



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

JOSÉ EUSTÁQUIO BRAINER NETO

ESTUDO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS-LÍQUIDO-SÓLIDO
APLICADO AO BIORREFINO DA GLICERINA VIA OXIDAÇÃO
CATALÍTICA

Recife

2017

JOSÉ EUSTÁQUIO BRAINER NETO

**ESTUDO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS-LÍQUIDO-SÓLIDO
APLICADO AO BIORREFINO DA GLICERINA VIA OXIDAÇÃO
CATALÍTICA**

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

Área de Concentração: Reatores Químicos e transferência de massa.

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

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

Recife

2017

Catálogo na fonte

Bibliotecária Neide Mesquita G. Luz, CRB-4 / 1361.

B814e Brainer Neto, José Eustáquio.

Estudo de transferência de massa gás-líquido-sólido aplicado ao biorrefino da glicerina via oxidação catalítica / José Eustáquio Brainer Neto. – Recife, 2017.

107 folhas, il., figs. e tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Glicerina. 3. Oxidação. 4. Transferência de massa. 5. Modelagem cinética. 6. Leito de lama. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de (Orientador). II. Abreu, César Augusto Moraes de (Coorientador). III. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE - BCTG/2018-72

JOSÉ EUSTÁQUIO BRAINER NETO

**ESTUDO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS-LÍQUIDO-SÓLIDO APLICADO
AO BIORREFINO DA GLICERINA VIA OXIDAÇÃO CATALÍTICA**

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 12 de maio de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

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

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

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida/DEQ-UFPE
(Examinador interno)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador interno)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador interno)

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales/PPGTE-UPE
(Examinador externo)

Prof. Dr. João Fernandes de Souza/DEQ-UFRN
(Examinador externo)

Prof. Dr. Sérgio Lucena/DEQ-UFPE
(Examinador externo)

Dedico este trabalho à minha esposa Gerlânia
Brasiliiana pela dedicação e apoio para a realização
deste.

Dedico também à minha família, em especial aos
meus pais, José Eustáquio e Tânia Pereira por
terem me oferecido os requisitos necessários para
alcançar meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido saúde, coragem e sabedoria para concluir essa etapa tão importante na minha vida.

Ao meu orientador Nelson Medeiros de Lima Filho pelo apoio, ensinamento e confiança depositada em mim, durante a realização deste trabalho.

Ao professor César Abreu pelo incentivo, ensinamentos e apoio nos trabalhos realizados no LPC-UFPE.

Ao professor Mohand Benachour pela atenção e apoio acadêmico durante a realização deste trabalho e por todos os ensinamentos que tem me passado.

Ao professor Deivson Sales, pelos ensinamentos em engenharia química e pela ajuda na realização das modelagens descritas neste trabalho.

Aos professores do DEQ, pelos ensinamentos obtidos em engenharia química.

Aos companheiros de trabalho do Laboratório de Processos Catalíticos: Bruno, Cícero, Arnóbio, Thiago, Ana Cássia por terem contribuído para a realização deste trabalho.

A todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório Integrado de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas, em especial aos professores Pedro Guzzo e Carlos Baltar, ao técnico Marcelo Gomes e ao aluno Alan Tino pelas análises realizadas.

Agradeço à Capes pelo fomento dado aos dois primeiros meses desta pesquisa.

RESUMO

O biorrefino da glicerina oriunda da fabricação do biodiesel capacita a produção do biodiesel, viabilizando-a economicamente através da geração de produtos com elevados valores agregados. O processo de oxidação catalítica da glicerina se qualificou para a valorização referida, tendo sido estudado via processamento com catalisadores de platina, paládio e bismuto suportados em carvão ativado. O processamento catalítico da glicerina utilizando catalisadores trimetálicos mostrou um bom desempenho em relação à formação de ácido glicérico, tendo evidenciado resultados expressivos da ordem de 93,6% de conversão e 46,6% em seletividade a 60°C e 1.0 bar, significando uma boa perspectiva de produção. Caracterizado como limitante operacional do processo, a transferência de massa gás-líquido-sólido foi avaliada em termos dos parâmetros vazão de gás, agitação, temperatura, concentração de glicerol e massa do catalisador. Resultaram ordens de grandeza dos coeficientes volumétricos de transferência de massa gás-líquido (k_{La}), entre 0,0152 e 0,0768 s^{-1} , e o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido (k_s) de valor 0,124 $cm.s^{-1}$, que permitiram indicar o controle de regime cinético global à transferência de massa gás-líquido. Para representar os dados obtidos em reator trifásico de mistura foi elaborado uma modelagem cinética que permitiu por ajuste numérico a determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio do processo.

Palavras-chave: Glicerina. Oxidação. Transferência de massa. Modelagem Cinética. Leito de lama.

ABSTRACT

Biorefining of glycerine enables the production of biodiesel, making it viable economically through the generation of products with added values. The catalytic oxidation of glycerol has been studied with platinum, palladium and bismuth catalysis supported on activated carbon. Catalytic processing of glycerol using trimetallic catalysts showed a good performance in relation to the formation of glyceric acid, evidencing expressive results of 93.6% conversion and 46.6% in selectivity at 60°C and 1.0 bar, meaning a good production perspective. Characterized as an operational limitation, the gas-liquid-solid mass transfer was evaluated in terms of gas flow, agitation, temperature, glycerol concentration and mass of catalyst. The order of magnitude for the gas-liquid mass transfer coefficients (k_{LA}) were between 0.0152 and 0.0768 s⁻¹, and for the liquid-solid mass transfer coefficient (k_s) was 0.124 cm.s⁻¹, which allowed to indicate the global kinetic regime control by the gas-liquid mass transfer. In order to represent the data obtained in a three-phase mixing reactor, a kinetic modeling was developed that allowed a numerical adjustment to determine the values of the kinetic parameters and equilibrium constants.

Keywords: Glycerin. Oxidation. Mass transfer. Kinetic Modeling. Slurry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Produção do biodiesel.....	22
Figura 2 - Reação de transesterificação.....	24
Figura 3 - Fluxograma do tratamento e formação de glicerinas do co-produto do biodiesel...	26
Figura 4 - Produção nacional de glicerina.	27
Figura 5 - Reação de oxidação do glicerol.	28
Figura 6 - Esquema de reação para a oxidação do glicerol sob catalisador Au/C.....	29
Figura 7 - Rotas de produção de derivados da reação de oxidação do glicerol.....	30
Figura 8: Perfil de transferência de massa num sistema trifásico.....	33
Figura 9: Modelo dos dois filmes segundo Whitman (1923).....	35
Figura 10: Perfil de concentração dos componentes com diferentes tempos de exposição, de acordo com o modelo de Higbie (1935).....	38
Figura 11: Perfil de concentração dos componentes com diferentes tempos de exposição, segundo a teoria da renovação superficial de Danckwerts.	39
Figura 12: Coeficiente de transferência de massa em água destilada em função da velocidade de agitação.	40
Figura 13: Efeito da temperatura no coeficiente de transferência de massa.	41
Figura 14: Efeito da temperatura sobre a área interfacial gás-líquido.....	42
Figura 15: Efeito da concentração de partículas de quartzo sobre a constante volumétrica de transferência de massa gás-líquido.....	43
Figura 16: Esquema do sistema usado para a calcinação e redução dos catalisadores. 1.resistência elétrica para aquecimento; 2. Reator de leito fixo de fluxo ascendente; 3. Rotâmetro.	56
Figura 17: Montagem experimental do reator de vidro. 1. Reator; 2. Distribuidor de gás; 3.turbina para agitação; 4.Termopar; 5. Agitador mecânico; 6. Coletor de amostra; 7. Banho termostático; 8. Rotâmetro para gás; 9. Válvula de quatro vias; 10. Gás Nitrogênio; 11. ar sintético.....	57
Figura 18: Esquema da montagem experimental para as medidas de kLa. 1. Reator; 2. Distribuidor de gás; 3.turbina para agitação; 4.Termopar; 5. Agitador mecânico; 6. Sonda de oxigênio; 7. Banho termostático; 8. Rotâmetro para gás; 9. Válvula de quatro vias; 10. Leitor WTW Multi Line-9310; 11. Computador com software para tratamento de dados.....	59

Figura 19: Cromatograma característico das análises de reagente e produtos do processo de oxidação do glicerol, condições: Coluna AMINEX HPX-87H, fase móvel H ₂ SO ₄ a 0,02N, vazão 0,6mL/min, 50°C e detector índice de refração	64
Figura 20: Curva experimental e teórica da evolução da concentração de oxigênio em função do tempo.	66
Figura 21: k_{La} em função da velocidade de agitação do sistema utilizando diversas vazões de Ar. P=1 atm; T=25°C; V _L =666 mL	69
Figura 22: k_{La} em função da vazão de gás no sistema utilizando diversas velocidade de agitação. P=1 atm; T=25°C; V _L =666 mL	69
Figura 23: Correlação do k_{La} em diferentes vazões a partir da Equação 4.2	71
Figura 24: Comparação entre k_{La} experimentais e calculados a partir da Equação 4.2.	71
Figura 25: Valores de k_{La} em função da temperatura em diferentes vazões do gás sob 500rpm de agitação.	72
Figura 26: Valores de k_{La} em função da concentração de glicerol na fase líquida. Condições: N=500rpm; T=30°C; Q=150L/h.....	73
Figura 27: Viscosidade em função da concentração de Glicerol na fase líquida.	74
Figura 28: k_{La} em função da concentração mássica das partículas do suporte do catalisador (carvão ativado). Efeito da vazão de ar; P=1 atm; T=25°C; V _L =666 mL	75
Figura 29 - Análise termogravimétrica do carvão ativado utilizado como suporte do catalisador de platina.	78
Figura 30. Gráfico do pH _{PCZ} do carvão Ativado utilizado como suporte do catalisador Pt(0,5%)/C.	79
Figura 31: Difratoograma de raios-x do catalisador Pt(0,5%)/C.....	80
Figura 32 - Difratoograma de raios-x do catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C.....	80
Figura 33 - Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C; Condições operacionais: T=40°C, C _{G0} =1,09g/L, P _{O2} =1 atm, Q _{O2} =150L/h, t=4h e m _{cat} =7,0g, C _{NaOH} =64g/L, N=500rpm.....	82
Figura 34 - Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C; Condições operacionais: T=50°C, C _{G0} =1,09g/L, P _{O2} =1 atm, Q _{O2} =150L/h, t=4h e m _{cat} =7,0g, C _{NaOH} =64g/L, N=500rpm.....	83
Figura 35 - Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C; Condições operacionais: T=60°C, C _{G0} =1,09g/L, P _{O2} =1 atm, Q _{O2} =150L/h, t=4h e m _{cat} =7,0g, C _{NaOH} =64g/L, N=500rpm.....	83

Figura 36 - Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pt(0,5%)/C; Condições operacionais: T=60°C, C _{G0} =1,09g/L, P _{O2} =1 atm, Q _{O2} =150L/h, t=4h e m _{cat} =7,0 g, C _{NaOH} =64g/L, N=500rpm.....	85
Figura 37 - Mecanismo simplificado proposto para a oxidação catalítica do glicerol na presença de NaOH no meio reacional.	86
Figura 38 – Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) no tempo, obtidos na reação de oxidação do glicerol usando o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C. Condições: T=40°C, C _{G0} =1,01g/L, P _{ar} =1 atm, Q _{ar} =150L/h, t=4h e m _{cat} =7,0g, C _{NaOH} =64g/L, N=500rpm.....	94
Figura 39 – Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) no tempo, obtidos na reação de oxidação do glicerol usando o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C. Condições: T=50°C, C _{G0} =1,03g/L, P _{ar} =1 atm, Q _{ar} =150L/h, t=4h e m _{cat} =7,0g, C _{NaOH} =64g/L, N=500rpm.....	95
Figura 40 – Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) no tempo, obtidos na reação de oxidação do glicerol usando o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C. Condições: T=60°C, C _{G0} =1,03g/L, P _{ar} =1 atm, Q _{ar} =150L/h, t=4h e m _{cat} =7,0g, C _{NaOH} =64g/L, N=500rpm.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Definição dos coeficientes de transferência de massa.....	35
Tabela 2. Transferência de massa líquido-sólido em reator tanque agitado.....	50
Tabela 3: Critério de controle de regime proposto por Mills e Chaudhari, (1997) sob diferentes temperaturas.....	75
Tabela 4: Valores obtidos para os números adimensionais e para o k_s ,	76
Tabela 5: Critério de controle de regime proposto por por Mills e Chaudhari, (1997) para o sistema líquido-sólido.....	76
Tabela 6: Valores obtidos para o módulo de Thiele e fator de efetividade.	77
Tabela 7 - Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N_2 para os materiais.	81
Tabela 8 - Oxidação do glicerol usando o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C. Condições: $C_{G0}=1,1g/L$, $P_{O2}=1$ atm, $Q_{O2}=150L/h$, $t=4h$ e $m_{cat}=7,0$ g, $C_{NaOH}=64g/L$, $N=500rpm$	84
Tabela 9 - Oxidação do glicerol usando o catalisador Pt(0,5%)/C. Condições: $C_{G0}=1,09g/L$, $P_{O2}=1$ atm, $Q_{O2}=150L/h$, $t=4h$ e $m_{cat}=7,0$ g, $C_{NaOH}=64g/L$, $N=500rpm$	85
Tabela 10 – Constantes cinéticas e de equilíbrio estimadas na modelagem da reação de oxidação do glicerol. Condições: Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C. Condições reacional: $C_{G0}=1,10$ mol/L, $Q_{ar}=150L/h$, $t=4h$ e $m_{cat}=7,0$ g, $C_{NaOH}=64g/L$, $N=500rpm$, $T=60^{\circ}C$	92
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio estimados na modelagem da reação de oxidação do glicerol. Condições: Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C. Condições reacional: $Q_{ar}=150L/h$, $t=4h$ e $m_{cat}=7,0$ g, $C_{NaOH}=64g/L$, $N=500rpm$	93
Tabela 12 – Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C; Condições operacionais: $T=40^{\circ}C$, $C_{G0}=1,10g/L$, $P_{O2}=1$ atm, $Q_{O2}=150L/h$, $t=4h$ e $m_{cat}=7,0$ g, $C_{NaOH}=64g/L$, $N=500rpm$	105
Tabela 13 – Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C; Condições operacionais: $T=50^{\circ}C$, $C_{G0}=1,10g/L$, $P_{O2}=1$ atm, $Q_{O2}=150L/h$, $t=4h$ e $m_{cat}=7,0$ g, $C_{NaOH}=64g/L$, $N=500rpm$	105
Tabela 14 – Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C; Condições operacionais: $T=60^{\circ}C$, $C_{G0}=1,10g/L$, $P_{O2}=1$ atm, $Q_{O2}=150L/h$, $t=4h$ e $m_{cat}=7,0$ g, $C_{NaOH}=64g/L$, $N=500rpm$	106
Tabela 15 – Oxidação catalítica do glicerol; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pt(0,5%)/C. Condições: Condições operacionais: $T=40^{\circ}C$, $C_{G0}=1,10g/L$, $P_{O2}=1$ atm, $Q_{O2}=150L/h$, $t=4h$ e $m_{cat}=7,0$ g, $C_{NaOH}=64g/L$, $N=500rpm$	106

Tabela 16 – Oxidação catalítica do glicerol; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pt(0,5%)/C. Condições: Condições operacionais: T=50°C, C_{G0}=1,10g/L, P_{O2}=1 atm, Q_{O2}=150L/h, t=4h e m_{cat}=7,0 g, C_{NaOH}=64g/L, N=500rpm..... 107

Tabela 17 – Oxidação catalítica do glicerol; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pt(0,5%)/C. Condições: Condições operacionais: T=60°C, C_{G0}=1,10g/L, P_{O2}=1 atm, Q_{O2}=150L/h, t=4h e m_{cat}=7,0 g, C_{NaOH}=64g/L, N=500rpm..... 107

LISTA DE ABREVIATURAS

Símbolo	Descrição	Unidade
a	Área interfacial	$\text{m}^2.\text{m}^{-3}$
AGL	Ácido glicólico	-
AGR	Ácido glicérico	-
AO	Ácido Oxálico	-
a_p	Área externa da partícula por volume do reator	$\text{m}^2.\text{m}^{-3}$
AT	Ácido tartrônico	-
C_{AG}	Concentração de A no seio da fase gasosa	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
C_{AGi}	Concentração de A na interface líquido-gás lado do gás	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
C_{AL}	Concentração de A no seio da fase líquida	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
C_{ALi}	Concentração de A na interface líquido-gás lado do líquido	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
C_{AS}	Concentração de A na superfície ativa do catalisador	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
C_L	Concentração de oxigênio na fase líquida	$\text{mg}.\text{L}^{-1}$
$C_{O_2}^*$	Concentração de oxigênio no ponto de saturação na fase líquida	$\text{mg}.\text{L}^{-1}$
$C_{O_2,S}^*$	Concentração do oxigênio na superfície do catalisador	$\text{mg}.\text{L}^{-1}$
C_{O_2L}	Concentração de oxigênio no seio do líquido	$\text{mg}.\text{L}^{-1}$
C_P	Concentração de oxigênio indicada pela sonda	$\text{g}.\text{L}^{-1}$
C_P	Concentração de oxigênio indicada pela sonda	$\text{mg}.\text{L}^{-1}$
$C_P(t)$	Concentração de oxigênio medido pela sonda	$\text{mg}.\text{L}^{-1}$
D_{AL}	Difusividade molar	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
d_B	Diâmetro médio da bolha	m
d_p	Diâmetro médio da partícula	m
e	Taxa de energia fornecida por unidade de massa do líquido	$\text{m}^2.\text{s}^{-3}$
$E_{a,i}$	Energia de ativação de cada etapa	$\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$
fe_{GL}	Fração de resistência gás-líquido	-
fe_{LS}	Fração de resistência líquido-sólido	-
Fr	Número de Froud	-
G	Glicerol	-
Ga	Número de Galilei	-
H	Constante de Henry	$\text{kPa}.\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$

Ha	Número de Hatta	-
$\Delta H_{ad,j}$	Calor de adsorção de cada componente	kJ/mol
$k_L a$	Coeficiente volumétrico de transferência de massa	s^{-1}
k_i	Constante cinética para cada etapa	$mol.L^{-1}.s^{-1}$
K_j	Constante de equilíbrio dos componentes envolvidos na reação de oxidação catalítica	$L.mol^{-1}$
K_L	Coeficiente global de transferência de massa na fase líquida	$m.s^{-1}$
k_L	Coeficiente parcial de transferência de massa na fase líquida	$m.s^{-1}$
k_p	Condutância da sonda	s^{-1}
k_s	Coeficiente de transferência de massa externa	$cm.s^{-1}$
m_{cat}	Massa de catalisador	g
N	Velocidade de agitação	rpm
P	Potência mecânica consumida pelo agitador	W
P_A	Pressão parcial de A no seio do gás	kPa
P_{Ai}	Pressão parcial de A na interface	kPa
Q_G	Vazão do gás	$L.h^{-1}$
Re	Números de Reynolds	-
r_{ef}	Taxa efetiva de reação obtida experimentalmente de reação	$g.L^{-1}.s^{-1}$
Sc	Número de Schmidt	-
Sh	Número de Sherwood	-
u_g	Velocidade superficial do gás	$m.s^{-1}$
V_L	Volume do líquido no reator	L
w	Concentração mássica do catalisador	$g.L^{-1}$

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
δ_G	Espessuras das camadas do filme gasoso	m
δ_L	Espessuras das camadas do filme líquido	m
ε_G	Retenção gasosa	-
η	Fator de efetividade	
Θ_j	Frações de sítios ativos ocupados por cada componente	-
ρ_L	Densidade do líquido	g.L^{-1}
ρ_s	Densidade do catalisador	g.L^{-1}
ϕ	Módulo de Thiele	-
τ_r	Tempo de resposta do eléctrodo	s
ν	Coeficiente estequiométrico	-

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
2.1	BIOCOMBUSTÍVEL	22
2.2	BIODIESEL	23
2.3	GLICERINA: COPRODUTO DO BIODIESEL.....	25
2.4	OXIDAÇÃO DO GLICEROL	28
2.5	TRANSFERÊNCIA DE MASSA	30
2.5.1	Transferência de massa em sistemas multifásicos agitados.....	31
2.5.2	Transferência de massa gás-líquido.....	33
2.5.2.1	Modelo dos dois filmes de Whitman (1923)	34
2.5.2.2	Teoria da penetração.....	37
2.5.2.3	Teoria da renovação superficial.....	38
2.5.3	Coeficiente volumétrico de transferência de massa (k_{ia}).....	39
2.5.3.1	Efeito da agitação	40
2.5.3.2	Efeito da Temperatura	41
2.5.3.3	Efeito do tamanho e da concentração das partículas	42
2.5.4	Métodos de determinação do k_{ia} em sistema gás-líquido	44
2.5.4.1	Métodos químicos	44
2.5.4.2	Métodos físicos.....	44
2.5.5	Correlações para o coeficiente volumétrico de transferência de massa k_{ia}	46
2.5.6	Transferência de massa líquido-sólido e gás-sólido em sistema gás-líquido-sólido agitado	48
2.5.7	Controle de regime e critérios de análise para transferência de massa	51
2.5.7.1	Absorção gasosa.....	51
2.5.7.2	Difusão Externa.....	52

2.5.7.3	<i>Difusão Interna</i>	53
3	MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.1	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .	56
3.1.1.	Forno e reator utilizados para calcinação e redução	56
3.2	EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA TESTES REACIONAIS.....	57
3.2.1	Reator do Tipo Leito de Lama	57
3.2.2	Cromatógrafo líquido de alta Eficiência (CLAE)	57
3.2.3	Reator utilizado no processo	58
3.3	REAGENTES QUÍMICOS	59
3.3.1	Gases Utilizados no Processo de Calcinação e Redução	59
3.3.2	Reagentes Utilizados na Preparação do Catalisador Pt(0,5%)/C	60
3.3.3	Reagentes Utilizados no Cromatógrafo para a Padronização Externa	60
3.4	METODOLOGIA.....	60
3.4.1	Preparação do Catalisador Suportado	60
3.4.2	Caracterização do catalisador	61
3.4.2.1	Análise Termogravimétrica (ATG)	61
3.4.2.2	Ponto de Carga Zero do carvão ativado	62
3.4.2.3	Difração de Raios X (DRX)	62
3.4.2.4	Caracterização textural	63
3.4.3	Teste Catalítico	63
3.4.4	Metodologia de análise dos produtos de reação	64
3.4.5	Reutilização do Catalisador	65
3.4.6	Método experimental de medição do k_{La}	65
3.4.7	Calibração e determinação da constante de tempo da sonda	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO SISTEMA AR-ÁGUA	68

4.1.1	Efeito da agitação e vazão gasosa.....	68
4.1.2	Efeito da temperatura	72
4.1.3	Efeito da concentração de Glicerol	73
4.1.4	Efeito da concentração das partículas sólidas no sistema trifásico.....	74
4.2	ANÁLISE DA ETAPA CONTROLADORA DO PROCESSO	75
4.2.1	Absorção do gás	75
4.2.2.	Difusão externa	76
4.2.3.	Difusão interna.....	77
4.3	PROCESSAMENTO CATALÍTICO DO GLICEROL	78
4.3.1	Caracterização físico-química do catalisador Pt(0,5%)/C.....	78
4.3.1.1	Análise termogravimétrica (ATG).....	78
4.3.1.2	Ponto de Carga Zero do carvão ativado (PCZ).....	79
4.3.1.3	Difração de Raios-X	80
4.3.1.4	Análise Textural - BET.....	81
4.4	TESTES CATALÍTICOS NAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO	81
4.4.1.	Teste catalítico usando o catalisador Pd(4%)Pt(1%)Bi(5%)/C	82
4.4.2.	Teste catalítico usando o catalisador Pt(0,5%)/C	84
4.4.3	Modelagem Cinética da Oxidação Catalítica do Glicerol.....	86
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	96
5.1	CONCLUSÕES.....	96
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
	REFERÊNCIAS	98
	APENDICE A	105

1 INTRODUÇÃO

A geração de energia através da biomassa vem tendo cada vez mais representatividade na matriz energética nacional, neste contexto Brasil tem avançado substancialmente em busca por fontes de energia de natureza renovável. Nesta direção foi instituída a lei 11.097 (13/01/2005), indutora do uso da biomassa, classificando o biodiesel como um combustível alternativo, podendo ser empregado na substituição parcial ou total do diesel de petróleo, em motores de ignição por compressão interna (motores do ciclo Diesel).

Para fins de produção deste biocombustível, a rota predominantemente é o processo de transesterificação, que consiste na reação de uma matéria-prima rica em triacilgliceróis (óleos vegetais ou gorduras animais) com um álcool de cadeia carbônica curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (básico ou ácido), gerando como produtos ésteres dos ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (glicerina) como coproduto (KNOTHE *et al.*, 2006).

Pesquisas recentes desenvolvidas no Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Pernambuco, na linha de valorização do coproduto glicerina do biodiesel, apontam para aspectos em destaque no desenvolvimento dos processos envolvendo as reações de oxidação catalítica de glicerol sob pressão atmosférica e baixas temperaturas, compreendidas entre 40° e 60°C (BRAINER *et al.* 2014).

Assim, configurando-se um aumento progressivo da produção de biodiesel e glicerina, o desafio inicial neste trabalho foi buscar na glicerina oriunda do biodiesel uma fonte de vários produtos derivados, constituindo nesta linha uma biorrefinaria baseada no glicerol. Recorreu-se, para tanto, ao processo de oxidação catalítica, objetivando a produção seletiva de ácidos orgânicos (glicérico, tartrônico, glicólico).

O catalisador sintetizado e utilizado nas reações de oxidação do glicerol contém em suas fases metálicas ativas a platina e o paládio e como promotor o bismuto, suportados em carvão ativado. A utilização de um promotor foi no intuito de se evitar a desativação da fase metálica ativa pelo oxigênio utilizado nessas reações (BRAINER *et al.*, 2014).

Operando a oxidação catalítica da glicerina em sistema heterogêneo, avalia-se a eficiência de um reator catalítico trifásico (boa seletividade, taxa de retenção elevada, vida útil do catalisador, etc.), que depende de vários fatores como:

- A distribuição das fases no seio do reator,
- O tempo de residência das fases envolvidas,
- A área interfacial gás-líquido e o coeficiente de transferência de massa gás-líquido,

- A área interfacial líquido-sólido e o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido.

Objetivando um maior entendimento das características de transferência de massa gás-líquido-sólido, pertinentes à compreensão do funcionamento do reator de mistura operando a pressão atmosférica, foram quantificados os valores dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido do sistema trifásico. Tais fatores permitem formular um modelo cinético do processo levando em consideração os efeitos de superfície segundo hipótese de Langmuir-Hinshelwood.

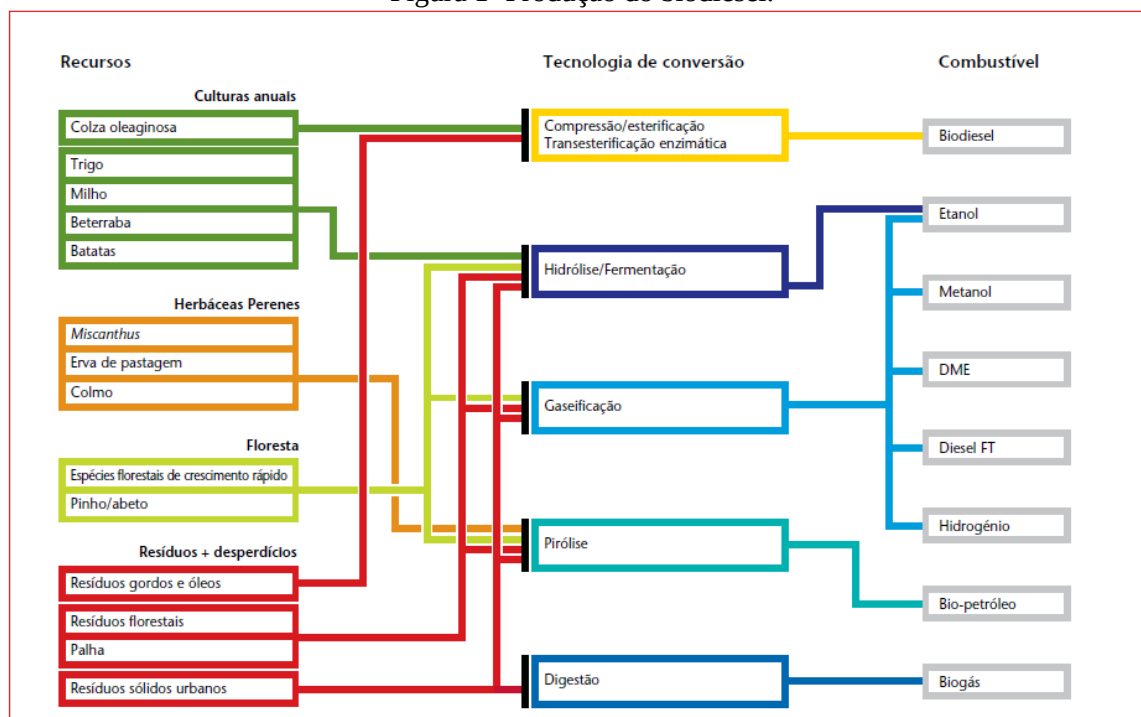
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIOCOMBUSTÍVEL

A produção de combustíveis no século XX se deu praticamente a partir do petróleo, sendo este uma das principais matérias-primas para a produção de produtos químicos de uso diário, desde plásticos até mesmo princípio ativos para medicamentos.

Alguns fatores, como o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera intensificadas pelo efeito estufa associados ao aumento no desenvolvimento socioeconômico dos países em desenvolvimento levam a um aumento da demanda por insumos renováveis, a fim de que se possa substituir em grande parte os combustíveis de origem fóssil, carvão e gás natural (MOTA *et al.*, 2009). Do ponto de vista ambiental, a substituição dos combustíveis fósseis por biomassa e/ou biocombustíveis nos sistemas de aquecimento, setor de transporte e energia pode ter um papel importante na estabilização das emissões de carbono. Os biocombustíveis incluem um número considerável de diferentes produtos e muitas formas de produção, conforme apresentados na Figura 1.

Figura 1- Produção do biodiesel.



Fonte: David et al. (2003).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) denomina biocombustíveis como: *derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia.*

Segundo a Agência Internacional de Energia (AIE), está previsto um aumento considerável do uso de combustíveis no setor dos transportes rodoviários durante as próximas décadas, especialmente nas regiões em desenvolvimento.

Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME), em 2014 o Brasil ficou na segunda posição, em relação ao resto do mundo no que diz respeito à produção de biocombustíveis, produzindo 29,9 milhões de m³ (26,5 milhões de m³ de etanol e 3,4 milhões de m³ de biodiesel), sendo a produção mundial de biocombustíveis foi de 123,7 milhões de m³ (94,0 milhões de m³ de etanol e 29,7 milhões de m³ de biodiesel) (MME, 2016).

