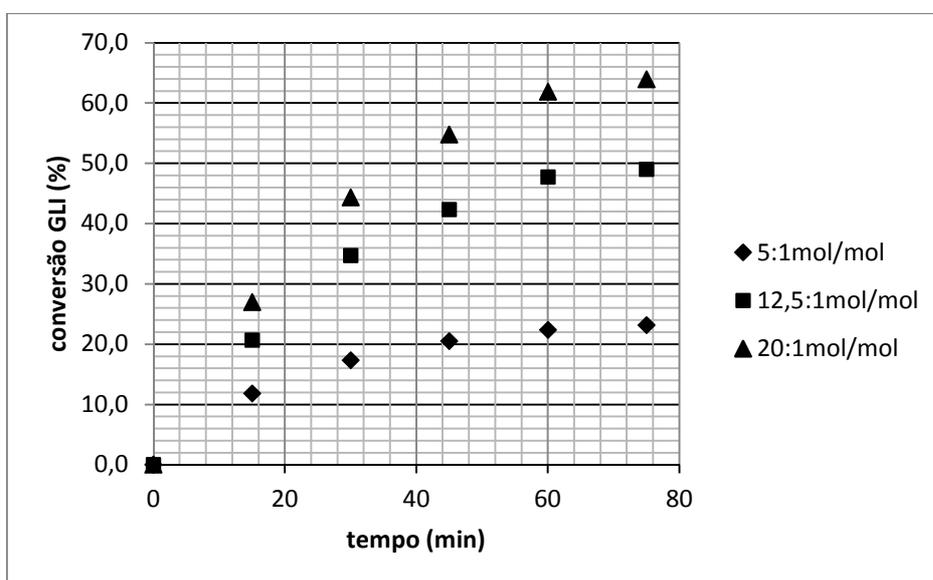


Figura 4.5 – Evolução da conversão do glicerol em função da razão molar, temperatura 323K densidade de corrente  $1,0 \text{ Acm}^{-2}$ .

Observa-se significativo aumento da conversão a partir da razão molar 12,5:1 mol/mol. Por este motivo tomou-se como ponto de partida para posteriores análises a razão molar de maior conversão alcançada de 20:1 mol/mol, calculada por meio dos dados da tabela A.10.

#### 4.5 Sobre os ensaios da análise experimental

Para simplificar e diminuir os procedimentos de bancada fez-se um trabalho de estruturação preliminar baseado na análise estatística.

Neste sentido, o planejamento experimental tem o objetivo de obter um modelo apropriado para descrever o fenômeno conduzindo a pesquisa com menos experimentos

dizem Calado e Montgomery, (2003). As avaliações da análise são abordadas no próximo item.

As Figuras 4.6 a 4.9 distinguem os efeitos das densidades de corrente  $0,25\text{Acm}^{-2}$ ,  $0,50\text{Acm}^{-2}$  e  $0,75\text{Acm}^{-2}$ , relacionadas à seletividade dos produtos de reação, para a mesma razão molar de hidróxido de sódio e glicerol 20:1 mol/mol e temperatura de 323K.

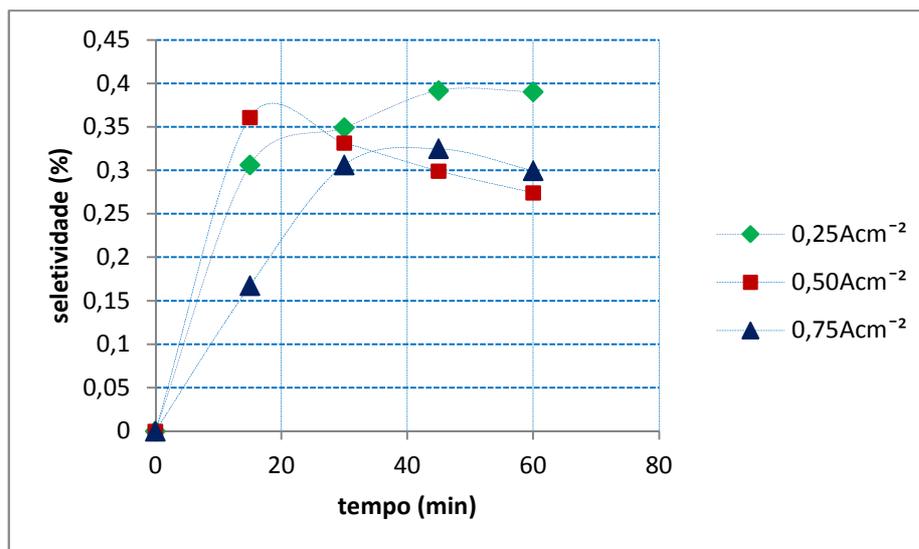


Figura 4.6 – Influência da densidade de corrente na seletividade de ácido glicérico, razão molar 20:1 mol/mol, temperatura 323K.

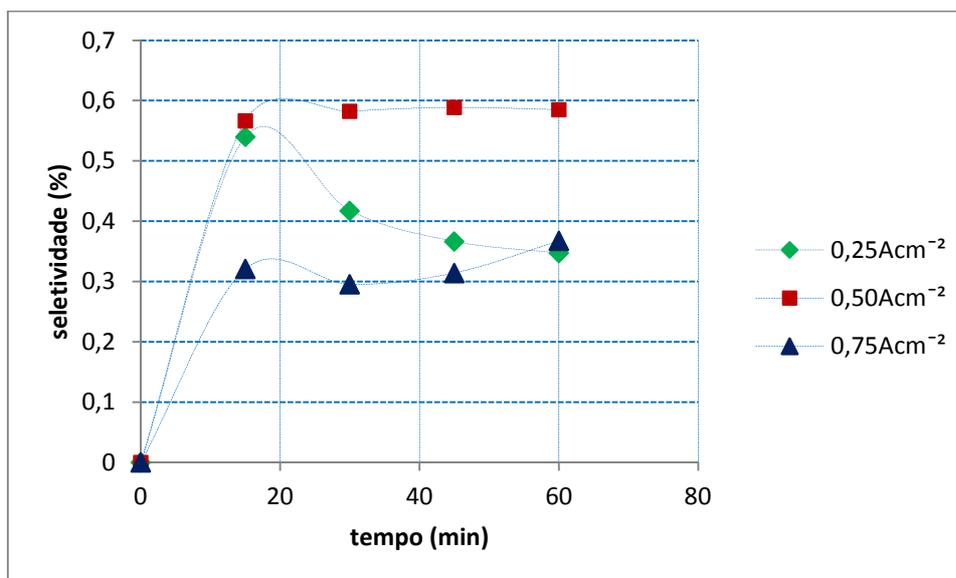


Figura 4.7 – Influência da densidade de corrente na seletividade de ácido tartrônico, razão molar 20:1 mol/mol, temperatura 323K.

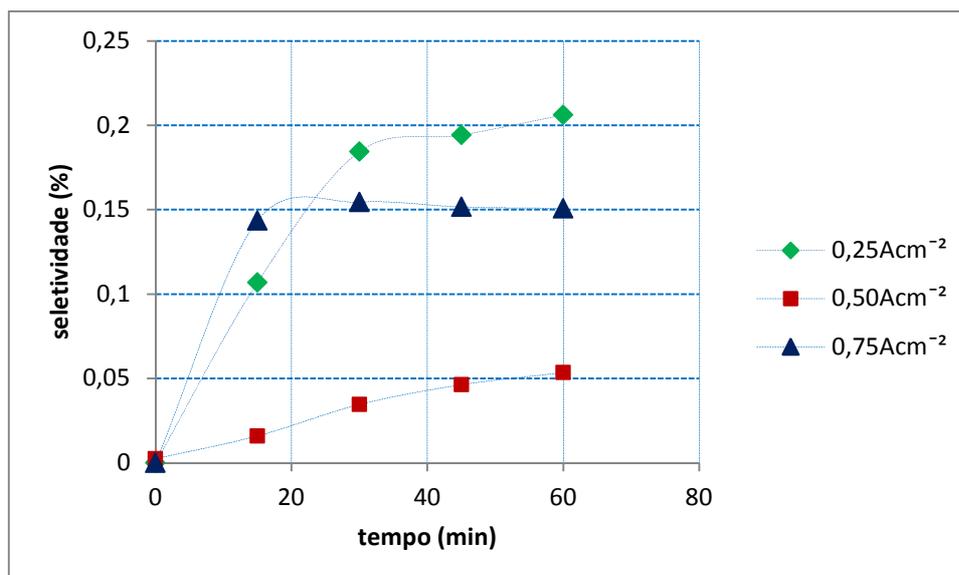


Figura 4.8 – Influência da densidade de corrente na seletividade de ácido glicólico, razão molar 20:1 mol/mol, temperatura 323K.

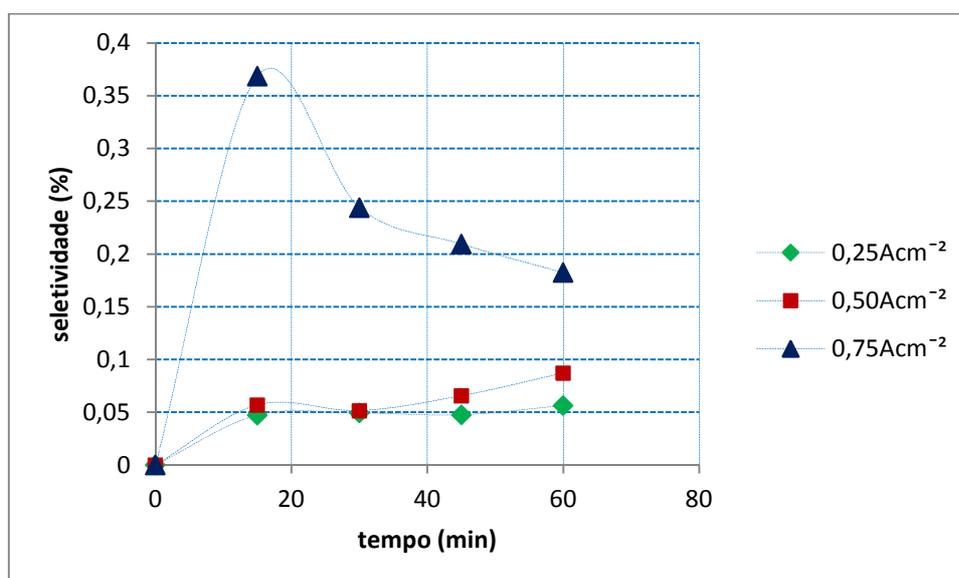


Figura 4.9– Influência da densidade de corrente na seletividade de ácido, oxálico razão molar 20:1 mol/mol, temperatura 323K.

As figuras 4.6 e 4.8 mostram que o ácido glicérico e o glicólico alcançam suas maiores seletividades à densidade de corrente de  $0,25\text{Acm}^{-2}$  após 60 minutos de reação. A Figura 4.7 mostra o ácido tartrônico com sua maior seletividade registrada a partir de quinze minutos de reação e permanece praticamente inalterada com densidade de corrente intermediária de  $0,50\text{Acm}^{-2}$  até o tempo final do processo de sessenta minutos de duração. O ácido oxálico,

Figura 4.9 alcança sua maior seletividade no tempo de quinze minutos com a maior densidade de corrente experimental de  $0,75\text{Acm}^{-2}$  daí em diante até o final do experimento de 60 minutos diminui de significativo.

A Figura 4.10 indica o ensaio de menor resultado em termos de conversão e geração de produtos correspondendo aos menores valores em todas variáveis analisadas. Mostra também o comportamento de geração destes está muito próximo impedindo os distinguir.

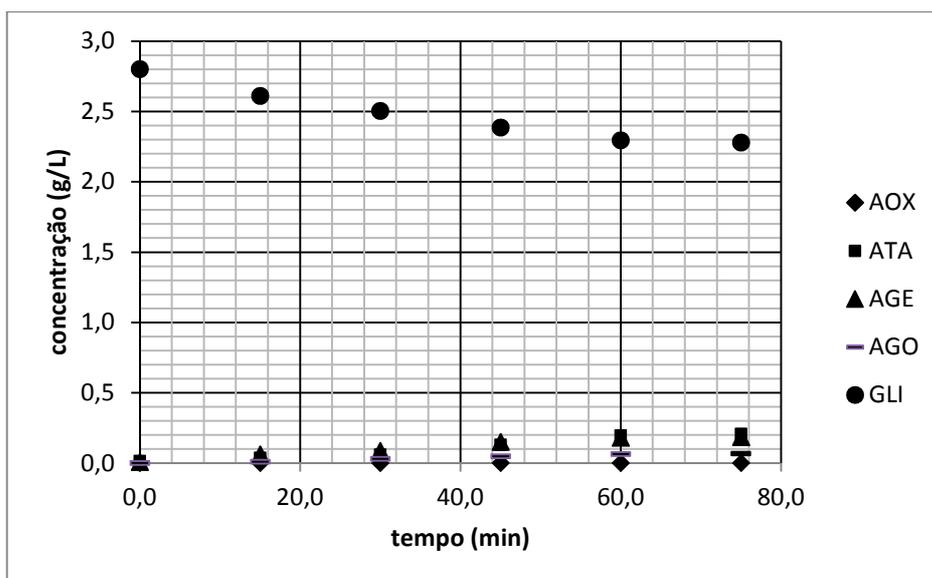


Figura 4.10 – Consumo de glicerol e geração de produtos da reação, temperatura 313K, densidade de corrente  $0,25\text{Acm}^{-2}$ , razão molar 10:1 mol/mol.

