



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

CÍCERO HENRIQUE MACÊDO SOARES

**OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE
COM PRODUÇÃO CONTÍNUA DOS ÁCIDOS GLICÉRICO, TARTRÔNICO E
GLICÓLICO**

Recife

2018

CÍCERO HENRIQUE MACÊDO SOARES

**OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE
COM PRODUÇÃO CONTÍNUA DOS ÁCIDOS GLICÉRICO, TARTRÔNICO E
GLICÓLICO**

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

Área de concentração: Reatores Químicos e Catálise.

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

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

Recife

2018

Catálogo na fonte

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

S6760 Soares, Cícero Henrique Macêdo.

Oxidação catalítica do glicerol em reator de Leito Gotejante com produção contínua dos ácidos glicérico, tartrônico e glicólico / Cícero Henrique Macêdo Soares. – Recife, 2018.

166 folhas, il.: fig., gráfs., tabs. e símb.

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

Coorientador: Profº Dr. César Augusto Moraes de Abreu.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

Inclui Referências e Apêndices.

CÍCERO HENRIQUE MACÊDO SOARES

**OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE
COM PRODUÇÃO CONTÍNUA DOS ÁCIDOS GLICÉRICO, TARTRÔNICO E
GLICÓLICO**

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

Aprovada em: 19 / 03 / 2018 .

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^o. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Coorientador)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof^o. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Externo)
Poli Universidade de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Sandra Maria Sarmiento (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof^o. Dr. Sérgio Lucena (Examinador Externo)

Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho Ao Senhor Deus por conceder-me saúde e capacidade para desenvolver esta pesquisa. A minha família pela dedicação e pelo apoio para a realização deste trabalho. Aos amigos e amigas pelo incentivo. Aos meus sobrinhos: Elóy e Eloá.

AGRADECIMENTOS

Agradeço Ao Senhor Deus por me conceder saúde e Inteligência para desenvolver este trabalho.

Aos meus familiares, em particular a minha amada mãe Maria dos Humildes, aos meus irmãos Lucas e Karol e aos meus avós por todo suporte dado.

Aos meus amigos e amigas de longas e recentes datas por compartilharem as dificuldades neste período de pesquisa.

Ao meu orientador, o Professor Doutor Nelson Medeiros, que me orientou com muita dedicação, profissionalismo e competência, estando presente em todas as etapas. Sua ajuda foi essencial para o pleno desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu co-orientador, o Professor Doutor Cesar Abreu, por todo apoio, profissionalismo e competência, auxiliando-me em todas as etapas da pesquisa.

Aos Professores Doutores Mohand Benachour e Sandra Sarmiento pela atenção e pelo apoio acadêmico durante a realização deste trabalho e por todos os ensinamentos transmitidos e aos demais professores do DEQ, pelos conhecimentos obtidos em engenharia química e disciplinas correlatas.

A todos os meus companheiros de trabalho do Laboratório de Processos Catalíticos, em particular: Bruno, Eustáquio, Arnóbio, Thiago, Victor e Ivana, por terem contribuído para a realização deste trabalho e amenizar as labutas diárias.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química e demais profissionais, nas pessoas de: Láiße Maranhão, Chesque, Manoel, Carlos, Gilvan, Marcos e Dona Dora, que contribuíram de várias formas no decorrer deste trabalho.

As demais instituições que contribuíram para desenvolver este trabalho: o ITEP, o Laboratório Integrado de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas e o CETENE.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, órgão de fomento, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio com

a bolsa de iniciação científica e a todo a sua equipe gestora: professora Celmy, Jean e Vilckma.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, órgão de fomento pelo apoio financeiro com recursos disponibilizados ao desenvolvimento desta pesquisa através do projeto: BIORREFINO DA GLICERINA PARA PRODUÇÃO DE ALFA-HIDROXIÁCIDOS (Processo nº 481425/2012-8).

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE, em particular ao Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química por disponibilizar sua infraestrutura para o desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