2.2 BIODIESEL

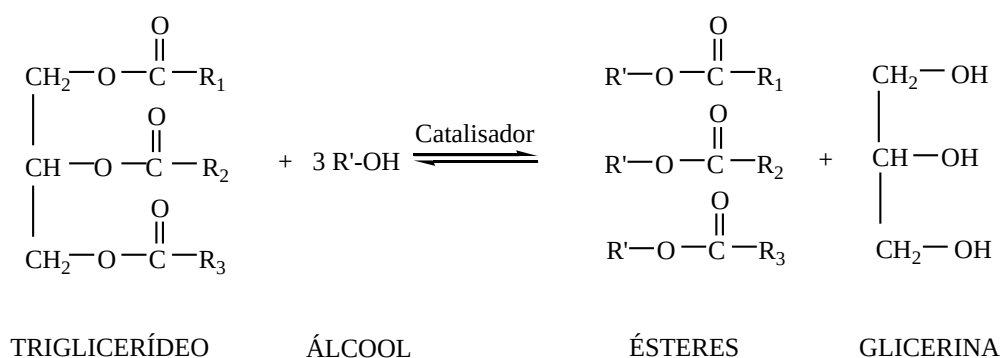
No Brasil o biodiesel, como fonte renovável de energia, tem sido introduzido gradativamente na matriz energética de modo a substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil. O uso deste biocombustível, originado da biomassa, é direcionado para o uso em motores a combustão interna ou até mesmo para geração de outro tipo de energia que venha a substituir àquelas de origens fósseis, regularizado pela Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005, (BRASIL, 2005)

O aumento do teor de biodiesel no óleo diesel oriundo de petróleo vem ocorrendo gradativamente nos últimos anos, até que o Ministério de Minas e Energia (MME) publicou a Portaria nº 262/2016 que estabeleceu prazos máximos para a conclusão de testes e ensaios em veículos e motores para validar a elevação da mistura de biodiesel ao óleo diesel: até 23 de março de 2017, para a adição de 10% (B10), e 23 de março de 2019, para a adição de 15% (B15). Atualmente, são adicionados 7% (B7) de biodiesel ao óleo diesel e, a partir dessa proposta estabelece alta para 8% (B8) em até um ano após a sanção da lei; para 9% (B9) até dois anos depois, e 10% (B10) no período de três anos. A norma ainda autoriza o Conselho Nacional de Política Energética - CNPE a elevar a mistura obrigatória para 15%, caso testes validem a utilização dessa mistura em veículos e motores, (MME, 2016).

A produção do biodiesel pode ser efetuada aplicando-se a tecnologia de transesterificação ou de craqueamento, utilizando-se como matéria prima o óleo vegetal ou sebo

animal, segundo Rennard *et al.* (2010). A principal rota para a obtenção do biodiesel é a transesterificação metílica, que consiste na reação entre um triglicerídeo (óleo vegetal ou sebo animal com o metanol) na presença de um catalisador, produzindo ésteres (biodiesel) e glicerina, Figura 2.

Figura 2 - Reação de transesterificação



Fonte: Autor.

R₁, R₂, e R₃ são cadeias longas de hidrocarboneto, chamadas às vezes de cadeias do ácido graxo, e R' é uma cadeia de hidrocarboneto de um álcool simples como o metanol. Os ésteres formados nesta reação apresentam características físico-químicas semelhantes às do diesel (GERPEN, 2005).

A rota mais utilizada para a produção do biodiesel se dá pelo uso de metanol pelo fato de que a velocidade da reação de transesterificação metílica é maior do que aquela promovida com a inserção do etanol como reagente, além de que o metanol apresenta um menor valor de mercado na maioria dos países. A rota etílica tem sido objeto de estudo no Brasil por questões de baixo custo de produção do etanol e, também, por tornar o processo ainda mais renovável, pois o etanol é oriundo da cana-de-açúcar e o metanol do petróleo. No entanto, problemas relacionados com processos de separação e equipamentos envolvidos no processo ainda precisam ser resolvidos. Já a rota metílica apresenta determinadas vantagens como, maior reatividade do metanol, menor consumo energético e equipamentos menos onerosos, por exemplo, que tornam o processo mais viável.

O biodiesel tem como vantagem ser adaptável aos motores que funcionam com o diesel oriundo do petróleo, não necessitando da substituição desses motores ou de adaptações drásticas para o seu funcionamento. Mesmo sendo registrado um aumento no desgaste interno nas câmaras de combustão dos motores, devido a uma maior solubilização do óleo lubrificante da parede do compartimento, a eficiência permanece semelhante ao mesmo percurso utilizando o

diesel mineral (PARENTE, 1993). O seu uso proporciona também vantagens ambientais, como redução da emissão de gases poluentes e materiais particulados durante a queima, diminuindo problemas com saúde pública e, por fim, o aproveitamento energético de óleos vegetais.

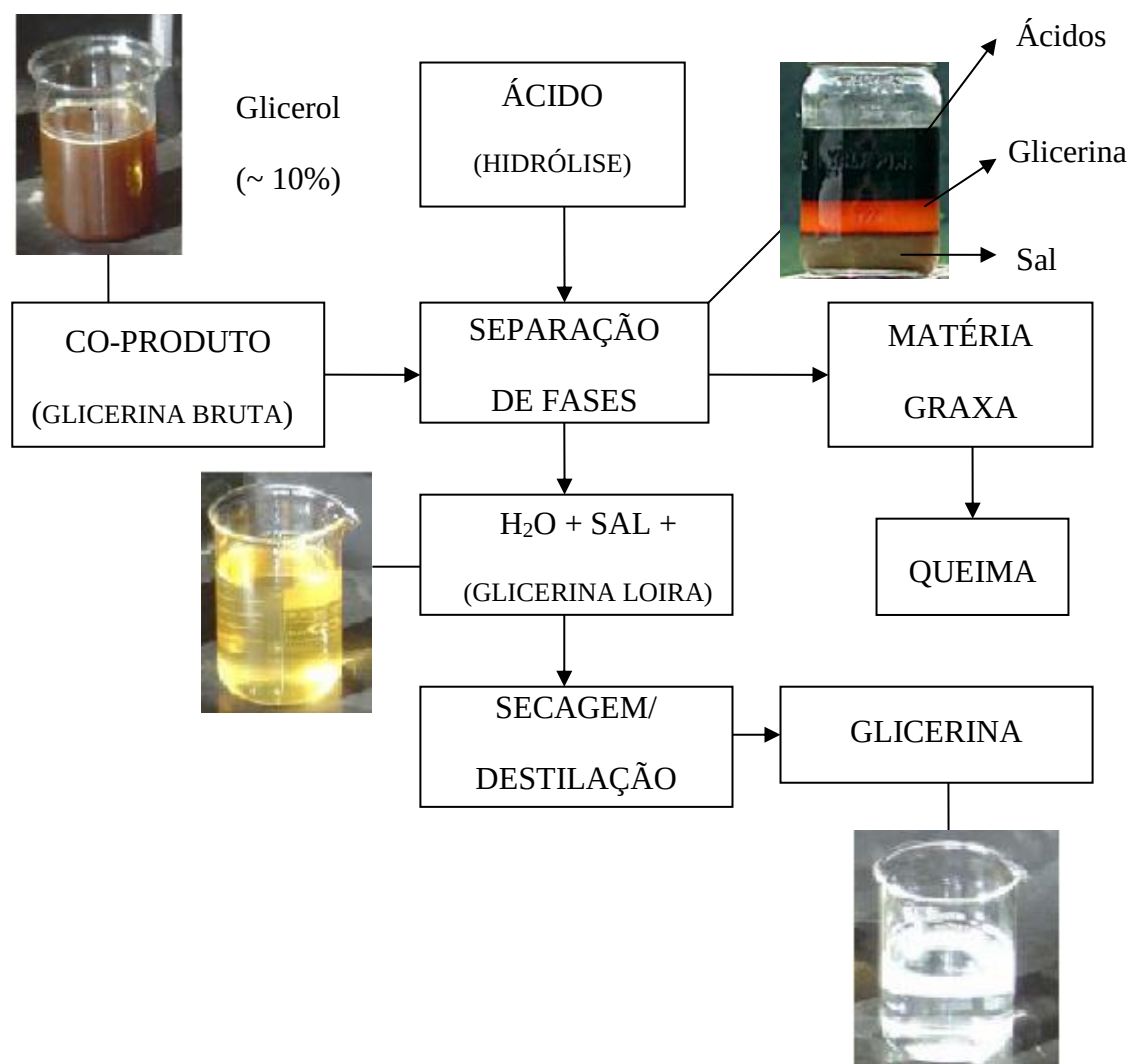
Com o aumento gradativo da produção de biodiesel há um excedente da produção de glicerol, resultando em baixos preços de mercado da glicerina, devido ao aumento de sua oferta (CHIU *et al.*, 2006). No estado de Pernambuco um programa de incentivo à produção de biodiesel é desenvolvido pelo Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE), onde uma planta piloto situada no município de Caetés é responsável por uma produção diária de mil litros de biodiesel. Tal produção é destinada à pesquisa e desenvolvimento, tornando o estado num futuro gerador de glicerina como coproduto na produção do biodiesel.

2.3 GLICERINA: COPRODUTO DO BIODIESEL

O glicerol é um composto orgânico apresentando em sua estrutura a função álcool (1,2,3-propanotriol). O termo “glicerina” se aplica aos produtos comerciais que contém altos teores de glicerol, geralmente maiores que 95%. Vários níveis de glicerina estão disponíveis comercialmente, os quais diferem entre si quanto ao seu conteúdo de glicerol, cor, odor e traços de impurezas (KNOTHE *et al.*, 2006; TACONI, 2007). A glicerina gerada como coproduto do biodiesel, sem nenhum tratamento químico ou físico é chamada de glicerina bruta. Esta glicerina possui coloração escura e sua composição possui muitas impurezas (sabões, ácidos graxos, alcoóis, 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 o ácido fosfórico é adicionado ocorrendo uma reação de hidrólise. A matéria graxa (ácidos graxos) é separada da mistura e usada em queima para gerar energia. A outra fração é composta por glicerina loira (80% de glicerol), contendo sais e água. Esta mistura segue para os processos de secagem onde são retirados 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 com altos teores de glicerol (95% de glicerol), como mostra a Figura 3. Esta, por sua vez, recebe os seguintes termos: glicerina técnica (80-95% de glicerol) ou glicerina farmacêutica (99,5% de glicerol) (FELIZARDO *et al.*, 2003).

Figura 3 - Fluxograma do tratamento e formação de glicerinas do co-produto do biodiesel.



Fonte: De Bone, (2008).

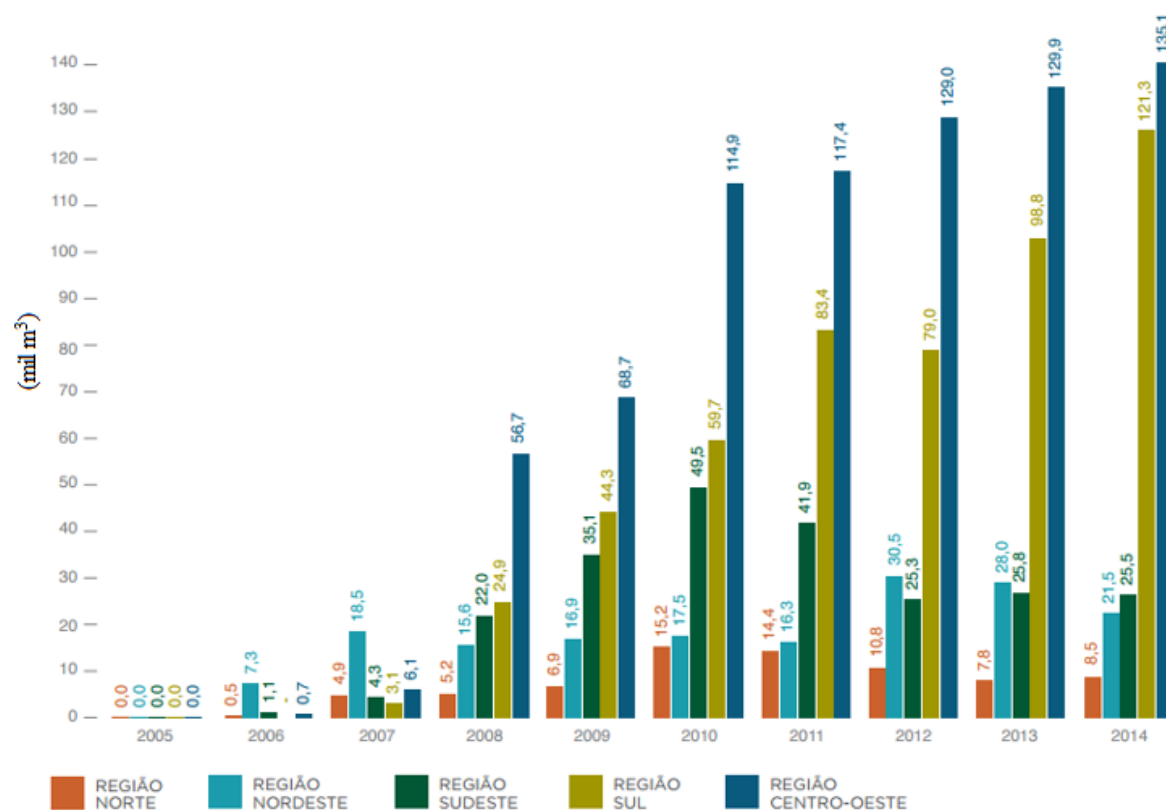
A glicerina bruta é um coproduto com boa demanda no Mercado. Entretanto, o uso comercial da glicerina está condicionado ao seu grau de pureza, que deve ser, usualmente, igual ou acima de 95% (MANOSAK; IMPATTAYANATE; HUNSOM, 2011). O preço médio atual da glicerina bruta está em média em cerca de R\$ 250,00/t, já a loira custa cerca de R\$ 600,00/t e, finalmente, a glicerina farmacêutica de grau USP (*United States Pharmacopea*) (>99,5%) pode chegar a custar R\$ 1.800,00/t (CREFBIO, 2016).

São necessários processos complexos e onerosos para que a glicerina bruta, resultante do processo de transesterificação de óleos e gorduras na produção do biodiesel, alcance altos grau de pureza necessárias para alcançar especificação de farmacêutica. Além da dificuldade de purificação, a disposição final da glicerina obtida como coproduto de processos industriais

pode gerar um problema ambiental, pois a mesma não pode ser simplesmente depositada em aterros devido a sua alta demanda bioquímica de oxigênio. Surge então, a necessidade de desenvolver novos métodos que utilizem o excedente dessa glicerina gerada na produção de biodiesel para obtenção de novos produtos, tais como, plásticos e resinas com caráter biodegradável (MOTA; GONÇALVES; SILVA, 2009).

Como a glicerina também é um coproduto de outros processos, esta vem se tornando barata, sendo um produto de grande volume de mercado, com habilidade para uso como um recurso de carbono orgânico, bem como um atraente material inicial para transformações químicas (PEROSA; TUNDO, 2005), além do mais, a glicerina possui um grande atrativo por causa do crescimento da oferta do biodiesel, onde o alto valor agregado à mesma, a partir do seu processamento, torna a produção de biodiesel economicamente mais viável. Segundo o anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis de 2015, foram gerados 311,8 mil m³ de glicerina como subproduto na produção de biodiesel (B100), 7,4% a mais que em 2013. A maior geração de glicerina se deu na região Centro-Oeste (43,3% do total), seguida das regiões Sul (38,9%), Sudeste (8,2%) Nordeste (6,9%) e Norte (2,7%), Figura 4.

Figura 4 - Produção nacional de glicerina.



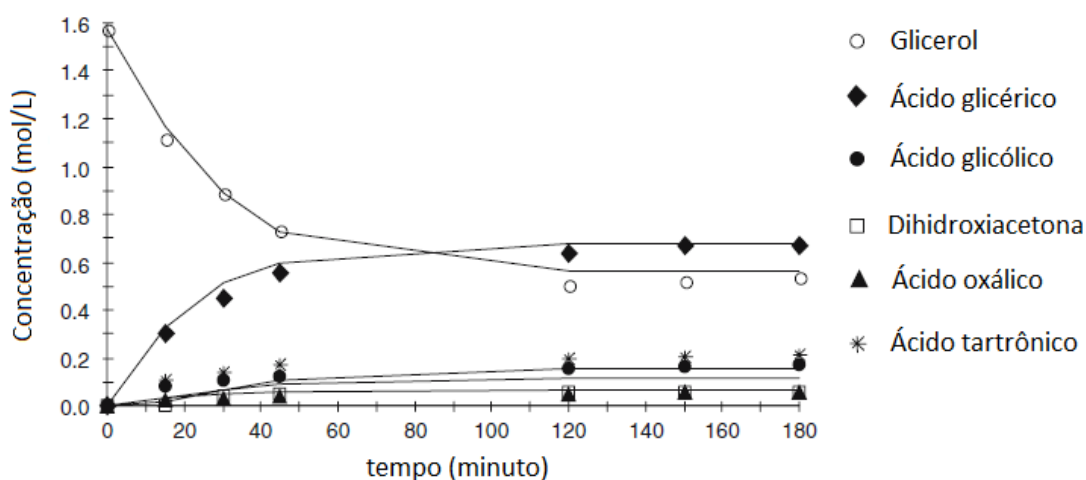
Fonte: ANP, 2015.

2.4 OXIDAÇÃO DO GLICEROL

A reação de oxidação do álcool glicerol, promovida por um catalisador de platina e/ou paládio, envolve uma reação de desidrogenação oxidativa, onde são formados aldeídos a partir da oxidação de álcoois primários e cetonas a partir de álcoois secundários (POLLINGTON *et al.*, 2008; DEMIREL *et al.*, 2006; MALLAT; BAIKER, 1995). A atividade catalítica é um parâmetro de extrema importância tendo como dependência a natureza do suporte envolvido no catalisador formulado. Demirel *et al.*, (2005) realizaram testes reacionais em um reator descontínuo, sem catalisador e com catalisador de ouro, sendo observado que a conversão do glicerol ocorre apenas na presença de catalisador. Essas reações conduzem a uma rota sintética complexa e um grande número de produtos pode ser obtido, tais como gliceraldeído, os ácidos glicérico, tartrônico, oxálico, glicólico, hidroxipirúvico, mesoxálico e a dihidroxiacetona.

Utilizando um catalisador de ouro, Demirel *et al.* (2007) comprovaram que, a partir da reação de oxidação do glicerol é possível obter os ácidos glicérico, tartrônico, oxálico, glicólico e a dihidroxiacetona, nas seguintes condições de reação: regime cinético em reator modelo PARR de 300 mL, pressão de 9,07 atm, temperatura de 60°C e na presença do catalisado de Au/C, velocidade de agitação de 1500 rpm e razão molar de NaOH/glicerol=2 [mol/mol]. Foram observados os dados experimentais apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Reação de oxidação do glicerol.



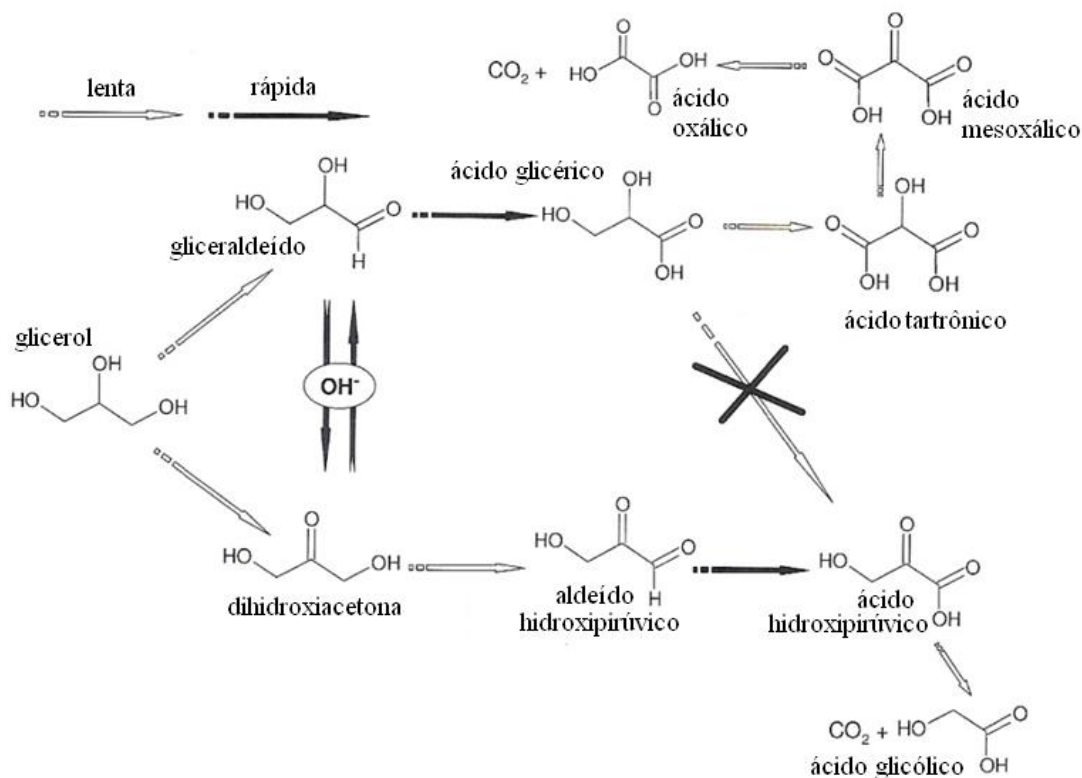
Fonte adaptada: Demirel *et al.* (2007).

O tipo e teor de metal podem influenciar na rota da reação de oxidação do glicerol para a formação de ácidos primários ou secundários. Como exemplo tem-se a platina metálica que é mais seletiva para a oxidação do álcool primário que do secundário (GARCIA; MICHELE;

GALLEZOT, 1995). O ouro e o paládio são bastante seletivos para o ácido glicérico. Empregando-se bismuto ao catalisador de Pt/C, o mesmo apresenta alta seletividade para a dihidroxiacetona, indicando que há mudança na direção da reação para o álcool secundário (BIANCHI *et al.* 2005). Trabalho desenvolvido por Demirel *et al.* (2006) mostrou que a adição da platina no catalisador de ouro aumentou a seletividade do ácido glicérico, diminuindo a seletividade da dihidroxiacetona. Tal fato é produzido pela oxidação do glicerol em reator de leito de lama, sob pressão de oxigênio de 5,4 atm e sem controle de pH que obteve 100% de seletividade para o ácido glicérico, em 56% de conversão, com o catalisador de Au(1%)/C.

Na oxidação catalítica do glicerol, ocorrem duas rotas principais nas quais o gliceraldeído e a dihidroxiacetona são os produtos primários da oxidação e os ácidos como: glicólico e oxálico são os produtos finais, conforme mostrado na Figura 6 (CENTI, 2007). A rápida oxidação dos gliceraldeídos favorece a formação do ácido glicérico em relação à dihidroxiacetona, segundo Demirel *et al.* (2007).

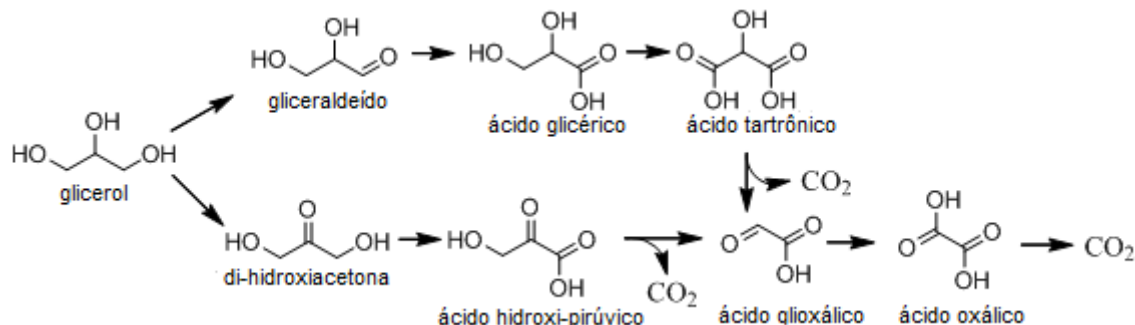
Figura 6 - Esquema de reação para a oxidação do glicerol sob catalisador Au/C.



Fonte: (CENTI; VAN SANTEN, 2007).

Worz, Brandner e Claus (2009) propuseram o seguinte mecanismo para a reação de oxidação do glicerol, Figura 7.

Figura 7 - Rotas de produção de derivados da reação de oxidação do glicerol.



Fonte: Worz, Brandner e Claus (2009).

Com o propósito de realizar a otimização da reação de oxidação catalítica do glicerol, vários parâmetros têm sido estudados, como a concentração mássica de catalisador, pressão, temperatura, pH, teor de metal na superfície do catalisador, entre outros, a fim obter diferentes condições de reação e observar quais alterações ocorrem na rota reacional e como a seletividade para os produtos de reação e conversão do glicerol podem ser afetados, (PEROSA, 2005; DEMIREL *et al.*, 2006). Tais parâmetros apresentam efeitos positivos ou negativos sobre a seletividade e conversão do glicerol no processo de oxidação catalítica devido à suas influências sobre efeitos cinéticos e de transferências de massa.

2.5 TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O fenômeno de transferência de massa serve como base para o estudo e aplicação em muitos processos (químicos) e dos vários subjacentes processos de separação, onde maior controle de transferência de um ou mais componentes para dentro de uma fase ou de uma fase para outra, através de interface existente entre as mesmas, possa ser operado de forma controlada. A transferência pode ser feita por dois modos distintos de transporte: *transporte de massa molecular* e *transporte de massa por convecção* (HAMBORG; KERSTEN; VERSTEEG, 2010). A transferência ocorre no sentido de um potencial químico decrescente, com uma força motriz necessária ao movimento de uma espécie considerada de uma região a outra. Sempre que uma mistura contém dois ou mais compostos moleculares com diferentes composições relativas de um ponto para ponto, um processo natural ocorre no sentido de diminuir as desigualdades das composições até se atingir o equilíbrio, podendo ocorrer forçadamente. Este transporte macroscópico, independentemente de qualquer convecção dentro

do sistema, é definido como transferência de massa molecular (HAMBORG *et al.*, 2010; BENÍTEZ, 2009).

A transferência de massa pode ocorrer em nível macroscópico, cuja força motriz é a diferença de concentração e a resistência ao transporte está associada à interação entre soluto, meio e ação externa. Essa ação externa se relaciona com as características dinâmicas do meio e geometria do lugar onde ele se encontra. Esse fenômeno é conhecido como convecção mássica, no qual depende tanto das propriedades de transporte como das características dinâmicas dos componentes a migrar.

Transferência convectiva pode ocorrer de dois modos: quando o movimento for provocado por um dispositivo (bomba, rotor, etc.), o processo se chama transferência por *convecção forçada*; se por outro lado, quando a transferência for devido a diferenças de densidade, o processo é designado de transferência por *convecção natural* (HAMBORG *et al.*, 2010; WANKAT, 2012).

2.5.1 Transferência de massa em sistemas multifásicos agitados

Os reatores multifásicos agitados são aplicados a uma grande variedade de processos, uma vez que desempenham um importante papel no campo de engenharia de reação química, como por exemplo oxidação catalítica, onde está envolvida a dispersão de uma fase gasosa, líquida e sólida para fins de transferência de massa. Tendo em conta a complexidade do sistema, é muito importante perceber estes processos e o efeito na hidrodinâmica do sistema quando se projeta um reator. O estudo da transferência de massa que ocorre entre fases tem um papel fundamental em reatores multifásicos, pois parâmetros envolvidos em processos químicos tais como o rendimento das reações químicas depende desta (RAMACHANDRAN; CHAUDHARI, 1983). As reações ocorridas em sistemas trifásicos podem ser representadas pela seguinte equação estequiométrica:



Sendo, A as espécies reagentes na fase gasosa, B as espécies reagentes na fase líquida e C os produtos na fase líquida. Na Equação 1, os coeficientes estequiométricos de cada espécie são representados por v .

Em sistemas gás-líquido-sólido, fenômenos de transferência de massa entre as fases gás-líquido e líquido-sólido estão presentes, e são afetados tanto por fatores operacionais (temperatura, agitação, vazão de gás, entre outros), quanto por propriedades específicas das

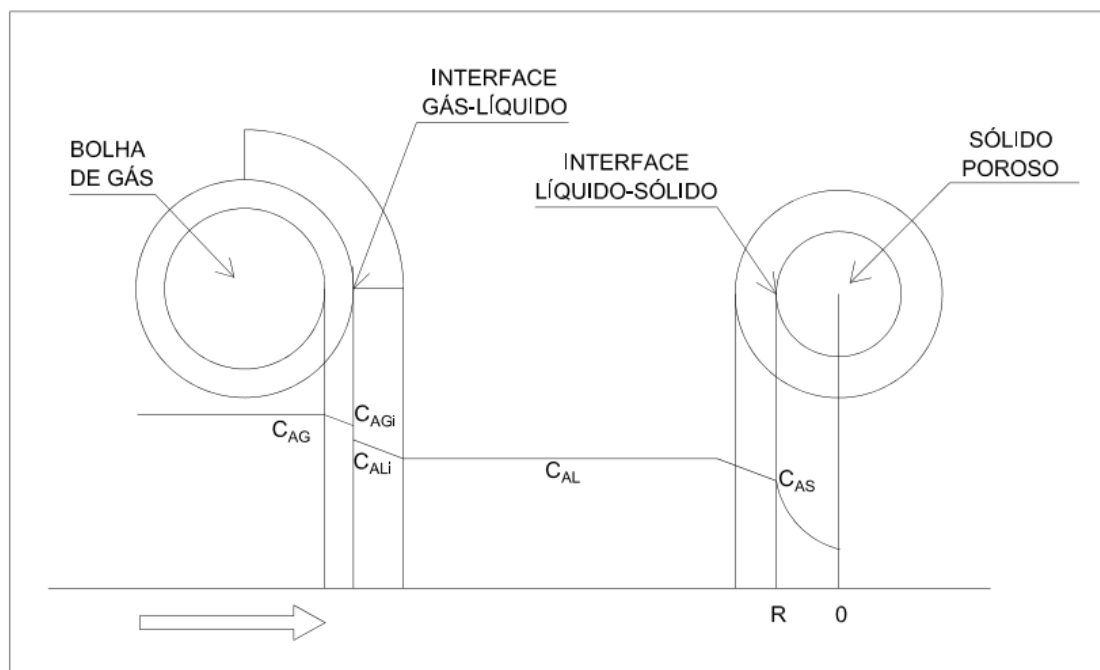
fases presentes no sistema (porosidade do catalisador, alcalinidade da fase líquida, entre outros). Levando-se em consideração um sistema trifásico no qual ocorre a reação entre os reagentes A (na fase gasosa) e B (na fase líquida) e para que as espécies presentes possam ser convertidas em produtos sobre os sítios ativos do catalisador, podem ocorrer as seguintes etapas (RAMACHANDRAN; CHAUDHARI, 1983):

- (1) Transporte de A da fase gasosa para a interface gás-líquido;
- (2) Transporte de A da interface gás-líquido para a fase líquida;
- (3) Transporte de A e B da interface líquido-sólido para a superfície do sólido;
- (4) Difusão interna de A e B nos poros do sólido catalisador;
- (5) Adsorção dos reagentes sobre os sítios ativos do catalisador;
- (6) Reação das espécies adsorvidas com a formação dos produtos;
- (7) Dessorção dos produtos;
- (8) Transporte dos produtos no sentido contrário ao dos reagentes

Uma análise detalhada de todas as etapas de transferência de massa é necessária para o estudo da performance de reatores trifásicos, podendo ser obtida a partir de soluções de equações que predizem seu efeito combinado com a taxa de reação (RAMACHANDRAN e CHAUDHARI, 1983).