A Figura 4.10 e 4.11 mostram o pior e o melhor resultado da faixa do planejamento experimental analisado.

A Figura 4.11 retrata de maneira detalhada a evolução do consumo do glicerol e formação de seus produtos de reação (ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico e ácido oxálico).

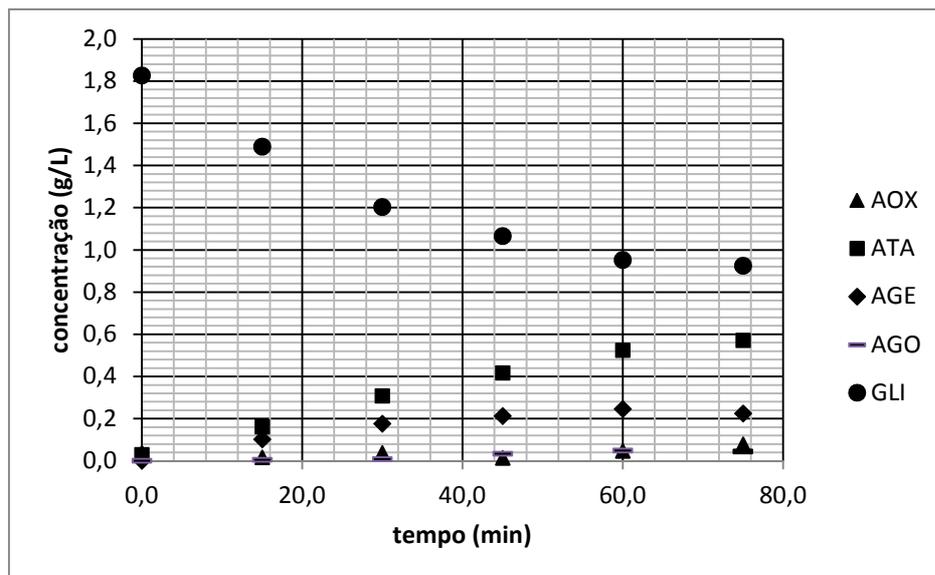


Figura 4.11 – Consumo de glicerol e geração de produtos da reação, temperatura 323K, densidade de corrente  $0,50\text{Acm}^{-2}$ , razão molar 20:1 mol/mol.

As evoluções das concentrações dos reagentes e dos produtos correspondentes às temperaturas de 313K, 323K e 333K, densidade de corrente  $25\text{Acm}^{-2}$ ,  $50\text{Acm}^{-2}$  e  $75\text{Acm}^{-2}$ , razão molar 10:1 mol/mol, 20:1 mol/mol e 30:1 mol/mol formam o arcabouço básico da condução dos ensaios motivado pelo satisfatório resultado encontrado e é abordado analiticamente no item 4.6.

#### 4.6 Análise estatística

Como exposto anteriormente, a densidade de corrente, a temperatura e a razão molar são as variáveis analisadas e têm o objetivo de responder seus efeitos nas variáveis de resposta conversão, seletividade e rendimento. As faixas destas variáveis são: densidade de corrente  $0,25\text{Acm}^{-2}$  e  $0,75\text{Acm}^{-2}$ , temperatura entre 313K e 333K, a razão molar entre 10:1 mol/mol e 30:1 mol/mol completa o conjunto. Estes valores nortearam os ensaios, a análise experimental, a análise multivariada com seus respectivos fatores e a modelagem fenomenológica com o objetivo de abordar a cinética de reação.

Assim, considera-se para o estudo da análise experimental o emprego de pontos centrais quando todos os fatores concernentes ao processo de análise são quantitativos (CALADO e MONTGOMERY, 2003). A próxima tabela é uma adaptação de Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007) e mostra o referido tipo de planejamento baseado nos critérios acima descritos.

Tabela 4.1– Planejamento fatorial com pontos centrais

Fator	-	+	Médio
Densidade de corrente	25	75	50
Temperatura	313	333	323
Razão molar	10	30	20

Os dados obtidos a partir das análises cromatográficas e calculados através de suas respectivas curvas de calibração referentes aos limites acima estabelecidos estão nas tabelas A.1 a A.9 do Apêndice A. Eles servem para dirigir estudo no intuito de se apreender sobre os principais efeitos que cada uma das variáveis em estudo exerce em suas dependentes e verificar a existência ou ausência dos efeitos de maior ordem. Um destes instrumentos é o diagrama de Pareto. Serve para mostrar os efeitos estatisticamente mais importantes. A Figura 4.12 mostra a razão molar (Rz) a variável de maior efeito nos resultados analisados, seguido da densidade de corrente (ja) e temperatura (T) respectivamente e representam interações de primeira ordem no referido diagrama. A interação de segunda ordem entre a densidade de corrente e a temperatura completam os principais efeitos de maior significado estatístico.

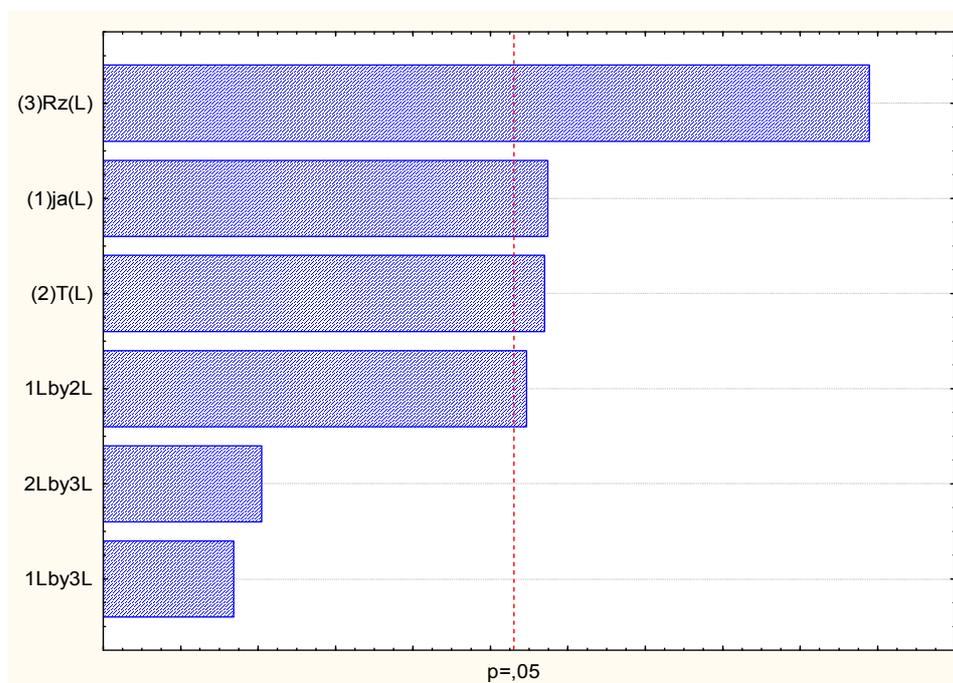


Figura 4.12 – Diagrama de Pareto

As Figuras 4.13 a 4.15 a seguir mostram a influência dos efeitos de segunda ordem e comprovam melhor as assertivas acima descritas. Nota-se maior aderência do efeito de segunda ordem entre a densidade de corrente e a temperatura na figura 4.13 em relação às figuras 4.14 e 4.15.

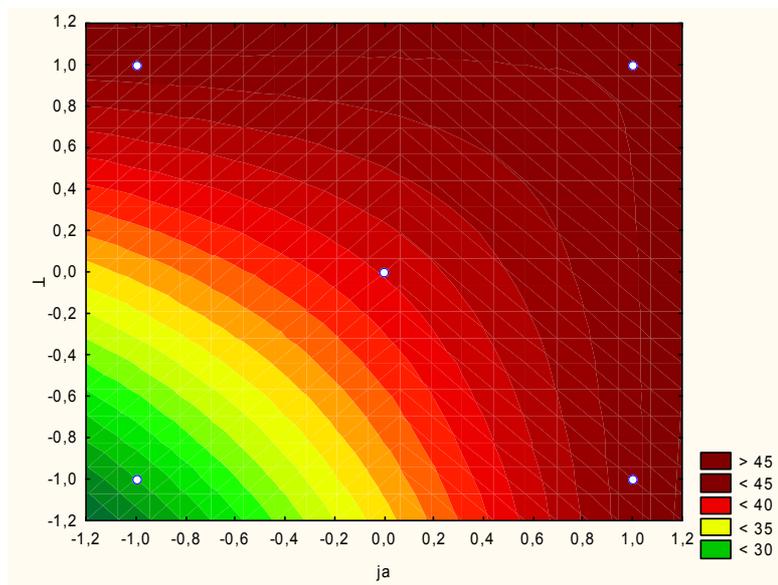


Figura 4.13 - Superfície de resposta da temperatura versus densidade de corrente

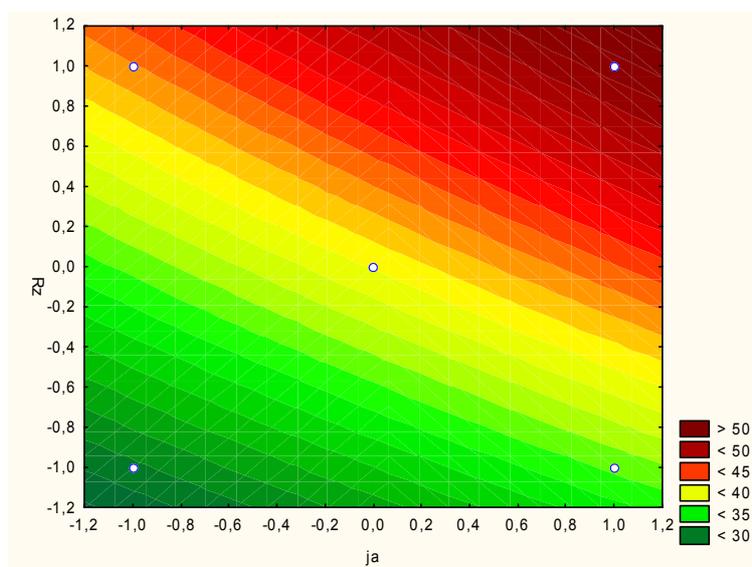


Figura 4.14- Superfície de resposta da razão molar versus densidade de corrente

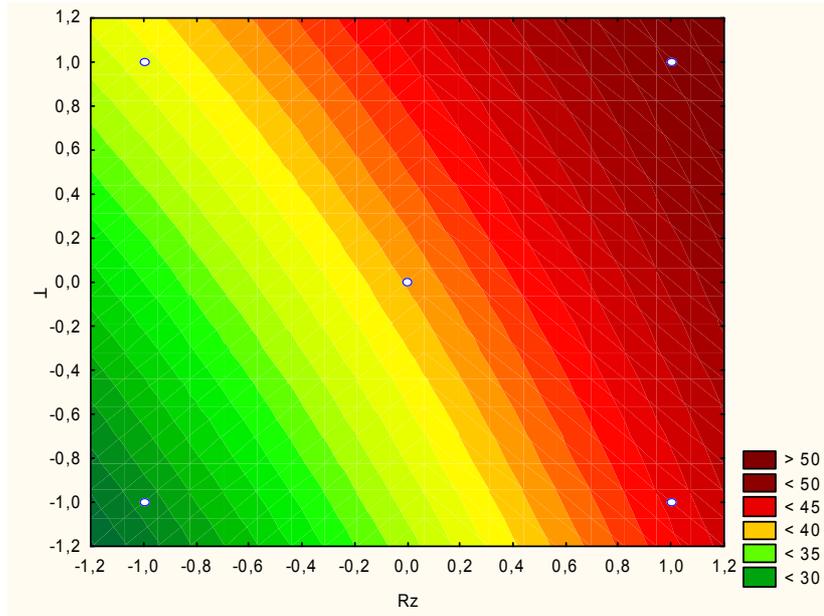


Figura 4.15 - Superfície de resposta da temperatura versus razão molar

As Figuras 4.16 a 4.18 mostram a inexistência de região de curvatura para todos os efeitos de segunda ordem indicando para o conjunto analisado que o modelo de primeira ordem representa bem os ensaios realizados, dispensando a utilização de modelos superiores para este tipo de análise (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