Objetivando a valorização do biodiesel (B) através do biorrefino do coproduto glicerol (G) foi realizado o desenvolvimento do processo de oxidação do glicerol em reator de leito gotejante. Para tal fim, estudos hidrodinâmicos foram realizados em um reator trifásico de leito fixo, produzindo-se substâncias com elevado valor agregado. Carvões ativados (C) e catalisadores suportados (Ni5%)-Pt(0,5%)/C, Ni(5%)-Pt(1%)/C e Pt(0,5%)/C foram selecionados e preparados para avaliações em operações em batelada (reator de leito de lama) e contínuas (reator de leito gotejante). Informações hidrodinâmicas do funcionamento do reator de leito gotejante foram obtidas através de medidas de distribuição dos tempos médios de residência - DTR (fase líquida: $5,23 \times 10^{-8}$ a $1,28 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, fase gasosa: $5,28 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 303 K, 1,0 bar). Das avaliações em DTR foram estimados os valores, respectivamente para os dois sistemas G(10%)-O₂-C e G(10%)-C: i) número de misturadores (N = 7 e N = 3); ii) coeficiente global de transferência de massa ($k_m = 2,38 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ e $k_m = 8,92 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$); iii) dispersão axial líquida ($D_{ax} = 1,40 \times 10^{-5} - 9,84 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $D_{ax} = 1,44 \times 10^{-5} - 8,98 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); iv) retenção líquida ($h_L = 0,27 - 0,31$); v) fator de molhabilidade ($f_e = 0,36 - 0,42$); vi) perda de carga ($\Delta P/H = 800 - 1500 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ e $\Delta P/H = 100 - 400 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$). As avaliações em reator de leito de lama indicaram que os melhores desempenhos, em termos de conversão e seletividade, para os catalisadores de níquel e platina, apresentaram conversão e seletividade (ácido glicérico) médias de 66,63% e 67%, respectivamente. As operações em reator de leito gotejante foram planejadas via otimização experimental ²³, em termos da conversão do glicerol em função da temperatura, vazão da fase móvel líquida e tipo de catalisador. A temperatura e a vazão da fase móvel líquida foram indicadas como causando maiores impactos sobre a conversão do glicerol. Nas condições selecionadas (30-60°C, 1 atm, $5,23 \times 10^{-8} - 9,29 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), procederam-se as operações de oxidação catalítica do glicerol, atingindo-se o regime estacionário, em cerca de 10 min, quando se obteve com o catalisador Pt(0,5%)/C uma conversão média de 84,1% e seletividade 50% em ácido glicólico, e com o sistema Ni(5%)-Pt(0,5%)/C uma conversão média de 66,79% e seletividade 70% em ácido glicérico.

Palavras-chave: Reator de Leito Gotejante. Fluidodinâmica. Oxidação. Glicerol.

ABSTRACT

Aiming at the valorization of biodiesel (B) through the biorefining of the co-product glycerol (G) was performed the development of the process of oxidation of glycerol in a trickle bed reactor. For this purpose, hydrodynamic studies were performed in a three-phase fixed bed reactor, producing substances with high added value. Activated carbon (C) and supported catalysts Ni(5%)-Pt(0.5%)/C, Ni(5%)-Pt(1%)/C and Pt(0.5%)/C were selected and prepared for evaluations in batch operations (slurry reactor) and continuous (trickle-bed reactor). Hydrodynamic information on the operation of the trickle bed reactor were obtained through measures of residence time distribution (RTD). (liquid phase: 5.23×10^{-8} at $1.28 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, gas phase: $5.00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 303 K, 1.0 bar). From the RTD evaluations, the following values were estimated, respectively for the two systems G(10%) - O₂- C and G(10%) - C: i) number of mixers (N = 7 and N = 3); ii) mass transfer coefficient ($k_m = 2.38 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and $k_m = 8.92 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$); iii) Axial dispersion liquid ($D_{ax} = 1.40 \times 10^{-5} - 9.84 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $D_{ax} = 1.44 \times 10^{-5} - 8.98 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); iv) liquid holdup ($h_L = 0.27 - 0.31$); v) wetting factor ($f_e = 0.36 - 0.42$); vi) pressure drop ($\Delta P/H = 800 - 1500 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$ and $\Delta P/H = 100 - 400 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1}$). Slurry reactor ratings indicated that the best performances, in terms of conversion and selectivity, for nickel and platinum catalysts, showed a conversion and selectivity (glyceric acid) of 66.63% and 67.00%, consecutively. Trickle bed reactor operations were planned via experimental optimization ²³, in terms of glycerol conversion as a function of temperature, flow rate of the liquid mobile phase and type of catalyst. The temperature and the flow rate of the liquid mobile phase were indicated as causing major impacts on the conversion of glycerol. Under the selected conditions (30 – 60°C, 1 atm, $5.23 \times 10^{-8} - 9.29 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $5.00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) the catalytic oxidation of the glycerol was carried out, reaching the steady state, , in about 10 min, when obtained with the catalyst Pt (0.5%)/C an average conversion of 84.10 % and 50.00 % selectivity in glycolic acid, and with Ni(5%)-Pt(0.5%)/C system an average conversion of 66.79% and 70.00% selectivity in glyceric acid.