As constantes de transferência de massa envolvidas em sistemas trifásicos dependem de parâmetros tais como configuração geométrica do reator, tamanho das partículas de catalisador e das condições operacionais. Já as etapas de reação dependem de parâmetros como temperatura, composição do gás e do líquido da alimentação e tipo de catalisador afetam a cinética da reação química. As etapas do processo heterogêneo podem ser quantificadas através dos fluxos de massa do componente A em cada etapa. A Figura 8 ilustra os mecanismos de transferência de massa para um sistema trifásico.

Figura 8: Perfil de transferência de massa num sistema trifásico.



Fonte: Autor.

Sendo:

C_{AGi} = concentração de A na interface líquido-gás lado do gás (mol/m^3);

C_{AG} = concentração de A no seio da fase gasosa (mol/m^3);

C_{ALi} = concentração de A na interface líquido-gás lado do líquido (mol/m^3);

C_{AL} = concentração de A no seio da fase líquida (mol/m^3);

C_{AS} = concentração de A na superfície ativa do catalisador (mol/m^3).

2.5.2 Transferência de massa gás-líquido

Processos que envolvem sistemas multifásicos são frequentemente encontrados na indústria de processos químicos, onde os que envolvem operações de separação e de reações podem ser elaborados e otimizados a partir do estudo de transferência de massa ocorrido entre as fases gás-líquido.

A transferência de massa gás-líquido é afetada pela resistência devido a formação de dois filmes, um do lado do gás e outro do lado do líquido, sendo este último considerado um dos fatores mais importantes em conjunto com a área interfacial específica gás-líquido. O produto entre estes dois fatores leva ao coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido, k_{LA} , (s^{-1}), sendo este um parâmetro empírico de cada sistema e aplicado na modelagem de

sistemas bifásicos e trifásicos. O coeficiente de transferência de massa na fase líquida k_L está relacionado com os efeitos de escoamento do líquido em torno das bolhas de gás, enquanto que a área interfacial (a) reflete o comportamento das bolhas no sistema, sendo definida pela Equação 2.1 (FUKUMA; MUROYAMA; YASUNISHI, 1987; KAWASE; HALARD; MOO-YOUNG, 1987; WILKINSON; HARINGA; VAN, 1994; TOBAJAS *et al.*, 1999).

$$a = \frac{6\varepsilon_G}{d_B} \quad (2.1)$$

Sendo, ε_G é a fração volumétrica da fase gasosa e d_B o diâmetro médio da bolha.

Diversos trabalhos têm sido realizados objetivando verificar a influência das condições operacionais e propriedades do sistema nas características da transferência de massa gás-líquido em tanques agitados (KAPIC; HEINDEL, 2006). Os fatores que influenciam a transferência de massa, em particular $k_L a$, são muitos, incluindo a geometria e dimensões do tanque, o tipo de impulsor, dimensões e velocidade de rotação do rotor, sistema de aeração de gás, propriedades físicas e reológicas das fases líquida e gasosa, temperatura e pressão. Existe, por isso, interesse permanente em estudar os coeficientes volumétricos de transferência de massa do lado do líquido ($k_L a$) em diferentes condições dos parâmetros citados anteriormente, a fim de se obter reatores mais eficazes para o processamento químico (LINEK; MOUCHA; SINKULE, 1996).

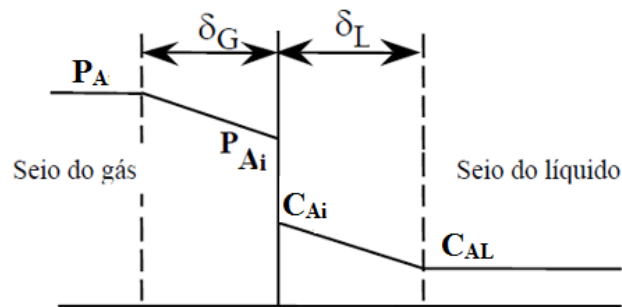
Assim, alguns modelos envolvendo transferência de massa em sistemas gás-líquido têm sido propostos para a elucidação de tal fenômeno, tais como o modelo dos dois filmes em que a transferência de massa é postulada para prosseguir via difusão molecular estacionária num filme estagnado (WHITMAN, 1923), o modelo de penetração na qual o tempo de residência de um elemento de fluido na interface é o parâmetro característico (HIGBIE, 1935) e o modelo de renovação da superfície na qual é introduzida uma probabilidade de renovação na interface (DANCKWERTS, 1951).

2.5.2.1 Modelo dos dois filmes de Whitman (1923)

Um modelo que tem sido bastante utilizado para descrever a transferência de massa num sistema gás-líquido é o modelo dos dois filmes proposto por Lewis e Whitman (1923), no qual ocorre a transferência de massa do meio de uma fase para outra através de uma interface entre a fase gasosa e líquida, Figura 9. São supostas duas camadas infinitesimais onde a transferência de massa ocorre apenas por processo difusivo. São levadas em consideração para o desenvolvimento desse modelo as seguintes hipóteses:

- 1- O fluxo de massa ocorre em ambos os lados da interface gás-líquido;
- 2- O processo ocorre em regime permanente;
- 3- Condições de equilíbrio atingidas instantaneamente entre a fase líquida e gasosa na interface.

Figura 9: Modelo dos dois filmes segundo Whitman (1923)



Fonte: Autor.

As resistências à transferência de massa entre as fases não estão presentes na interface, segundo Froment (1991). A transferência de massa é proporcional ao estado atual e de equilíbrio dos componentes, dado pelo gradiente de concentração na fase líquida e pelo gradiente de pressão do componente na fase gasosa. O estado de equilíbrio pode ser definido em relação aos valores reais ou em relação aos valores hipotéticos das concentrações e pressões parciais. A Tabela 1 apresenta quatro diferentes coeficientes de transferência de massa que podem ser definidos a partir do modelo dos dois filmes.

Tabela 1. Definição dos coeficientes de transferência de massa.

Parâmetro	Lado	Força motriz	Definição
k_L parcial	Líquido	$P_{Ai} - C_{Ai}$	$\Phi = k_L(C_{Ai} - C_{AL})$ (2.2)
K_L global	Líquido	$P_A - C_A^*$	$\Phi = K_L(C_A^* - C_{AL})$ (2.3)
k_G parcial	Gás	$P_{Ai} - C_{Ai}$	$\Phi = k_G(P_A - P_{Ai})$ (2.4)
K_G global	Gás	$P_A^* - C_{Ai}$	$\Phi = K_G(P_A - P_A^*)$ (2.5)

Sendo:

- C_A^* e P_A^* são dois valores hipotéticos da concentração de A e pressão de A, respectivamente, que não existe realmente em nenhum ponto do reator;

- C_{AL} e P_A são valores reais ligados à concentração e a pressão parcial de A contidos no seio de cada fase, que podem ser diretamente medidos;
- C_{Ai} e P_{Ai} são valores reais da concentração e da pressão parcial de A, respectivamente, presentes na interface localizada entre as fases;

A concentração na interface C_i está em equilíbrio com a pressão parcial do gás P_i , segundo a lei de Henry, assim:

$$P_i = H \cdot C_i \quad (2.6)$$

Sendo, H = constante de Henry.

A partir das Equações 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5, e levando em consideração a lei de Henry que, por sua vez mostra que a constante de equilíbrio H depende das composições dos componentes, é possível encontrar as seguintes relações:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{HK_G} \quad (2.7)$$

e

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{K_L} \quad (2.8)$$

As equações nas quais apresentam como proporcionalidade a constante global de transferência de massa, como as Equações 2.3 e 2.5 apresentam a vantagem de relacionar grandezas mensuráveis, como concentração de oxigênio na fase líquida e concentração de saturação, ao contrário daquelas na quais apresentam concentrações e pressões na interface, C_{Ai} e P_{Ai} , que por sua vez não podem ser determinadas experimentalmente. No caso da transferência de oxigênio, a resistência do filme líquido $1/K_L$, é consideravelmente maior que a resistência no filme gasoso, $1/K_G$. Assim sendo, o filme líquido normalmente controla a taxa de transferência de oxigênio através da interface.

Os coeficientes parciais de transferência de massa k_L e k_G estão relacionados com as difusividades molares D_{AL} e D_{AG} e com as espessuras das camadas dos filmes δ_G e δ_L de acordo com a seguinte relação:

$$k_L = \frac{D_{AL}}{\delta_L} \quad (2.9)$$

e

$$k_G = \frac{D_{AG}}{\delta_G} \quad (2.10)$$

O modelo dos dois filmes de tem como desvantagem o fato de dificilmente ocorre um escoamento que apresente uma camada verdadeiramente laminar na interface gás-líquido. No entanto, a simplicidade do modelo torna bastante prática sua aplicação no estudo do fenômeno de transferência de massa em sistemas Gás-líquido.

2.5.2.2 Teoria da penetração

A teoria foi previamente postulada por Higbie (1935) e nela foi descrito sobre o contato entre dois fluidos. Considera-se que o líquido entra em contato com o gás por um tempo suficiente para que o gás, que se difunde, alcance o lado posterior da interface gás-líquido, ou seja, o fluxo do gás transferido é função do tempo de contato do elemento na interface (θ), dentre outras variáveis. Neste modelo, o tempo é constante para todos os volumes de controle de líquido. Considerando que não há reação química durante a transferência de massa gás-líquido, obtém-se o seguinte balanço:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.11)$$

Tem-se as seguintes condições de contorno:

$$C = 0 \quad \text{para } t = 0 \text{ e } x > 0;$$

$$C = C^* \quad \text{para } x = 0 \text{ e } t > 0;$$

$$C = C_L \quad \text{para } x \rightarrow \infty \text{ e } t > 0.$$

Resolvendo a Equação 2.11, o fluxo na interface (N_0) pode ser calculado como:

$$N_0 = (C^* - C_L) \sqrt{\frac{D_L}{\pi \theta}} = k_L (C^* - C_L) \quad (2.12)$$

Sendo considerado o coeficiente de transferência de massa gás-líquido instantâneo, dado por:

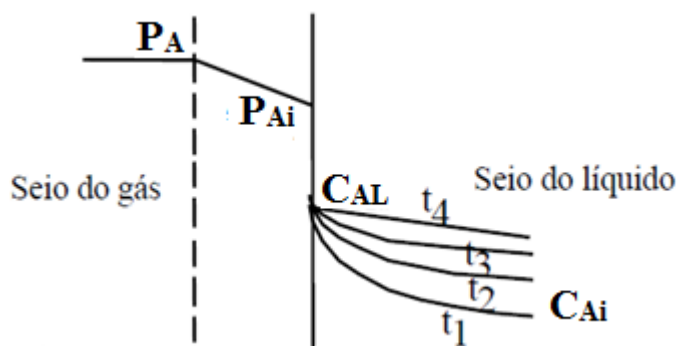
$$k_L = \sqrt{\frac{D_L}{\pi \theta}} \quad (2.13)$$

A Equação 2.13 mostra que a taxa de transferência do gás para o líquido será maior quanto menor for o tempo de contato entre os fluidos. Na aeração por bolhas, por exemplo, reduzir o tempo de contato significa aumentar a turbulência na interface gás-líquido. É de grande importância, então, adequar a geometria do sistema para que maiores turbulências sejam alcançadas a fim de que se tenha um menor tempo de contato e, conseqüentemente uma maior

transferência de massa gás-líquido.

O modelo da penetração de Higbie (1935) apresenta um perfil de concentração de acordo com a Figura 10.

Figura 10: Perfil de concentração dos componentes com diferentes tempos de exposição, de acordo com o modelo de Higbie (1935)



Fonte: Autor.

2.5.2.3. Teoria da renovação superficial

Em 1951 Danckwerts propôs a teoria da Renovação Superficial, na qual discute em seu trabalho que a teoria de Higbie (1935), a qual considera o tempo constante de exposição dos volumes de fluido na interface, é um caso especial, pois na realidade os elementos não apresentam o mesmo tempo de contato na interface. A interface gás-líquido é constituída, portanto, por um conjunto de elementos superficiais, com diferentes tempos de exposição.

Conhecendo-se a distribuição dos elementos na interface, independentemente do tempo que tenha permanecido na superfície, e sendo S o parâmetro do modelo que relaciona a substituição de elementos pertencentes aos grupos da mesma exposição à transferência de massa, Danckwerts propôs a seguinte relação para o cálculo do fluxo molar de uma espécie química A :

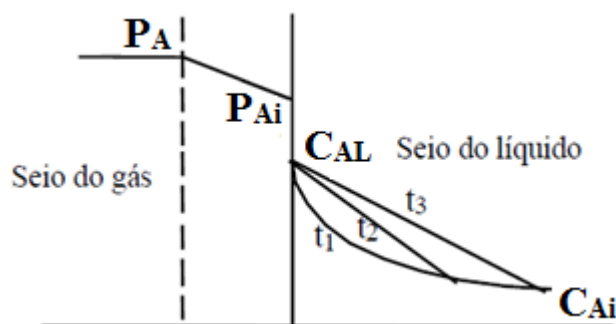
$$N_{A, med} = (C_{Ai} - C_{A0}) \int_0^\infty \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi\theta}} S e^{-S\theta} d\theta = (C_{Ai} - C_{A0}) \sqrt{D_{AB}S} \quad (2.14)$$

Sendo, o coeficiente de transferência médio é dado por:

$$\bar{k}_L = \sqrt{D_L S} \quad (2.15)$$

O perfil de concentração dos componentes segundo o modelo de Danckwerts é mostrado na Figura 11.

Figura 11: Perfil de concentração dos componentes com diferentes tempos de exposição, segundo a teoria da renovação superficial de Danckwerts.



Fonte: Autor.

Todos os modelos apresentados anteriormente apresentam o coeficiente de transferência k_L . A teoria dos dois filmes considera a difusão dos componentes na interface em regime praticamente estacionário, já nas outras duas teorias a difusão destes mesmos elementos ocorre em regime transiente.

Devido a sua maior simplicidade, a teoria dos dois filmes é a mais utilizada, mesmo sabendo que as teorias de Higbie e Danckwerts se aproximam mais da realidade, isso devido à obtenção mais simples dos resultados a partir de operações analíticas.

2.5.3 Coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$)

O coeficiente volumétrico de transferência de massa $k_L a$ é o produto entre o coeficiente parcial de transferência de massa do lado do líquido k_L e a área interfacial de contato gás/líquido (a), (KRAAKMAN; ROCHA; VAN LOOSDRECHT, 2011).

$$k_L a = k_L \cdot a \quad (2.16)$$

Segundo Higbie (1935) e Dankwertz (1951) o coeficiente de transferência k_L é proporcional à raiz quadrada da difusividade e depende das características moleculares existentes na superfície de contato entre as fases. Já a área da superfície de troca apresenta dependência com o grau de turbulência do sistema que, por sua vez, é responsável pelo aumento do contato gás-líquido. O tipo de aeração envolvido no processo pode favorecer o aumento da área de contato. Por exemplo, o sistema de aeração por bolha é um dos que apresentam maior área interfacial gás-líquido, ou seja, oferece um maior coeficiente volumétrico de transferência de massa.

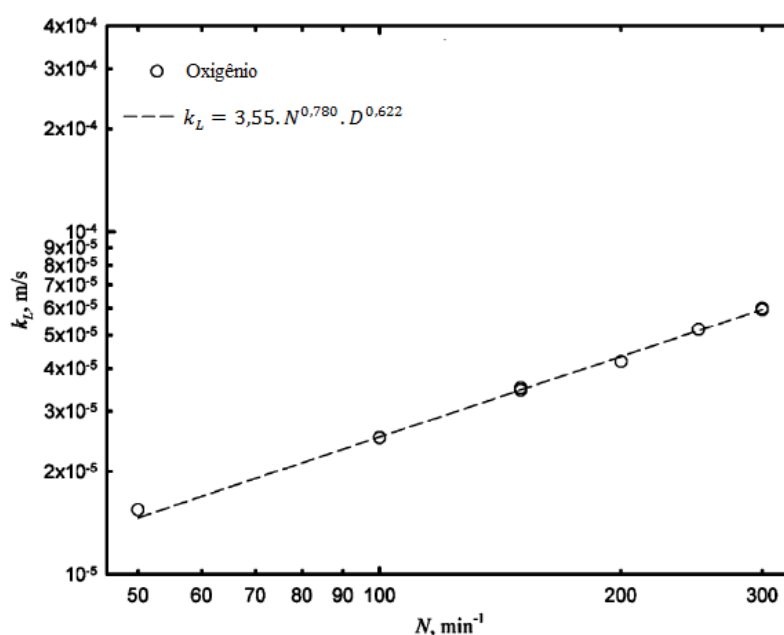
Diversos são os fatores que influenciam o coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$), entre tais parâmetros estão a geometria e as dimensões do tanque, dimensões e velocidade de rotação do rotor, tipo de impulsor, sistema de aeração, propriedades físicas e reológicas do gás e das fases líquidas, temperatura e pressão (KAPIC; HEINDEL, 2006; KRAAKMAN et al., 2011).

Quantificar a transferência de massa entre as fases é importante, porque muitas vezes pode tornar-se o passo crítico a determinar para a realização de uma aplicação, portanto, pode ser a base para orientar no design e scale-up do processo (HASSAN et al., 2012; FISHWICK; WINTERBOTTOM; STITT, 2003). Alguns dos efeitos responsáveis pela alteração do coeficiente volumétrico de transferência de massa são descritos nos itens subsequentes.

2.5.3.1 Efeito da agitação

A agitação tem sido um dos parâmetros estudados já que a partir desta se pode obter uniformidade de bolhas de gás no meio líquido. O tamanho das bolhas de gás e a sua dispersão ao longo do tanque são parâmetros críticos e estão relacionados principalmente com o tipo de impulsor utilizado para a agitação (NAJAFPOUR, 2007). A velocidade de agitação desempenha um papel importante nas rupturas das bolhas, pois aumenta a área interfacial gás-líquido e pode aumentar o tempo de residência da bolha na fase líquida dentro do tanque.

Figura 12: Coeficiente de transferência de massa em água destilada em função da velocidade de agitação.



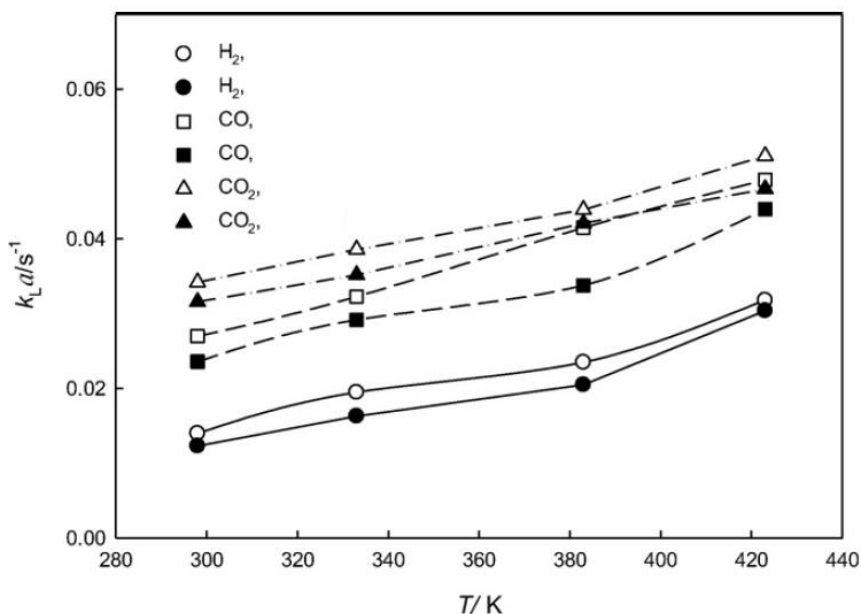
Fonte: Kordac e Linek (2006).

Na literatura são apresentadas algumas correlações que relaciona o coeficiente de transferência de massa com agitação do sistema em reatores de tanques agitados (KORDAC; LINEK, 2006). A Figura 12 apresenta a tendência do aumento do valor do coeficiente de transferência de massa em função do aumento da agitação, onde é mostrada a correlação para o sistema, obtido partir da determinação dos coeficientes exponenciais.

2.5.3.2 Efeito da Temperatura

Muitas pesquisas têm mostrado o efeito de propriedades líquidas como tensão superficial e viscosidade no processo de transferência de massa (GRUND; SCHUMPE; DECKWER, 1992; JORDAN *et al*, 2002; VANDU; KRISHNA, 2004). Foi mostrado que o coeficiente volumétrico de transferência de massa $k_L a$, aumenta com um aumento na temperatura como apresentado na Figura 13 (JIN *et al.*, 2014). O coeficiente de difusão do gás no líquido e as propriedades líquidas foram fortemente afetadas pela temperatura do sistema e, assim, o efeito da temperatura sobre o coeficiente de transferência de massa foi um sistema integrado resultado de diferentes fatores mencionados acima.

Figura 13: Efeito da temperatura no coeficiente de transferência de massa.

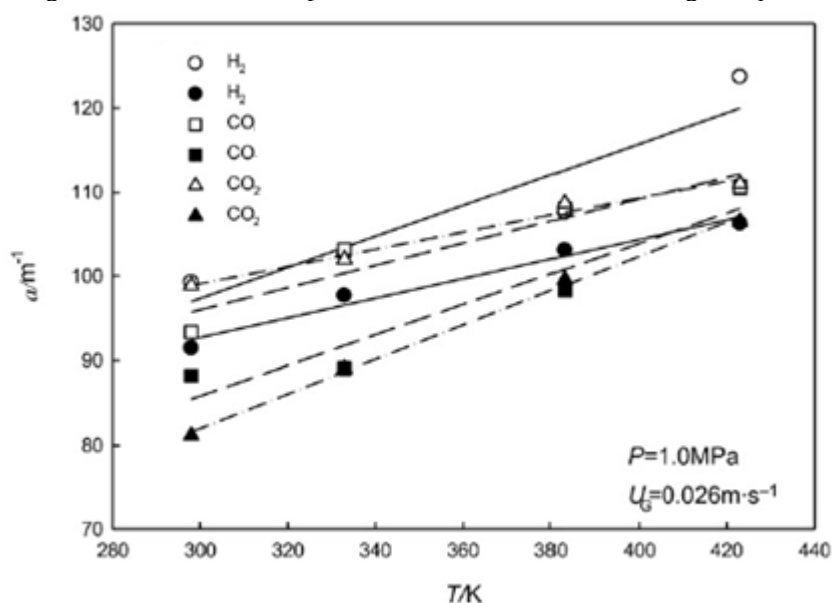


Fonte: Jin *et al.* (2014).

A tensão superficial na camada gás-líquido e a viscosidade diminuem com a temperatura. Por um lado, a redução da tensão superficial da superfície líquida será favorável para a formação de bolhas de gás pequenas, aumentando a área interfacial de gás-líquido. Além disso, o aumento da temperatura de operação leva ao aumento da retenção gasosa. Por outro lado, a diminuição

da força de viscosidade do líquido resulta num ligeiro aumento da velocidade de subida da bolha e, conseqüentemente, a diminuição do tempo de contato do gás com o líquido. Em geral, a área interfacial global gás-líquido (a) aumenta com a temperatura do sistema, como mostrado na Figura 14.

Figura 14: Efeito da temperatura sobre a área interfacial gás-líquido.



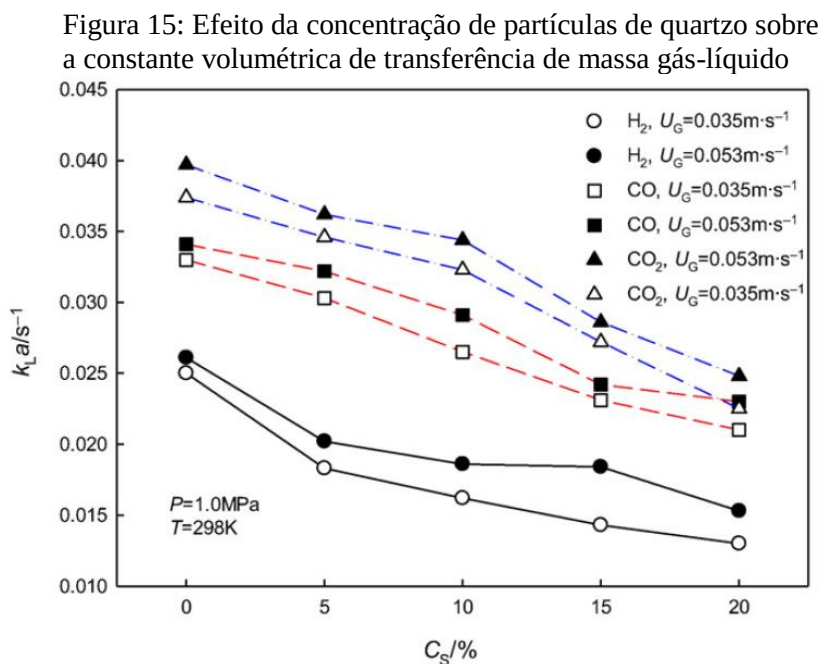
Fonte: Jin *et al.* (2014).

2.5.3.3 Efeito do tamanho e da concentração das partículas

A presença de partículas sólidas no meio também pode apresentar influência na taxa de transferência de massa gás-líquido. Este efeito foi explorado e discutido por Kars, Best e Drinkenburg (1979), Kaya e Schumpe (2005) e Mena *et al.* (2011). Os pesquisadores mostraram que o aumento dos valores de k_{LA} pode ser explicado pela interação das partículas com bolhas de gás pois, quando presentes no líquido podem provocar um aumento na turbulência no filme em torno das bolhas, promovendo assim a renovação e quebra da superfície, ou levar a uma camada de difusão menos eficaz. No entanto, foi mostrado que apenas em baixa concentrações de sólido e de pequeno tamanho de partícula podem, durante o seu movimento no sistema, colidir e interagir com a interface gás-líquido e, conseqüentemente, quebrar as bolhas de gás causando assim o aumento da área interfacial.

Ozbek e Gayik (2001) mostraram que há uma redução da transferência de massa com o aumento concentrações de sólidos, sendo então proposto que o aumento na concentração de sólidos provoca um aumento da viscosidade do leito da lama, resultando num aumento dos

processos de coalescência e, conseqüentemente, a diminuição dos coeficientes de k_{La} . Eles observaram que não só a concentração de sólidos influencia na transferência de massa, mas também o tamanho das partículas. Na Figura 15 é apresentado o comportamento do k_{La} com o aumento da concentração de partículas de quartzo (JIN *et al.*, 2014).



Fonte: Jin et al., (2014).

Alper et al. (1980) introduziram o chamado "mecanismo de transporte" com base no pressuposto de que as partículas adsorvem uma quantidade adicional do gás absorvido na interface gás-líquido ou dentro do filme do líquido, em seguida, o gás adsorvido é desorvido das partículas para o seio do líquido na massa líquida. Modelos estacionários e não estacionários, utilizando o mecanismo de transporte, foram desenvolvidos para descrever o comportamento das partículas no processo de transferência de massa (TINGLE; DRINKENBURG, 1992).

Em reatores trifásicos de leito fluidizado, o gás disperso sobe ao longo de uma fase contínua de líquido, onde se encontram sólidos em suspensão ou fluidizados. Esta suspensão é alcançada simplesmente pela força ascendente exercida pela ascensão das bolhas, ou mais frequentemente, pela circulação da fase líquida. Assim o efeito da concentração de sólidos depende muito da velocidade do gás e do líquido (PEREIRA, 2010).

2.5.4 Métodos de determinação do k_{La} em sistema gás-líquido

Os métodos para a determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido k_{La} podem ser divididos em métodos químicos e métodos físicos. O método é escolhido dependendo da sua confiabilidade, simplicidade do processo e das condições de operação estudadas. Tipicamente estes métodos são baseados na avaliação na fase líquida, sendo usada uma sonda para medições realizadas *in situ* ou por amostragem, (POUGHON *et al.*, 2003).

A medição na fase gasosa é uma técnica muito pouco utilizada tendo em vista que é necessária uma instrumentação precisa e confiável para a medição da taxa de fluxo e composições do gás. No entanto, pode ser aplicada em processos fermentativos de substratos sólidos ou em reatores trifásicos em que as medições da fase líquida são difíceis (POUGHON *et al.*, 2003).

2.5.4.1. Métodos químicos

Os métodos químicos consistem na determinação do k_{La} levando em consideração que a fase gasosa transferida para a fase líquida reage com um reagente solubilizado nesta última. Estes métodos podem dar valores mais elevados do que os reais porque a velocidade de transferência pode ser melhorada através de reações químicas rápidas na fase líquida, se as condições experimentais não forem mantidas dentro de certos limites (GARCIA; GOMEZ, 2009; POUGHON *et al.*, 2003).

2.5.4.2 Métodos físicos

Os métodos físicos são normalmente mais utilizados para estimar a transferência de oxigênio e se baseiam na medição da concentração de oxigênio dissolvido no líquido durante a absorção ou dessorção do mesmo numa fase líquida na ausência de reação química. Emprega-se a resposta de uma sonda à variação de concentração de oxigênio disperso no meio líquido em condição transiente, ou seja, evolução temporal desta na fase líquida (GARCIA; GOMEZ, 2009)

- Método dinâmico

O método dinâmico consiste na medição da concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido a partir da absorção ou dessorção de oxigênio feita a partir de uma sonda de medição.

Após uma mudança na concentração no gás que é inserido no sistema, é analisado a mudança dinâmica na concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida. Neste método, é aplicado um balanço de massa para o oxigênio dissolvido na fase líquida, na ausência de consumo ou geração de oxigênio, tem-se:

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L a (C_{O_2}^* - C_L) \quad (2.17)$$

Sendo, C_L a concentração de oxigênio na fase líquida, $C_{O_2}^*$ a concentração de oxigênio no ponto de saturação na fase líquida e t o tempo dinâmico de oxigenação.

A técnica dinâmica de absorção consiste em eliminar o oxigênio da fase líquida, por exemplo por meio de uma corrente de gás inerte, até que a concentração de oxigênio seja diminuída a zero. Posteriormente, o ar é colocado em contato com o líquido, e então mede-se a variação (aumento) da concentração de oxigênio ao longo do tempo.