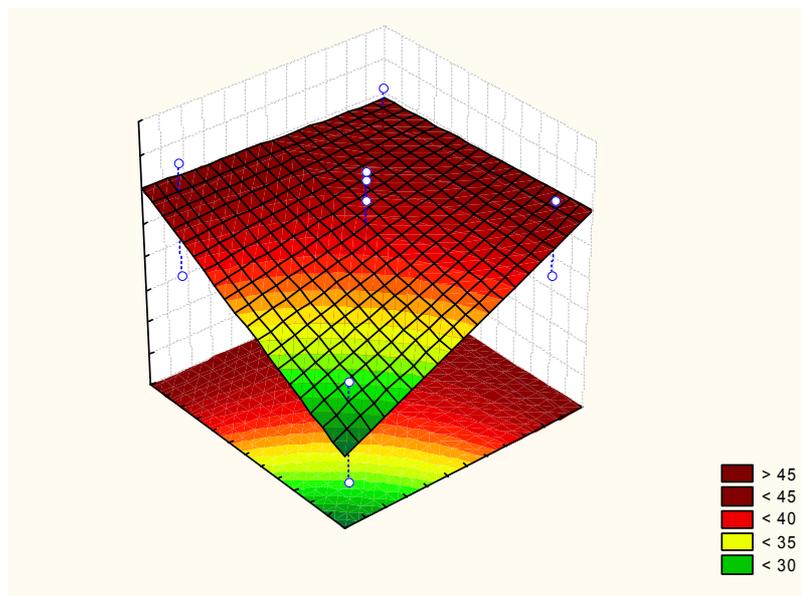


Figura 4.16 - Superfície de resposta da temperatura versus densidade de corrente sem região de curvatura

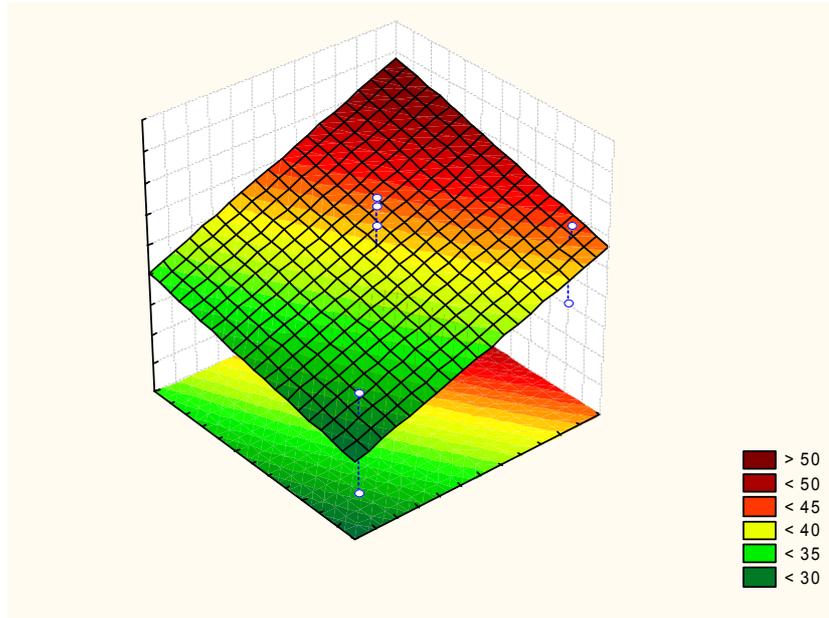


Figura 4.17 - Superfície de resposta da razão molar versus densidade de corrente sem região de curvatura

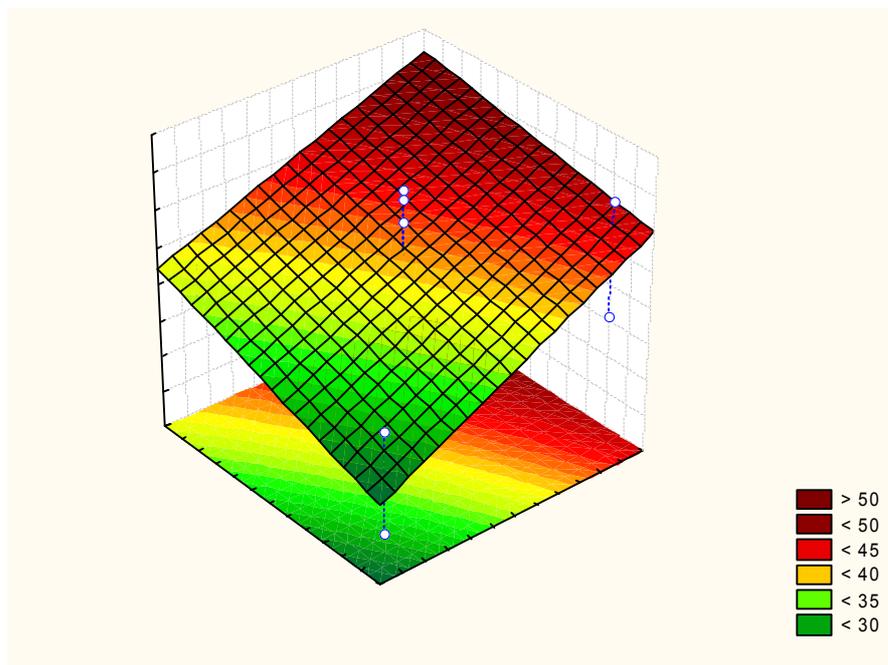


Figura 4.18 - Superfície de resposta da razão molar versus temperatura sem região de curvatura

Outro estudo permite análise simultânea de medidas múltiplas para cada fenômeno observado. A análise multivariada refere-se a um conjunto de métodos estatísticos que torna

possível a análise simultânea de medidas múltiplas para cada objeto ou fenômeno observado. Desse modo, os métodos que permitem a análise simultânea de mais de duas variáveis podem ser considerados como integrantes da análise multivariada.

A análise fatorial empregada a seguir é uma técnica estatística utilizada para a identificação de fatores não diretamente observáveis a partir da correlação entre um conjunto de variáveis observáveis e passíveis de medição que podem ser usadas para explicar o relacionamento entre as mesmas simplificando através destas estruturas complexas de relacionamento.

A Tabela 4.2 mostra o efeito da densidade de corrente no ânodo relativa à seletividade de formação dos ácidos por meio dos valores em negrito do fator de carga 1 extraído da técnica de exploração multivariada dos componentes principais da análise fatorial com rotação ortogonal. Este último procedimento tem como objetivo minimizar a ocorrência de uma variável possuir altas cargas fatoriais e por isto é facilmente identificada através de um único fator.

Na mesma Tabela 4.2 os dados da seletividade dos produtos formados estão associados à densidade de corrente. A razão molar reflete os valores referentes ao glicerol. A temperatura tem efeito pouco significativo por esta análise. Este fato é aderente ao resultado da análise experimental exposta anteriormente onde exprime o efeito de segunda ordem da variável densidade de corrente com a temperatura.

Tabela 4.2 – Fatores de carga extraídos dos componentes principais com rotação ortogonal referente à seletividade

Variável	FATOR-1	FATOR-2
ja	<b>0,8852</b>	0,1507
T	0,3206	0,1338
Rz	-0,2086	<b>0,9216</b>
C <sub>AGE</sub>	<b>0,9445</b>	-0,0717
C <sub>ATA</sub>	<b>0,9264</b>	-0,2084
C <sub>AGO</sub>	<b>-0,8978</b>	0,1307
C <sub>AOX</sub>	<b>0,8365</b>	0,3846

$C_{GLI}$	0,3739	<b>0,8620</b>
-----------	--------	---------------

Os autovalores de cada fator expressam a representatividade individual e acumulada formada para os dados das concentrações dos produtos referentes à seletividade e estão expostos na Tabela 4.3. Depreende-se que os dois fatores acumulados têm o grau de representatividade igual a 77,16%.

Tabela 4.3 – Autovalor de cada fator e seu acumulado da seletividade

Fator	Autovalor	%Total	Autovalor acumulado	%Acumulado
1	4,3844	54,805	4,3844	54,805
2	1,7883	22,353	6,1727	77,158

De outro modo os fatores de carga da análise fatorial extraídos dos componentes principais revelam uma relação no rendimento do ácido tartrônico e ácido oxálico com a densidade de corrente anódica correspondente à coluna do FATOR1 da Tabela 4.4. O aumento da densidade de corrente implica no aumento do potencial elétrico com resistência constante e aumenta a quantidade de oxigênio nascente na célula anódica e assim possibilita a eletro-oxidação nos carbonos primários da cadeia do glicerol. O FATOR2 da mesma tabela tem o rendimento do ácido glicérico e ácido glicólico relacionado ao efeito da variável razão molar "Rz".

Tabela 4.4 – Fatores de carga extraídos dos componentes principais com rotação ortogonal referentes ao rendimento

Variável	FATOR1	FATOR2
ja	<b>0,7752</b>	-0,4594
T	0,3536	0,0413
Rz	0,3466	<b>0,7935</b>
%AGE	-0,0479	<b>0,8903</b>
%ATA	<b>0,9581</b>	0,0494
%AGO	-0,1965	<b>0,8717</b>
%AOX	<b>0,9255</b>	0,0004

$C_{GLI}$	<b>0,8265</b>	0,5317
-----------	---------------	--------

Os autovalores de cada fator expressando sua representatividade individual e acumulada para os rendimentos são impressos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Autovalor de cada fator e seu acumulado do rendimento

Fator	Autovalor	%Total	Autovalor acumulado	%Acumulado
1	3,399	42,491	3,399	42,491
2	2,621	32,763	6,020	75,254

Depreende-se dos valores dos dois fatores acumulados avaliados na tabela 4.5, que o grau de representatividade do rendimento é igual a 75,25%.

Entende-se do exposto sobre a análise fatorial, a variável densidade de corrente tem efeito significativo indireto na determinação da seletividade de todos os compostos conseguidos na eletro oxidação. Eles refletem que sua variação leva a uma correspondente variação na seletividade dos mesmos.

#### 4.7 Modelagem cinética do processo de eletro-oxidação do glicerol

Sobre as principais cláusulas que justificam a modelagem fenomenológica, Rice e Do (1995), escrevem sobre a formulação dos problemas físico-químicos. O primeiro passo é necessariamente qualitativo - lógica fuzzy. Esta é multivalente e constitui-se em uma forma de gerenciamento de incertezas e assegura que a verdade é uma questão de ponto de vista ou graduação definindo o grau de veracidade em um intervalo numérico [0,1] (SHAW e SIMÕES, 2004).

O segundo passo considera todas as informações físico-químicas aplicáveis, princípios da conservação e expressões de taxas. No terceiro passo as equações diferenciais nascem naturalmente a partir das leis de conservação a partir de um elemento de volume diferencial ou finito. O seguinte, as condições de contorno devem ser enfocadas e tratadas com cautela. A partir do problema plenamente apresentado em termos quantitativos, precisa-se então de um método de solução matemática que finalmente relacione variáveis dependentes, respostas, a

uma ou mais variáveis independentes, mudanças. Para obter a solução das equações diferenciais geradas recorre-se a métodos analíticos e de aproximação. Quando estas abordagens falham o único meio de ação remanescente é a solução numérica.

Para as condições experimentais a melhor concentração inicia a  $0,3\text{mol.L}^{-1}$  porque abaixo dela se requer um potencial superior às condições de medida instrumental de laboratório e maiores concentrações tem o coeficiente de atividade médio menor até  $1,0\text{mol.L}^{-1}$  (Figura 4.19).