Keywords: Trickle Bed Reactor. Fluid dynamics. Oxidation. Glycerol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz energética brasileira referente ao ano de 2016.....	28
Figura 2 - Consumo de biodiesel referente ao ano de 2015.	29
Figura 3 - Processos de hidrogenação e oxidação num RLG.....	32
Figura 4 - Condição de regime gotejante para líquidos não espumantes, regimes hidrodinâmicos.	36
Figura 5 - Regime de escoamento num reator trifásico baseado nas vazões superficiais mássicas.	37
Figura 6 - Captura de imagens para um típico escoamento bifásico (líquido + gás): (a) escoamento gotejante e (b) escoamento pulsante. Ambos sujeitos a condições específicas de campo magnético.	38
Figura 7 - Representação esquemática dos principais regimes de escoamento em um RLG.....	38
Figura 8 - Partículas inundadas e parcialmente molhadas.....	42
Figura 9 - Etapas de transferência de massa de um reagente gasoso até o sítio ativo do catalisador.....	45
Figura 10 - Esquema de um reator de lama mecanicamente agitado.	47
Figura 11 - Estrutura molecular do glicerol.....	49
Figura 12 - Rota de produção do biodiesel com produção do subproduto glicerol. ...	50
Figura 13 - Aplicações mais usuais do glicerol em diferentes produtos e indústrias.	50
Figura 14 - Rotas tecnológicas de produção de diversos produtos a partir do glicerol.	51
Figura 15 - Evolução da Conversão do Glicerol em Função do Tempo Espacial para as quatro temperaturas estudadas.....	55
Figura 16 - Taxa inicial da reação de oxidação do glicerol com catalisador Au(1%)/C em relação à quantidade de catalisador.....	57
Figura 17 - O modelo da dispersão prediz uma distribuição simétrica de traçador em qualquer instante.	61
Figura 18 - Duas das várias condições de contorno possíveis para um escoamento num vaso.	62
Figura 19 - Tanques em série: (a) sistema real; (b) sistema modelo.....	64
Figura 20 - Curva da DTR para os modelos dinâmicos avaliados: vazão volumétrica de 51,36 mL.min ⁻¹ e T = 28,23°C.....	68
Figura 21 - Aparato experimental usado na avaliação hidrodinâmica.	79
Figura 22 - Esquema do reator de leito de lama mecanicamente agitado.....	82
Figura 23 - Ponto de carga zero do carvão ativado comercial CARBOMAFRA 141s.	88
Figura 24 - Análise termogravimétrica da amostra do carvão ativado (CARBOMAFRA 141s) impregnado com Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O.	89

Figura 25 - Análise termogravimétrica da amostra do carvão ativado (CARBOMAFRA 141s) impregnado com Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ .xH ₂ O.....	89
Figura 26 - Difratoograma de raios-X do catalisador de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C, com granulometria de 55 µm, reduzido a 673K. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg (2θ) na faixa de 10-90°.....	92
Figura 27 - Difratoograma de raios-X do catalisador de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C, com granulometria de 1,70 mm, reduzido a 673K. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg (2θ) na faixa de 10-70°.....	92
Figura 28 - Difratoograma de raios-X do catalisador de Pt(0,5%)/C, com granulometria de 1,7 mm, reduzido a 673 K. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg (2θ) na faixa de 10-70°.....	93
Figura 29 - Oxidação catalítica do glicerol em reator de leito de lama usando o catalisador Ni(5%)-Pt(1%)/C. Condições Operacionais: 60°C; 1 atm; C _{G0} = 1,1 M; Q _{O2} =120 NL.h ⁻¹ ; m _{cat} =5 g; C _{NaOH} = 1,60 M; N = 500 rpm.....	95
Figura 30 - Variação da conversão e seletividade com o tempo para a reação de oxidação do glicerol em presença de catalisador Ni(5%)-Pt(1%)/C. Condições Operacionais: 60°C; 1 atm; C _{G0} = 1,1 M; Q _{O2} = 120 NL.h ⁻¹ ; m _{cat} =5 g; C _{NaOH} = 1,60 M; N = 500 rpm.....	95
Figura 31 - Oxidação catalítica do glicerol em reator de leito de lama usando o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Condições Operacionais: 60°C; 1 atm; C _{G0} = 1,09M; Q _{O2} = 120 NL.h ⁻¹ ; m _{cat} =7 g; C _{NaOH} = 1,60 M; N = 500 rpm.....	96
Figura 32 - Variação da conversão e seletividade com o tempo para a reação de oxidação do glicerol em presença de catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Condições Operacionais: 60°C; 1 atm; C _{G0} = 1,1 M; Q _{O2} = 120 NL.h ⁻¹ ; m _{cat} = 7 g; C _{NaOH} = 1,60 M; N = 500 rpm.....	97
Figura 33 - Diagrama de Pareto mostrando a estimativa de efeito padronizado (valor absoluto) para o planejamento fatorial 2 ² , com ponto central, para o catalisador Ni (5%)-Pt(0,5%)/C.....	98
Figura 34 - Gráfico em superfície para o planejamento fatorial 2 ² , com ponto central, para o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.....	99
Figura 35 - Oxidação catalítica do glicerol em reator de leito de lama usando o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Condições Operacionais: 30°C; 1 atm; C _{G0} = 1,1 M; Q _{O2} = 120 NL.h - 1; m _{cat} = 5 g; C _{NaOH} = 1,60 M; N = 500 rpm; Ponto: (-1,-1).....	101
Figura 36 - Variação da conversão e seletividade com o tempo para a reação de oxidação do glicerol em presença de catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Condições Operacionais: 30°C; 1 atm; C _{G0} = 1,1 M; Q _{O2} = 120 NL.h - 1; m _{cat} = 5 g; C _{NaOH} = 1,60 M; N = 500 rpm; Ponto: (-1,-1).....	101
Figura 37 - Oxidação catalítica do glicerol em reator de leito de lama usando o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Condições Operacionais: 45°C; 1 atm; C _{G0} = 1,1 M; Q _{O2} = 120 NL.h - 1; m _{cat} = 6 g; C _{NaOH} = 1,60 M; N = 500 rpm; Ponto: (0,0).....	102