A integração da equação diferencial 2.17 conduz à solução analítica com as condições de contorno a $t=0$, $C_L = 0$, isto é:

$$\ln \left(1 - \frac{C_L}{C_{O_2}^*} \right) = -k_L a \cdot t \quad (2.18)$$

Esta é uma boa técnica para o estudo da influência de condições operacionais sobre o coeficiente de transferência de massa, e é amplamente utilizada na literatura como por exemplo para uso na determinação da capacidade de oxigenação de bio-reatores (PUTHLI; RATHOD; PANDIT, 2005; DJELAL *et al.*, 2006).

Para a aplicação desta técnica é necessário levar em consideração que o tempo de resposta da sonda, τ_p , é um parâmetro crítico para a determinação de valores precisos da concentração de oxigênio no líquido. Este parâmetro pode afetar a determinação correta do coeficiente de transferência de massa se o tempo característico para o transporte de oxigênio, $1 / k_L a$, é da mesma ordem de o tempo de resposta do eletrodo, $\tau_p = 1/k_p$, (VAN'T RIET, 1979).

- Determinação tempo de resposta da sonda de medição de oxigênio

A determinação do tempo de resposta da sonda é baseada nas seguintes hipóteses:

- ✓ A fase líquida fechada é considerada como sendo homogênea e isotérmica;
- ✓ A resistência à difusão externa da sonda é desprezada por estar o sistema sob forte agitação;

- ✓ A fase líquida é saturada com oxigênio e o equilíbrio termodinâmico é estabelecido na interface gás/líquido.

O balanço de massa para no nível da sonda mergulhada em água destilada saturada com oxigênio é:

$$\frac{dC_P}{dt} = k_p(C_L - C_P) \quad (2.19)$$

Sendo, C_P a concentração de oxigênio indicada pela sonda, C_L a concentração de oxigênio no seio do líquido, k_p a condutância da sonda e t o tempo de oxigenação dinâmica.

A integração desta equação diferencial 2.19 conduz à solução analítica com condição inicial a $t=0$, $C_P = 0$, assim:

$$\ln\left(1 - \frac{C_P}{C_L}\right) = -k_p \cdot t \quad (2.20)$$

O tempo de resposta é então obtido a partir de uma curva de resposta dada por $\ln(1 - C_P/C_L)$ em função de t , quando $C_P/C_L=0,632$ podemos encontrar $t = \tau_p$.

Considerando que a resposta dinâmica da sonda é de primeira ordem, caracterizada por uma constante de tempo, um critério simples para a seleção adequada desta sonda é que o seu tempo de resposta seja menor que o tempo característico do transporte de oxigênio, $\tau_r < 1 / k_{La}$, característica explorada por Akita e Yoshida (1973) e Johnson *et al*, (1990).

Contudo, a partir das integrações Equações 1.17 e 1.19 considerando-se condição inicial, $C_L=C_P=0$ no tempo $t=0$, a resolução do sistema de equações é dada por:

$$\frac{C_P(t)}{C_L} = 1 - \frac{(k_P e^{-k_{La}t} - k_{La} e^{-k_P t})}{k_P - k_{La}} \quad (2.21)$$

Onde $C_P(t)$ é a concentração de oxigênio medido pela sonda e C^* a concentração de oxigênio no ponto de saturação.

E assim, o coeficiente volumétrico de transferência de massa k_{La} é obtido por identificação entre a curva teórica descrita pela Equação 2.21 e a curva tratada da concentração de oxigênio registrada pela sonda em função do tempo e determinada experimentalmente.

2.5.5 Correlações para o coeficiente volumétrico de transferência de massa k_{La}

Considerando o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio k_{La} um importante parâmetro avaliado no que diz respeito à transferência de massa, vários autores desenvolveram

correlações que estabelecem uma dependência deste parâmetro em função de diferentes variáveis e de fatores dimensionais do sistema.

- *Cooper et al, 1944:*

Uma das primeiras correlações apresentadas na literatura referente ao coeficiente volumétrico de transferência de massa em reator mecanicamente agitado num sistema gás-líquido foi apresentada da seguinte forma:

$$k_L a = K \left(\frac{P}{V} \right)^a u_g^b N^c \quad (2.22)$$

Sendo:

K, a, b e c são constantes;

P é a potência mecânica consumida pelo agitador;

u_g é a velocidade superficial do gás;

N é a velocidade de agitação;

V é o volume do reator.

Os valores das constantes a, b e c variam de acordo com a natureza do agitador e das condições de operação do sistema. Garcia e Gomez, (2009), mostraram que os valores obtidos por vários pesquisadores apresentaram uma grande amplitude de variação nas diferentes correlações: $0,3 \leq a \leq 0,7$; $0,4 \leq b \leq 1$; $-0,4 \leq c \leq -0,7$.

- *Van't Riet (1979)*

A partir de comparações com resultados apresentados até então na literatura, Van't Riet (1979) mostrou em seu trabalho que a melhor correlação para o coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido na fase dada por:

$$k_L a = K \left(\frac{P}{V} \right)^a u_g^b \quad (2.23)$$

Sendo:

K, a e b são constantes;

P é a potência mecânica consumida pelo agitador;

u_g é a velocidade superficial do gás;

V é o volume do reator.

Foi mostrado que os valores encontrados dos expoentes a e b a partir da literatura eram bem dispersos: $0,4 \leq a \leq 1,0$ e $0 \leq b \leq 0,7$. Para volumes de água pura superiores a 2600L e uma potência específica (P/V) entre 500 e 10.000 W/m³, foi proposta a seguinte relação:

$$k_L a = 2,6 \cdot 10^{-2} \left(\frac{P}{V} \right)^{0,4} u_g^{0,5} \quad (2.24)$$

Tal relação apresentou uma precisão entre 20 e 40%.

- Judat (1982):

Após análises de dados disponibilizados na literatura, Judat em 1982 propôs algumas correlações do coeficiente volumétrico de transferência de massa, $k_L a$:

- ✓ Em função de números adimensionais do tipo $k_L a = f(\text{Fr}, B, G_a, D/d)$, dando a seguinte correlação:

$$k_L a = 9,85 \cdot 10^{-4} F_r^{0,6} B^{0,36} [f_1(G_a) f_1\left(\frac{D}{d}\right)]^{-0,6} \quad (2.25)$$

Onde:

$$f_1(G_a) = 1 + 4,55 \cdot 10^3 G_a^{1/3} \quad (2.26)$$

$$f_2\left(\frac{D}{d}\right) = \left[\frac{D}{d} + 3,96 \cdot 10^{-2} \left(\frac{D}{d}\right)^3\right]^{5/3} \quad (2.27)$$

$$F_r = N^2 \frac{T}{g}; B = \left(\frac{Q_G}{D^2}\right) (v_g)^{-1/3}; G_a = \frac{Re^2}{F_r} = \frac{g T^2}{N^2} \quad (2.28)$$

- ✓ Em função da potência específica (P/V) do tipo $k_L a = f((P/V), B)$, dando a seguinte correlação:

$$k_L a = \frac{9,8 \cdot 10^{-5} \left(\frac{P}{V}\right)^{0,4}}{(B^{-0,6} + 0,81 \cdot 10^{-0,65/B})} \quad (2.29)$$

Os modelos propostos por Judat, (1982) apresentaram boas correlações, uma vez que os resultados obtidos a partir da literatura apresentam uma discrepância em cerca de $\pm 20\%$ para a equação 2.25 e em cerca de $\pm 30\%$ para as Equações 2.29.

2.5.6 Transferência de massa líquido-sólido e gás-sólido em sistema gás-líquido-sólido agitado

Sistemas trifásicos agitados são bastante utilizados em processos industriais, tais como processos biológicos, reações catalíticas gás-líquido-sólidos e reações de polimerização.

Mesmo com ampla aplicação na indústria química, pouca informação ainda é encontrada na literatura a respeito da transferência de massa líquido sólido em sistemas trifásicos agitados. Em projetos de reatores normalmente são utilizados dados obtidos em sistema bifásico gás-líquido, sendo descartados os efeitos devido à etapa de transferências de massa líquido-sólido (RAMACHANDRAN; CHAUDHARI, 1983).

O estudo de sistemas trifásicos gás-líquido-sólido torna-se mais complicado devido a interação de diversos regimes fluidodinâmicos presentes no sistema. No entanto, alguns autores estudaram diversos efeitos devidos a alguns parâmetros envolvidos no processo, como por exemplo a presença da fase gasosa em que pode afetar fortemente a velocidade mínima para obter uma completa suspensão das partículas (CHAPMAN *et al.*, 1983). Nienow (1969) observou que o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido k_s aumenta até um certo limite mesmo aumentando-se ainda mais a velocidade de agitação, devido a um efeito de cobertura por bolhas de gás na superfície da partícula, inibindo a transferência da massa.

Alguns trabalhos foram desenvolvidos visando obter correlações que possam estimar o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido k_s em sistemas mecanicamente agitados, Ramachandran e Chaudhari, (1983) apresentam algumas técnicas para determinar tais correlações. Estas correlações têm sido descritas por alguns autores, a partir da equação de Frossling, descrita como:

$$Sh = 2 + A \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad (2.30)$$

Onde os seguintes números adimensionais são conhecidos como:

$$Sh = \frac{K_s d_p}{D_m} \quad (\text{Sherwood}) \quad (2.31)$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_m} \quad (\text{Schmidt}) \quad (2.32)$$

$$Re = \frac{\rho_L v_p d_p}{\mu_L} \quad (\text{Reynolds}) \quad (2.32)$$

Ainda segundo Ramachandran e Chaudhari (1983) e Harriott (1962) usaram a teoria de Kolmogoroff para elaborar as correlações de transferência de massa líquido-sólido em sistemas agitados, onde o coeficiente de transferências de massa pode ser representado como função do número de Reynolds, para partículas sólidas bem maiores que a escala Kolmogoroff, definido como:

$$Re' = \left(\frac{e d_p^4 \rho_L^3}{\mu_L^3} \right)^{1/3} \quad (2.33)$$

Sendo, e a taxa de energia fornecida por unidade de massa do líquido ao fornecida ao sistema e dissipada, definida por:

$$e = \frac{P}{\rho_L V_L} \quad (2.34)$$

Na Tabela 2 são mostradas algumas correlações do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido obtidos para reatores de tanque agitados, como descrito no trabalho de Beenackers e Van Swaaij (1993).

Tabela 2. Transferência de massa líquido-sólido em reator tanque agitado.

Referência	Sistema usado	Variação de d_p (μm)	V_L (dm^3)	Variação de Sh	Correlação proposta
Snao et al. (1974)	RTI ^a , Ác. Benzóico, KMnO ₄ e partículas de nafteno em sol. aquosa	60- 500	0,7-50	220-1280	$Sh = [2 + 0,4 Re'^{(3/4)} \cdot Sc^{(1/3)}] \psi$ (2.40)
Marrone e Kirwan, (1986)	RTI, em solução aquosa de NaOH	17-90	10,9		$Sh = 2 + 0,36 Re'^{(1/4)} \cdot Sc^{(1/3)}$ (2.41)
Asai et al. (1989)	RTI, em solução aquosa de NaOH e HCl.	5-970	1,8	270-11000	$Sh = \left[2^{5,8} + \left\{ 0,61 Re'^{0,58} \cdot Sc^{(1/3)} \right\}^{0,58} \right]^n$ $n = 1/5,8$ (2.42)

^aResina de Troca Iônica. Fonte: Beenackers e van swaaij, (1993).

Em sistemas trifásicos, além de haver a transferência dos componentes presentes na fase líquida para a fase sólida, pode ocorrer também a transferência do componente gasoso diretamente para a fase sólida. O coeficiente de transferência de massa gás-sólido pode ser determinado utilizando as correlações de Chilton e Colburn (1933), na qual propõem um coeficiente J_m associado aos números adimensionais de Sherwood de Schmidt, dada pela seguinte correlação:

$$J_m = Sh \cdot Sc^{(2/3)} \quad (2.43)$$

Sendo que Jm se relaciona com o número de Reynolds, de acordo com os efeitos da velocidade da fase fluida sobre a transferência de massa gás-sólido da seguinte forma:

$$\text{- Para Re (0,01 - 50): } Jm = 0,84Re^{-0,51} \quad (2.44)$$

$$\text{- Para Re (50 - 1000): } Jm = 0,57Re^{0,41} \quad (2.45)$$

2.5.7 Controle de regime e critérios de análise para transferência de massa

O estudo de reatores envolve todas etapas de transferência de massa associadas à cinética de reação ocorrida no processo de reação catalítica e, para isso, é necessário analisar a significância dos regimes de controle envolvido no processo. Isso é necessário, por exemplo, para garantir que os parâmetros cinéticos resultantes correspondam apenas ao regime cinético intrínseco. Nas reações catalíticas trifásicas gás-líquido-sólido, é importante avaliar a importância das resistências de transferência de massa por absorção (gás-líquido), difusão externa (líquido-sólido) e difusão interna (intraparticular). Os critérios utilizados para cada etapa estes são descritos a seguir.

2.5.7.1 Absorção gasosa

Esta etapa consiste no transporte de oxigênio presente na fase gasosa para a fase líquida. Para determinar a preponderância entre a transferência de massa na interface da bolha (fronteira gás/líquido) e a reação propriamente dita no seio do líquido, o Número de Hatta (Ha) pode ser utilizado. Este número adimensional caracteriza a razão entre as velocidades de reação e de transferência de gás no filme líquido na interface da bolha. No caso de uma reação química de velocidade igual a $r = k_{mn}C_A^m C_B^n$, onde C_A é o componente gasoso, o número de Hatta é descrito como :

$$Ha = \frac{1}{k_L} \sqrt{\frac{2}{m+1} k_{mn} D_A C_A^{*(m-1)} C_{B0}^n} \quad (2.46)$$

Sendo,

$D_A = D_{mO_2}$ coeficiente de difusão do gás no líquido (m²/s);

C_A^* : solubilidade de gás no meio líquido (mol/m³);

C_{B0} : Concentração inicial do reagente B (mol/L);

$k_L = k_b$: coeficiente de transferência de massa de absorção gasosa no lado líquido (m/s).

O número de Hatta apresenta os seguintes significados:

- Para $Ha < 0,3$: A reação é muito lenta no seio do líquido. A transferência de massa mantém a concentração de oxigênio próximo da concentração de saturação, o que demanda uma área superficial suficientemente grande.
- Para $0,3 < Ha < 3$: A reação é moderadamente rápida. A taxa de conversão depende da área interfacial, mas também da retenção de líquido.
- Para $Ha > 3$: A reação é rápida e ocorre exclusivamente no filme da interface gás-líquido. A conversão será diretamente proporcional à área interfacial das bolhas de gás.

Um outro critério para o controle de regime na etapa de transferência de massa gás-líquido é apresentado por Mills e Chaudhari (1997) através de uma fração de resistência, no qual é estimado a razão teórica da taxa de reação em relação à taxa da transferência de massa gás-líquido, dada por:

$$fe_{GL} = \frac{r_{ef}}{k_L a C_i^*} < 0,1 \quad (2.47)$$

Sendo r_{ef} é a taxa efetiva de reação obtida experimentalmente de reação, C_i^* a concentração de gás diluído na solução e $k_L a$, o coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido. Valores de fe_{GL} superiores a 0,1 indicam ordens de grandeza consideráveis, ou seja, a resistência à transferência de massa gás-líquido deve ser considerada no processo.

2.5.7.2 Difusão Externa

Difusão externa se trata da difusão de reagentes presentes no interior da fase fluida para a superfície externa de um catalisador. Para o estudo desta etapa do regime cinético, considera-se que a reação ocorre somente sobre o catalisador.

Fogler (1999) apresenta uma forma útil de modelar o transporte difusivo, consistindo em tratar a camada de fluido próxima à superfície do sólido como um filme estagnado de espessura δ . Considera-se que toda a resistência à transferência de massa se encontra neste filme estagnado hipotético e que as concentrações na interface são iguais àsquelas do interior da fase fluida. A lei de velocidade de uma espécie reagente A para a superfície é dada da seguinte forma:

$$m_{cat} r_i = k_s a_p (C_{Ab} - C_{As}) \quad (2.48)$$

Sendo, k_s é o coeficiente de transferência de massa externa, C_{Ab} é a concentração do componente A na interface líquido-sólido e C_{As} é a concentração do componente A na superfície

do catalisador. Como visto anteriormente, k_s pode ser determinado a partir de correlações apresentadas na Tabela 2, de acordo com o sistema a ser avaliado.

Para a avaliação da resistência de transferência de massa referente à difusão externa Mills e Chaudhari, (1997) adotaram um critério que permite avaliar ordens de grandeza que confirmem as limitações impostas pela etapa controladora. Considerando a velocidade de reação efetiva observável experimentalmente, r_{ef} , tem-se a fração de resistência:

$$fe_{LS} = \frac{r_{ef}}{k_s a_p \cdot C_i^*} < 0,1 \quad (2.49)$$

Sendo,

$$a_p = \frac{6w}{\rho_s d_p} \quad (2.50)$$

Sendo w a concentração mássica do catalisador, ρ_s a densidade do catalisador e d_p o diâmetro das partículas do catalisador. Este valor quantifica a resistência externa a partir de variáveis operacionais observáveis experimentalmente. Valores de fe_{LS} superiores a 0,1 indicam ordens de grandeza consideráveis, significando que a resistência à transferência de massa líquido-sólido na camada externa de fluido elevadas deve ser considerada no processo.

2.5.7.3. Difusão Interna

Para determinar se a difusão interna controla a reação em estudo é utilizado critério de Weisz-Prater que, por sua vez, utiliza taxas de reações observadas experimentalmente. O parâmetro de Weisz-Prater, Cwp , é função do fator de efetividade interna e do módulo de Thiele. Para valores de Cwp inferiores à 1 pode-se considerar que não existem limitações difusivas, como citado por Fogler (2002).

O módulo de Thiele (ϕ), neste caso, considera a velocidade de reação efetiva r_{ef} , sendo dado por:

$$\phi^2 = \frac{r_{ef} L^2}{D_e C_{As}} \quad (2.51)$$

Sendo, L o comprimento característico da partícula, D_e o coeficiente de difusão efetiva da espécie A nas estruturas porosas do catalisador e C_{As} a concentração do componente A na superfície do catalisador.

Este módulo serve como critério de funcionamento do catalisador num processo catalítico, sendo uma medida da etapa de interação na superfície ativa do catalisador e dos efeitos de difusão intraparticular. A partir do módulo de Thiele quantificado, é possível estabelecer que:

1. $\phi \rightarrow 0$: O processo funciona em regime cinético-químico, ou seja, a reação é a etapa limitante do processo;
2. $\phi < 0$: O processo funciona em regime cinético com interferência das resistências à difusão intraparticular, dito regime intermediário;
3. $\phi \ll 0$: O processo funciona em cinético francamente difusivo, limitando a velocidade global de reação.

O fator de efetividade interno (η) é um parâmetro que deve ser levado em consideração para a determinação da resistência à difusão interna do sistema, pois a magnitude deste fator (que varia de 0 a 1) indica a importância relativa das limitações devido à relação entre a difusão e a reação. Ainda segundo Fogler (2002), ele é definido como a razão entre a velocidade real da reação global e a velocidade de reação que resultaria se toda a superfície do interior da partícula fosse exposta às condições da superfície externa.

A velocidade real de reação r_A as vezes não é fácil de ser determinada devido a interferências causadas por outras etapas físicas de transferência de massa. Eliminadas estas etapas, isto é, identificando suas ocorrências em ordens de grandeza relativamente elevadas quando comparadas à velocidade de reação na superfície, resulta que $r_{ef} = r_A$, identificada então como a velocidade intrínseca do processo, em regime cinético-químico de funcionamento do catalisador. Sob condições em que efeitos de transferência de massa são limitantes, r_{ef} difere de r_A e as etapas concernentes podem então controlar o processo, sendo relacionadas pelo fator de efetividade:

$$\eta = \frac{r_{ef}}{r_A} \quad (2.52)$$

A partir da quantificação do fator de efetividade, pode-se afirmar que:

$\eta = 1$, quando em regime cinético-químico de funcionamento do catalisador;

$\eta < 1$, quando há interferência de efeitos de transferência de massa.

Fogler (2002) define fator de efetividade em função do módulo de Thiele, para uma partícula esférica de catalisador e levando em consideração uma reação de primeira ordem como sendo:

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1) \quad (2.53)$$

Finalmente, para determinar se a resistência interna controla, determina-se o critério de Weisz-Prater através da relação:

$$C_{WP} = \eta \phi^2 \quad (2.54)$$

Tem-se então, que:

- $C_{wp} \ll 1$: não existem limitações difusivas, e conseqüentemente não há gradiente de concentração no interior da partícula;
- $C_{wp} \gg 1$: a difusão interna é que limita severamente a reação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

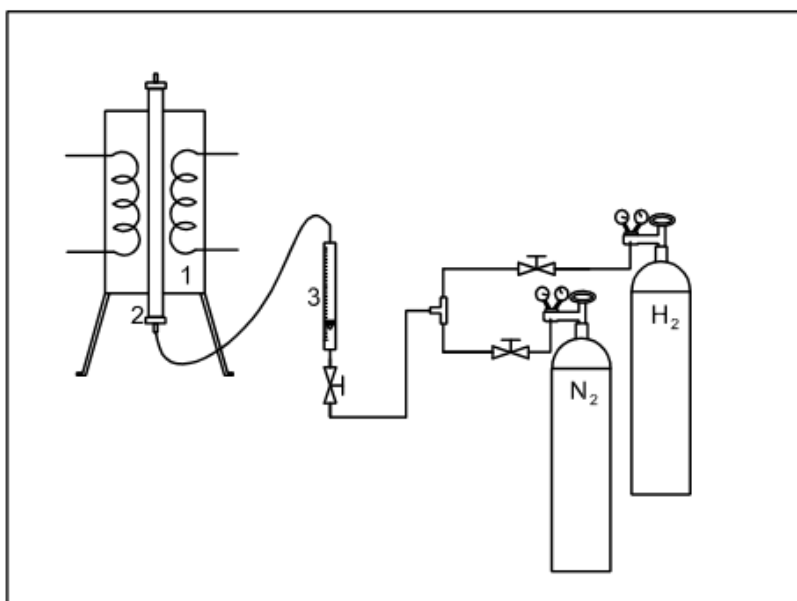
Neste capítulo serão descritos os materiais, a montagem experimental e os métodos aplicados no desenvolvimento do processo de oxidação catalítica do glicerol, bem como a metodologia aplicada para o estudo de transferências de massa envolvida no processo.

3.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

3.1.1. Forno e reator utilizados para calcinação e redução

Para os processos de calcinação e redução dos sais precursores dos catalisadores ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), foi utilizado um forno de modelo TF55030C e fabricante LINDBERG/BUE com controlador PID para o controle da temperatura, conectado por um quadro de gases. Foi utilizado um reator tipo leito fixo de fluxo ascendente para as reações de calcinação e redução dos precursores dos catalisadores. O reator, constituído de vidro boro-silicato com diâmetro interno de 4,0 cm e comprimento de 60,0 cm possui uma placa porosa na parte inferior do mesmo com a finalidade de suportar o material fino e dispersar de forma homogênea o gás com fluxo ascendente (Figura 16).

Figura 16: Esquema do sistema usado para a calcinação e redução dos catalisadores. 1.resistência elétrica para aquecimento; 2. Reator de leito fixo de fluxo ascendente; 3. Rotâmetro.



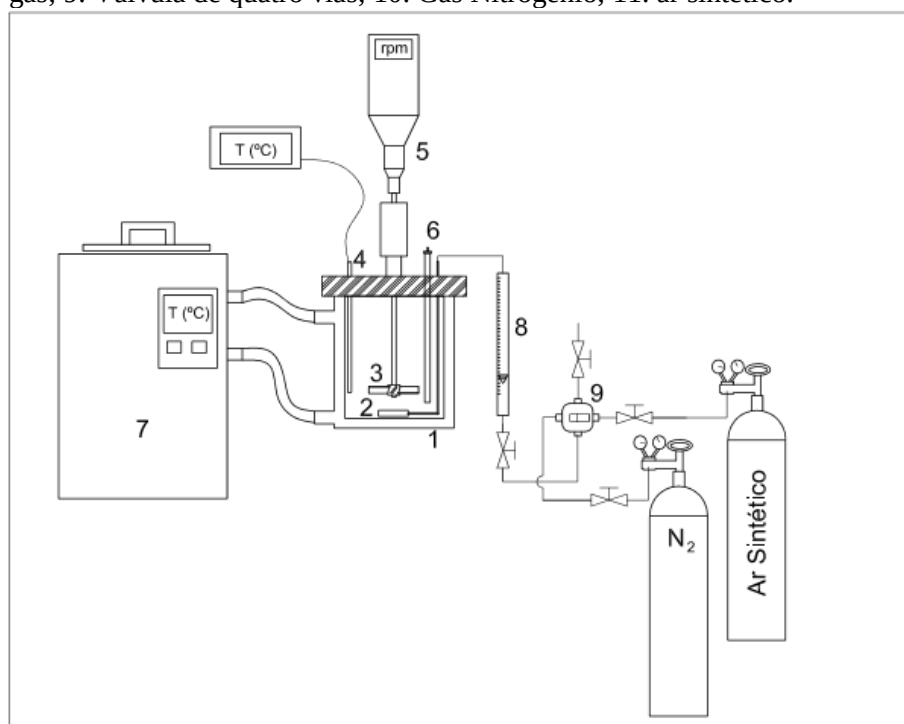
Fonte: Autor.

3.2 EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA TESTES REACIONAIS

3.2.1 Reator do Tipo Leito de Lama

As reações de oxidação foram realizadas em um reator de vidro boro silicato do tipo leito de lama com agitação mecânica com capacidade de 1000 mL, encamisado e acoplado a um banho termostático para controle da temperatura, um sistema de borbulhamento através de um poroso centralizado do fundo do vaso. A agitação foi controlada por um agitador mecânico com controle automático de rotação. No reator foi instalado um ponto de coleta de amostras e um condensador, Figura 17.

Figura 17: Montagem experimental do reator de vidro. 1. Reator; 2. Distribuidor de gás; 3. turbina para agitação; 4. Termopar; 5. Agitador mecânico; 6. Coletor de amostra; 7. Banho termostático; 8. Rotâmetro para gás; 9. Válvula de quatro vias; 10. Gás Nitrogênio; 11. ar sintético.



Fonte: Autor.

3.2.2 Cromatógrafo líquido de alta Eficiência (CLAE)

Os padrões dos reagente e produtos da oxidação foram analisados no cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), com detecção refratométrica. Foi utilizada uma bomba para controlar a vazão do eluente composto por uma solução aquosa de ácido sulfúrico 0,005M, a bomba foi fabricada pela VARIAN. Um forno elétrico com controlador automático para ajuste de temperatura foi utilizado, onde permanece a coluna cromatográfica Aminex HPX 87H sob

condições especificadas pelo fabricante para a operação da mesma (50°C; 0,6 ml/min do eluente). Foi usado um detector índice de refração da marca VARIAN, conectado a uma interface, onde são transformados os sinais elétricos em cromatogramas.

3.2.3 Reator utilizado no processo

Os experimentos para a determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa foram realizados no próprio reator de vidro boro silicato citado no item 3.2.1. Levando em consideração que os parâmetros de operações puderam ser alcançados utilizando-se:

a) Controle de temperatura:

Um termopar foi localizado dentro da fase líquida no reator e, a partir medição da temperatura interna, pode-se regular a temperatura do banho termostático que, por sua vez, circula água com a temperatura desejada pela camisa do reator para chegar à temperatura interna de operação do mesmo.

b) Agitação

O agitador, montado num eixo concêntrico com o vazo, é propulsionado por um motor elétrico (MBR, França, Modelo CF80.125F38, com 290 W) acoplado através da tampa do vazo com um sistema de rolamentos, possuindo um dispositivo eletrônico de variação de velocidade, com um *set point* ajustável entre 0 e 1100 rpm. A agitação é realizada por uma turbina com 6 pás.

c) Injeção de gás

Foi montado um sistema de injeção de gás composto por dois pontos de alimentação destinadas a dois tipos diferentes de gás e controlada por uma válvula de quatro vias direcionada para uma única entrada no reator. Com isso, após ser realizada a saturação do líquido com um gás específico, era feita troca imediata pela injeção de outro tipo de gás, fazendo com que fosse eliminado todo o gás remanescente na tubulação. Tal sistema pode ajustar a vazão de gás de 0 a 250L/h, a partir de um rotâmetro previamente calibrado e instalado antes da entrada de gás no reator.

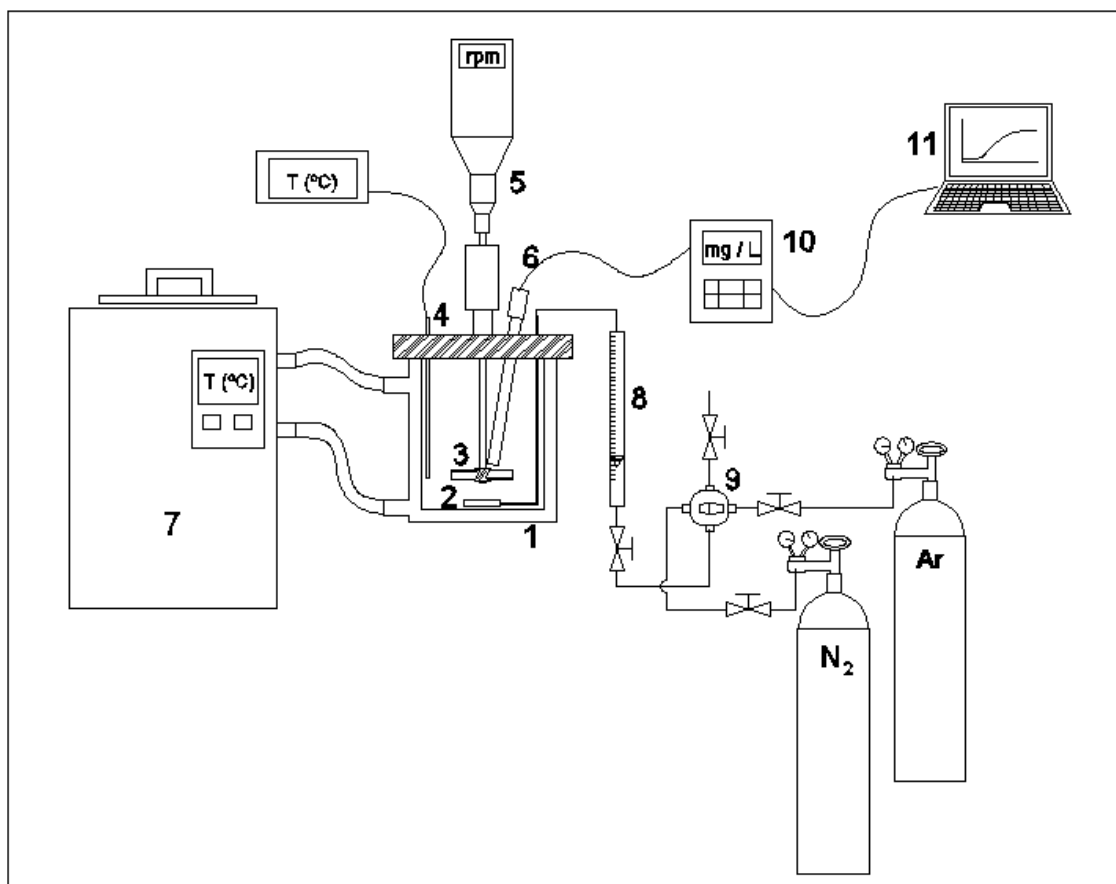
d) Análise do gás

Para a quantificação do oxigênio dissolvido na fase líquida, foi utilizada uma sonda da marca WTW FDO®-925 acoplada a um leitor WTW Multi Line-9310, capaz de obter os valores das concentrações de oxigênio com o tempo.