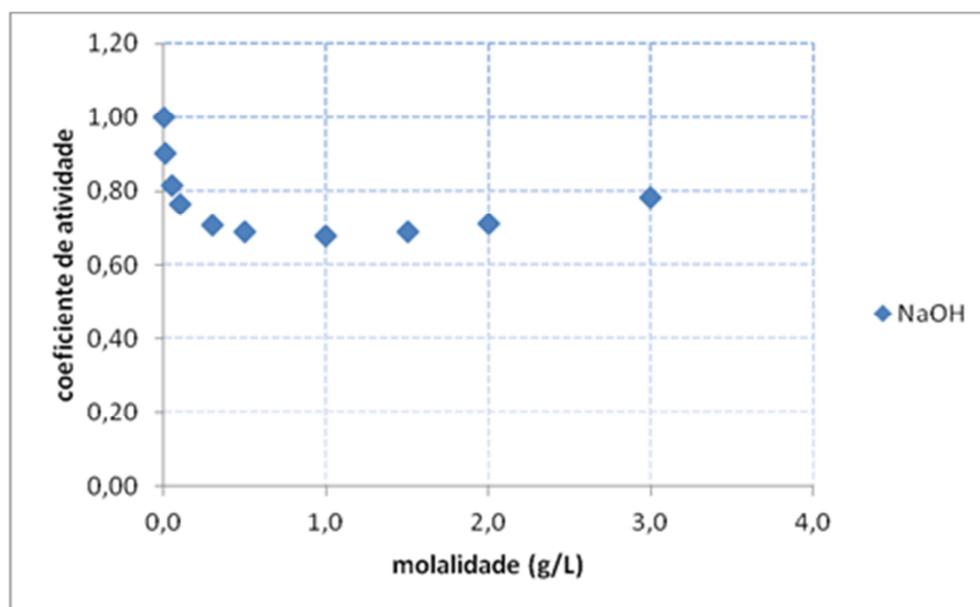
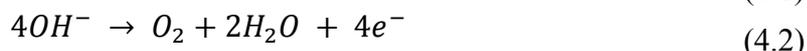
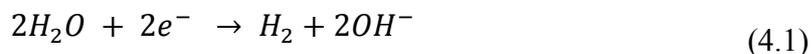


Figura 4.20 – Coeficiente de atividade iônica média do NaOH (Adaptado de: PILLA, 1979).

Os valores apresentados na Figura 4.20 identificam graficamente o comportamento da molalidade em função do coeficiente de atividade referente à concentração das soluções de NaOH. Para concentrações baixas como as conduzidas neste trabalho o erro diferencial é muito pequeno em relação às soluções preparadas com concentrações molares. A tabela do apêndice B mostra que as diferenças entre o coeficiente de atividade do hidróxido de potássio e o hidróxido de sódio para baixas concentrações são praticamente equivalentes. Isto motivou a substituição nos ensaios da primeira base pela segunda de menor preço de mercado. No preparo de soluções deste trabalho gasta-se menos massa de hidróxido de sódio por causa de sua característica molecular.

Com base na proposta de mecanismo para a interação do glicerol em meio alcalino, com participação do eletrodo de titânio platinado, aplicou-se a teoria das prováveis reações no catodo e no anodo, considerando a reação do hidróxido de sódio no equilíbrio.



Do exposto deduz-se que os ensaios podem ser conduzidos no referido meio alcalino. A modelagem cinética fenomenológica como forma de representar a eletro-oxidação foi adaptada segundo a hipótese de Demirel-Gülen, Lucas e Claus, (2005), baseando-se na quantificação dos produtos identificados na análise cromatográfica. Tomou-se este modelo como referência porque se mostrou com menores diferenças entre os valores calculados e os dados experimentais (Figura 4.20).

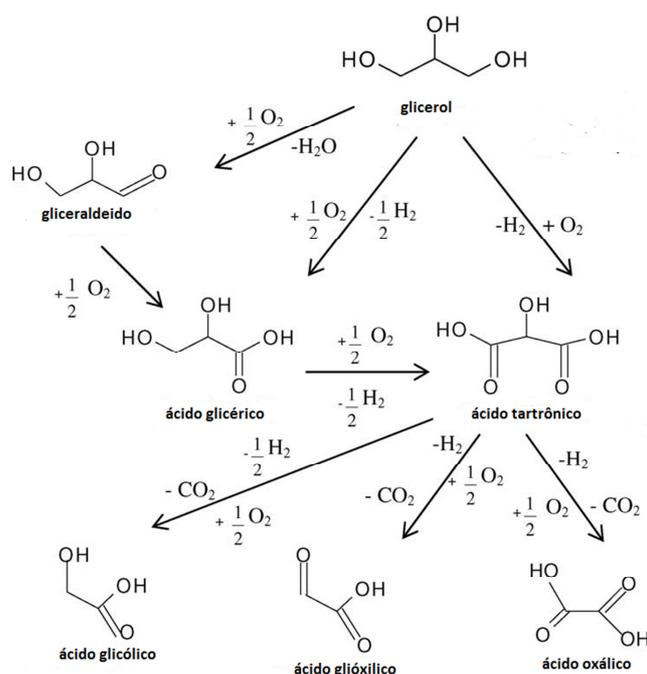
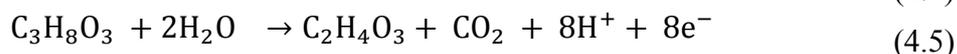
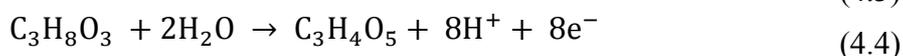
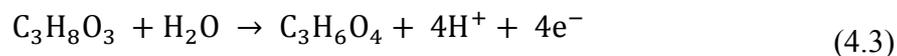
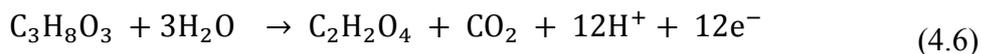


Figura 4.20 – Modelo cinético fenomenológico global adaptado (Fonte: DEMIREL-GÜLEN, LUCAS e CLAUS, 2005).

Têm-se as equações das reações eletroquímicas de obtenção dos principais ácidos considerando o modelo sem as vias intermediárias (Figura 4.21):





Tomando-se como base as experiências realizadas durante o desenvolvimento do processo de eletro-oxidação do glicerol, procedeu-se a avaliação quantitativa desconsiderando as etapas de formação de intermediários como o gliceraldeído, e uma proposição de modelo matemático envolvendo a evolução cinética de produção dos ácidos orgânicos quantificados durante a reação, seguindo mecanismo fenomenológico simplificado conforme mostra a Figura 4.22.

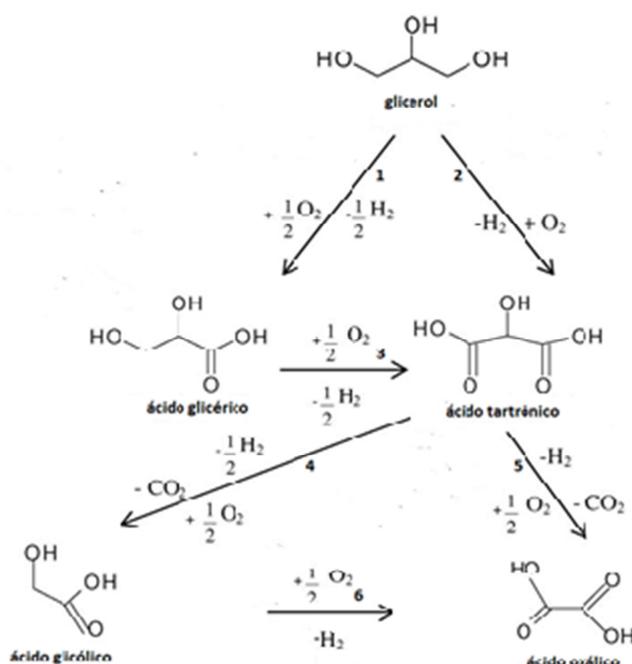


Figura 4.21 – Modelo cinético fenomenológico simplificado (Adaptado de: DEMIREL-GÜLEN, LUCAS e CLAUS, 2005).

Os resultados obtidos das operações de eletro-oxidação do glicerol em meio alcalino, foram realizados em um reator batelada de mistura, e interpretados cineticamente para tempos de operação de 0 a 1 hora de reação. Dos equacionamentos estabelecidos para o balanço de massa resultaram as expressões de velocidade de reação para cada um dos componentes nela envolvidos nos moldes dos estudos cinéticos da oxidação do glicerol. (Adaptado: DEMIREL-GÜLEN, LUCAS e CLAUS, 2005). Admite-se deste modelo simplificado um conjunto de equações diferenciais correspondendo ao balanço de massa das etapas de reação constituído de:

$$\frac{dC_{GLI}}{dt} = -(k_1 + k_2)C_{GLI} \quad (4.7)$$

$$\frac{dC_{AGE}}{dt} = k_1C_{GLI} - k_3C_{AGE} \quad (4.8)$$

$$\frac{dC_{ATA}}{dt} = k_2C_{GLI} + k_3C_{AGE} - (k_4 + k_5)C_{ATA} \quad (4.9)$$

$$\frac{dC_{AGO}}{dt} = k_4C_{ATA} - k_6C_{AGO} \quad (4.10)$$

$$\frac{dC_{AOX}}{dt} = k_5C_{ATA} + k_6C_{AGO} \quad (4.11)$$

Onde  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  e  $k_5$  são as constantes dos parâmetros cinéticos estimados expressos em  $h^{-1}$  e  $C_G$ ,  $C_{AG}$ ,  $C_{AT}$ ,  $C_{AGL}$ ,  $C_{AO}$  representam as concentrações mássicas da família de constituintes.

O sistema de equação foi solucionado utilizando-se como ferramenta computacional o software Visual Fortran versão 6.2, proporcionando a resolução numérica das equações diferenciais elaboradas do balanço de massa do modelo cinético, a partir da rotina do método do RUNGE-KUTTA associada à rotina de otimização Complexo BOX. Sua utilização encontra-se no anexo C.

Os valores das constantes de reação do processo de eletro-oxidação do glicerol são denotados na Tabela 4.6 para duas razões molares estudadas.

Tabela 4.6 – Constantes de velocidade obtidas a partir do modelo cinético do programa BOX.

Constantes de Velocidade ( $h^{-1}$ )	Rz = 10:1mol/mol	Rz = 20:1mol/mol
$k_1$	$6,75 \cdot 10^{-2}$	$2,10 \cdot 10^{-1}$
$k_2$	$9,03 \cdot 10^{-2}$	$4,05 \cdot 10^{-1}$
$k_3$	$4,45 \cdot 10^{-2}$	$4,26 \cdot 10^{-2}$
$k_4$	$4,42 \cdot 10^{-1}$	$1,65 \cdot 10^{-1}$
$k_5$	$7,17 \cdot 10^{-2}$	$2,56 \cdot 10^{-1}$
$k_6$	$3,95 \cdot 10^{-2}$	$4,59 \cdot 10^{-4}$

O modelo fenomenológico expõe-se eficiente na estimativa das constantes de reação, que foram estimados com erro médio inferior a 7% em relação aos dados experimentais. Indica também que o resultado do cálculo realizado para extrapolar o tempo de análise em entre o resultado da conversão no modelo e o real tem erro próximo de 7%, indicando a eficiência do modelo quando aplicado ao sistema reacional.

As diferenças percentuais entre os valores reais dos experimentos e os valores de cálculo mostram os afastamentos entre os mesmos e estão referidos às razões molares 10:1 mol/mol e 20:1 mol/mol vistos na próxima tabela.

Tabela 4.7 – Diferença percentual de concentração entre dados e modelo

Descrição	Rz=10:1mol/mol Diferença concentração (%)	Rz=20:1mol/mol Diferença concentração (%)
Glicerol	6,19	5,76
Ácido glicérico	8,08	6,88
Ácido tartrônico	5,79	6,64
Ácido glicólico	5,49	6,25
Ácido oxálico	4,83	7,89
Erro médio	6,08	6,69

Depreende-se da Tabela 4.7 que o modelo fenomenológico é representativo, suas diferenças são pequenas e estão próximos daqueles apresentados na literatura da Ciência Estatística com tolerância de 5%.

As Figuras 4.22, 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26 ilustram a comparação entre os perfis dos ensaios e aqueles oriundos da simulação do modelo referentes às concentrações do glicerol, ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico e ácido oxálico para os dois modelos.

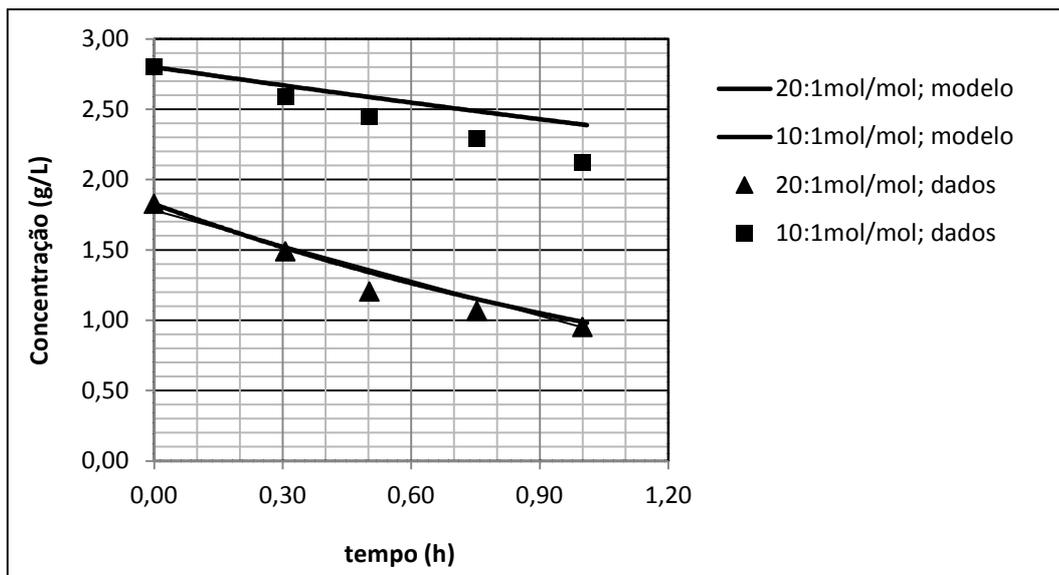


Figura 4.22 – Validação do modelo para o glicerol temperatura 323K, razão molar 10:1mol/mol, densidade de corrente  $0,25 \text{ Acm}^{-2}$ , temperatura 323K, razão molar 20:1mol/mol, densidade de corrente  $0,50 \text{ Acm}^{-2}$ .