Figura 38 - Variação da conversão e seletividade com o tempo para a reação de oxidação do glicerol em presença de catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Condições Operacionais: 45°C; 1 atm; CG0 = 1,09M; QO2 = 120 NL.h – 1; mcat = 6g; CNaOH = 1,60M; N = 500 rpm; Ponto: (0,0).	
Figura 39 - Mecanismo cinético simplificado para a reação de oxidação do glicerol em reator de leito de lama para os catalisadores Ni(5%)-Pt(0,5%)/C...	106
Figura 40 - Aplicação da Equação de Arrhenius para o glicerol considerando os dados da Tabela 23.	109
Figura 41 - Condição de regime gotejante para o sistema Glicerol (10%)-O2-Carvão usada no estudo hidrodinâmico. Adaptação do Diagrama de Charpentier e Favier (1975).....	110
Figura 42 - Relação entre tempo médio de residência x vazão da fase móvel líquida.	112
Figura 43 - Relação entre $\tau\theta$ x a fração de velocidade da fase móvel líquida.	112
Figura 44 - Relação entre tempo médio de residência x tempo espacial.	114
Figura 45 - Relação entre variância reduzida x inverso do tempo médio de residência.....	114
Figura 46 - Curva experimental e dos modelos teóricos para o sistema Glicerol (10%)-Carvão, com $Q_L = 12,8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	116
Figura 47 - Curva experimental e dos modelos teóricos para o sistema Glicerol (10%)-O2-Carvão, com $Q_L = 12,8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$..	117
Figura 48 - Avaliação da perda de carga do reator de leito gotejante para as duas	123
Figura 49 - Gráfico cubo para o planejamento fatorial 2^3 , testados no reator de leito gotejante.	125
Figura 50 - Diagrama de Pareto mostrando a estimativa de efeito padronizado (valor absoluto) para o planejamento fatorial 2^3 , no RLG.	126
Figura 51 - Variação da concentração do glicerol e dos ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 30°C, $Q_L = 9,29 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, CG0 = 1,1 M, CNaOH = 1,6M e 21 g de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.	128
Figura 52 - Variação da concentração do glicerol e dos ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 60°C, $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, CG0 = 1,1 M, CNaOH = 1,6M e 21 g de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.	129
Figura 53 - Conversão do glicerol e seletividade para os ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 60°C, $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, CG0 = 1,1 M, CNaOH = 1,6M e 21 g de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.	129
Figura 54 - Variação da concentração do glicerol e dos ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 60°C, $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, CG0 = 1,1 M, CNaOH = 1,6M e 21 g de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.	130
Figura 55 - Variação do rendimento do ácido glicérico em função do tempo espacial para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: $Q_L =$	

$5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $CG_0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de $\text{Ni}(5\%)\text{-Pt}(0,5\%)/\text{C}$.

- Figura 56 - Variação da conversão em estado estacionário em função do tempo espacial para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $CG_0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de $\text{Ni}(5\%)\text{-Pt}(0,5\%)/\text{C}$ 131
- Figura 57 - Variação da concentração do glicerol e dos ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 30°C , $Q_L = 9,29 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $CG_0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de $\text{Pt}(0,5\%)/\text{C}$ 132
- Figura 58 - Conversão do glicerol e seletividade para os ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 30°C , $Q_L = 9,29 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, $CG_0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de $\text{Pt}(0,5\%)/\text{C}$ 132
- Figura 59 - Variação da concentração do glicerol e dos ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 60°C , $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, $CG_0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de $\text{Pt}(0,5\%)/\text{C}$ 133
- Figura 60 - Conversão do glicerol e seletividade para os ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 60°C , $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $CG_0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de $\text{Pt}(0,5\%)/\text{C}$ 133
- Figura 61 - Variação do rendimento em ácido glicérico em função do tempo espacial para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $CG_0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de $\text{Pt}(0,5\%)/\text{C}$ 134
- Figura 62 - Variação da conversão em estado estacionário em função do tempo espacial para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $CG_0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{NaOH} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de $\text{Pt}(0,5\%)/\text{C}$ 134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros avaliados no estudo do reator de leito gotejante.....	33
Tabela 2 - Principais técnicas usadas para avaliar a fluidodinâmica do RLG.....	34
Tabela 3 - Correlações aplicadas ao cálculo da retenção líquida.	40
Tabela 4 - Correlações para o fator de molhabilidade em reator de leito gotejante...	43
Tabela 5 - Correlações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa.	46
Tabela 6 - Processos de conversão catalítica do glicerol para produtos químicos úteis.	51
Tabela 7 - Informações sobre o número de dispersão.....	60
Tabela 8 - Materiais usados durante os testes hidrodinâmicos sobre o RLG.	73
Tabela 9 - Catalisadores desenvolvidos para as reações de oxidação do glicerol. ...	73
Tabela 10 - Materiais usados na preparação dos catalisadores.	74
Tabela 11 - Reagentes e materiais requisitados na reação de oxidação do glicerol e nas análises cromatográficas.	75
Tabela 12 - Equipamentos usados nos testes fluidodinâmicos.	76
Tabela 13 - Equipamentos usados para o desenvolvimento dos testes catalíticos. ...	77
Tabela 14 - Principais equipamentos usados na reação de oxidação do glicerol e análises cromatográficas.....	78
Tabela 15 - Principais informações operacionais sobre o fluxo das fases móveis no reator de leito gotejante trabalhando a temperatura ambiente.....	80
Tabela 16 - Parâmetros reacionais usados no reator de leito de lama com volume de 1,00 L.....	83
Tabela 17 - Parâmetros reacionais usados no RLG para a oxidação catalítica do glicerol.	84
Tabela 18 - Planejamento fatorial para avaliar as melhores condições experimentais para o RLL.	85
Tabela 19 - Planejamento fatorial para avaliar as melhores condições experimentais para o RLG.	85
Tabela 20 - Resultados da análise BET para o carvão ativado (CARBOMAFRA 141s) e materiais catalíticos.	90
Tabela 21 - Informações iniciais sobre o planejamento 2 ² , com ponto central para o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.	98
Tabela 22 - Obtenção dos parâmetros codificados em função dos fatores e de suas variáveis para o planejamento fatorial 2 ²	100
Tabela 23 - Parâmetros cinéticos e de equilíbrio modelados no processamento catalítico do glicerol em RLL usando o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.	108
Tabela 24 - Informações adicionais sobre as condições para o regime de escoamento gotejante.	110
Tabela 25 - Informações sobre o tempo de residência, variância e variância reduzida para o sistema Glicerol (10%)-Carvão.....	111