A Figura 18 representa a instalação experimental onde foi realizado o trabalho

laboratorial de transferência de oxigênio.

Figura 18: Esquema da montagem experimental para as medidas de kLa . 1. Reator; 2. Distribuidor de gás; 3. turbina para agitação; 4. Termopar; 5. Agitador mecânico; 6. Sonda de oxigênio; 7. Banho termostático; 8. Rotâmetro para gás; 9. Válvula de quatro vias; 10. Leitor WTW Multi Line-9310; 11. Computador com software para tratamento de dados.



Fonte: Autor.

3.3 REAGENTES QUÍMICOS

A seguir são descritos todos os reagentes utilizados nos experimentos cinéticos e de transferência de massa.

3.3.1 Gases Utilizados no Processo de Calcinação e Redução

Na etapa de calcinação foi utilizado o nitrogênio industrial de fabricante LINDE GAS com concentração de 99,9% e para a redução do precursor catalítico utilizou-se o hidrogênio industrial de alta pureza de fabricante LINDE GAS com concentração de 99,9%.

3.3.2 Reagentes Utilizados na Preparação do Catalisador Pt(0,5%)/C

Para a síntese do catalisador Pt(0,5%)/C foi utilizado como sal precursor o Tetraammineplatinum (II) chloride hydrate ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) fornecido pela aldrich e $\text{PM}=334,11\text{g/mol}$, onde o mesmo foi então reduzido à forma metálica.

3.3.3 Reagentes Utilizados no Cromatógrafo para a Padronização Externa

Ácido sulfúrico fabricado pela VETEC com 98% de pureza (mim), $\text{PM} = 90\text{g/mol}$ (H_2SO_4).

Ácido Tartrônico fornecido pela ALFA AESAR, com 98% de pureza e $\text{MM}=120,06\text{g/mol}$.

Ácido Glicérico fornecido pela SIGMA-ALDRICH, com pureza de 99,9% e $\text{MM}=106\text{g/mol}$.

Ácido Láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) fornecido pela ACROS ORGANICS, 20% em solução aquosa, $\text{MM}=90,08\text{g/mol}$.

Ácido Glicólico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) fornecido pela VETEC, com pureza de 70% e $\text{MM}=76,05\text{g/mol}$.

Ácido Oxálico diidratado ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) fornecido pela VETEC, puro e $\text{MM}=126,07\text{g/mol}$.

Glicerol fabricado pela VETEC com pureza 99,5% (mim) $\text{MM} = 92,09\text{g/mol}$ ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$).

3.4 METODOLOGIA

A seguir está descrito o método de preparação do catalisador Pt(0,5%)/C e do processamento das reações de oxidação catalítica do glicerol.

3.4.1 Preparação do Catalisador Suportado

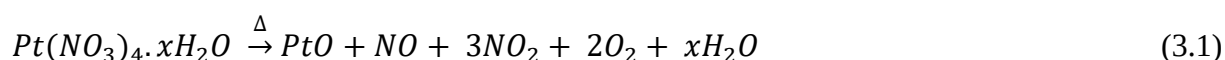
O catalisador Pt(0,5%)/C foi preparado pelo método de impregnação úmida. Como descrito na sequência:

1º Impregnação úmida: Após a preparação de uma solução aquosa do sal do metal precursor ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) numa concentração de $1,3 \text{ g.L}^{-1}$ medido o pH igual a 9,0, a 27°C , foi adicionada a quantidade desejada (14,92g) do suporte pretendido (carvão ativado). O

material permaneceu sob agitação durante 48 horas a 27°C, em seguida, foi aquecido por 7 horas e em estufa a 60°C por 24 horas.

2° Secagem: O material foi submetido à secagem lenta em chapa de aquecimento a 90°C por aproximadamente 7 horas, para a eliminação de grande quantidade de água, e em estufa a 60°C por 24 horas para a final desumidificação do material.

3° Calcinação: O precursor catalítico seco foi levado ao forno por 5 horas em atmosfera de nitrogênio sob 470°C. A calcinação do sal precursor de platina para a formação dos óxidos metálicos, é dada seguindo a reação descrita na equação 3.1:



4° Redução: Na sequência, o material foi submetido à redução seguindo o mesmo procedimento da calcinação, apenas substituiu-se o nitrogênio pelo hidrogênio diluído em 50%, e se trabalhou com temperatura de 400°C. Esta etapa é realizada para a redução do óxido do metal para a fase metálica do mesmo, segundo as equações abaixo.



5° Armazenamento: O catalisador depois da redução está pronto para uso. Então ele foi guardado em recipiente fechado para evitar oxidação deste.

3.4.2 Caracterização do catalisador

O catalisador comercial Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C fornecido pela Evonik e o catalisador Pt(0,5%)/C sintetizado no LPC-UFPE foram caracterizados segundo as técnicas de análise termogravimétrica (TGA), ponto de carga zero (pH_{ZPC}), difração de raios-X e análise textural pelo método de *Brunauer, Emmett, Teller* - BET.

3.4.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

Esta técnica de análise consiste em avaliar a estabilidade térmica do suporte, com relação à quantidade de água presente no material. A análise termogravimétrica tem como objetivo a obtenção de percentuais de perdas de massa em função da temperatura. A análise foi realizada no LATECLIM/UFPE, em uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000, com taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹, sob fluxo de 20 mL/min de N₂. A massa de material utilizado nos cadinhos de platina foi fixada em 10 mg e as mesmas foram aquecidas de 30°C a

800°C. Os resultados obtidos foram tratados com o auxílio do *software* Pyris Data Analysis, versão 11.

3.4.2.2 Ponto de Carga Zero do carvão ativado

O pH da solução é um parâmetro muito importante no processo de adsorção em solução pois determina a carga do carvão e do adsorbato (TOLEDO *et al.*, 2005). A carga de superfície do CA é uma função de pH do meio. O pH no qual a resultante das cargas na superfície sólida é zero, refere-se ao pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Abaixo do pH_{PCZ} , a superfície tem carga positiva. Acima do pH_{PCZ} , a superfície tem carga negativa. Para cátions, o componente eletrostático de energia livre aumenta a adsorção com o aumento do pH. Pois a superfície do carvão é positivamente carregada a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ e o complexo de metal íon ligante é carregado negativamente ou neutro. Enquanto que a superfície do carvão é carregada negativamente a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, o complexo de metal íon ligante é carregado positivamente ou neutro (PUZIY; PODDUBNAYA; ALONSO, 2005).

O pH do ponto de carga zero foi determinado pelo método do deslocamento de pH (NASIRUDDIN, 2007; KIKUCHI, 2006). Foram preparadas soluções de NaCl 0,50 mol.L⁻¹ com diferentes valores de pH (2 – 10) com água deionizada fervida e à temperatura ambiente. Ajustou-se o pH de cada solução no valor requerido com solução de HCl ou NaOH 0,50 mol L⁻¹. Pesou-se exatamente, 0,1000 g da amostra de CA misturando-a com 20,00 mL de soluções de NaCl 0,50 mol L⁻¹ com diferentes valores de pH inicial. Os erlenmeyers foram tampados e agitados por 24 h em banho-maria, à temperatura ambiente. O pH final foi medido e construído o gráfico, colocando-se o pH final versus o pH inicial. O pH no qual a curva cruza a linha em que o $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ é tido como o pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}). As experiências foram realizadas em duplicata.

3.4.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos por difratometria de raios-X pode ser aplicada em diversos campos nas engenharias química, metalúrgica, de minas e ciências dos materiais, entre outros. A partir da análise via difração de raios-X pode-se verificar a presença de estrutura cristalina ou a ausência de formas nos mesmos (TONGPOOTHORN *et al.*, 2011).

A análise de difração de raios-X do carvão ativado e do catalisador Pt(0,5%)/C, após redução, foi realizada por um difratômetro automático de raios-X Rigaku DMAX modelo 2400

(radiação Cu-K α , 40 kV, 20 mA). Para as análises foi utilizado o método do pó, que consiste na incidência dos raios-X sobre uma amostra na forma de pó compacto sobre um suporte, e a detecção dos raios difratados nos diferentes ângulos de incidência. Os dados de difração foram registrados utilizando varredura contínua a 0,02°/s. As fases cristalinas foram identificadas por referência ao ficheiro de dados JCPDS.

3.4.2.4 Caracterização textural

Amostras do suporte e do catalisador Pt(0,5%)/C sintetizado no LPC-UFPE foram submetidas à análise de grandezas texturais segundo isothermas de adsorção das amostras em N₂ a 77 K. A área superficial foi calculada a partir de curvas de adsorção de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). O diâmetro médio e o volume de poros foram determinados pelo método BJH conforme Rodrigues *et al.* (2011).

3.4.3 Teste Catalítico

As reações de oxidação foram realizadas no reator de vidro do tipo leito de lama, nas seguintes condições: Concentração inicial de glicerol de 100 g/L, velocidade de agitação de 500rpm, massa de catalisador de 7g, vazão da fase gasosa de 150L/h à pressão atmosférica, meio básico com uma concentração de 64 g/L de NaOH e tendo como fase gasosa o oxigênio. O processo de oxidação do glicerol foi conduzido com o catalisador comercial trimetálico Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C e outro catalisador preparado no Laboratório de Processos Catalíticos - UFPE de Pt(0,5%)/C, sendo avaliada a influência da temperatura de 40, 50 e 60°C.

Para realizar a reação, primeiro foi pesada a massa de 7,0g do catalisador, preparou-se uma solução com a quantidade de base necessária e colocou-se o catalisador juntamente com a solução dentro do reator. Em seguida, fez-se o ajuste da vazão da fase gasosa, da velocidade de agitação e da temperatura. Quando alcançadas as condições de reação o glicerol em solução foi introduzido no reator.

As amostras foram coletadas periodicamente desde o início da reação em alíquotas de 3 mL a cada 30 minutos, a partir de um difusor poroso imerso no seio do líquido, para serem diluídas (1:5) em água deionizada, filtradas e depois analisadas no CLAE.

A conversão do glicerol e seletividade dos ácidos orgânicos formados na reação de oxidação foram calculados levando em consideração as seguintes relações mássicas:

$$\text{Conversão do glicerol} = \frac{\text{massa do glicerol reagido}}{\text{massa inicial do glicerol}} \quad (3.1)$$

$$Seletividade = \frac{\text{massa do ácido formado}}{\text{massa do glicerol reagido}} \quad (3.2)$$

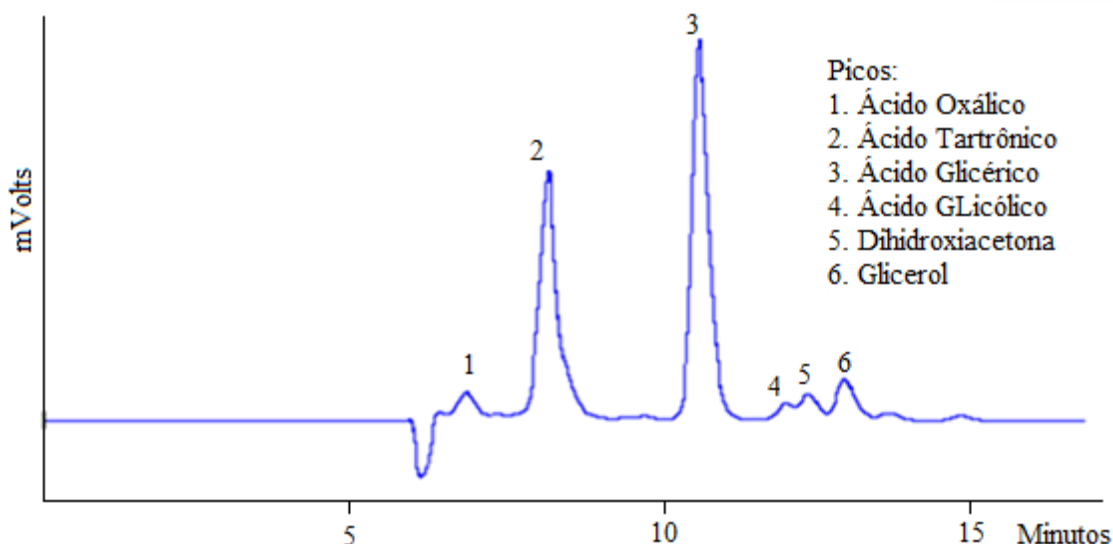
Os rendimentos dos ácidos são calculados pelo produto da conversão pela seletividade.

3.4.4 Metodologia de análise dos produtos de reação

As análises dos produtos e do reagente foram realizadas utilizando o método da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), aliada a uma interface (modelo 350) e um detector de índice de refração. O método aplicado utiliza a coluna do tipo AMINEX HPX-87H, adequada para a separação dos ácidos. Como fase móvel foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico 4,0 mM com vazão de 0,6 mL/min. A temperatura da coluna foi mantida a 50°C, por meio do forno termicamente controlado.

A Figura 19 apresenta um cromatograma característico das análises do reagente e dos produtos da reação de oxidação do glicerol. Os dados de retenção dos compostos dentro da coluna eram coletados por um software (VARIAN STAR).

Figura 19: Cromatograma característico das análises de reagente e produtos do processo de oxidação do glicerol, condições: Coluna AMINEX HPX-87H, fase móvel H₂SO₄ a 0,02N, vazão 0,6mL/min, 50°C e detector índice de refração



Fonte: Autor.

Para poder determinar as concentrações dos produtos e do reagente, foi utilizado o método de padronização externa, onde são injetadas soluções de concentrações conhecidas e obtidas suas áreas. Obtendo uma relação entre área e concentração, gerando assim curva de

calibração. Curvas de calibração foram obtidas para o ácido láctico, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido tartrônico, ácido oxálico e para o glicerol, mostradas no Apêndice A.

3.4.5 Reutilização do Catalisador

Após o processamento do glicerol via oxidação, o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C ao final da reação foi lavado com água destilada fervente, seguida de filtragem à vácuo. Em seguida, o catalisador foi mantido sob uma temperatura de 60°C por 12 horas, após secagem o catalisador está pronto para ser reutilizado.

3.4.6 Método experimental de medição do k_{La}

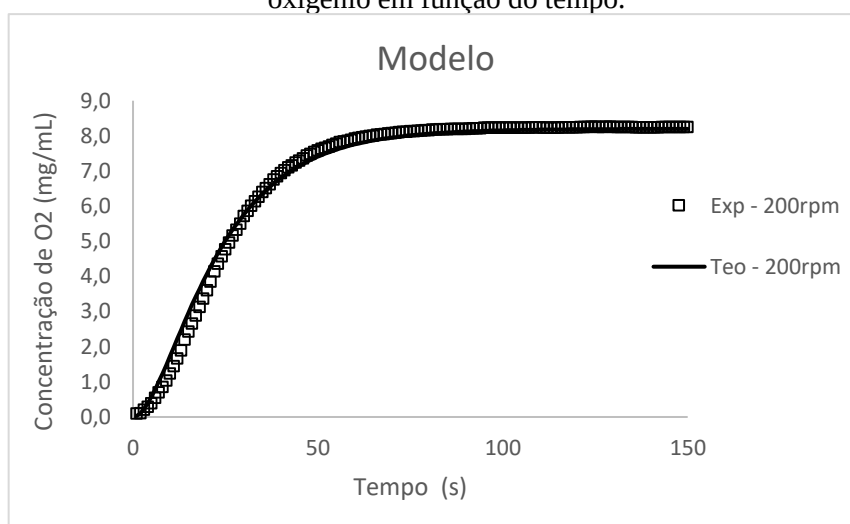
O coeficiente volumétrico de transferência de massa (k_{La}), referente ao transporte de oxigênio entre a fase gasosa e a fase líquida, foi determinado a partir da quantificação de oxigênio dissolvido na água, após o sistema ser submetido a condições adequadas de operação. O procedimento consiste em avaliar a evolução da concentração de oxigênio dissolvido no líquido, partindo da ausência de oxigênio até o ponto de saturação, sob condições constantes.

O procedimento iniciou com o enchimento do reator com água destilada até 2/3 do nível total do mesmo (1,0L) e, após estabelecida a temperatura desejada do líquido e velocidade de agitação, foram realizados os seguintes passos:

1. Início da instauração de oxigênio do sistema ao inserir gás nitrogênio no mesmo, dando-se também início à coleta de dados obtidos pela sonda e enviados ao computador, a fim de se observar o decréscimo da concentração do oxigênio dissolvido;
2. Aguardar durante um período de 5 a 10 minutos para estabilizar a dispersão oxigênio-água até que a concentração de oxigênio dissolvido no líquido seja diminuída a zero, mantendo-se a vazão do gás nitrogênio constante;
3. Realizar a troca do gás nitrogênio para o ar sintético (composto por 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio) e mudando a posição da válvula de quatro vias, mostrada no esquema da Figura 18, de modo a inserir ar sintético comprimido no sistema, verificando o aumento gradual da concentração do oxigênio no líquido até que este seja saturado;
4. Após se atingir um valor constante da concentração de oxigênio, os dados obtidos foram armazenados, tratados e, então, utilizados para a obtenção do coeficiente volumétrico de transferência de massa.

Para a determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa através da metodologia utilizada, foi aplicada a teoria dos dois filmes como o modelo que descreve a variação da concentração de oxigênio na fase líquida, para então ajustar os dados experimentais. O coeficiente volumétrico de transferência de massa $k_L a$ foi obtido por identificação entre a curva teórica descrita pela Equação 2.21 e a curva tratada da concentração de oxigênio registrada pela sonda em função do tempo e determinada experimentalmente, (MALTA, 1995). A Figura 20 mostra a curva obtida a partir da medição do oxigênio dissolvido no reator de vidro mecanicamente agitado e a curva teórica.

Figura 20: Curva experimental e teórica da evolução da concentração de oxigênio em função do tempo.



Fonte: Autor.

3.4.7 Calibração e determinação da constante de tempo da sonda

Como mencionado no item anterior, a determinação do $k_L a$ pode ser efetuado a partir da Equação 2.21, na qual possui como constante a condutância da sonda k_F e, assim sendo, é primordial que seja determinada a partir da dinâmica da mesma.

Para determinar a dinâmica da sonda de medição, considerou-se que a fase líquida é homogênea e é saturada de oxigênio, sendo o equilíbrio termodinâmico estabelecido na interface gás-líquido. Além disso, adotou-se que a dinâmica fica estável em função do tempo a partir de uma resposta de primeira ordem. Partindo-se de uma fase desoxigenada, a sonda foi então imersa numa segunda fase líquida saturada com o ar sintético e, então, a medida de concentrações de oxigênio dissolvido até o ponto de saturação de oxigênio foi tomada pela sonda. Para simular as condições de agitação no tanque colocou-se uma barra magnética na proveta, movida por um agitador magnético. Com os dados experimentais construiu-se uma

curva da concentração de oxigênio em função do tempo sob a forma linearizada apresentada pela Equação 2.20. O k_p da sonda utilizada, correspondente ao coeficiente angular da reta pode ser então obtido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No intuito do cumprimento dos objetivos estabelecidos, envolvendo a realização de operações reativas de oxidação do glicerol oriundo da glicerina produzida junto com os ésteres do biodiesel, foram formulados catalisadores suportados, condições de operação estiveram sujeitas a avaliações, repercutindo sobre as transferências de massa entre as fases da matéria utilizadas no processo trifásico.

Os processamentos de oxidação do glicerol foram executados e avaliados experimentalmente evidenciando produções de ácidos orgânicos. Com base nestes dados foi constituído um esquema reacional posto de forma quantificada via modelo matemático.

4.1 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO SISTEMA AR-ÁGUA

De forma a indicar condições que permitiram operar o processo trifásico com eficiência foram avaliados os efeitos de transferência de massa entre as fases. A partir do método dinâmico descrito na seção 2.4.2.1 foram determinados os coeficientes volumétricos de transferência de massa, k_{La} , sob diferentes condições de operação a fim de averiguar quais condições proporcionam a melhor taxa de transferência de oxigênio para a água.

Antes dos ensaios de determinação dos coeficientes volumétrico de transferência de massa, a sonda FDO-925 foi previamente calibrada e a sua constante de condutância (k_p), correspondente ao coeficiente angular da reta obtida a partir da Equação 2.20, foi quantificado com valor $k_p = 0,145 \text{ s}^{-1}$. Assim sendo, obteve-se o tempo de resposta da sonda.

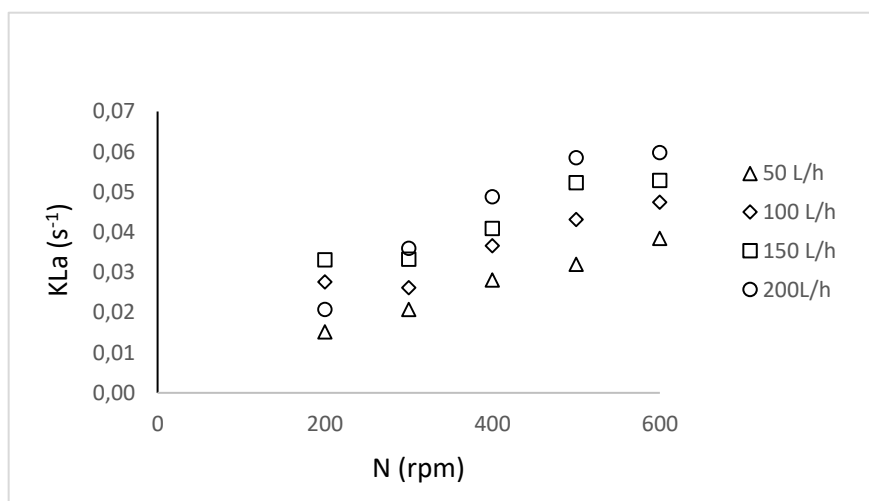
Após estabelecidos os parâmetros da sonda esta foi aplicada para a determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa. Sobre os valores deste parâmetro foram avaliados os efeitos das variáveis de operação do processo.

4.1.1 Efeito da agitação e vazão gasosa

Com o propósito de investigar o efeito da agitação (N) na transferência de oxigênio para a água, foram medidos os coeficientes volumétricos de transferência de massa gás-líquido (k_{La}) para diferentes velocidades de agitação: 200, 300, 400, 500 e 600 rpm, operando sob diferentes vazões de ar: 50 L.h^{-1} , 100 L.h^{-1} , 150 L.h^{-1} e 200 L.h^{-1} , numa temperatura de 25°C e em um volume do líquido (água destilada) de 500 mL, Figura 21. Os valores do k_{La} obtidos variaram entre $0,0152 \text{ s}^{-1}$ e $0,0598 \text{ s}^{-1}$, valores bem menores do que aquele da sonda usada para a determinação do k_{La} , mostrando assim sua adequação para as medições.

De modo geral, o k_{La} medido no reator agitado aumentou com o aumento da velocidade de agitação, a qual promoveu maiores valores da área interfacial. Ocorreram assim mais rompimentos de bolhas e diminuição do efeito de coalescência entre elas. A partir de uma agitação de 500 rpm, pôde-se observar que o k_{La} não sofreu aumento significativo operando-se nas duas maiores vazões (150L/h e 200L/h). Isso porque o regime máximo de turbulência do sistema foi alcançado nessa velocidade de agitação e a partir da vazão de 150L/h.

Figura 21: k_{La} em função da velocidade de agitação do sistema utilizando diversas vazões de Ar. $P=1$ atm; $T=25^{\circ}\text{C}$; $V_L=666$ mL

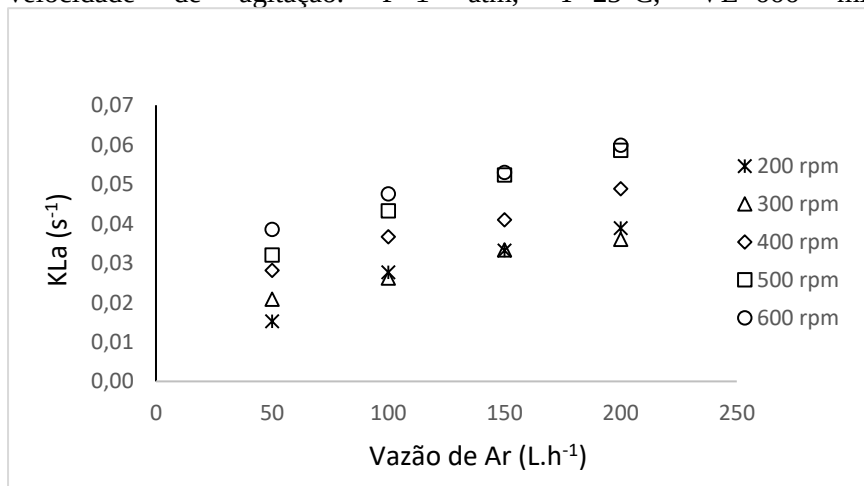


Fonte: Autor.

Já a vazão do gás no reator mecanicamente agitado apres

enta um efeito mais brando sobre o k_{La} do que o efeito da agitação, já que o seu aumento é menos significativo com o aumento da vazão do gás, como observado na Figura 22.

Figura 22: k_{La} em função da vazão de gás no sistema utilizando diversas velocidade de agitação. $P=1$ atm; $T=25^{\circ}\text{C}$; $V_L=666$ mL



Fonte: Autor.

Maiores vazões do ar para dentro do sistema promoveram aumentos da retenção gasosa na fase líquida, com maior quantidade bolhas presentes no volume do reator. Assim, houve mais elevado efeito de coalescência diminuindo a área interfacial do gás. Nestas condições de operação, o coeficiente volumétrico de transferência de massa (k_La) mostrou-se mais sensível ao efeito da velocidade de agitação do que ao efeito da vazão de gás no sistema.

Como mencionado na sessão 2.5, vários autores apresentam na literatura correlações para o k_La , as quais descrevem o seu comportamento em termos das variáveis de operação do processo. Geralmente, correlações para o coeficiente volumétrico de transferência de massa são apresentadas em função da densidade, da potência de agitação (P) e da velocidade superficial do gás (U_G). No entanto, Van't Riet, (1979) relacionou a potência de agitação (P) com a velocidade da agitação (N), ao invés de medir a energia consumida pelo agitador, com a velocidade do gás (U_G) sendo expressa pela vazão gasosa (Q_G) (SCHLUTER; DECKWER, 1992).

Como descrito por Mahfud (1994), foi determinado o coeficiente volumétrico de transferência de gás-líquido (k_La) em função da velocidade de agitação (N) e o fluxo de gás (Q_G), como descrito na Equação 4.1:

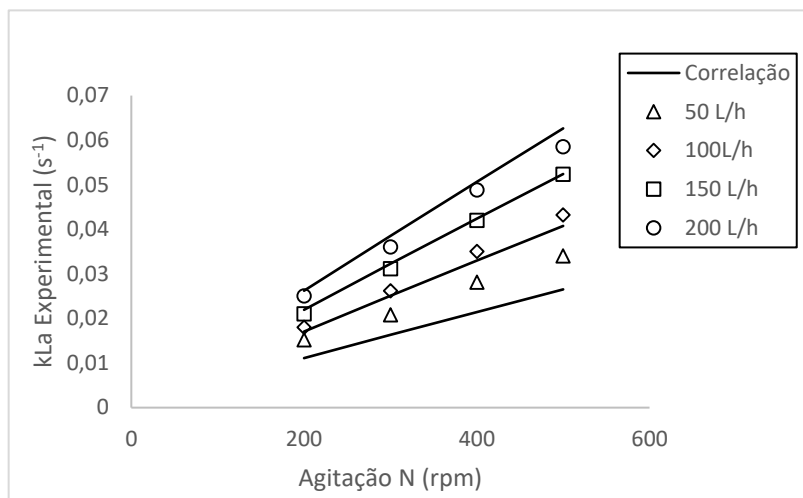
$$k_La = K \cdot N^{\alpha_1} Q_G^{\alpha_2} \quad (4.1)$$

Foi realizada uma regressão linear a partir desta equação, onde os dados experimentais foram ajustados e a constante K e os expoentes α_1 e α_2 foram obtidos, resultando na seguinte correlação:

$$k_La = 6,4 \cdot 10^{-6} \cdot N^{0,95} Q_G^{0,62} \quad (4.2)$$

No presente trabalho, levando em consideração que o k_La aumentou significativamente até a velocidade de agitação de 500 rpm (Figura 21), os ajustes foram realizados com os dados limitados até este valor. Assim, a partir da Equação 4.2, foram obtidos os perfis mostrados na Figura 23.

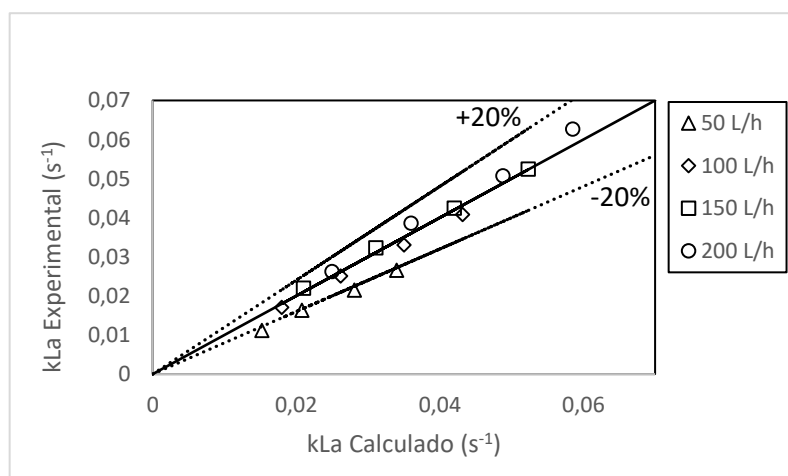
Figura 23: Correlação do k_{La} em diferentes vazões a partir da Equação 4.2



Fonte: Autor.