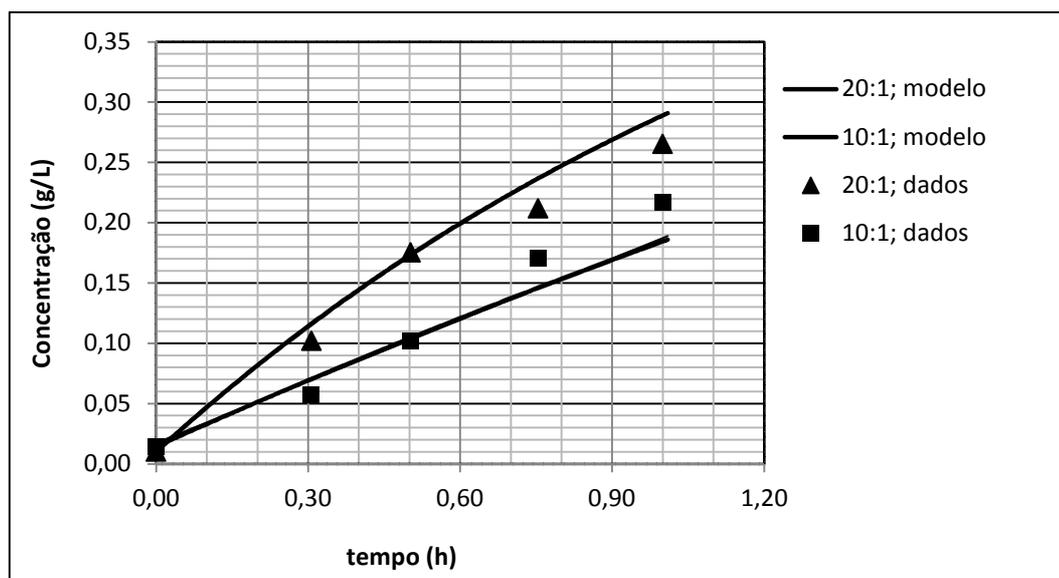


Figura 4.23 – Validação do modelo para o ácido glicérico temperatura 323K, razão molar 10:1mol/mol, densidade de corrente  $0,25 \text{ Acm}^{-2}$ , temperatura 323K, razão molar 20:1mol/mol, densidade de corrente  $0,50 \text{ Acm}^{-2}$ .

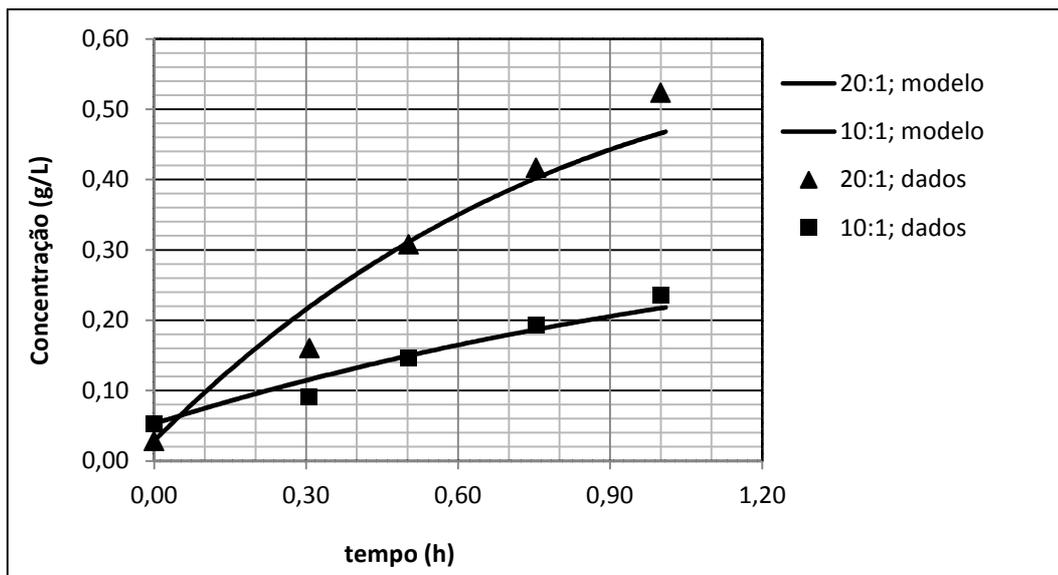


Figura 4.24 – Validação do modelo para o ácido tartrônico temperatura 323K, razão molar 10:1mol/mol, densidade de corrente 0,25 Acm<sup>-2</sup>, temperatura 323K, razão molar 20:1mol/mol, densidade de corrente 0,50Acm<sup>-2</sup>

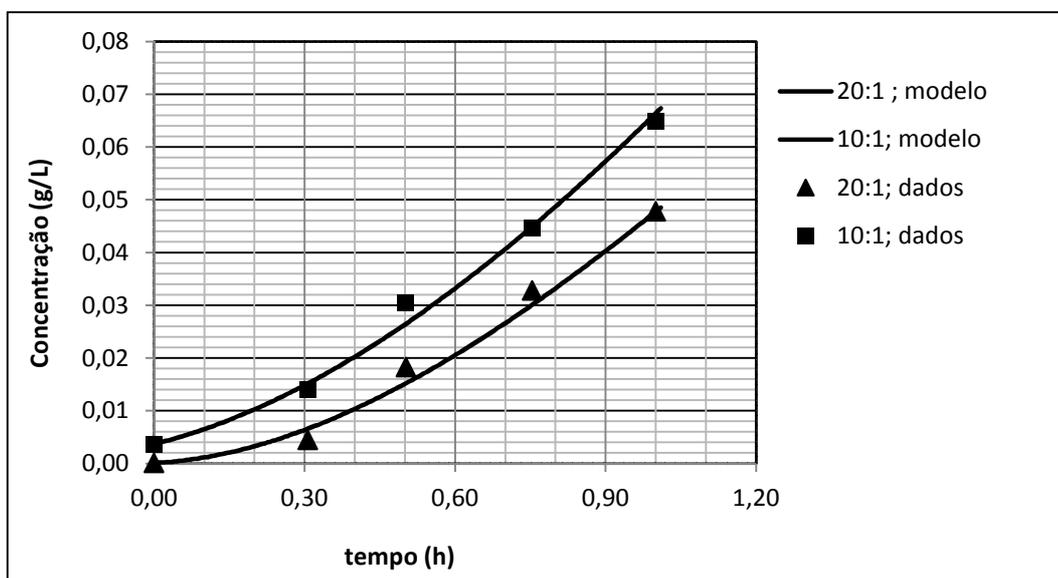


Figura 4.25 – Validação do modelo para o ácido glicólico temperatura 323K, razão molar 10:1mol/mol, densidade de corrente 0,25 Acm<sup>-2</sup>, temperatura 323K, razão molar 20:1mol/mol, densidade de corrente 0,50Acm<sup>-2</sup>.

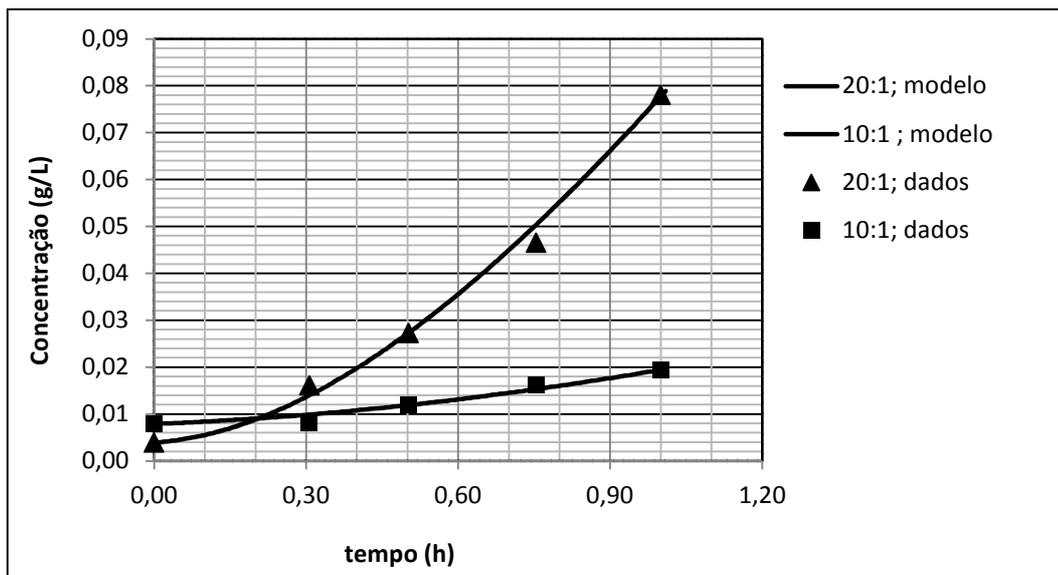


Figura 4.26 – Validação do modelo para o ácido oxálico temperatura 323K, razão molar 10:1 mol/mol, densidade de corrente  $0,25 \text{ Acm}^{-2}$ , temperatura 323K, razão molar 20:1 mol/mol, densidade de corrente  $0,50 \text{ Acm}^{-2}$ .

O coeficiente de inclinação tem seu maior valor no ensaio 20:1 mol/mol, representado maior conversão. O ácido glicólico tem maior concentração no ensaio de razão molar 10:1 mol/mol. Os outros alfa-hidroxiácidos alcançam maiores valores para o experimento de razão molar 20:1 mol/mol.

## 5. CONCLUSÕES

Para manter a temperatura em 313K se consome menos energia externa oriunda da fonte de calor porque a reação já libera o suficiente. Fonte externa de energia foi exigida para as temperaturas de 303K, 323K e 333K. Para a manutenção em 303K é necessário resfriamento do meio por causa do aquecimento inerente ao sistema eletroquímico que libera calor como consequência do aumento da densidade de corrente.

A concentração alcalina de melhor resultado  $0,3\text{mol.L}^{-1}$  é obtida considerando-a como a de maior atividade para o menor potencial de oxidação existente nas condições operacionais de bancada. Sob a temperatura de 323K, razão molar 20:1 mol/mol e densidade de corrente  $20\text{A.cm}^{-2}$ , a conversão reacional atinge o percentual de  $48,50\pm 0,75$ . Deste tem-se o percentual de  $48,37\pm 19,58$  contendo ácido tartrônico, obtido de forma mais expressiva. O segundo maior valor percentual chega a  $31,77\pm 7,63$  de ácido glicérico.  $11,03\pm 4,39$  para o ácido oxálico e  $8,83\pm 3,78$  do ácido glicólico respectivamente representam os percentuais de menores valores.

A análise fatorial revela que a temperatura tem um menor efeito sobre a eletro-oxidação do glicerol. Sendo os efeitos de densidade de corrente e razão molar os mais significativos.

O estudo estatístico indica que os rendimentos dos ácidos glicérico e glicólico estão associados à razão molar inerente a concentração de reagente. A formação dos ácidos tartrônico e oxálico está associada ao aumento da densidade de corrente que por sua vez está contemplada a potenciais mais elevados de eletrodo que fazem acontecer processos de oxidação da carboxila dos produtos de reação.

Dos ensaios realizados verificam-se, o aumento da intensidade de corrente faz crescer concomitante a temperatura. Consequentemente faz maior a quantidade de compostos causada pelo aumento de oxigênio nascente gerado da eletrólise consequente da lei de Faraday e progressão da velocidade de reação segundo Arrhenius. O estudo estatístico mostra que estas variáveis trazem efeito de segunda ordem conforme diagrama de Pareto, Figura 4.12.

O modelo estatístico baseado no tratamento dos dados nas análises experimentais mostra-se adequado aos resultados referentes às variações de valores próximos dentro dos limites estabelecidos na delimitação da análise. Assim, é possível realizar ensaios com menores temperaturas e densidade de corrente suficiente para compensar o calor envolvido

utilizando-se do modelo, considerando-se a impossibilidade de transformar em trabalho útil todo calor produzido, conforme ditame da termodinâmica. Os resultados das análises confrontadas com os resultados do modelo mostram erros próximos de 5%, valor estatisticamente tolerado.