Tabela 26 - Informações sobre o tempo de residência, variância e variância reduzida para o sistema Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão.....	111
Tabela 27 - Equações características para o reator de Leito Gotejante.	115
Tabela 28 - Principais parâmetros do modelo de Lima Filho (1991) no reator de Leito Gotejante.	115
Tabela 29 - Variação do número de Peclet e do número de dispersão em função da vazão da fase móvel líquida para o sistema Glicerol (10%)-Carvão.	118
Tabela 30 - Variação do número de Peclet e do número de dispersão em função da vazão da fase móvel líquida para o sistema Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão.	118
Tabela 31 - Informações sobre o número de dispersão.....	119
Tabela 32 - Variação da retenção líquida (m ³ líquido/m ³ leito) em função da vazão da fase móvel líquida, obtida através de correlações.	120
Tabela 33 - Variação do fator de molhabilidade com a vazão da fase móvel líquida, obtida através de correlações.	121
Tabela 34 - Variação do número de dispersão em função da vazão da fase móvel líquida para o sistema Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão.	122
Tabela 35 - Variação do número de dispersão em função da vazão da fase móvel líquida para o sistema Glicerol (10%)-Carvão.	122
Tabela 36 - Organização dos dados para o planejamento fatorial 2 ³ , usando o RLG.	124
Tabela 37 - Estimativa dos efeitos principais, dois a dois e dos três fatores para o planejamento fatorial 2 ³ , testados no reator de leito gotejante.....	125

LETRAS LATINAS

A^*	concentração do componente A no seio do líquido em equilíbrio com a fase gasosa (mol.L^{-1})
A_G	concentração do componente A na fase gasosa (mol.L^{-1})
A_L	concentração do componente A no seio do líquido (mol.L^{-1})
a_L	área efetiva de transferência de massa gás - líquido por unidade de volume da coluna ($\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$)
a_p	área superficial externa das partículas de catalisador por unidade de volume ($\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$)
C	concentração do traçador na zona dinâmica (kmol.m^{-3})
C_o	concentração do traçador antes da perturbação (kmol.L^{-1})
$C_o(t)$	concentração do traçador no seio do líquido em regime estacionário (mol.L^{-1})
$C(t)$	concentração do traçador no seio do líquido (mol.L^{-1})
D_p	diâmetro da partícula (m)
d_R	diâmetro do reator (m)
D_m	difusão molecular ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{ef}	difusividade efetiva ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{ETa}	difusividade efetiva do traçador do reator de leito gotejante
D_{ET}	difusividade efetiva do traçador do reator de leito inundado
$E(t)$	parâmetro usado para a curva de função de distribuição de tempo de residência
f_e	fator de molhabilidade
f_{LG}	fator de perda de carga líquido-gás

g	aceleração gravitacional (m.s^{-2})
G	velocidade mássica da fase gasosa ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
H	constante de Henry
h_L	retenção líquida
K_{ad}	constante de equilíbrio de adsorção
K_{ap}	constante de reação para o reator de leito gotejante
k	constante de reação para o reator de leito inundado
K	coeficiente de transferência de massa entre as zonas dinâmicas e estagnadas (s^{-1})
k'	fator de capacidade ou de equilíbrio traçador-partícula sólida
k_L	coeficiente global de transferência de massa gás-líquido (m.s^{-1})
k_{LG}	coeficiente de transferência global de transferência de massa gás-líquido (m.s^{-1})
K_s	coeficiente global de transferência de massa líquido-sólido (m.s^{-1})
k_1	constante cinética de reação de oxidação do glicerol (s^{-1})
k_2	constante cinética de reação de oxidação do glicerol (s^{-1})
L	velocidade mássica da fase líquida ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
L_c	comprimento característico da partícula do adsorvente (m)
m	massa da substância (kg)
N	número de tanques em série
P	pressão (Pa)
Q	concentração do traçador em zonas estagnadas (kmol.m^{-3})
r	raio da partícula (m)