A partir da Figura 4.3 é possível observar que a correlação representada pela Equação 4.2 representa qualifica de forma sucinta o comportamento do coeficiente volumétrico de transferência de massa (k_{La}), uma vez que os dados experimentais se aproximam com as curvas teóricas obtidas a partir das correlações. É possível observar que o efeito mais acentuado da agitação sobre o aumento do k_{La} (Figura 21) pode ser prevista pelo expoente da velocidade de agitação (0,95), de valor maior do que o expoente da vazão do gás (0,62). Desvios inferiores a 20% (Figura 24) indicam que as correlações propostas são válidas para uma faixa ampla de condições experimentais, assim incluídas N : 200 - 500rpm; Q_G : 50 - 200L.h⁻¹; $T=25^{\circ}\text{C}$; água pura e ar sintético.

Figura 24: Comparação entre k_{La} experimentais e calculados a partir da Equação 4.2.

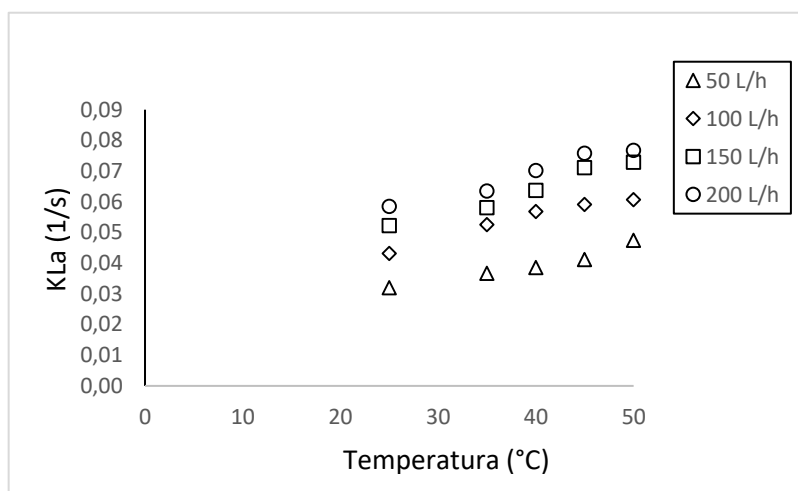


Fonte: Autor.

4.1.2 Efeito da temperatura

A partir das condições operacionais usadas e indicadas na sessão anterior, foi avaliado o efeito da temperatura sobre sistema gás-líquido. Experimentos foram realizados nas temperaturas de 25 °C a 50 °C, sob as seguintes condições: $N = 500\text{rpm}$; $V_L = 666\text{ mL}$; Q_G : 50 - 200 L.h^{-1} , as quais proporcionaram a obtenção de valores de maiores ordens de grandeza dos coeficientes volumétrico de transferência de massa (Figura 25).

Figura 25: Valores de k_{La} em função da temperatura em diferentes vazões do gás sob 500rpm de agitação.



Fonte: Autor.

O aumento da temperatura causou um efeito antagônico sobre os valores de k_{La} , devido o aumento da difusividade do oxigênio na fase líquida, enquanto houve a diminuição da retenção gasosa e a solubilidade do oxigênio diminuiu. Por ter menos gás presente na fase líquida há diminuição da área interfacial. Assim como mostrado por Jin *et al.* (2014), o aumento da temperatura elevou o valor de k_{La} (Figura 25), indicando que a difusividade do gás na fase líquida tem efeito preponderante sobre a dependência área interfacial no sistema utilizado neste trabalho. Jin *et al.* (2014) mostraram que valores de coeficiente volumétrico de transferência de massa variando entre $0,027\text{ s}^{-1}$ e $0,048\text{ s}^{-1}$ foram encontrados numa coluna de borbulhamento e em condições semelhantes às utilizadas neste trabalho. Os valores do k_{La} experimentais apresentados nesta tese são maiores que os obtidos por Jin *et al.* (2014) pelo fato de o sistema aqui estudado ter sido operado sob forte agitação.

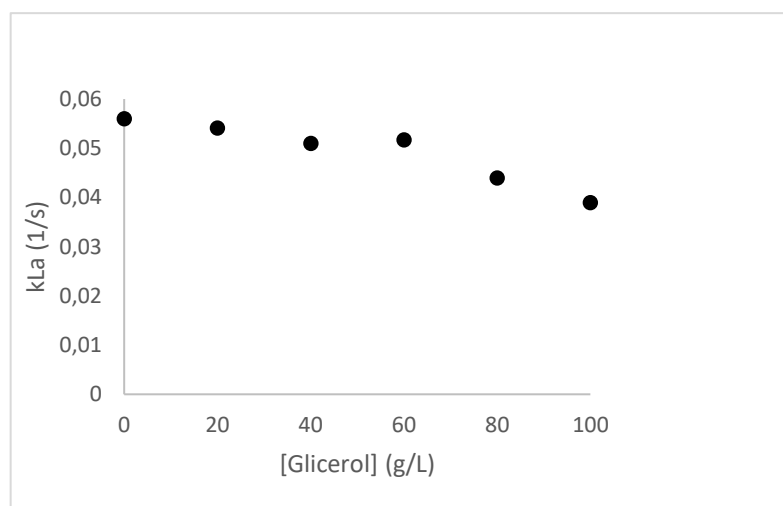
Como pode ser visto na Figura 25, não houve diferença significativa entre os valores de k_{La} obtidos nas temperaturas de 45°C e 50°C. Ainda mais, sob uma vazão do gás mais elevada as alterações não passam de cerca de 5%. Sendo assim, tem-se indicação de trabalhar sob a

vazão mais baixa (150 L.h^{-1}).

4.1.3 Efeito da concentração de Glicerol

Considerando a possibilidade de se operar com diferentes glicerinas, ou seja, soluções com diferentes concentrações aquosa de glicerol, foi investigado o efeito destas concentrações sobre o coeficiente volumétrico de transferência de massa k_{La} . Experimentos foram realizados sob as seguintes condições: $T=30^{\circ}\text{C}$ $N=500\text{rpm}$; $V_L=666 \text{ mL}$; $Q_G=150 \text{ L.h}^{-1}$ e $[\text{glicerol}]_{\text{aq}}=0-100\text{g.L}^{-1}$, as quais proporcionaram a obtenção de valores de maiores ordens de grandeza dos coeficientes volumétrico de transferência de massa (Figura 26).

Figura 26: Valores de k_{La} em função da concentração de glicerol na fase líquida. Condições: $N=500\text{rpm}$; $T=30^{\circ}\text{C}$; $Q=150\text{L/h}$.

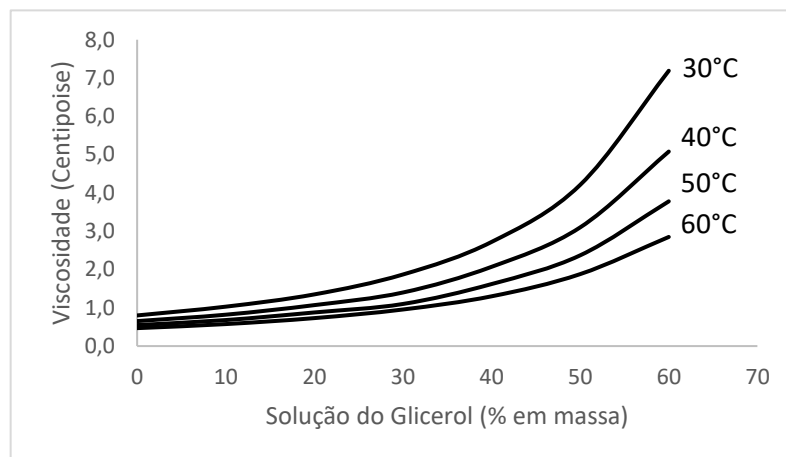


Fonte: Autor

Verificou-se que a adição de glicerol na fase líquida do sistema induziu a um decréscimo do k_{La} . Acredita-se que este efeito se deve ao aumento da viscosidade dinâmica da solução aquosa que, por sua vez, está diretamente relacionada à concentração do glicerol sob mesma pressão e temperatura. A Figura 27 mostra o aumento da viscosidade dinâmica em função da concentração do glicerol na fase aquosa para diferentes temperaturas.

Teoricamente a difusão de uma substância em um solvente se relaciona como inversamente proporcional à viscosidade deste (WILKE; CHANG, 1955). Como o coeficiente de transferência de massa é proporcional à difusividade, com o aumento da viscosidade da solução de glicerol, a difusividade do oxigênio no meio deve diminuir e, consequentemente o k_{La} .

Figura 27: Viscosidade em função da concentração de Glicerol na fase líquida.



Fonte: Autor.

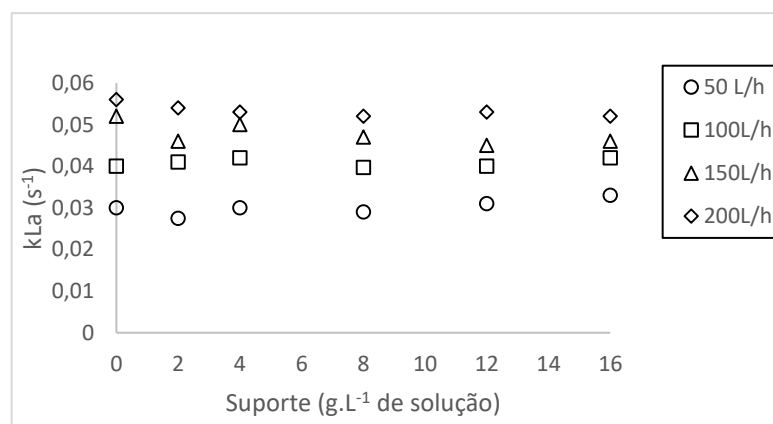
4.1.4 Efeito da concentração das partículas sólidas no sistema trifásico

Com base nos experimentos realizados sob as condições utilizadas, foi verificado o efeito da quantidade de material particulado catalítico sobre o coeficiente volumétrico de transferência de massa, k_{La} . A Figura 28 mostra que a adição de partículas sólidas no sistema acarretou num pequeno aumento do k_{La} para as duas menores vazões de gás no sistema. Isto pode ser explicado pelo fato de que as partículas colidem e interagem com e interferem sobre a interface gás-líquido rompendo bolhas de gás em bolhas menores causando assim o aumento da área interfacial.

Mena *et al.*, (2011) também observou uma redução de k_{La} com o aumento do peso de sólidos, onde para baixo carregamento de sólidos ($\leq 3\%$ vol) k_{La} aumenta com o conteúdo sólido e depois diminui com adições sólidas adicionais. O aumento da difusão de gás no filme líquido e a mistura de gás no seio do líquido podem, portanto, ser aumentadas pela presença de partículas, levando a um aumento no coeficiente de transferência de massa k_l (KLUYTMANS *et al.*, 2003).

Para vazões de gás mais elevadas (150 e 200 L.h⁻¹) não foi observado o mesmo comportamento, por se ter alcançado um regime turbulento a ponto das partículas não exercerem influência sobre os valores do coeficiente volumétrico de transferência de massa.

Figura 28: k_{La} em função da concentração mássica das partículas do suporte do catalisador (carvão ativado). Efeito da vazão de ar; $P=1\text{ atm}$; $T=25^{\circ}\text{C}$; $V_L=666\text{ mL}$



Fonte: Autor.

4.2 ANÁLISE DA ETAPA CONTROLADORA DO PROCESSO

Foi realizada uma análise das resistências relativas à transferência de massa e interação fluido-sólido, a partir dos dados experimentais, buscando-se determinar a etapa limitante do processamento catalítico do glicerol.

4.2.1 Absorção do gás

Para o estudo do controle de regime na etapa de transferência de massa gás-líquido foi aplicado o critério apresentado por Mills e Chaudhari (1997), a partir da Equação (2.47) descrita no item 2.6.1. Para isto foi determinada experimentalmente a taxa efetiva de reação ocorrida no reator do tipo leito de lama utilizando o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C em operações a diferentes temperaturas. Os valores de k_{La} para cada temperatura, bem como as respectivas frações de resistências estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Critério de controle de regime proposto por Mills e Chaudhari, (1997) sob diferentes temperaturas.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	r_{ef} (g/s.L)	$\frac{r_{ef}}{k_{La}.C_i^*}$
40	0,0057	8,88
50	0,0059	9,29
60	0,0067	10,52

Como os valores de $f_{e_{GL}}$ são bem superiores a 0,1, a resistência à transferência de massa gás-líquido deve ser considerada no processo. Demirel *et al.*, (2007) mostraram que valor de $f_{e_{GL}}$ em torno de 0,085 foi obtido ao operar em sistema fechado e com pressão em cerca de 10 bar, ou seja, num ambiente em que a concentração do oxigênio é da ordem de cem vezes maior do que num reator aberto.

4.2.2. Difusão externa

O coeficiente de transferência de massa líquido-sólido foi determinado utilizando-se o número de Sherwood de acordo com a correlação proposta por Marrone e Kirwan (1986), a partir da Equação 2.41. Para isso foram utilizadas as Equações 2.36 e 2.37, quantificando-se os números de Schmidt e Reynolds, respectivamente.

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos para os números adimensionais mencionados anteriormente, bem como os valores dos coeficientes de transferência de massa líquido-sólido (k_s). Foi considerado que as partículas do catalisador possuem esfericidade igual a 1,0.

Tabela 4: Valores obtidos para os números adimensionais e para o k_s .

d_p (μm)	Sc	Sh	k_s (cm.s^{-1})
55	0,731	28,93	3,59

O valor de k_s encontrado apresenta mesma ordem de grandeza que os valores obtidos por Demirel *et al.*, (2007) (em torno de 7,73) considerando que, além da pressão do sistema, os demais parâmetros de operação são similares para ambos os trabalhos. Em seguida, aplicou-se o critério proposto por Mills e Chaudhari (1997) utilizando-se a Equação 2.49. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Critério de controle de regime proposto por Mills e Chaudhari, (1997) para o sistema líquido-sólido.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	r_{ef} ($\text{g.s}^{-1}.\text{L}^{-1}$)	$\frac{r_{ef}}{k_s a_p \cdot C_i^*}$
40	0,0057	0,0207
50	0,0059	0,0217
60	0,0067	0,0245

Como observado na Tabela 5, o critério adotado a partir da Equação 2.49 ($fe_{Ls} < 0,1$) foi satisfeito. Assim, as transferências de massa líquido-sólido do oxigênio e do glicerol através da interface líquido-sólido, bem como a transferência de massa no sistema gás-sólido, não devem ser consideradas como as etapas limitantes do processo global de oxidação catalítica do glicerol.

4.2.3. Difusão interna

Com o propósito de determinar se a difusão interna limita o processo de oxidação catalítica, foi utilizado o critério de Weisz-Prater (Equação 2.54). Para isto, foi calculado o módulo de Thiele e o fator de efetividade interno.

Para o cálculo do módulo de Thiele, definido pela Equação 2.51, considerou-se que a esfericidade das partículas de catalisador é igual a 1,0 e a lei de velocidade da reação obtida experimentalmente. Neste caso, considerou-se a reação de ordem 1 em relação à concentração do glicerol e a concentração de oxigênio constante na fase líquida. Desta forma a fórmula do módulo de Thiele experimental pôde ser reescrita como:

$$\phi_{exp} = \frac{d_p}{6} \left[\frac{\rho_p r_{ef}}{\omega D_{ef} C_i^*} \right]^{0,5} \quad (4.3)$$

O fator de efetividade interno foi encontrado a partir da Equação 2.53. Os resultados obtidos para o módulo de Thiele, para o fator de efetividade são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores obtidos para o módulo de Thiele e fator de efetividade.

D_{ef}	ϕ_{exp}	η	C_{wp}
$6,83.10^{-6}$	0,0385	0,9999	$1,48.10^{-3}$
$9,11.10^{-7}$	0,105	0,9999	$1,11.10^{-2}$

Observa-se, a partir da Tabela 6, que a resistência referente à transferência de massa interna, ou seja, a difusão intraparticular ocorre de forma mais rápida que à etapa de reação química, sendo, então, o processo regido por regime químico.

4.3 PROCESSAMENTO CATALÍTICO DO GLICEROL

Com o propósito de viabilizar o processamento da glicerina, coproduto da fabricação do biodiesel, desenvolveu-se a oxidação do glicerol, forma mais pura da glicerina, para a produção de ácidos orgânicos (ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico e ácido oxálico). Operou-se em presença de catalisador comercial de Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C, fornecido pela empresa Evonik e Pt(0,5%)/C sintetizado no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) – UFPE pelo método de impregnação úmida.

Neste tópico são apresentados os resultados referentes à preparação, caracterização, avaliação dos catalisadores utilizados no processamento via reação de oxidação da glicerina e as correspondentes validações dos modelos cinéticos. Tomou-se como base o processamento catalítico do glicerol com o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C fornecido pela Evonik (Brainer *et. al*, 2014). Em etapa subsequente foi sintetizado e aplicado um catalisador monometálico de platina Pt(0,5%)/C, visando tornar o processamento mais viável pelo custo do catalisador com baixo teor de platina.

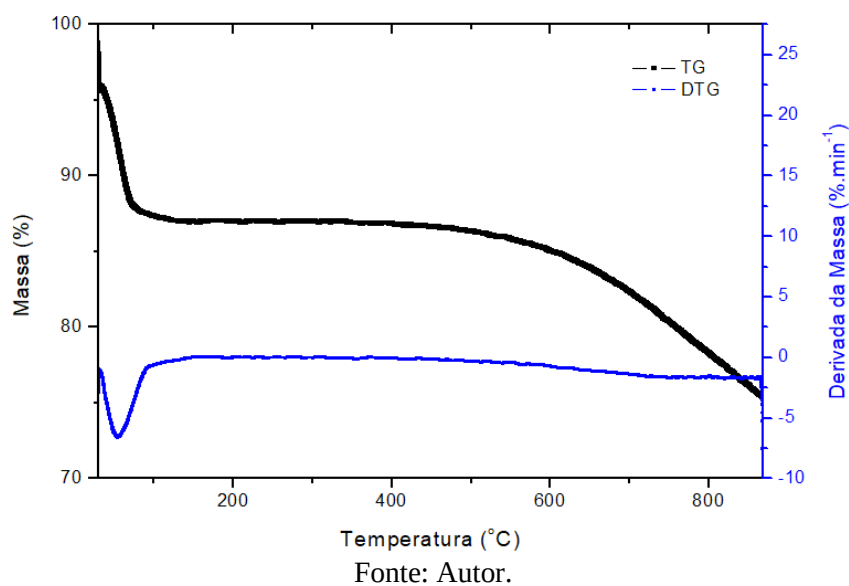
4.3.1 Caracterização físico-química do catalisador Pt(0,5%)/C

A caracterização físico-química dos catalisadores envolveu análises de composição, propriedades texturais e formação das fases ativas, permitindo uma interpretação mais abrangente dos efeitos sobre as reações de oxidação do glicerol.

4.3.1.1 Análise termogravimétrica (ATG)

A Figura 29 representa o termograma do carvão ativado usado como suporte. As curvas TGA/DTG mostram a primeira perda de massa, a qual ocorreu entre 60 e 110°C. Esta perda foi atribuída à eliminação da água adsorvida do ambiente pelo sólido. A segunda perda foi observada a partir de 400°C, possivelmente devido à decomposição de uma estrutura completa, provavelmente da lignina presente em materiais de origem vegetal (YAGMUR; OZMAK; AKTAS, 2008). A curva TGA mostra que o carvão ativado (suporte), fornecido pela CARBOMAFRA S/A, possui uma grande estabilidade térmica visto que a perda de massa total razoável em torno de 25%.

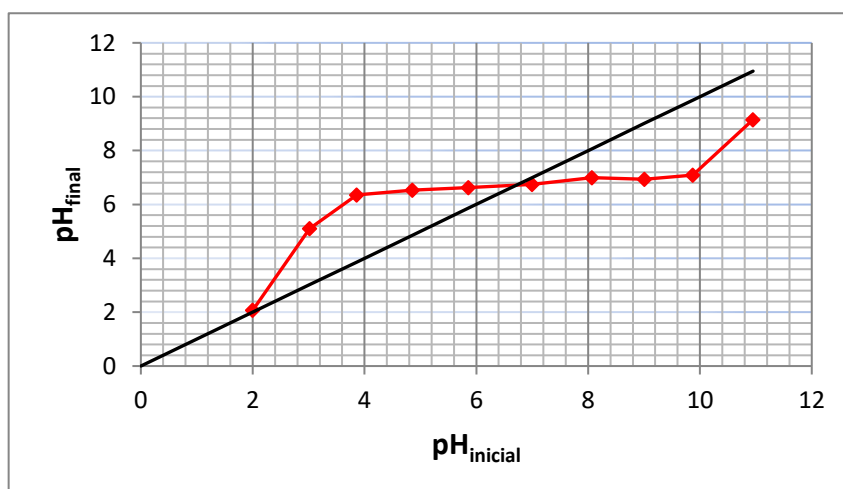
Figura 29 - Análise termogravimétrica do carvão ativado utilizado como suporte do catalisador de platina.



4.3.1.2 Ponto de Carga Zero do carvão ativado (PCZ)

A Figura 30 apresenta a intersecção entre a bissetriz e a curva de pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para a γ -alumina utilizada na preparação dos catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ produzidos nas condições: 0,1 g, massa de γ -alumina; 20,0 mL, volume de NaCl 0,1 M; pH 2 – 10.

Figura 30. Gráfico do pH_{PCZ} do carvão Ativado utilizado como suporte do catalisador Pt(0,5%)/C.

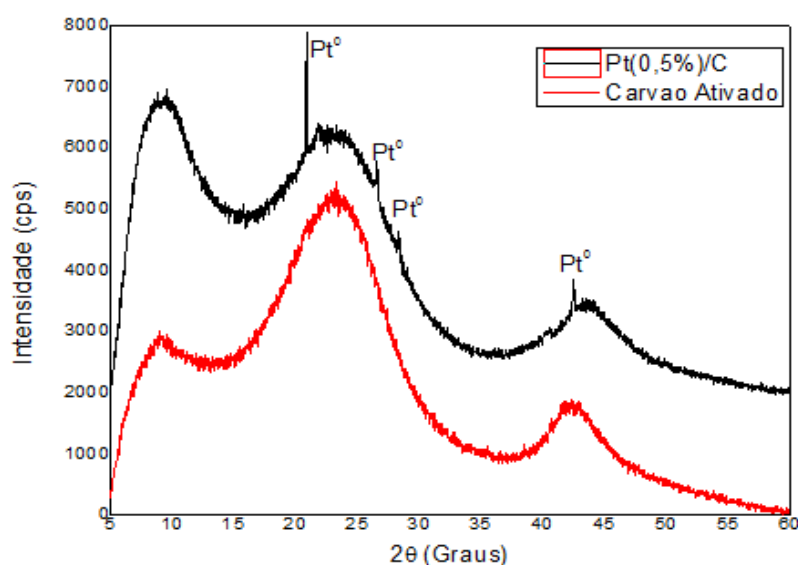


De acordo com a Figura 30, o $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,8$, logo o material possui carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions em pH's abaixo do PCZ e favorecendo a adsorção de cátions em pH's acima do PCZ. Levando em consideração o valor do PCZ do suporte utilizado, foi elevado o pH da solução do sal precursor utilizado ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) a fim de que a platina contida no cátion $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ fosse então adsorvida na superfície do suporte.

4.3.1.3 Difração de Raios-X

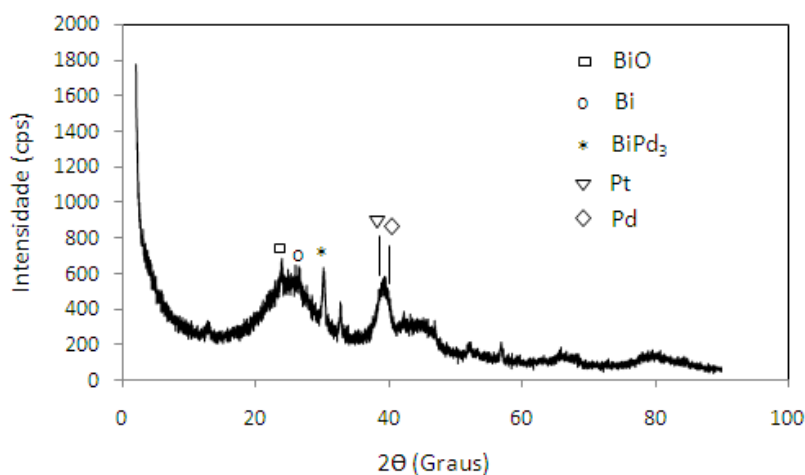
O método de difração de raios-X foi utilizado neste trabalho com o objetivo de examinar a cristalinidade do metal suportado em carvão ativado. O difratograma obtido para o catalisador de platina suportado em carvão ativado e o trimetálico Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C são apresentados na Figura 31 e 32.

Figura 31: Difratograma de raios-x do catalisador Pt(0,5%)/C.



Fonte: Autor.

Figura 32 - Difratograma de raios-x do catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C.



Fonte: Autor.

A Figura 31 mostra que o caráter amorfo do carvão ativado foi mais evidente que os picos referentes à platina metálica, devido à baixa concentração desse metal inserida no suporte.

Entretanto, mesmo estando em baixa concentração, os picos da platina na forma metálica podem ser sugeridos no ângulo de $20,85^\circ$ e $26,63^\circ$, $28,87^\circ$ e $42,46^\circ$. As fases BiO, BiPd₃, Pt, Pd no sistema trimetálico podem ser visualizadas na Figura 32. Arcanjo. (2017) mostram que a banda larga localizada entre $2\theta = 20-30^\circ$ é característico de materiais amorfos e que o carvão ativado presentes em catalisadores Pd/C e Pt /C podem ser visualizada um pico em $2\theta = \sim 39^\circ$ e $2\theta = \sim 40^\circ$, respectivamente.

4.3.1.4 Análise Textural - BET

Amostras do suporte e do catalisador Pt(0,5%)/C foram submetidas à análise de grandezas texturais segundo isotermas de adsorção das amostras em N₂ a 77 K. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N₂ para os materiais.

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume total dos poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro dos poros (Å)
Carvão ativado	810,4	0,030	17,8
Pt(0,5%)/C	596,6	0,037	20,0

A análise de BET revelou alta área superficial do suporte e do catalisador Pt(0,5%)/C. O catalisador apresentou uma redução de 26% em sua área superficial devido à deposição da fase metálica. De acordo como a IUPAC (1982) o carvão utilizado é classificado como microporoso.

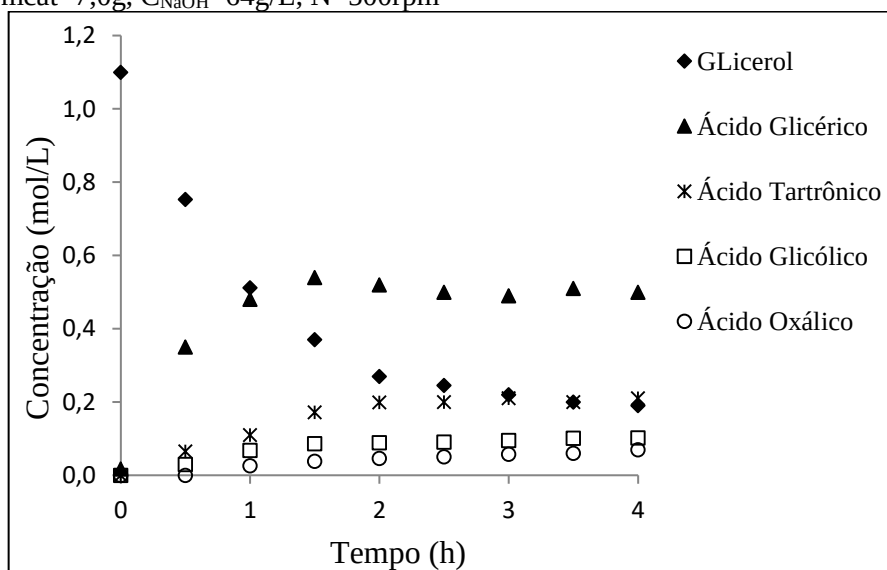
4.4 TESTES CATALÍTICOS NAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

O processamento do glicerol via oxidação catalítica requer algumas condições de operação específicas para que a reação ocorra de forma efetiva para a produção seletiva de ácidos orgânicos. Assim, vários parâmetros, como tipo de catalisador, teor da fase metálica, temperatura de reação, razão molar NaOH/Glicerol, velocidade de agitação, vazão de gás no sistema, pressão e massa de catalisador na mistura reacional foram otimizados em estudos anteriores (Brainer *et al.*, 2014)). Neste trabalho, procurou-se adotar condições de operação relativamente brandas, principalmente, com relação à pressão e a temperatura.

4.4.1. Teste catalítico usando o catalisador Pd(4%)Pt(1%)Bi(5%)/C

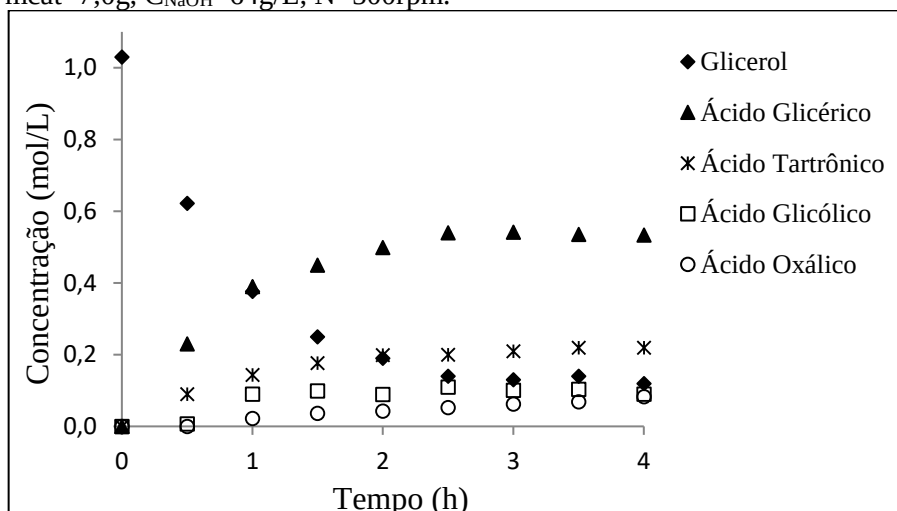
Brainer *et al.* (2014) mostraram que o catalisador comercial do tipo trimetálico Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C fornecido pela empresa Evonick promoveu alta conversão do glicerol e seletividade em relação ao ácido glicérico. Neste trabalho, este catalisador foi testado e tomado como referência a fim de se avaliar comparativamente a conversão e a seletividade obtidas com um novo catalisador sintetizado. O catalisador foi testado usando as seguintes condições operacionais: pressão atmosférica, temperatura de 40°C e 60°C, massa do catalisador igual a 7,0g, razão molar NaOH/glicerol igual a 1,5, vazão de oxigênio de 150 L/h e concentração inicial de glicerol igual a 1,09 mol/L. Os resultados desta avaliação são apresentados nas Figuras 33 – 35.