O modelo fenomenológico revelou-se satisfatório e representa bem a cinética de reação dos ensaios porque os seus resultados numéricos mostram erros dentro dos parâmetros de referência estatística quando confrontados com os valores reais obtidos experimentalmente.

## 6. PERSPECTIVAS

Como estudos ulteriores sugerem-se melhorar o efeito das variáveis, razão molar, densidade de corrente e temperatura com o intuito de minorar ou de outro modo eliminar a ação de utilização de energia externa para manter a estabilidade da temperatura conforme já explicitado.

Realizar ensaios com reator eletroquímico contínuo para confrontar os efeitos das variáveis independentes em relação às mesmas dependentes como: conversão, seletividade e rendimento e compará-las aos resultados ora expostos.

É necessário estudar o processo de aproveitamento da concomitante energia consumida no ânodo e em especial quando da produção de hidrogênio no cátodo para obter produtos orgânicos derivados da reação do glicerol deste primeiro elemento químico da referida célula eletroquímica.

O estudo de processos de separação de produtos gerados nos dois eletrodos são áreas de interesse necessárias para completar o ciclo de estudos para sua realização industrial e comercial.

Acrescentem-se também pesquisas relativas ao modelo potenciostático que determinem de modo aderente ao cálculo estequiométrico à quantidade em excesso de oxigênio nascente a fim de se conduzir o meio reacional para se determinar os valores das variáveis já estudadas no sentido de se obter valores mais precisos para a seletividade e rendimento do ácido glicérico, tartrônico, glicólico e oxálico.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTROPOV, L. I. **Theoretical electrochemistry**. 2ed. Mir Publisher. Moscow. 1977. 595p.
- BARD, A.J; FAULKNER L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. 2 ed. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1980.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 3 ed. Campinas, SP: Editora UNICAMP. 2007. 480p.
- BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10. p. 13-30, 2008.
- BIANCHI, C. L; CANTON, P; DIMITRATOS, N; PORTA, F; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. **Catalysis Today**, v. 102-103, p. 203-212, 2005.
- BIONDI, P. A., PASSERO, E., SONCIN, S., BERNARDI, C., CHIESA, L. M. Selective determination of dihydroxyacetone in self-tanning creams by HPLC as pentafluorobenzyloxime derivative. *Chromatographia*, **Applied Catalysis**, v. 1-2, p. 65-68, 2007.
- BIZOT, P. M.; BAILEY, B. R.; HICKS, P. D. **Use of tartrônico acid as a scavenger**. United States Patent, n. 5.750.037, 1998.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica – Princípios, métodos, e aplicações**. 1 ed. Coimbra: Livraria Almedina. Coimbra, 1996.
- BONI, D., **Tratamento da Glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para biodiesel**, Canoas: ULBRA, 2008. 115p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia: Energia, Ambientes e Materiais, Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2008.
- CALADO V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. E-papers Serviços Editoriais Ltda. Rio de Janeiro. 2003
- CAMPBELL, H. G. **Linear algebra with applications including linear programming**. Appleton-Century-Crofts. New York. 1971.
- CARRETTIN, S; McMORN, P; JOHNSTON, P; GRIFFIN, K; KIELY, C. J; ATTARD, G. A; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of glycerol using supports gold catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 27, n. 1-4, p. 131-136, 2004.
- CENTI, G., SANTEN, R. A. V., **Catalysis for renewables: from feedstock to energy production**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- CIRIMINNA, R; PALMISANO, G; PINA, C.D.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. **Tetrahedron Letters**, v. 47, p.6993-6995. 2006.

CHAI, S. H.; HANG, H. P.; LIANG, Y.; XU, B. Q. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 9, p. 1130-1137, 2008.

CHIU, C.W., DASARI M.A., SUTTERLIN, W.R., SUPPES, G.J., Removal of Residual Catalyst from Simulated Biodiesel's Crude Glycerol for Glycerol Hydrogenolysis to Propylene Glycol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, p. 791-795, 2006.

COEURET, F. **Introducción a La Ingeniería Electroquímica**. Universidad de Rennes. Editorial Reverté, S. A. Barcelona, Espanha. 1992.

CORMA, A; HUBER, G. W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. **Journal of Catalysis**, v. 25, p. 163-171, 2008.

CORRAR, J. L; PAULO, E.; DIAS FILHO, J. M. **Análise multivariada**. Editora Atlas. São Paulo. 2007.

DALAVOY, T. S.; JACKSON, J. E.; SWAIN, G. M.; MILLER, D. J.; LI, J.; LIPKOWSKI, J. Mild electrocatalytic hydrogenation of lactic acid to lactaldehyde and propylene glycol. **Journal Catalysis**, v. 246, p.15-28, 2007.

DASARIA, M. A.; KIATSIMKULA, P. P.; SUTTERLINB, W. R.; SUPPESA, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis**, v. 281, p. 225-231, 2005.

DEMIREL-GÜLEN, S; LUCAS, M; CLAUS, P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. **Catalysis Today**, v. 102-103, p. 166-172, 2005.

DEMIREL, S; LUCAS, M; WÄRNÄ, J; SALMI, T.; MURZIN, D.;CLAUSS,P.. Reaction kinetics and modeling of the gold catalysed glycerol oxidation. **Topics in Catalysis**, v. 44, n. 1-2 p. 299-305, 2007

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

DIMITRATOS, N; MESSI, C; PORTA, F; PRATI, L; VILLA, A. Investigation on the behavior of Pt(0)/carbon and Pt(0), Au(0)/carbon catalysts employed in the oxidation of glycerol with molecular oxygen in water. **Journal of Molecular Catalysis**, v.256, p. 21-28, 2006.

DIMITRATOS, N; VILLA, A., PRATI, L. Liquid phase oxidation of glycerol using phase (Au-Pd) alloy supported on activated carbon: effect of reaction conditions. **Catalysis Letters**, v. 133, p. 334-340, 2009.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. Portugal. 1988.

FERNANDEZ, P.; MARTINS, M. E.; CAMARA, A,C. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 180-187, 2012.

FORDHAM, P; BESSON M; GALLEZOT, P. Seletive catalytic oxidation of glyceric acid to tartronic and hydroxypyruvic acids. **Applied Catalysis**, v. 133. p.179-184, 1995.

FORKER, W. **Cinética eletroquímica**. Eudeba: Editorial Universitária de Buenos Aires. 1971, 172p.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios de operações unitárias**. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.Rio de Janeiro. 2008.

FRAUNHOFER, J. A; BANKS, C. H. **Potentiostat and its applications**. 1. ed. London: Butterworth & Co. Ltda. London, 1972, 254p.

FREITAS, L. F. **Oxidação Catalítica da Glicerina em Reator Mecanicamente Agitado**. Dissertação de Mestrado, PGEQ, UFPE, Recife, Brasil, 2009. 78p.

GALAN, M; BONET, J; ROMAIN, S; RENEAUME, J; PLESU, A. E. From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. **Bioresource Technology**, v.100, p. 3775-3778, 2009. ,

GARCIA, R; BESSON M; GALLEZOT, P. Chemoseletive catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. Selective catalytic oxidation with air of glycerol and oxygenated derivatives on platinum metals. **Applied Catalysis**, v.127, p. 165-176, 1995.

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

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro. 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1982.

GIL, S.; MARCHENA, M; SÁNCHEZ-SILVA, L.; ROMERO, A.; SÁNCHEZ, P.; VALVERDE, J. L. Effect of the operations on the selective oxidation of glicerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 423-435. 2011.

GOMES, J. F.; MARTINS C. A.; GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA,G. A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. **Journal of Catalysis**, v.301, p. 154-161, 2013.

GOMES, J. F; TREMILIOS-FILHO, G. Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acid and alkaline media. **Electrocatal**, v.2, p. 96-105, 2011.

HU, W., KNIGHT, D., LOWRY, B., VARMA, A. Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt–Bi/C Catalyst: Optimization of Catalyst and Reaction Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 21, p. 10876-10882, 2010.

ISHIYAMA, K; KOSAKA, F; SHIMADA, I; OSHIMA, Y; OTOMO, J. Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. **Journal of Power Sources**. V. 225. p. 141-149. 2013.

KETCHIE, C. W; 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, n. 1-2, 2007.

KNOTHE, G; GERPEN, J. V; KRAHL, J; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KOKKOFITIS, C. KARAGIANNAKIS, G.; ZISEKAS, S.; STOUKIDES M. Catalytic study and electrochemical promotion of propane oxidation on Pt/YSZ. **Journal of Catalysis**, v. 234. p.476-487. 2005

KUBASOV, V; ZARETSKY, S. **Introduction to electrochemistry**. Mir Publishers Moscow. 1985.

KUO, S. S. **Computer applications of numerical methods**. Addison-Wesley Publishing Company. Massachusetts. 1973.

KWON, Y.; BIRDJA, Y.; SPANOS, I.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the presence of bismuth. **ACS Catalysis**. v. 2. p. 759-764. 2012.

LIANG D.; GAO, J.; WANG, J.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHEN, X. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. **Catalysis Communications**, 2009.

LIANG D.; GAO, J.; SUN, H.; J.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHEN, X. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, p. 423-432, 2011

LIMA FILHO, N. M.; FREITAS, L. F.; VILAS, T. G.; ABREU, C. A. M.; MEDEIROS, E. B. M. Oxidação Catalítica da Glicerina para Produção de Ácidos Orgânicos. In: III CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, **anais**. Recife - PE, p. 337-338, 2009.

MAAR, J. H. **Fundamentos da eletroquímica**. São Paulo: Edgar Blücher, 1974.

MIYAZAWA, T.; KUSUNOKI, Y.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism. **Journal of Catalysis**, v.240, p.213-221, 2006.

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

MURILHAS, A.; CASACA, J. **Ácido oxálico: Guia de utilização do ácido oxálico na luta contra a varroa**. Universidade de Évora. Pt. 2005

NIE, R; LIANG, D; SHEN, L; GAO, J; CHEN, P; HOU,Z. Selective oxidation of glycerol with oxygen in base-free solution over MWCNTs supported PtSb alloy nanoparticles. **Applied Catalysis Catalysis B: Environmental**, v. 127, p. 212-220, 2012.

NARDIN, P; GUTERRES, S. S. Alfa-hidroácidos: Aplicações cosméticas e dermatológicas. **Caderno de Farmácia**, v.15, n. 1, p. 7-14, 1999.

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Oxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado: monitoramento quimiométrico da reação por ESSE-MS e MIR. **Química nova**, v. XV, n. 0, p.1-5, 2012.

OLIVEIRA, P. T. J. **Produção de biodiesel por via catalítica e indução de micro-ondas**. Dissertação de Mestrado. Bragança, Pt. IBP. 2008. 60p.

PILLA, L. **Físico-química**. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro. 1979.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial electrochemistry**. 2. ed. Londres: Chapman and Hall, 1990.

POLLINGTON, S. D.; ENACHE, D. I.; LADON, P.; MEENAKSHISUNDARAM, S.; MIMITRATOS, N.; WAGLAND, A.; HUTCHINGS, G. J.; SIITT, E. H. Enhanced selective glycerol oxidation in multiphase structured reactors. **Catalysis Today**, v. 154, p. 169-175. 2009.

PONTE, H. A. **Fundamentos da eletrodeposição: Introdução**. Curitiba. Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná, 1999.

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

QI, J.; XIN,L.; ZHANG, Z.; SUN, K.; HE, H.; WANG, F.; CHADDERDON, D.; QIU, Y.; LIANGD, C.; LI, W. Surface dealloyed PtCo nanoparticles supported on carbon nanotube: facile synthesis and promising application for anion exchange membrane direct crude glycerol fuel. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1133-1137, 2013.

RICE, G. R.; Do, D. D. **Applied mathematics and modeling for chemical engineers**. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ. 1995

ROQUET, I.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, 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. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 16, p. 2387-2394. 1994.

SCOTT, K. **Electrochemical process for clean technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995.

SHAW, I. S.; SIMÕES, M. G. **Controle e modelagem fuzzy**. Editora Edgar Blücher Ltda. FAPESP. São Paulo. 2004.

SILVA, E. D.; LIMA FILHO, N. M. Processamento eletrocatalítico do glicerol para a produção de ácidos orgânicos. Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais**. 2012. Armação de Búzios, RJ.

SILVA, FILHO, J. B. **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo**. 02/2010. 73 f. Dissertação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba – PR.

SILVA, L. C. **Investigação da oxidação eletroquímica de Alcoóis, aldeídos e fenóis, em eletrodos de ouro e platina e grafite vítreo, modificados por polianilina e átomos eletrodepositados**. 06/1994. 220 f. Dissertação em Química Fundamental. Universidade Federal de Pernambuco. Recife – PE.