R_A	taxa de reação por unidade de volume ($\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
S_E	Seletividade
t	tempo (s)
t_m	tempo característico de transferência de massa (s)
t_r	tempo de residência (s)
t_0	tempo espacial (s)
T	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
u_G	velocidade superficial do gás (m.s^{-1})
u_L	velocidade superficial do líquido (m.s^{-1})
X_e	conversão
V	volume (m^3)
Z	comprimento do reator (m)

LETRAS GREGAS

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

NÚMEROS ADIMENSIONAIS

$$E\ddot{o}' \quad \text{número de Eötvos modificado} = \frac{\rho g d_p^2 \varepsilon^2}{\sigma(1 - \varepsilon)^2}$$

$$Fr \quad \text{número de Froude} = \frac{1 + \varepsilon u_G}{(d_p g)^2}$$

$$G_a \quad \text{número de Galileu} = \frac{d_p^3 g \rho^2}{\mu^2}$$

$$G'_{aL} \quad \text{número de Galileu modificado} = \frac{g \rho_L^2 d_p^3 \varepsilon^3}{\mu_L^2 (1 - \varepsilon)^3}$$

$$Pe \quad \text{número de Peclet} = \frac{u d_p}{\varepsilon D_{ax}}$$

$$Re \quad \text{número de Reynolds} = \frac{d_p u \rho}{\mu}$$

$$R'_{eL} \quad \text{número de Reynolds modificado} = \frac{u_L \rho_L d_p}{\mu_L (1 - \varepsilon)}$$

$$Sc \quad \text{número de Schmidt} = \frac{\mu}{\rho D_m}$$

$$Sh \quad \text{número de Sherwood} = \frac{k_s d_p}{D_m}$$

$$We_e \quad \text{número de Weber} = \frac{d_p u^2 \rho}{\sigma}$$

SUBSCRITOS

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

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
2.1	ASPECTOS GERAIS.....	28
2.2	REATORES MULTIFÁSICOS.....	30
2.2.1	Reator de Leito Gotejante	30
2.2.1.1	Estudo Fluidodinâmico do Reator de Leito Gotejante.....	34
2.2.2	Reator de Leito de Lama	47
2.3	GLICEROL.....	48
2.3.1	Oxidação do Glicerol	52
2.3.2	Produtos da Reação de Oxidação do Glicerol	52
2.3.3	Fatores que Afetam a Reação de Oxidação do Glicerol	54
2.3.3.1	Efeito da pressão e temperatura.....	54
2.3.3.2	Efeito do pH do meio.....	55
2.3.3.3	Efeito da massa do catalisador e do tipo de metal impregnado.....	56
2.4	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	57
2.4.1	Modelagem dinâmica aplicada ao estudo fluidodinâmico	57
2.4.1.1	Modelos de dispersão e tanques em série.....	59
2.4.3	Modelagem Matemática aplicada ao reator de leito gotejante	68
3	MATERIAIS E MÉTODOS	72
3.1	MATERIAIS.....	72
3.1.1	Fluidodinâmica em Reator de Leito Gotejante	72
3.1.2	Testes Reacionais e Análise Cromatográfica	73
3.2	EQUIPAMENTOS.....	76
3.2.1	Equipamentos usados na Fluidodinâmica	76
3.2.2	Equipamentos usados nos testes catalíticos e análises cromatográficas	76

3.3	METODOLOGIA.....	78
3.3.1	Estudo Hidrodinâmico	78
3.3.2	Desenvolvimento de Catalisadores.....	80
3.3.3	Processamento Catalítico do glicerol.....	82
3.3.4	Análise Cromatográfica de Alta Eficiência e Metodologia de Simulação e Otimização Computacional	84
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS	87
4.1.1	Ponto de Carga Zero do Carvão Ativado CARBOMAFRA 141s	87
4.1.2	Análise Termogravimétrica.....	88
4.1.3	Análise Estrutural por Brunauer, Emmett, Teller - BET	90
4.1.4	Difração de Raios-X.....	91
4.2	ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS NO RLL.....	93
4.2.1	Atividade Catalítica do Ni(5%)-Pt(1%)/C.....	94
4.2.2	Atividade Catalítica do Ni(5%)-Pt(0,5%)/C	96
4.3	MODELAGEM E VALIDAÇÃO DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL NO RLL.....	103
4.4	AVALIAÇÃO E MODELAGEM FLUIDODINÂMICA DO RLG.....	109
4.4.1	Principais Resultados da Aplicação da DTR no RLG.....	109
4.4.2	Aplicação dos Modelos de Dispersão e de Tanques em Série com Transferência de Massa.....	113
4.4.3	Quantificação dos Parâmetros Hidrodinâmicos do RLG	119
4.5	ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS NO RLG.....	124
4.5.1	Testes Catalíticos Usando o Catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C	127
4.5.3	Testes Catalíticos Usando o Catalisador Pt(0,5%)/C.....	132
5	CONCLUSÕES.....	136
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
	REFERÊNCIAS	139

APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÕES.....	157
APÊNDICE B - ALGORITMO	160
APÊNDICE C – PROPRIEDADES FÍSICOQUÍMICAS	165
APÊNDICE D - CROMATOGRAMA.....	166

1 INTRODUÇÃO

Os processos químicos usados nas indústrias em sua grande maioria são catalíticos e multifásicos. Exemplos típicos estão na indústria petroquímica, em processos de hidrotratamento e hidrocrackeamento (LLAMAS *et al.*, 2008), na oxidação de compostos orgânicos em efluentes de águas residuais (GUNJAL *et al.*, 2005), na redução de compostos orgânicos voláteis para o controle da poluição atmosférica, nas reações enzimáticas (KUZELJEVIC e DUDUKOVIC, 2012), na hidrogenação (CABRAL, 2006; MARANHÃO, 2001) e na oxidação do glicerol (SOARES, 2013; BRAINER NETO, 2012). Nestes processos o reator de leito gotejante do tipo trifásico é usado com frequência, destacando-se como um sistema de leito catalítico fixo apropriado principalmente para operações em médias e grandes escalas.

O desenho, a ampliação do modelo e o desempenho destes reatores multifásicos podem ser otimizados através de estudos fluidodinâmicos, ressaltando-se para tanto a aplicação da técnica da Distribuição dos Tempos de Residência – DTR, que permite a análise de determinados parâmetros específicos tais como: retenção líquida, perda de carga, regime de escoamento, fator de molhabilidade, dispersão axial líquida, coeficientes de transferência de massa e fator de distribuição irregular líquida. Estas avaliações, estudadas décadas, consideram que os processos catalíticos são fortemente influenciados pelos parâmetros hidrodinâmicos (LAPPALAINEN *et al.*, 2009), cujos fenômenos correspondentes são associados às etapas catalíticas postas de formas consecutivas até a transformação química. Neste domínio está garantido o transporte de massa dos reagentes externamente à partícula para o interior dos poros, acessando especificamente os sítios ativos. De modo análogo, referem-se aos produtos, garantindo posteriores dessorções em direção às correntes de fluidos efluentes do sistema.

Conforme destaca o Ministério de Minas e Energia (2017), a predominância de fontes renováveis na matriz energética brasileira deve se manter estável no ano de 2017, com a participação de 43,8% do total da energia envolvida. A motivação para pesquisas nesta área se mostra relevante, em particular, no que se refere à produção e uso dos biocombustíveis.

Objeto de estudo durante décadas, a produção de biodiesel tem se tornado crescente e tem requerido otimizações que a tornem cada vez mais rentável. Nesta direção, a citada produção traz consigo um coproduto de extrema importância: a glicerina, que representa 10%, em volume, dos produtos formados. Com forte conteúdo em glicerol, a glicerina tem sido motivo de inúmeras aplicações industriais tais como aplicações farmacêuticas, uso em cosméticos e uso alimentício. Entretanto, para estes usos industriais, a glicerina coproduto do biodiesel requer um grau de pureza elevado, tendo em vista sua colocação no mercado que já fornece esta matéria a partir de outras fontes. Assim, oriunda da produção de biodiesel, este glicerol vem com contaminantes, exigindo para seu uso a viabilização de rotas químicas que favoreçam suas aplicações. Neste universo, os processamentos catalíticos (oxidação, hidrogenação, hidrogenólise etc) aparecem em destaque, apresentando um potencial de produção de uma vasta gama de produtos de alto valor agregado. Dentre os processamentos citados, destaca-se a oxidação catalítica do glicerol, que pode conduzir à produção de ácidos orgânicos, compostos de variada aplicação na indústria da química fina (cosméticos, farmacêutica e alimentícia) e apresentam elevado valor agregado.