Figura 33 - Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C; Condições operacionais: T=40°C, $C_{G0}=1,09\text{g/L}$, $P_{O_2}=1\text{ atm}$, $Q_{O_2}=150\text{L/h}$, t=4h e $m_{cat}=7,0\text{g}$, $C_{NaOH}=64\text{g/L}$, N=500rpm



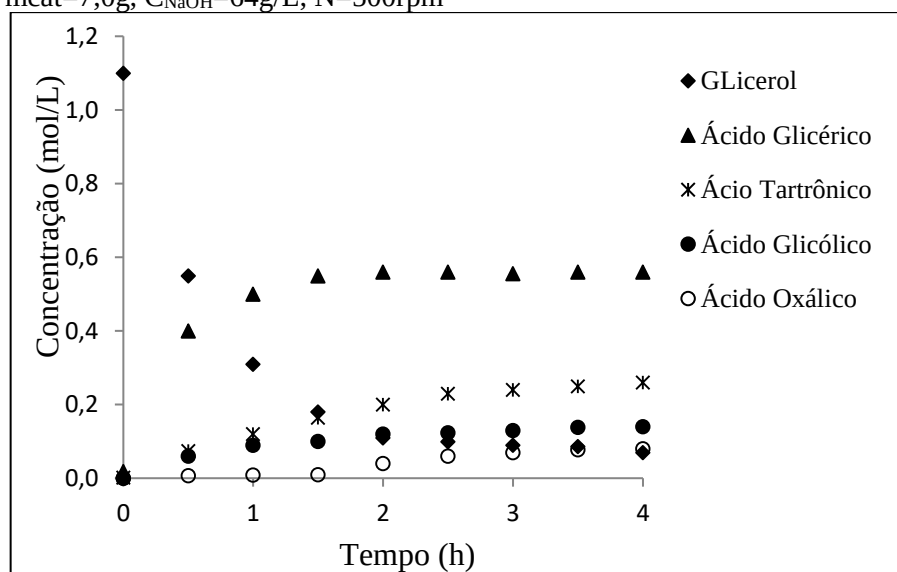
Fonte: Autor.

Figura 34 - Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C; Condições operacionais: $T=50^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{G0}}=1,09\text{g/L}$, $P_{\text{O}_2}=1\text{ atm}$, $Q_{\text{O}_2}=150\text{L/h}$, $t=4\text{h}$ e $m_{\text{cat}}=7,0\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$.



Fonte: Autor.

Figura 35 - Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C; Condições operacionais: $T=60^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{G0}}=1,09\text{g/L}$, $P_{\text{O}_2}=1\text{ atm}$, $Q_{\text{O}_2}=150\text{L/h}$, $t=4\text{h}$ e $m_{\text{cat}}=7,0\text{g}$, $C_{\text{NaOH}}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$.



Fonte: Autor.

A conversão do glicerol na temperatura de 60°C foi mais elevada do que aquela obtida na temperatura de operação de 40°C . Após 1,5 hora de reação a seletividade do ácido glicérico chegou a um patamar máximo. A partir dos resultados obtidos na reação de oxidação catalítica do glicerol, a conversão do glicerol e seletividades dos ácidos formados foram então calculados a partir das Equações 3.1 e 3.2, sendo estas apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Oxidação do glicerol usando o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C. Condições: $C_{G0}=1,1\text{g/L}$, $P_{O_2}=1\text{ atm}$, $Q_{O_2}=150\text{L/h}$, $t=4\text{h}$ e $m_{\text{cat}}=7,0\text{ g}$, $C_{\text{NaOH}}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$.

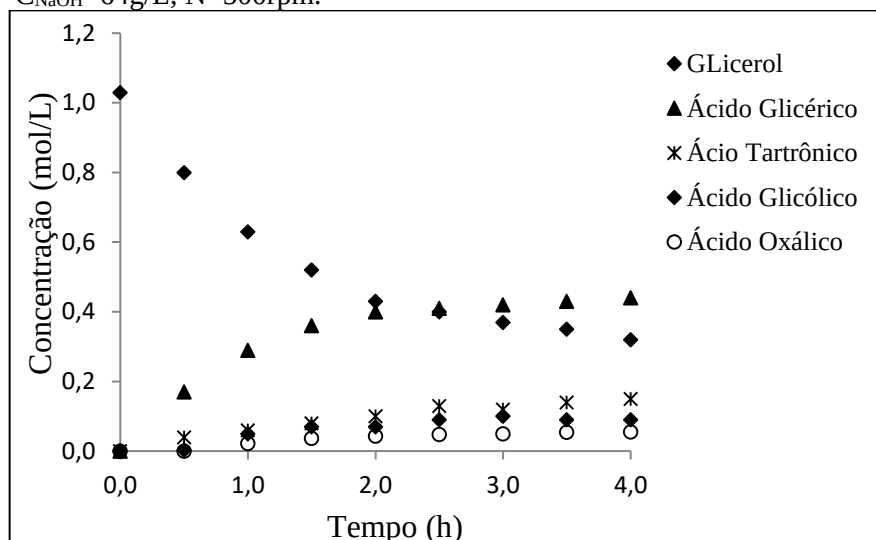
Temperatura(°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
	G	AO	AT	AG	AGL
40	82,7	8,8	23,1	56,0	12,1
50	88,3	9,2	24,2	58,6	9,9
60	93,6	7,8	25,2	54,4	13,6

Da Tabela 4.6 verifica-se que a temperatura influenciou diretamente na conversão do glicerol que cresceu de 82,7% a 40°C para 93,6% a 60°C. No entanto, quando se fez a comparação em termos da seletividade em ácido glicérico, no tempo total de 4 horas de reação, obteve-se uma pequena diminuição de 56,0% a 40°C para 54,4% a 60°C. Tal fato pode ser explicado como devido à oxidação consecutiva da hidroxila primária do ácido, como descrito por Bianchi *et al.* (2005).

4.4.2. Teste catalítico usando o catalisador Pt(0,5%)/C

Como citado anteriormente, o uso da platina como fase ativa do catalisador heterogêneo nas reações de oxidação em fase líquida tem sido bastante comum, já que o mesmo apresenta uma boa atividade para processo de oxidação. Baseado em tais informações, o catalisador de platina suportado em carvão ativado, Pt(0,5%)/C, foi sintetizado e avaliado nas reações de oxidação do glicerol, nas as seguintes condições operacionais: pressão atmosférica, temperatura de 40, 50 e 60°C, massa do catalisador igual a 7,0g, razão molar NaOH/glicerol igual a 1,5, vazão de oxigênio de 150L/h e concentração inicial de glicerol igual a 1,09 mol/L. Os resultados desta avaliação estão apresentados na Figura 36.

Figura 36 - Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pt(0,5%)/C; Condições operacionais: $T=60^{\circ}\text{C}$, $C_{G0}=1,09\text{g/L}$, $P_{O_2}=1\text{ atm}$, $Q_{O_2}=150\text{L/h}$, $t=4\text{h}$ e $m_{\text{cat}}=7,0\text{ g}$, $C_{\text{NaOH}}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$.



Fonte: Autor.

O catalisador Pt(0,5%)/C mostrou uma boa atividade no processo, com uma conversão considerável após um tempo reacional de 4,0h horas. O principal produto obtido foi ácido glicérico seguido pelo ácido tartônico. O catalisador Pt(0,5%)/C apresentou uma conversão do glicerol mais baixa que a alcançada com o catalisador Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C. Em termos de seletividade, o catalisador Pt(0,5%)/C conseguiu processar com ácido glicérico a 62,0%, enquanto o catalisador Pd(4%)-Bi(5%)-Pt(1%)/C havia ficado em 54,4% a 60°C . A conversão e as seletividades obtidas para as reações processadas sob estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Oxidação do glicerol usando o catalisador Pt(0,5%)/C. Condições: $C_{G0}=1,09\text{g/L}$, $P_{O_2}=1\text{ atm}$, $Q_{O_2}=150\text{L/h}$, $t=4\text{h}$ e $m_{\text{cat}}=7,0\text{ g}$, $C_{\text{NaOH}}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$.

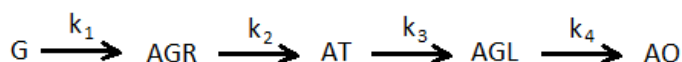
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
	G	AO	AT	AG	AGL
40	53,6	11,0	32,9	55,9	17,3
50	64,1	10,6	21,2	56,1	13,6
60	68,9	7,7	21,1	62,0	12,7

4.4.3 Modelagem Cinética da Oxidação Catalítica do Glicerol

O comportamento experimental observado para a reação de oxidação catalítica do glicerol pôde ser representado por um modelo cinético proposto levando-se em consideração as etapas de primeira ordem, conjugando-se as degradações sucessivas dos produtos formados a partir do glicerol. A partir do resultado obtido para o catalisador de Pt(0,5%)/C, formulou-se uma hipótese de modelo cinético, levando-se em consideração os efeitos de adsorção na superfície segundo Langmuir associada aos efeitos cinético segundo Hinshelwood, bem como os efeitos de transferência de massa envolvida no processo.

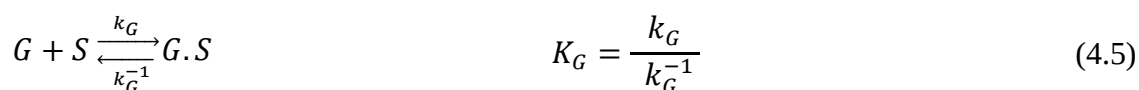
Para o estudo da etapa cinética, considerou-se a rota reacional da oxidação catalítica do glicerol recentemente publicada por: Worz, Brandner e Claus (2009) (Figura 7), na qual a cinética é baseada. Tomou-se como base a proposta de um mecanismo modificado devido à etapa na qual ocorre a participação de componentes intermediários como o gliceraldeído, ácido hidroxidopirúvico e ácido glioxálico, admitindo-se rápidas velocidades de formação e consumo e considerando a aproximação do estado estacionário segundo a lei cinética. Foi, então, proposto o mecanismo simplificado para os componentes analisáveis G (glicerol), AGR (ácido glicérico), AT (ácido tartrônico), AGL (ácido glicólico) e AO (ácido oxálico), conforme apresentado na Figura 37.

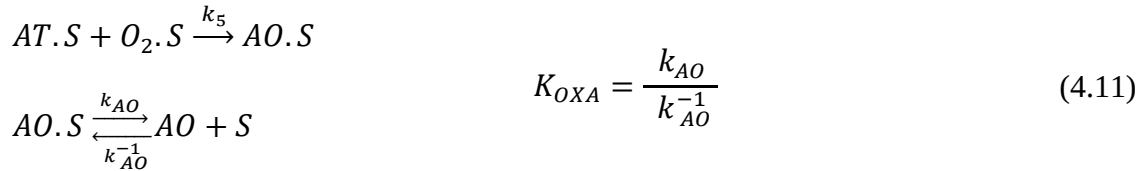
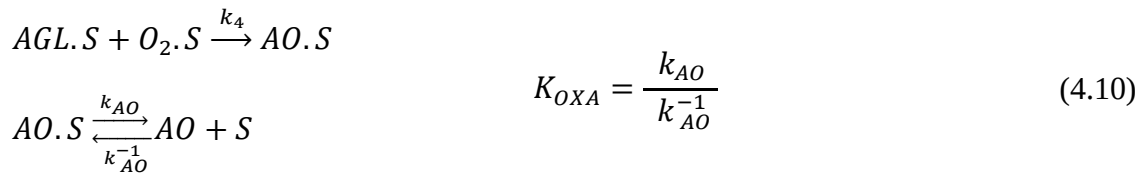
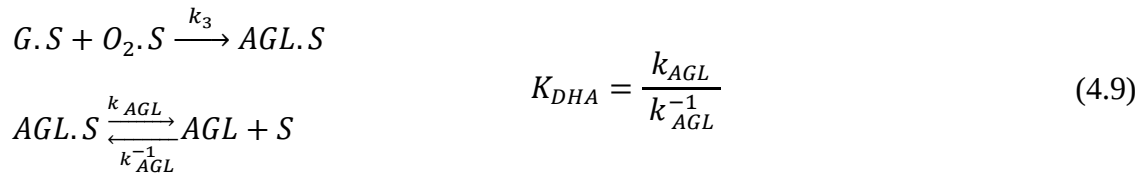
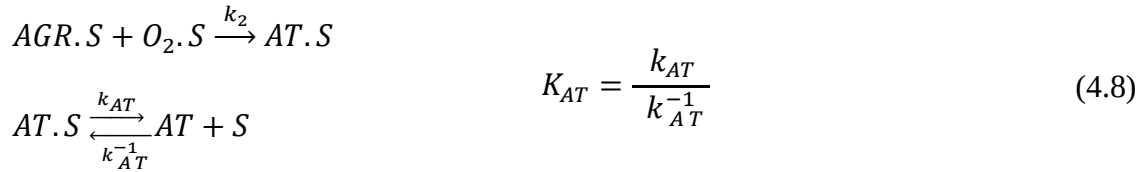
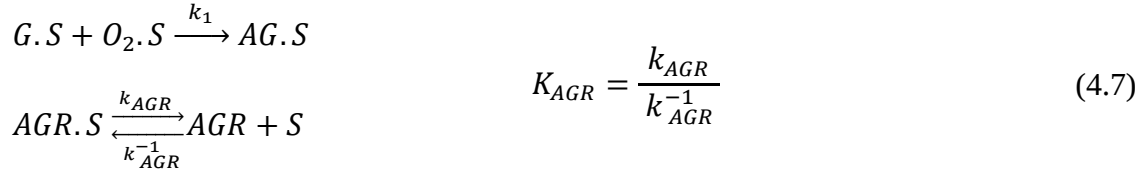
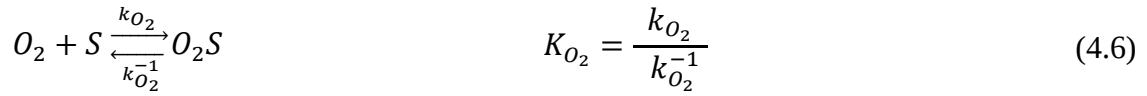
Figura 37 - Mecanismo simplificado proposto para a oxidação catalítica do glicerol na presença de NaOH no meio reacional.



Fonte: Autor.

Segundo o mecanismo cinético simplificado proposto que considera a quimissorção molecular do oxigênio, adsorção do glicerol e ácidos orgânicos produzidos nos sítios ativos, foi proposto o mecanismo de acordo com as hipóteses de Langmuir-Hinshelwood, que considera as seguintes etapas de reações descritas nas Equações 4.5 a 4.11:





Para fins de quantificação das evoluções cinéticas dos diferentes componentes são expressas as seguintes taxas de reações, Equações 4.12 a 4.15, segundo abordagem de Langmuir-Hinshelwood, considerando sítios ativos distintos para o oxigênio, o glicerol e para os intermediários presentes na fase líquida.

$$r_1 = k_1 \Theta_G \Theta_{O_2} \quad (4.12)$$

$$r_2 = k_2 \Theta_{AGR} \Theta_{O_2} \quad (4.13)$$

$$r_3 = k_3 \Theta_{AT} \Theta_{O_2} \quad (4.14)$$

$$r_4 = k_4 \Theta_{AGL} \Theta_{O_2} \quad (4.15)$$

Sendo, r_i é a taxa de reação para cada etapa, k_i a constante cinética dada pela Equação (4.16), e Θ_j as frações de sítios ativos do catalisador ocupados pelos componentes (reagentes e produtos) dada Equação (4.17), respectivamente definidas como:

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \quad (4.16)$$

$$\Theta_j = \frac{K_j C_j}{1 + K_j C_j} \quad (4.17)$$

Sendo, i a etapa de reação, j o componente, C_j as concentrações do reagente e produtos e K_j constantes de equilíbrio de adsorção, podendo ser calculados a partir da equação de Van't Hoff, Equação (4.18).

$$K_j = K_{0,j} \exp\left(-\frac{\Delta H_{ad,j}}{RT}\right) \quad (4.18)$$

Sendo, $K_{0,j}$ é um fator pré-exponencial obtida para cada componente j .

Para a realização da modelagem cinética da reação de oxidação catalítica do glicerol tomou-se como base o balanço de massa levando em consideração as etapas de transferência de massa ocorridas entre as fases gás-líquido e líquido-sólido já que, como mostrado na seção anterior, estas etapas não podem ser desprezadas.

- Balanço de massa para o oxigênio:

O balanço de massa para o oxigênio presente no ar ao ser transferido da fase gasosa para a fase líquida e, posteriormente, para a fase sólida é descrito pela Equação 4.19, onde estão relacionados parâmetros como $k_L a$ e as concentrações do oxigênio na fase líquida e sua concentração de saturação no tempo, como mostrado abaixo.

$$\frac{dC_{O_2L}}{dt} = k_L a (C_{O_2}^* - C_{O_2L}) - k_{S_{O_2}} a_p (C_{O_2L} - C_{O_2S}) \quad (4.19)$$

Levando em consideração que a concentração do oxigênio na superfície do catalisador ($C_{O_2S}^*$) permanece constante ao longo do tempo, com valor muito próximo da sua concentração de

saturação no seio do líquido, ou seja, $C_{O_2L} = C_{O_2S} = C_{O_2S}^*$, a resistência referente à transferência de massa líquido-sólido pode ser desprezada. Assim,

$$\frac{dC_{O_2L}}{dt} = k_L a (C_{O_2}^* - C_{O_2L}) \quad (4.20)$$

- Balanço de massa líquido-sólido para o glicerol:

O glicerol solubilizado na fase líquida se transfere para a superfície do catalisador, onde será adsorvido e reagirá com o oxigênio para formar os produtos que, por sua vez, são desorvidos e saem da zona de reação da superfície através da camada limite e então são acumulados no seio do líquido. O balanço de massa que envolve a transferência de massa do glicerol presente no seio do líquido para a superfície do sólido e a reação ocorrida na superfície é descrita pelas Equações 4.21.

$$V_L [k_{SG} a_p (C_{GL} - C_{GS})] - m_{cat} r_{GS} = V_L \frac{dC_{GS}}{dt} \quad (4.21)$$

Sendo,

$C_{G,L}$ – Concentração de glicerol no seio do líquido;

$C_{G,S}$ – Concentração de glicerol na superfície do catalisador.

Da mesma forma que foi considerado para o oxigênio, considera-se que a concentração do glicerol na superfície do sólido seja igual à sua concentração na interface líquido-sólido, ou seja, $C_{G,L} = C_{G,S}$, assim:

$$-m_{cat} r_{GS} = V_L \frac{dC_{GL}}{dt} \quad (4.22)$$

As concentrações dos produtos na superfície do catalisador também são iguais às aquelas presentes na fase líquida. O balanço de massa que descreve a transferência de massa do glicerol e dos produtos através da interface líquido-sólido e a reação química ocorrida na superfície do catalisador, segundo abordagem de Langmuir-Hinshelwood, é dada pelas Equações 4.23-4.27.

$$\frac{dC_{G,L}}{dt} = -\frac{m_{cat}}{V_L} r_1 \quad (4.23)$$

$$\frac{dC_{AGR,L}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} (r_1 - r_2) \quad (4.24)$$

$$\frac{dC_{AT,L}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} (r_2 - r_3) \quad (4.25)$$

$$\frac{dC_{AGL,L}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} (r_3 - r_4) \quad (4.26)$$

$$\frac{dC_{AO,L}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} r_4 \quad (4.27)$$

A partir dos balanços de massa obtidos, descritos nas Equações 4.23 a 4.27, considerando-se que, para a reação bimolecular $O_{2(S)} + G_{(S)} \rightarrow P_{(S)}$ as taxas de reação do glicerol e do oxigênio são iguais ($r_{O_2,S} = r_{G,S}$), combinando com as etapas do mecanismo proposto segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood e considerando que a adsorção ocorreu em centros ativos distintos e que as espécies são adsorvidas independentemente, as equações cinéticas podem ser escritas como:

$$\frac{dC_{G,L}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} \left[-\frac{k_1 K_G C_{G,L} K_{O_2} C_{O_2,L}}{(1 + K_G C_{G,L})(1 + K_{O_2} C_{O_2,L})} \right] \quad (4.28)$$

$$\frac{dC_{AGR,L}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} \left[\frac{k_1 K_G C_{G,L} K_{O_2} C_{O_2,L}}{(1 + K_G C_{G,L})(1 + K_{O_2} C_{O_2,L})} - \frac{k_2 K_{AGR} C_{AGR,L} K_{O_2} C_{O_2,L}}{(1 + K_{AGR} C_{AGR,L})(1 + K_{O_2} C_{O_2,L})} \right] \quad (4.29)$$

$$\frac{dC_{AT,L}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} \left[\frac{k_2 K_{AGR} C_{AGR,L} K_{O_2} C_{O_2,L}}{(1 + K_{AGR} C_{AGR,L})(1 + K_{O_2} C_{O_2,L})} - \frac{k_3 K_{AT} C_{AT,L} K_{O_2} C_{O_2,L}}{(1 + K_{AT} C_{AT,L})(1 + K_{O_2} C_{O_2,L})} \right] \quad (4.30)$$

$$\frac{dC_{AGL,L}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} \left[\frac{k_3 K_{AT} C_{AT,L} K_{O_2} C_{O_2,L}}{(1 + K_{AT} C_{AT,L})(1 + K_{O_2} C_{O_2,L})} - \frac{k_4 K_{AGL} C_{AGL,L} K_{O_2} C_{O_2,L}}{(1 + K_{AGL} C_{AGL,L})(1 + K_{O_2} C_{O_2,L})} \right] \quad (4.31)$$

$$\frac{dC_{AO,L}}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_L} \left[\frac{k_4 K_{AGL} C_{AGL,L} K_{O_2} C_{O_2,L}}{(1 + K_{AGL} C_{AGL,L})(1 + K_{O_2} C_{O_2,L})} \right] \quad (4.32)$$

Como visto anteriormente, a reação bimolecular depende tanto da concentração do glicerol adsorvido na superfície do catalisador como do oxigênio que ali também adsorve. Devido às condições de operação, a presença do oxigênio na superfície do catalisador permanece constante ao longo do tempo, como citado anteriormente. Assim sendo, os parâmetros relacionados com o oxigênio podem ser considerados como constantes e novas constantes cinéticas, k'_i , são obtidas, como mostra a equação (4.33).

$$k'_i = \frac{m_{cat}}{V_L} \frac{k_i K_{O_2} C_{O_2,S}}{(1 + K_{O_2} C_{O_2,S})} \quad (4.33)$$

Então, as taxas reacionais podem ser apresentadas em termos das novas constantes cinéticas, Equações 4.34 a 4.38.

$$\frac{dC_{G,L}}{dt} = - \frac{k'_1 K_G C_{G,S}}{(1 + K_G C_{G,S})} \quad (4.34)$$

$$\frac{dC_{AGR,L}}{dt} = \frac{k'_1 K_G C_{G,S}}{(1 + K_G C_{G,S})} - \frac{k'_2 K_{AG} C_{AGR,S}}{(1 + K_{AG} C_{AGR,S})} \quad (4.35)$$

$$\frac{dC_{AT,L}}{dt} = \frac{k'_2 K_{AG} C_{AGR,S}}{(1 + K_{AG} C_{AGR,S})} - \frac{k'_3 K_{AT} C_{AT,S}}{(1 + K_{AT} C_{AT,S})} \quad (4.36)$$

$$\frac{dC_{AGL,L}}{dt} = \frac{k'_3 K_{AT} C_{AT,S}}{(1 + K_{AT} C_{AT,S})} - \frac{k'_4 K_{AGL} C_{AGL,S}}{(1 + K_{AGL} C_{AGL,S})} \quad (4.37)$$

$$\frac{dC_{AO}}{dt} = \frac{k'_4 K_{AGL} C_{AGL,S}}{(1 + K_{AGL} C_{AGL,S})} \quad (4.38)$$

Considerando as condições iniciais para os balanços molares:

$$C_G(t_0) = C_{G_0} \quad (4.40)$$

$$C_{AG}(t_0) = C_{AG_0} \quad (4.41)$$

$$C_{DHA}(t_0) = C_{DHA_0} \quad (4.42)$$

$$C_{AT}(t_0) = C_{AT_0} \quad (4.43)$$

$$C_{AO}(t_0) = C_{AO_0} \quad (4.44)$$

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

O sistema de equações diferenciais encontrados a partir do modelo de Langmuir-Hinshelwood foi resolvido pelo método Range-Kutta de quarta ordem, utilizando-se como ferramenta computacional o software MATLAB e usando a subrotina ode45, para obter os perfis de concentrações teóricos. O procedimento de otimização recorre à minimização entre os resultados experimentais e teóricos e os parâmetros cinéticos otimizados foram determinados usando a subrotina fmincon. Neste processo foram atribuídos valores iniciais para os parâmetros como constantes cinéticas e constantes de adsorção seguindo aproximações obtidas por W. Hu *et al.*, (2011).

A Tabela 10 mostra os valores das constantes cinéticas e de adsorção obtidas a partir da modelagem da reação de oxidação do glicerol utilizando o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C.

Tabela 10 – Constantes cinéticas e de equilíbrio estimadas na modelagem da reação de oxidação do glicerol. Condições: Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C. Condições reacional: $C_{G0}=1,10$ mol/L, $Q_{ar}=150$ L/h, $t=4$ h e $m_{cat}=7,0$ g, $C_{NaOH}=64$ g/L, $N=500$ rpm, $T=60^{\circ}\text{C}$.

Parâmetro	Valor	Unidade
k'_1	$2,00.10^{-2}$	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k'_2	$3,81.10^{-2}$	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k'_3	$7,17.10^{-3}$	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k'_4	$1,10.10^{-3}$	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
K_G	$1,20.10^{-3}$	L.mol^{-1}
K_{AGR}	$1,44.10^{-4}$	L.mol^{-1}
K_{AT}	$1,15.10^{-3}$	L.mol^{-1}
K_{AGL}	$1,73.10^{-2}$	L.mol^{-1}

A partir do modelo fenomenológico simplificado e dos resultados experimentais obtidos com o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C, conduzidos a diferentes temperaturas (40, 50 e

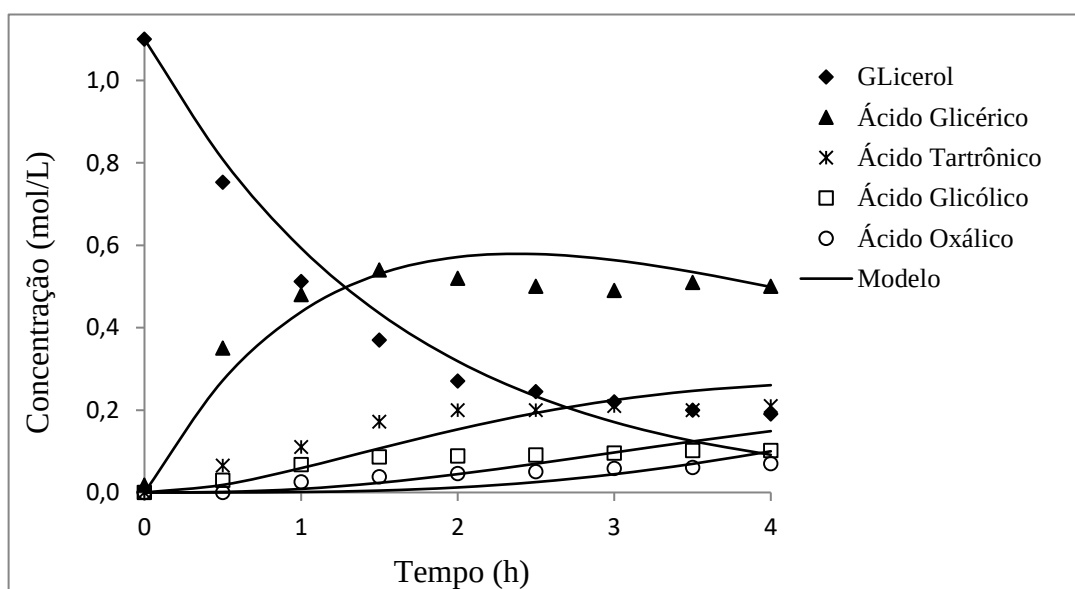
60°C) e fixando o demais parâmetros como pH, pressão, massa de catalisador e concentrações iniciais do reagente, foram obtidos os valores dos fatores pré-exponenciais $k_{0,i}$, $K_{ad,j}$, o calor de adsorção de cada componente nos sítios ativos ($\Delta H_{ad,j}$) e as energias de ativação para cada etapa reacional (E_{ai}). Os parâmetros citados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio estimados na modelagem da reação de oxidação do glicerol. Condições: Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C. Condições reacional: $Q_{ar}=150\text{L/h}$, $t=4\text{h}$ e $m_{cat}=7,0\text{ g}$, $C_{NaOH}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$.

Parâmetro	Valor	Unidade
$k_{0,1}$	$2,21.10^{20}$	mol/L*s
E_{a1}	$1,36.10^2$	kJ/mol
$k_{0,2}$	$2,74.10^7$	mol/L*s
E_{a2}	$5,69.10^1$	kJ/mol
$k_{0,3}$	$6,63.10^7$	mol/L*s
E_{a3}	$2,51.10^1$	kJ/mol
$k_{0,4}$	$9,59.10^6$	mol/L*s
E_{a4}	$6,12.10^1$	kJ/mol
$K_{0,G}$	$2,34.10^{-23}$	L/mol
$\Delta H_{ad,G}$	$-1,23.10^2$	kJ/mol
$K_{0,AGR}$	$9,92.10^{-15}$	L/mol
$\Delta H_{ad,AGR}$	$-6,53.10^1$	kJ/mol
$K_{0,AT}$	$1,74.10^{-9}$	L/mol
$\Delta H_{ad,AT}$	$-3,71.10^1$	kJ/mol
$K_{0,AGL}$	$1,35.10^{-9}$	L/mol
$\Delta H_{ad,AGL}$	$-4,28.10^1$	kJ/mol

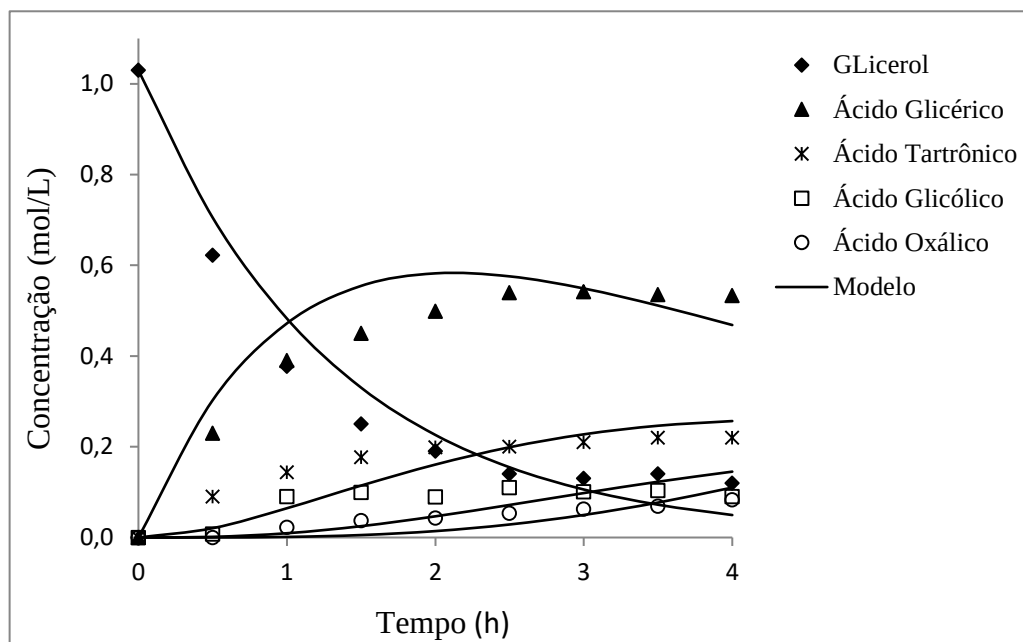
É possível observar na Tabela 4.8 que a constante de equilíbrio obtida para o ácido glicérico é a menor entre os produtos, indicando uma alta tendência de dessorção desse composto da superfície do catalisador. Este comportamento favoreceu o aumento na concentração do ácido glicérico na fase líquida, mais que os ácidos tartrônico e glicólico por exemplo. Com as constantes cinéticas e de equilíbrio calculadas e os outros parâmetros como pressão, pH, massa de catalisador e concentrações iniciais do reagente fixadas, pôde-se calcular, a diferentes temperaturas, os perfis de concentração do reagentes e produtos descritos pelo modelo cinético. Os resultados teóricos apresentaram uma boa correlação com os dados experimentais, mostrados na Figuras 38 a 40.