SIMÕES M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, p. 354-362, 2010.

SRIVASTAVA, S; TRIPATHI, H; SINGH, K. Ruthenium(III) catalysed oxidation of glycerol by acidified KBrO<sub>3</sub>: a kinetic study. **Transition Metal Chemistry**, v. 26, p.727-729, 2001

TEHRANI, R. M. A.; GHANI, S. A. Electrocatalysis of free glycerol at a nanonickel modified graphite electrode and its determination in biodiesel. **Electrochimica Acta**, v. 70, p. 153-157, 2012.

TSIAKARAS, P. E; DOUVARTZIDES, S. L.; DEMIN, A. K.; SOBYANIN, V. A. The oxidation of ethanol over Pt catalyst-electrodes deposited on ZrO<sub>2</sub>.(8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **Solid State Ionics**, v. 152-153, p. 721-726, 2002

VON FRAUNHOFER, J. A.; BANKS, C. H. **Potentiostat and its applications**. Butterworth & Co. Publishers Ltd. London. 1972.

WALSH, F. C. **A first course in electrochemical engineering**. The Electrochemical Consultancy. London. 1993.

WORZ, N.; BRANDNER, A.; CLAUS, P. Platinum-Bismuth-Catalyzed Oxidation of Glycerol: Kinetics and the Origin of Selective Deactivation. **Journal of Physical Chemical C**, v. 114, p. 1164–1172, 2010.

ZHANG, Z.; XIN, L.; LI, W. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: cogeneration of electricity and valuable chemicals. **Applied Catalysis**, v.119-120, p. 40-48, 2012.

ZHANG, Z.; XIN, L.; QI, J.; WANG, Z.; LI, W. Selective electro-conversion of glycerol to glycolate on carbon nanotube supported gold catalyst. **Green Chemistry**, v. 14, p. 2150-2152, 2012

## APÊNDICES

## Apêndice A

Tabela A1 – Densidade de corrente  $1,75\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 303K, razão molar 20:1 mol/mol

t min	AOX	ATA	AGE	AGO	GLI
0	0,0000	0,0000	0,000	0,0000	1,8395
15	0,0192	0,0242	0,0455	0,0271	1,4641
30	0,0408	0,0500	0,0906	0,0631	1,1335
45	0,0782	0,0904	0,1270	0,0918	0,8737
60	0,0998	0,1212	0,1324	0,0964	0,7084
75	0,1267	0,1320	0,1410	0,1020	0,6635

Tabela A2 – Densidade de corrente  $0,25\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 313K, razão molar 10:1 mol/mol

t min	AOX	ATA	AGE	AGO	GLI
0	0,0000	0,0126	0,0066	0,0000	2,8008
15	0,0000	0,0365	0,0618	0,0102	2,6087
30	0,0000	0,0585	0,0867	0,0301	2,5026
45	0,0000	0,1289	0,1491	0,0467	2,3851
60	0,0000	0,1951	0,1786	0,0647	2,2934
75	0,0000	0,2068	0,1848	0,0683	2,2790

Tabela A3 – Densidade de corrente  $0,75\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 313K, razão molar 10:1 mol/mol.

t min	AOX	ATA	AGE	AGO	GLI
0	0,06552	0,0222	0,00000	0,0000	2,8043
15	0,0198	0,0456	0,0000	0,0000	2,2099
30	0,0545	0,1091	0,0680	0,0186	2,0575
45	0,0572	0,2204	0,1409	0,0228	2,0194
60	0,0598	0,3209	0,1492	0,0420	1,9813
75	0,0669	0,3388	0,1605	0,0392	1,8898

Tabela A4 – Densidade de corrente  $0,25\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 333K, razão molar 10:1 mol/mol.

t min	AOX	ATA	AGE	AGO	GLI
0	0,0000	0,0182	0,0039	0,0000	2,8022
15	0,0073	0,0862	0,0629	0,0142	2,3447
30	0,0135	0,1310	0,0913	0,0204	2,1319
45	0,0231	0,2284	0,1635	0,0324	2,0192
60	0,0275	0,2958	0,2188	0,0511	1,9064
75	0,0281	0,3070	0,2230	0,0518	1,8128

Tabela A5 – Densidade de corrente  $0,75\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 333K, razão molar 10:1 mol/mol.

t min	AOX	ATA	AGE	AGO	GLI
0	0,0000	0,0387	0,0000	0,0000	2,8040
15	0,0000	0,2067	0,0705	0,0235	2,5271
30	0,1493	0,5361	0,2026	0,0485	2,2986
45	0,2372	0,8000	0,2554	0,0611	2,0978
60	0,2509	1,0071	0,3402	0,0835	1,9109
75	0,2372	1,1533	0,3649	0,0934	1,8416

Tabela A6 – Densidade de corrente  $0,25\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 313K, razão molar 30:1 mol/mol.

t min	AOX	ATA	AGE	AGO	GLI
0	0,0000	0,0093	0,0039	0,0000	0,9207
15	0,0000	0,0115	0,0327	0,0145	0,8368
30	0,0000	0,0212	0,0665	0,0265	0,7499
45	0,0268	0,0404	0,0822	0,0431	0,6691
60	0,0033	0,0597	0,0855	0,0459	0,6219
75	0,0044	0,0690	0,0945	0,0496	0,6097

Tabela A7 – Densidade de corrente  $0,75\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 313K, razão molar 30:1 mol/mol.

t min	AOX	ATA	AGE	AGO	GLI
0	0,0000	0,0868	0,0000	0,0000	0,9206
15	0,0000	0,1261	0,0345	0,0127	0,7721
30	0,0559	0,1668	0,0602	0,0288	0,6431
45	0,0616	0,2269	0,0878	0,0435	0,5406
60	0,0652	0,2376	0,0888	0,0487	0,4679
75	0,0653	0,2550	0,0958	0,0511	0,4669

Tabela A8 – Densidade de corrente  $0,25\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 333K, razão molar 30:1 mol/mol.

t min	AOX	ATA	AGE	AGO	GLI
0	0,0000	0,0244	0,0074	0,0000	0,9209
15	0,0013	0,0418	0,0544	0,0129	0,7766
30	0,0065	0,0719	0,0869	0,0137	0,6357
45	0,0101	0,0977	0,1057	0,0303	0,5437
60	0,1130	0,1094	0,1229	0,0401	0,4989
75	0,0124	0,1298	0,1361	0,0365	0,4932

Tabela A9 – Densidade de corrente  $0,75\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 333K, razão molar 30:1 mol/mol.

t min	AOX	ATA	AGE	AGO	GLI
0	0,0000	0,0603	0,0000	0,0000	0,9209
15	0,0590	0,1152	0,0308	0,0055	0,8047
30	0,0761	0,2459	0,1037	0,0250	0,6687
45	0,0924	0,3607	0,1440	0,0292	0,5894
60	0,1045	0,4587	0,1726	0,0419	0,5044
75	0,1080	0,4769	0,1748	0,0465	0,4760

Tabela A10 – Densidade de corrente  $0,50\text{Acm}^{-2}$ , temperatura 323K, razão molar 20:1 mol/mol.

t min	AOX	ATA	AGE	AGO	GLI
0	0,0039	0,0283	0,0100	0,0001	1,8261
15	0,0161	0,1602	0,1020	0,0045	1,4887
30	0,0272	0,3078	0,1753	0,0183	1,2031
45	0,0465	0,4167	0,2118	0,0328	1,0656
60	0,0780	0,5235	0,2453	0,0478	0,9514
75	0,0836	0,5706	0,2559	0,0451	0,9246

## Apêndice B

Tabela B1 – Coeficiente de atividade

Concentração da base (M)	KOH	NaOH	Diferença percentual
0,1	0,798	0,766	4,01
0,2	0,760	0,727	4,34
0,3	0,742	0,708	4,58
0,4	0,734	0,697	4,78
0,5	0,732	0,690	5,74
0,6	0,733	0,685	6,55
0,7	0,736	0,681	7,47
0,8	0,742	0,679	8,49
0,9	0,749	0,678	9,48
1,0	0,756	0,678	10,32

### Apêndice C

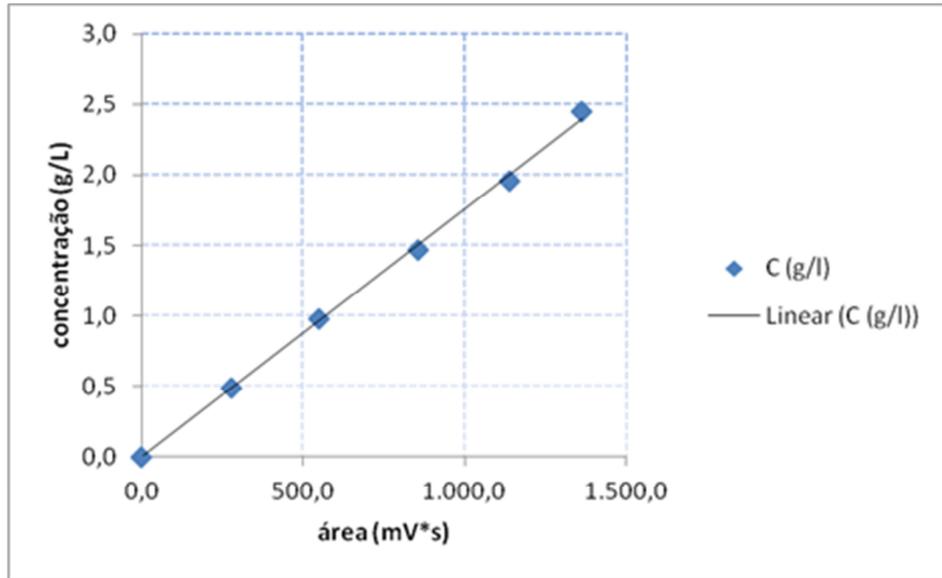


Figura C1 - Curva de calibração ácido glicérico

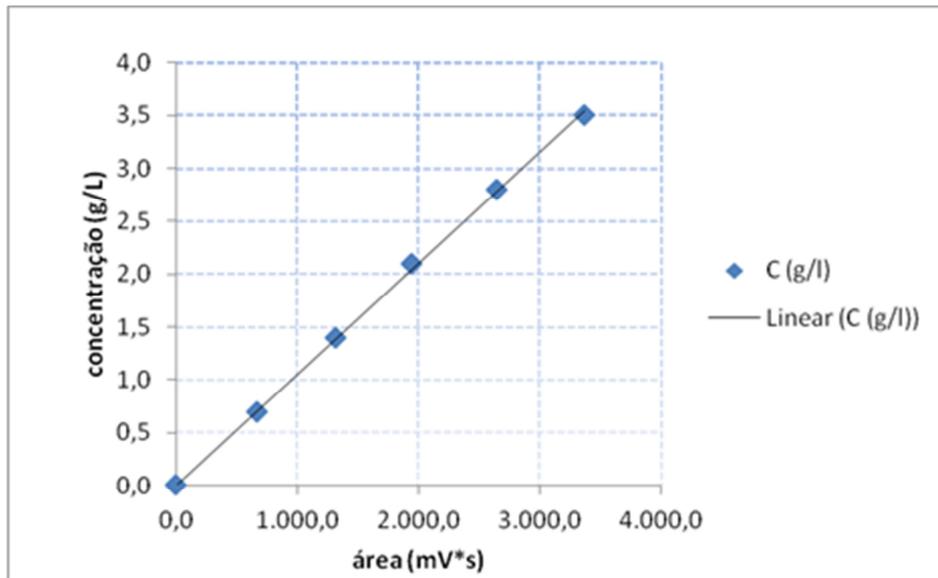


Figura C2 - Curva de calibração ácido tartrônico

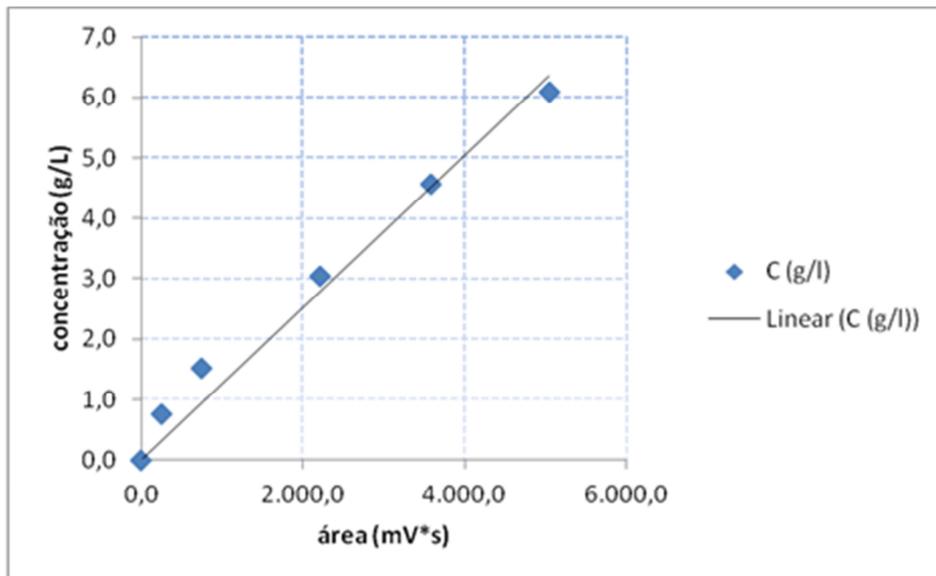


Figura C3 - Curva de calibração ácido glicólico

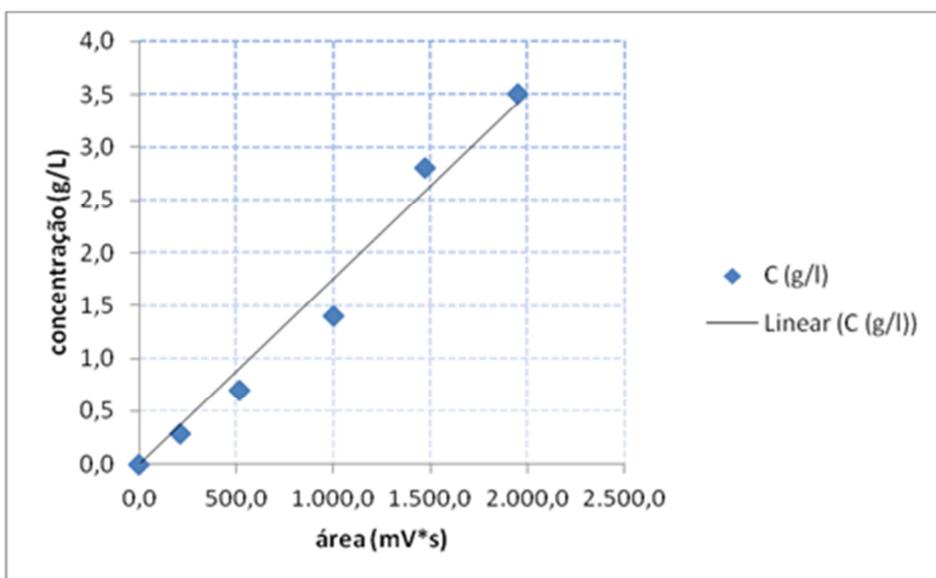


Figura C4- Curva de calibração ácido oxálico.

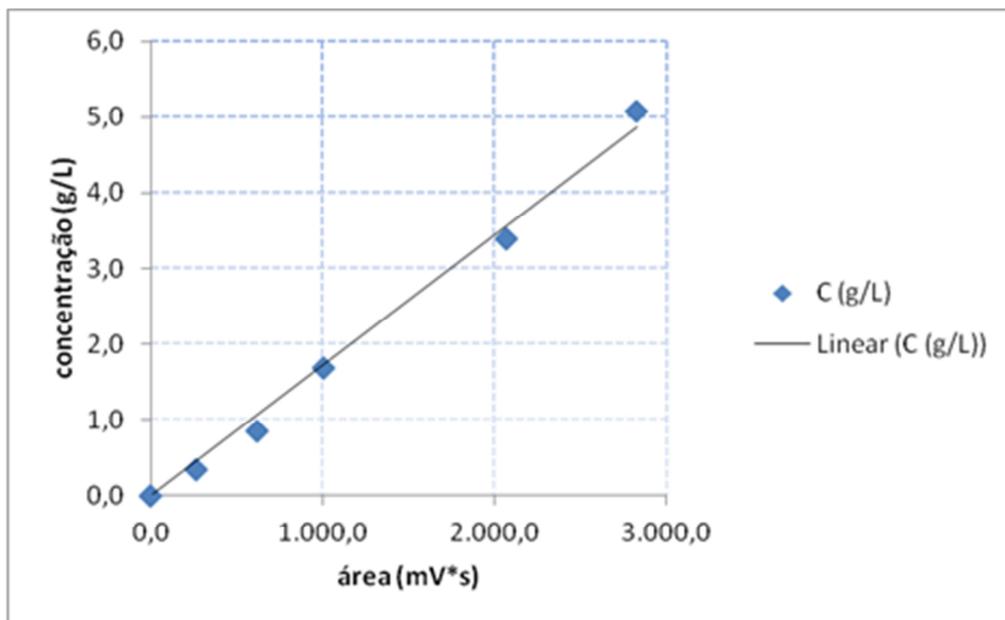


Figura C5 - Curva de calibração do glicerol.

## ANEXOS

## Anexo A

### ALGORITMO DE CÁLCULO DO PROGRAMA BOX

O algoritmo pode ser dividido da seguinte forma:

1 - Um "Complex" inicial  $k \geq n + 1$  pontos é gerado a partir de um ponto localizado na região viável e de  $K-1$  pontos suplementares é obtidos pela aplicação de um gerador de números aleatórios, tendo em conta as restrições de cada variável independente:

$$X_{i,j} = G_i + r_{i,j}(H_i - G_i) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad j = 1, 2, \dots, K-1$$

onde  $r_{i,j}$  são números aleatórios entre 0 e 1.

2 - Os pontos selecionados devem satisfazer tanto as limitações explícitas quanto as implícitas. Quando uma restrição explícita não for atendida, o ponto em questão é deslocado a uma pequena distância  $\delta$  dentro do limite excedido. Se uma restrição implícita não for atendida, o ponto é movido por uma distância igual à metade da distância entre ele e o centroide dos pontos restantes:

$$X_{i,j}(\text{novo}) = 0,5[X_{i,j}(\text{antigo}) + X_{i,c}] \quad i = 1, 2, \dots, N$$

onde as coordenadas  $X_{i,c}$  do centroide dos pontos restantes são definidos pela relação:

$$X_{i,c} = \frac{1}{K-1} \sum_{j=1}^K \{X_{i,j} - X_{i,j}(\text{antigo})\}$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

Este processo é repetido até que as restrições implícitas não sejam mais respeitadas.

3 - A função objetivo é avaliada em cada ponto. O ponto em que o valor da função é a mais baixa é substituído por um ponto, que está localizado a uma distância proporcional à distância entre o centroide dos pontos restantes e o ponto anterior:

$$X_{i,j}(\text{novo}) = [X_{i,c} - X_{i,j}(\text{antigo})] + X_{i,c} \quad i = 1, 2, \dots, N$$

4 - Se acontecer que o ponto que corresponde ao valor mais baixo da função objetivo é repetido várias vezes, ele será deslocado a uma distância igual à metade da distância a partir deste ponto para o centroide dos pontos restantes.

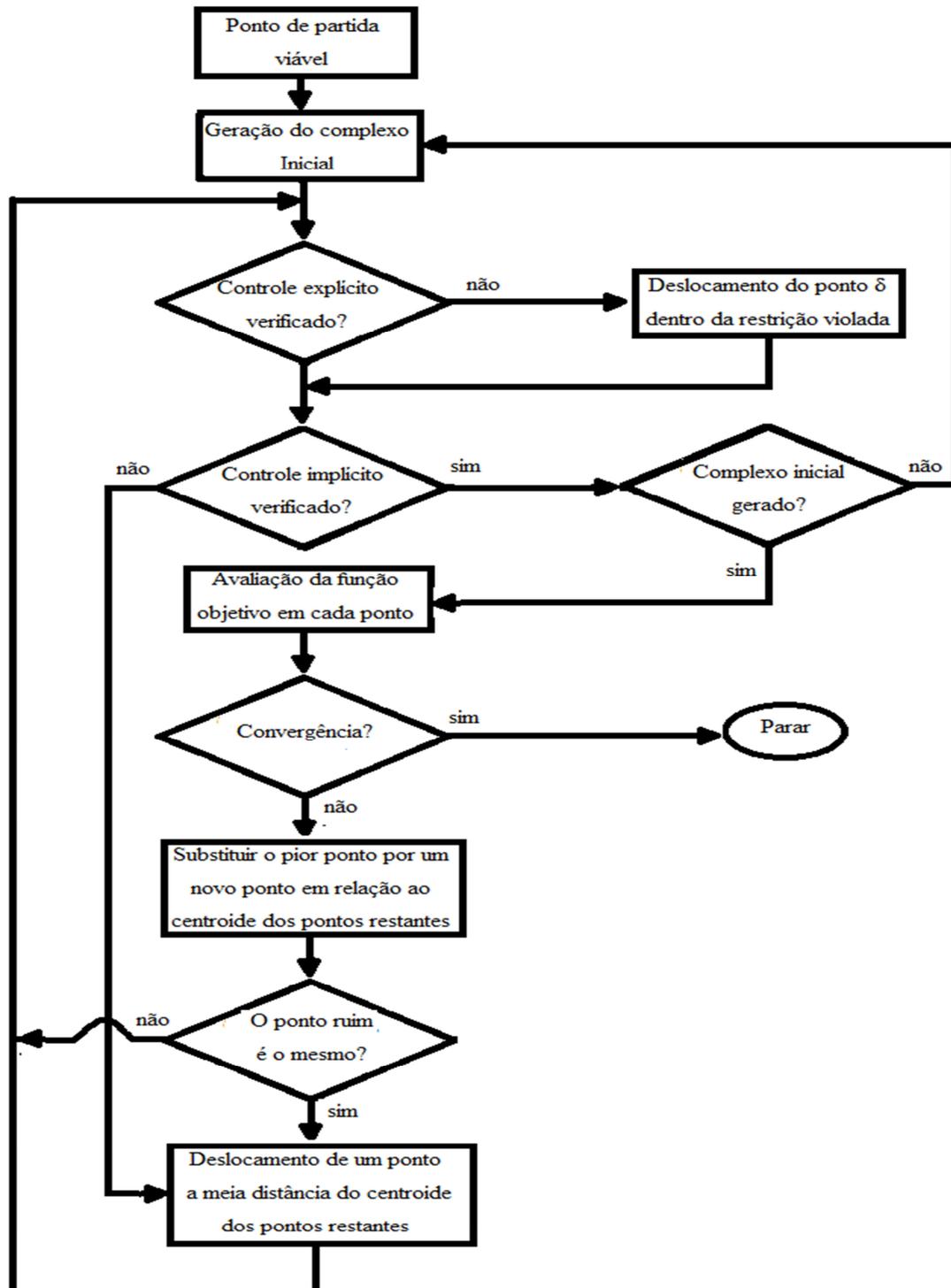
5 - As restrições são verificadas para este novo ponto e elas são ajustadas em consequências da violação das restrições.

6 – Supõe-se que a convergência é atingida quando o valor da função objetiva em cada ponto do complexo não varia mais de  $\beta$  para  $\gamma$  iterações. Uma iteração é definida e os cálculos são necessários para selecionar um novo ponto que satisfaça as restrições e que não corresponde de maneira repetitiva, para o menor valor da função objetivo.

A figura a seguir mostra o fluxograma do programa BOX.

## Anexo B

### FLUXOGRAMA DO PROGRAMA BOX



## Anexo C

### INSTRUÇÃO DE USO DO PROGRAMA BOX

Para utilizar o programa BOX, o usuário deve escrever pelo menos um programa principal e três subprograma chamado INITAL(X), FUNC(X,F,I) e CONST(N,M,K,X,G,H,I).

#### Programa principal

Em sua versão mais simples, o programa principal somente fará chamar o subprograma BOX que é o verdadeiro executor do método.

#### Subprograma INITAL(X)

NoSubprogramaINITAL(X), uma vez chamado pelo programa principal para inicializar algumas variáveis e parâmetros, o usuário deve fornecer as seguintes informações:

- N número de variável explícita independente
- M número total de variável ( variáveis explícita + variáveis implícita)
- K número de pontos dentro do complexo ( $K \geq N+1$ )
- ITMAX número máximo de interação
- IPRINT variável codificada permite o controle das impressões dos resultados
  - Se IPRINT = 0, será impressor apenas os valores iniciais e finais,
  - Se IPRINT = i, será impresso todos os resultados com iterações i.
- NRJ9 número de regenerações complexas
- ESTIM estimativa do valor da função objetivo a ser alcançado
- X(1,i) valores iniciais da i-ésima variável independente,  $i = 1, \dots, N$

#### Subprograma FUNC(X,F,I)

O subprograma da FUNC contém a expressão da função objetivo de maximizar (minimizar, basta fazer  $F = -F$ )

#### subprograma CONST(N,M,K,X,G,H,I).

O subprograma CONST contém, por ordem, as restrições explícitas, mais as restrições implícitas.