Figura 38 – Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) no tempo, obtidos na reação de oxidação do glicerol usando o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C. Condições: $T=40^{\circ}\text{C}$, $CG_0=1,01\text{g/L}$, $P_{ar}=1\text{ atm}$, $Q_{ar}=150\text{L/h}$, $t=4\text{h}$ e $m_{cat}=7,0\text{g}$, $C_{NaOH}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$



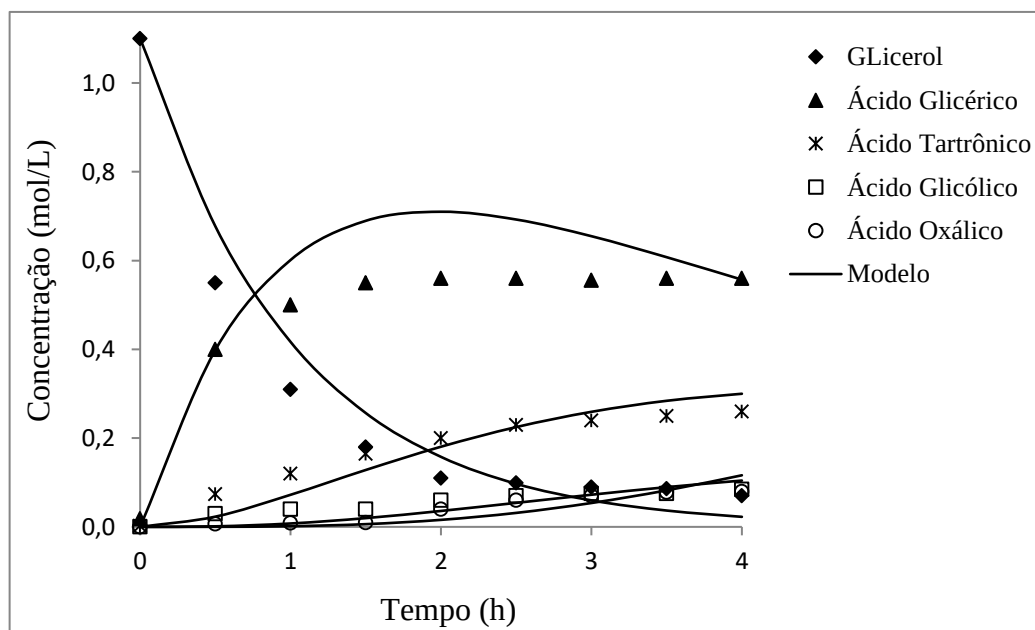
Fonte: Autor.

Figura 39 – Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) no tempo, obtidos na reação de oxidação do glicerol usando o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C. Condições: $T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{CG0}=1,03\text{g/L}$, $P_{ar}=1\text{ atm}$, $Q_{ar}=150\text{L/h}$, $t=4\text{h}$ e $\text{mcat}=7,0\text{g}$, $\text{CNaOH}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$.



Fonte: Autor.

Figura 40 – Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) no tempo, obtidos na reação de oxidação do glicerol usando o catalisador Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C. Condições: $T=60^{\circ}\text{C}$, $\text{CG0}=1,03\text{g/L}$, $P_{ar}=1\text{ atm}$, $Q_{ar}=150\text{L/h}$, $t=4\text{h}$ e $\text{mcat}=7,0\text{g}$, $\text{CNaOH}=64\text{g/L}$, $N=500\text{rpm}$.



Fonte: Autor.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

O estudo de transferência de massa do sistema trifásico gás-líquido-sólido, num reator de vidro destinado à reação de oxidação catalítica do glicerol sob pressão atmosférica, foi realizado de modo que o coeficiente volumétrico de transferência de massa (k_{LA}) pôde ser determinado experimentalmente, apresentando valores entre 0,0152 e 0,0598 s^{-1} e que, a partir de parâmetros de operação tais como agitação e vazão de gás, puderam ser obtidas correlações que possam estimar o valor de k_{LA} com erros inferior a 20%.

Para o coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido experimentalmente em torno de 0,0152 s^{-1} e do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido em torno de 3,59 $cm.s^{-1}$ foi possível verificar que, operando em pressão atmosférica com baixa concentração de oxigênio na fase líquida, a etapa controladora do processamento catalítico do glicerol é a de transferência de massa gás-líquido.

A reação de oxidação catalítica do glicerol apresentou um bom desempenho com relação à formação de ácidos orgânicos utilizando os catalisadores Pd(4,0%)-Pt(1,0%)-Bi(5,0%)/C e Pt(0,5%)/C. A seletividade em ácido glicérico foi consideravelmente mais efetiva na utilização do catalisador Pd(4,0%)-Pt(1,0%)-Bi(5,0%)/C que, por sua vez, elevou a taxa de reação da oxidação da hidroxila primária da glicerina, com resultados expressivos da ordem de 93,6% de conversão e 54,4% em seletividade de ácido glicérico na $T=60^{\circ}C$ e a $P=1atm$, já o catalisador Pt(0,5%)/C, sob as mesmas condições operacionais, apresentou 62,0% em seletividade de ácido glicérico. Assim este trabalho mostra que o catalisador contendo baixo teor de platina pode viabilizar ainda mais o processo devido ao menor custo de produção do mesmo em relação ao catalisador trimetálico e, ainda pode facilitar a separação dos produtos de reação.

A partir dos dados experimentais obtidos da reação catalítica do glicerol utilizando-se o catalisador Pd(4,0%)-Pt(1,0%)-Bi(5,0%)/C incorporado ao balanço de massa apresentado para os constituintes, obteve-se uma descrição adequada do comportamento reacional de acordo com a hipótese de Langmuir-Hinshelwood relativa à interação de reagente e produtos na superfície do catalisador. Constantes cinéticas, constantes de equilíbrio, energia de ativação e de adsorção para cada etapa reacional puderam então ser determinadas.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, podem-se aprofundar o estudo de transferência de massa líquido-sólido em sistemas trifásicos sob condições brandas de operação, para que o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido k_s possa ser determinada empiricamente.

Aplicar o estudo de transferência de massa desenvolvido nesta tese em outros sistemas a fim de observar como as condições de operação influenciam o coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido k_{La} e o coeficiente de transferências de massa líquido-sólido k_s .

Realizar o estudo da purificação e caracterização dos componentes envolvidos nas reações de oxidação, no intuito de disponibilizá-los para a aplicação direta na indústria da química fina.

REFERÊNCIAS

- AKITA K, YOSHIDA F., Gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns. *Ind Eng Chem Process*, 12, 76–80, 1973.
- MME, Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. ANP - Rio de Janeiro, 2015.
- BARIGOU M, GREAVES M., Gas holdup and interfacial area distributions in a mechanically agitated gas–liquid contactor. *Trans IChem*, 74, 397–405, 1996.
- BEENACKERS, A.A.C.M. e VAN SWAAIJ, W. E. M., Mass transfer in gas-liquid slurry reactors, *Chem. Eng. Sci.*, 48, 3109-3139, 1993.
- BIANCHI, C., 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 metal., *Catalysis today*, 102, 203-212, 2005.
- BONI, D., L. A. B., Tratamento da Glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para biodiesel, Canoas: ULBRA, 2008.
- BRAINER, J. E. N., SALES, D. C. S., MEDEIROS, E. B. M., LIMA FILHO, N. M., ABREU, C. A. M., Wet oxidation of glycerol into fine organic acids: catalyst selection and kinetic evaluation, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, 913 – 923, 2014.
- Brasil, Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005.
- CENTI, G., VAN SANTEN, R. A., *Catalysis for renewables: from feedstock to energy production*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- CHAPMAN C.M., A.W. NIENOW, M. COOKE AND J.C. MIDDLETON, Particle-Gas-Liquid Mixing in Stirred Vessels. Part I: Particle-Liquid Mixing”, *Chem. Eng. Res. Des.* 61, p.71-81, 1983.
- COLBURN, A. P., *Trans. A.I.Or.E.* 29, 174, 1933.
- 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.* 45, p.791-795, 2006.
- CREFBIO, Centro de Referência da Cadeia de Biocombustíveis para Agricultura Familiar, Disponível em: <http://biomercado.com.br/#>, acessado em 12/10/2016.
- COOPER C. M. FERNSTROM G. A. ET MILLER S. A., *Ind. Eng. Chem.*, 36, p.504-509, 1944.
- DAIFULLAH, A.A.M.; YAKOUT, S.M.; ELREEFY, S.A., Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄- modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of Hazardous Materials*, 147, p.633, 2007.

- DANCKWERTS, P.V., Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind Eng Chem*, 43, 1443-1460, 1951.
- DEMIREL, S., LUCAS, M., CLAUS, P., Liquid phase oxidation of glycerol over carbon support gold catalysts. *Catalysis Today*, 102, 166-172, 2005.
- DEMIREL, S., LEHNERT, K., LUCAS, M., CLAUS, P., Use of renewables for the production of chemicals: glycerol oxidation over carbon supported gold catalysis. *Applied catalysis B: Environmental*, 70, 637-643, 2006.
- DEMIREL, S., LUCAS, M., WARNA, J., SALMI, T., MURZIN, D., CLAUS, P., Reaction kinetics and modelling of the gold catalysed glycerol oxidation, *Topics in catalysis*, 44, 299-305, 2007.
- DJELAL H, LARHER F, MARTIN G, AMRANE A., Effect of the dissolved oxygen on the bioproduction of glycerol and ethanol by *Hansenula anomala* growing under salt stress conditions. *J Biotechnol* , 125, p.95-103, 2006.
- FAN, L.-S.; YANG, G., Gas-Liquid-Solid Three-Phase Fluidization. Em: YANG, W.-C. *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems*. Marcel Dekker Inc., New York, USA, capítulo 27, 2003.
- FELIZARDO, P. M. G., Produção de Biodiesel a Partir de Óleo Usado de Fritura. QUERCUS – Centro de Informação de Resíduos, 2003.
- FISHWICK, R. P., WINTERBOTTOM, J. M., STITT, E. H., Effect of gassing rate on solid-liquid mass transfer coefficients and particle slip velocities in stirred tank reactors. *Chemical Engineering Science*, 58, p.1087-1093, 2003.
- FOGLER, H.S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 3.ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos Ltda, 2002.
- FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B., *Chemical reactor analysis and design*, 2^a edition. John Wiley and Sons, 1991.
- FUKUMA M, MUROYAMA K, YASUNISHI A., Specific gas-liquid interfacial area and liquid phase mass transfer coefficient in a slurry bubble column. *J Chem Eng Jpn*, 20, p.321-4, 1987.
- GARCIA, R., MICHELE, B., GALLEZOT, P., Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Applied catalysis*, 127, 165-176, 1995.
- GARCIA-OCHOA, F., GOMEZ, E., Bioreactor scale-up oxygen transfer rate in microbial processes: an overview. *Biotechnology Advances*, 27, p.153-176, 2009.
- GERPEN, J. V., Biodiesel processing and production. *Fuel Processing. Technology*, 86, p.1097- 1107, 2005.

GRUND, G., SCHUMPE, A., DECKWER, W.D., Gas–liquid mass transfer in a bubble column with organic liquids. *Chem. Eng. Sci.* 47, p.3509–3516, 1992.

GRISKEY, R.G., *Transport Phenomena and Unit Operations*. Wiley-Interscience, Editor.

HAMBORG, E. S., KERSTEN, S. R. A., VERSTEEG, G. F., 2010. Absorption and desorption mass transfer rates in non-reactive systems. *Chemical Engineering Journal*, 16, p.191-195, 2002.

HARRIOTT P., Mass Transfer to Particles (I - Suspended in Agitated Tanks. *AIChE J.* 8, p. 93-102, 1962.

HASSAN, R., LOUBIERE, K., LEGRAND, J., DELAPLACE, G., A consistent dimensional analysis of gas-liquid mass transfer in an aerated stirred tank containing purely viscous fluids with shear-thinning properties. *Chemical Engineering Journal*, p. 42-56, 2012.

HIGBIE, R., The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *AIChE*, v 31, p. 365-388, 1935.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. Reporting Physisoption data for gás/solid systems, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

JORDAN, V., TERASAKA, K., KUNDA, G., SCHUMPE, A., Mass transfer in high-pressure bubble column with organic liquids, *Chem. Eng. Technol.* 25, p. 262–265, 2002.

JEROEN H. J. KLUYTMANS, Berend G. M. van Wachem, Ben F. M. Kuster, and Jaap C. Schouten, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, p. 5326-5333, 2001.

JIN H., YANG, S., HE, G., LIU, D., TONG, Z., ZHU, J., Gas–Liquid Mass Transfer Characteristics in a Gas–Liquid–Solid Bubble Column under Elevated Pressure and Temperature, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 22, p. 955–96, 2014.

JOSHI JB, PANDIT AB, SHARMA MM., Mechanically agitated gas–liquid reactors. *Chem Eng Sci*, 37, 813-844, 1982.

JOHNSON J, ANDRE G, CHAVARIE C, ARCHAMBAULT J. Oxygen transfer rate in a mammalian cell culture bioreactor equipped with a cell-lift impeller. *Biotechnol Bioeng*, 35, 43-49, 1990.

JUDAT H., *Ger. chem. Eng.*, 5, p. 357-363, 1982.

KAPIC, A., HEINDEL, T. J., Correlating Gas-Liquid Mass Transfer in a Stirred-Tank Reactor. *ICHEME*, Part A, p. 239-245, 2006.

KARS, R.L., BEST, R.J., DRINKENBURG, A.A.H., The sorption of propane in slurries of active carbon in water. *Chemical Engineering Journal* 17, p. 201–210, 1979.

KAYA, A., SCHUMPE, A., Surfactant adsorption rather than “shuttle effect”, *Chemical Engineering Science* 60, p. 6504–6510, 2005.

- Kluytmans, J. H. J., Van Wachem, B. G. M., Kuster, B. F. M., Schouten, J. C., Mass transfer in sparged and stirred reactors: influence of carbon particles and electrolyte, *Chemical Engineering Science* 58, 4719 – 4728, 2003.
- KNOTHE, G; GERPEN, J. V; KRAHL, J; RAMOS, L. P., *Manual de Biodiesel*. Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- KAWASE Y, MOO-YOUNG M. Volumetric mass transfer coefficients in aerated stirred tank reactors with Newtonian and non-Newtonian media. *Chem Eng Res Dev*; 66, 284-288, 1988.
- KAWASE Y, HALARD B, MOO-YOUNG M., Theoretical prediction of volumetric mass transfer coefficients in bubble columns for Newtonian and non-Newtonian fluids. *Chem Eng Sci*, 42, 1609-1617, 1987.
- KIKUCHI, Y.; QIAN, Q.; MACHIDA, M.; TATSUMOTO, H.; Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb (II) adsorption from aqueous solution. *Carbon*, 44, 195-202, 2006.
- KLUYTMANS, J.H.J., VAN WACHEM, B.G.M., KUSTER, B.F.M., SCHOUTEN, J.C., Mass transfer in sparged and stirred reactors: influence of carbon particles and electrolyte. *Chemical Engineering Science* 61, p.7125 – 7132, 2003.
- KorDAC M E LINEK V., Mechanism of enhanced gas absorption in presence of fine solid particles. Effect of molecular diffusivity on mass transfer coefficient in stirred cell. *Chem Eng Process*, 61, 7125-7132, 2006.
- KRAAKMAN, N. J. R., ROCHA-RIOS, J., VAN LOOSDRECHT M. C. M. Review of mass transfer aspects for biological gas treatment. *Applied Microbial and Biotechnology*, 91, p. 873-886, 2011.
- LINEK, V., MOUCHA, T., SINKULE, J. Gas-liquid mass transfer in vessels stirred with multiple impellers. Gas-liquid mass transfer characteristics in individual stages. *Chemical Engineering Science*, 51 (12), 3202-3212, 1996.
- MALLAT, T., BAIKER, A., Catalyst potential: a key for controlling alcohol oxidation, *Catalysis Today* 24, p.143-150, 1995.
- MALTA, D.S.H., *Contribuição ao Estudo Hidrodinâmico e de Transferência de Massa em uma Coluna de Borbulhamento com Distribuidor de Gás Tipo Placa Perfurada*. Dissertação de Mestrado, DEQ/UFPE, Recife, Brasil, 1995.
- MAHFUD, Etude de la reduction du dioxyde d'azote d'un effluent gazeux dans un reacteur gaz-liquide mecaniquement agite. tese de doutorado, L'institut polytechnique de Lorraine, 1994.
- MANOSAK, R., LIMPATTAYANATE, S., HUNSOM, M., Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. Department of Chemical Technology. Faculty of Science. Chulalongkorn University. Phaya Thai Rd., Bangkok, 10330, Thailand. *Fuel Processing Technology*. p. 92–99, 2011.

- MARRONE, G. M. E KIRWAN, D. J., Mass transfer to suspended particles in mas-liquid activated systems, A.1: Ch.E. J. 32, 523-525, 1986.
- MENA, P., FERREIRA, A., TEIXEIRA, J.A., ROCHA, F., Effect of some solid properties on gas-liquid mass transfer in a bubble column. Chemical Engineering and Processing, 50, p.181-188, 2011.
- MILLS, P.L., CHAUDHARI, R.V., Multiphase catalytic reactor engineering and design for pharmaceuticals and fine chemicals, CATAL. TODAY 37, 367-404, 1997.
- MME, 2016. Disponível em: http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/mme-define-gt-que-estudara-ampliacao-de-mistura-de-biodiesel-ao-oleo-diesel, acessado em 12/10/2016.
- MORESI M., E PATETE M., J., Chem. Tech. Biotech., 42, p.197-210, 1988.
- MOTA, C. J. A., GONÇALVES, V. L. C., SILVA, C.X.A. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Quim. Nova, 32, p.639-648, 2009.
- NAJAFPOUR, G.D. Biochemical Engineering and Biotechnology. Elsevier Ed., (2007).
- NIENOW A.W., Dissolution Mass Transfer in a Turbine Agitated Baffled Vessel, Can. J. Chem. Eng. 47, p. 248-258, 1969.
- OZBEK, B., & GAYIK, S. The studies on the oxygen mass transfer coefficient in bioreactor. Process Biochemistry, 36, p.729-741, 2001.
- PARENTE, E.J.S., Proposta de um óleo diesel alternativo. Tese do concurso para professor titular do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, 1993.
- PEREIRA, G. Estudo da influência de propriedades físicas do líquido e de partículas sólidas na transferência de massa em colunas de bolhas. Dissertação para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química. Universidade do Porto, Porto, 2010.
- PEROSA, A., P. TUNDO. Selective hydrogenolysis of glycerol with raney nickel. Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, 8535-8537, 2005.
- POLLINGTON, S., DAN I., LANDON, P., SANKAR, M., DIMITRATOS, N., WAGLAND, A., HUTCHINGS, G., E., HUGH STITT., Enhanced selective glycerol oxidation in multiphase structured reactors, Catalysis Today, 145, 169-175, 2008.
- POUGHON, L., DUCHEZ, D., CORNET, J. F., DUSSAP, C.G. k_{La} determination: comparative study for a gas mass balance method. Bioprocess Biosyst Eng, 25, 341-348, 2003.
- PUTHLI M.S., RATHOD V.K., PANDIT A.B., Gas-liquid mass transfer studies with triple impeller system on a laboratory scale bioreactor. Biochem Eng J, 23, p.25-30, 2005.
- PUZIY, A.M.; PODDUBNAYA, O.I.; ALONSO, A.M., Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. Carbon, 43, 2857-2868, 2005.

- RAMACHANDRAN P.A., CHAUDHARI E R.V, Three-Phase Catalytic Reactors. Topics in Chemical Engineering Vol. 2, R. Hughes Ed., Gordon and Breach Sci. Pub., New York, NY, 1983.
- RENNARD, D.C., KRUGER, J.S., MICHAEL, B.C., SCHMIDT, L.D., Long-time behavior of the catalytic partial oxidation of glycerol in an autothermal reactor, *Ind. Eng. chem. res*, 49, 8424–8432, 2010.
- SCHLÜTER V, DECKWER W.D., Gas/liquid mass transfer in stirred vessels. *Chem Eng Sci* 47, p. 2357–2362, 1992.
- ROBINSON C. W. E WILKE C. R., Oxygen absorption in stirred tanks: a correlation for ionic strength effects, *Biotech. Bioeng*, 15, P.755-782, 1973.
- RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; ALVARES-MENDES, M. O.; COUTINHO, A. R.; THIM, G. P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. *Chemical Engineering Journal*, v. 174, p.49-57, 2011.
- TACONI, KATHERINE, A., JOHNSON, D. T., The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. Intercontinental Biodiesel Group. St. Louis. Department of Chemical and Materials Engineering. University of Alabama. Huntsville. Wiley ter Science, 2007.
- TINGLE, J.T., DRINKENBURG, A.A.H., Absorption of gases into activated carbon–water slurries in a stirred cell. *Chemical Engineering Science* 47, p.1337–1345, 1992.
- TOBAJAS M., GARCIA-CALVO E., SIEGEL M.H., APITZ S.E., Hydrodynamics and mass transfer prediction in a three-phase airlift reactor for marine sediment biotreatment. *Chem Eng Sci*, 54, p.5347–5354, 1999.
- TOLEDO, B. L., GARCIA, M. A. F., UTRILLA., J. R., CASTILLA, C. M. FERNÁNDEZ F.J.V.; Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 39, p.6246, 2005.
- TONGPOOTHORN, W.; SRIUTTHA, M.; HOMCHAN, P.; CHANTHAI, S.; RUANGVIRIYACHAI, C. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical engineering research and design*, v. 89, p. 335–340, 2011.
- VANDU, C.O., KRISHNA, R., Volumetric mass transfer coefficients in slurry bubble columns operating in the churn-turbulent flow regime. *Chem. Eng. Proc.*, 43, p.987–995, 2004.
- VAN'T RIET K., Review of measuring methods and nonviscous gas–liquid mass transfer in stirred vessels. *Ind Eng Chem Process Des. Dev.*, 18, p.357–364, 1979.
- YAGMUR, E.; OZMAK, M.; AKTAS, Z., A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, v. 87, p. 3278–3285, 2008.
- HU, W., LOWRY, B., VARMA, A., Kinetic Study of Glycerol Oxidation Network over Pt-Bi/C Catalyst, *Applied Catalysis B, Environmental* 106, 123– 132, 2011.

WANKAT, P.C., 2012. Separation Process Engineering. Prentice Hall, Editor.

WHITMAN, W. G., Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption. Chem Metall Eng, 29, p.146–149, 1923.

WILKINSON P.M., HARINGA H., VAN DIERENDONCK L.L., Mass transfer and bubble size in bubble column under pressure. Chem Eng Sci, 49, p.1417–27, 1994.

N. WORZ, A. BRANDNER, P., Platinum–bismuth-catalyzed oxidation of glycerol: kinetics and the origin of selective deactivation, CLAUS, J. PHYS. CHEM. C 114, P.1164–1172, 2009.

APENDICE A

Seguem os resultados obtidos das reações de oxidação efetuadas no presente trabalho.

Tabela 12 – Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C; Condições operacionais: T=40°C, C_{G0}=1,10g/L, P_{O₂}=1 atm, Q_{O₂}=150L/h, t=4h e m_{cat}=7,0 g, C_{NaOH}=64g/L, N=500rpm.

TEMPO (h)	PRODUTOS DA REAÇÃO (mol/L)				
	Ácido Oxálico	Ácido Tartrônico	Ácido Glicérico	Ácido Glicólico	Glicerol
0	0,000	0,000	0,017	0,000	1,100
0,5	0,000	0,065	0,350	0,030	0,753
1	0,026	0,110	0,480	0,068	0,512
1,5	0,038	0,172	0,540	0,086	0,370
2	0,046	0,199	0,520	0,089	0,270
2,5	0,051	0,200	0,500	0,091	0,245
3	0,058	0,210	0,490	0,095	0,220
3,5	0,060	0,200	0,510	0,102	0,200
4	0,070	0,210	0,500	0,102	0,190

Tabela 13 – Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C; Condições operacionais: T=50°C, C_{G0}=1,10g/L, P_{O₂}=1 atm, Q_{O₂}=150L/h, t=4h e m_{cat}=7,0 g, C_{NaOH}=64g/L, N=500rpm.

TEMPO (h)	PRODUTOS DA REAÇÃO (mol/L)				
	Ácido Oxálico	Ácido Tartrônico	Ácido Glicérico	Ácido Glicólico	Glicerol
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0300
0,5	0,0000	0,0900	0,2300	0,0075	0,6220
1,0	0,0224	0,1440	0,3900	0,0904	0,3770
1,5	0,0370	0,1770	0,4500	0,0989	0,2500
2,0	0,0431	0,1990	0,4990	0,0891	0,1900
2,5	0,0531	0,2000	0,5399	0,1102	0,1400
3,0	0,0624	0,2100	0,5418	0,1008	0,1300
3,5	0,0692	0,2200	0,5355	0,1039	0,1400
4,0	0,0833	0,2200	0,5336	0,0900	0,1200

Tabela 14 – Oxidação catalítica do glicerol 99%; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%)/C; Condições operacionais: T=60°C, C_{G0}=1,10g/L, P_{O₂}=1 atm, Q_{O₂}=150L/h, t=4h e m_{cat}=7,0 g, C_{NaOH}=64g/L, N=500rpm.

TEMPO (h)	PRODUTOS DA REAÇÃO (mol/L)				
	Ácido Oxálico	Ácido Tartrônico	Ácido Glicérico	Ácido Glicólico	Glicerol
0	0,0000	0,0022	0,0183	0,0000	1,1000
0,5	0,0070	0,0738	0,4000	0,0300	0,5500
1,0	0,0090	0,1200	0,5000	0,0400	0,3100
1,5	0,0095	0,1649	0,5500	0,0400	0,1800
2,0	0,0400	0,2000	0,5600	0,0600	0,1100
2,5	0,0600	0,2300	0,5600	0,0700	0,0990
3,0	0,0700	0,2400	0,5560	0,0750	0,0900
3,5	0,0780	0,2500	0,5600	0,0750	0,0860
4,0	0,0800	0,2600	0,5600	0,0850	0,0700

Tabela 15 – Oxidação catalítica do glicerol; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pt(0,5%)/C. Condições operacionais: T=40°C, C_{G0}=1,10g/L, P_{O₂}=1 atm, Q_{O₂}=150L/h, t=4h e m_{cat}=7,0 g, C_{NaOH}=64g/L, N=500rpm.

TEMPO (h)	PRODUTOS DA REAÇÃO (mol/L)				
	Ácido Oxálico	Ácido Tartrônico	Ácido Glicérico	Ácido Glicólico	Glicerol
0	0,000	0,000	0,017	0,000	1,100
0,5	0,000	0,050	0,130	0,025	0,910
1,0	0,026	0,080	0,198	0,039	0,800
1,5	0,038	0,110	0,245	0,062	0,720
2,0	0,046	0,135	0,278	0,078	0,640
2,5	0,051	0,145	0,298	0,091	0,580
3,0	0,058	0,174	0,310	0,095	0,540
3,5	0,060	0,188	0,320	0,102	0,516
4,0	0,065	0,194	0,330	0,102	0,510

Tabela 16 – Oxidação catalítica do glicerol; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pt(0,5%)/C. Condições: Condições operacionais: T=50°C, C_{G0}=1,10g/L, P_{O₂}=1 atm, Q_{O₂}=150L/h, t=4h e m_{cat}=7,0 g, C_{NaOH}=64g/L, N=500rpm.

TEMPO (h)	PRODUTOS DA REAÇÃO (mol/L)				
	Ácido Oxálico	Ácido Tartrônico	Ácido Glicérico	Ácido Glicólico	Glicerol
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0300
0,5	0,0000	0,0400	0,1400	0,0030	0,8200
1,0	0,0224	0,0600	0,2300	0,0500	0,6600
1,5	0,0370	0,0800	0,2900	0,0700	0,5600
2,0	0,0300	0,0900	0,3200	0,0700	0,5000
2,5	0,0531	0,1100	0,3500	0,0900	0,4600
3,0	0,0624	0,1200	0,3700	0,1000	0,4200
3,5	0,0692	0,1400	0,3700	0,0900	0,4000
4,0	0,0833	0,1500	0,3800	0,0900	0,3700

Tabela 17 – Oxidação catalítica do glicerol; Concentrações de constituintes (mol/L); Catalisador: Pt(0,5%)/C. Condições: Condições operacionais: T=60°C, C_{G0}=1,10g/L, P_{O₂}=1 atm, Q_{O₂}=150L/h, t=4h e m_{cat}=7,0 g, C_{NaOH}=64g/L, N=500rpm.

TEMPO (h)	PRODUTOS DA REAÇÃO (mol/L)				
	Ácido Oxálico	Ácido Tartrônico	Ácido Glicérico	Ácido Glicólico	Glicerol
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0300
0,5	0,0000	0,0400	0,1700	0,0030	0,8000
1,0	0,0224	0,0600	0,2900	0,0500	0,6300
1,5	0,0370	0,0800	0,3600	0,0700	0,5200
2,0	0,0431	0,1000	0,4000	0,0700	0,4300
2,5	0,0480	0,1300	0,4100	0,0900	0,4000
3,0	0,0500	0,1200	0,4200	0,1000	0,3700
3,5	0,0540	0,1400	0,4300	0,0900	0,3500
4,0	0,0550	0,1500	0,4400	0,0900	0,3200