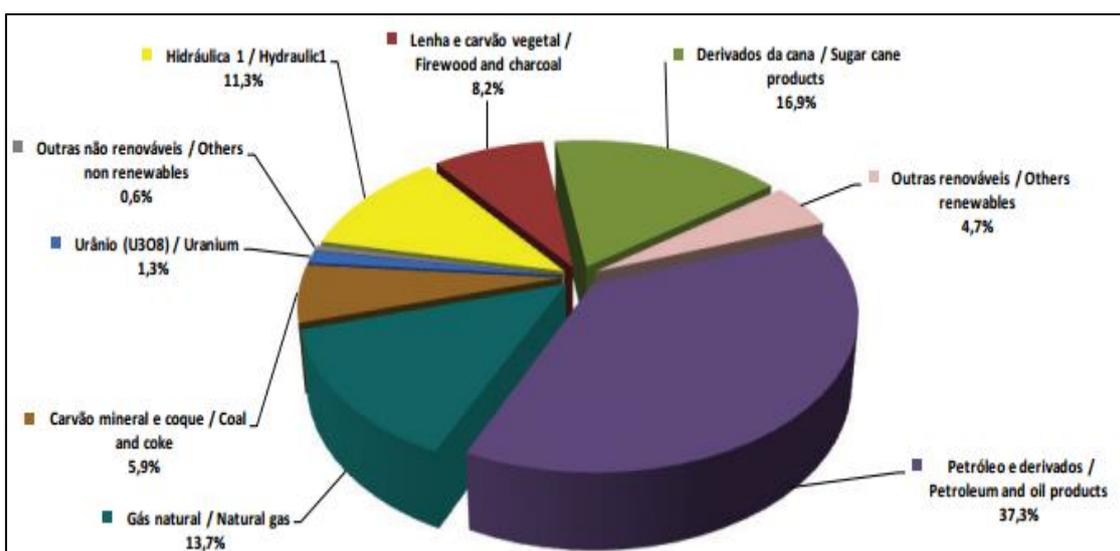
O objetivo deste trabalho foi de desenvolver e validar a operação contínua da oxidação catalítica do glicerol em reator de leito gotejante usando catalisadores a base de níquel e platina, suportados em carvão ativado. De modo a bem caracterizar o funcionamento do sistema trifásico, a avaliação da sua operação foi auxiliada por um estudo fluidodinâmico, no qual parâmetros fluidodinâmicos representativos do escoamento bifásico sobre o leito fixo do catalisador suportado sobre carvão ativado foram estimados. Um modelo matemático que incluiu efeitos cinéticos foi proposto e validado através de previsões obtidas segundo as soluções de suas equações diferenciais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ASPECTOS GERAIS

Energia é fator essencial ao desenvolvimento social e econômico de uma sociedade. A utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia vem se tornando cada vez mais escasso, com isso, surgem alternativas por outras fontes, como as renováveis (energia eólica, solar, biomassa e outras). O constante aumento da demanda por energia, as mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um desenvolvimento socioeconômico mais intenso, sobretudo nos países em desenvolvimento, têm incentivado a utilização de insumos renováveis, que possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis de origem fóssil como petróleo, carvão e gás natural. Conforme descreve o Ministério de Minas e Energia (2017), no ano de 2016 o Brasil ficou com cerca de 266 milhões de toneladas equivalentes de petróleo e 43,9% representam as energias renováveis, indicando que a matriz energética brasileira é uma das mais limpas do mundo. Através da Figura 1, percebe-se o quão vasta é essa matriz energética nacional.

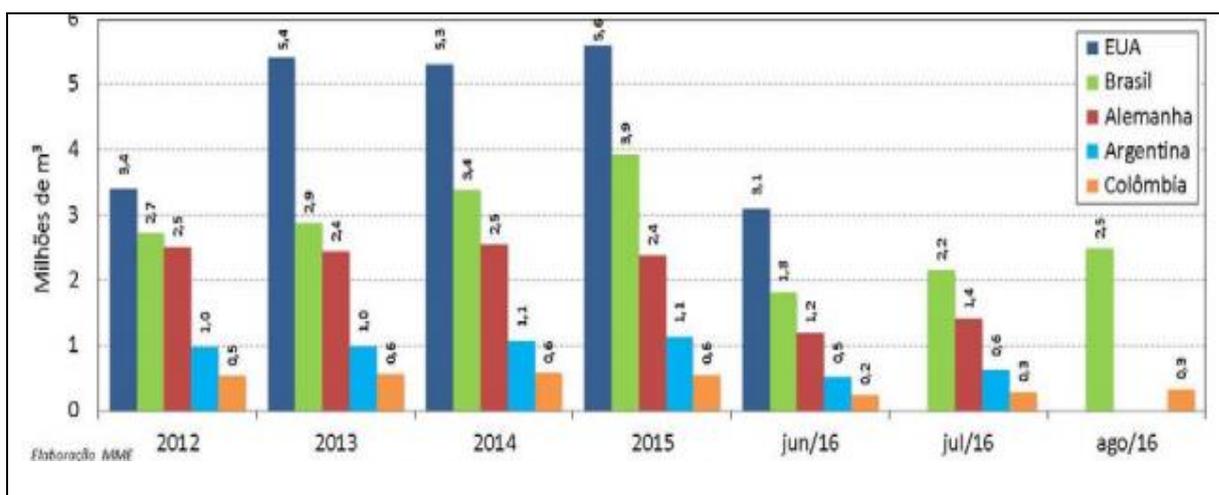
Figura 1 - Matriz energética brasileira referente ao ano de 2016.



Fonte: Ministério de Minas e Energia (2017).

Segundo Mota *et al.* (2009), o limite quanto ao uso dos combustíveis fósseis será pelo esgotamento das reservas e pela redução da capacidade ambiental do planeta de absorver os gases oriundos de sua combustão. Nesse sentido, destaca-se a produção de biodiesel, que em 2015 teve o montante de biodiesel puro (B100) produzido no país de 3.937.269 m³ contra 3.419.838 m³ do ano anterior. Com isto, verificou-se um aumento de 15,1% de biodiesel disponibilizado no mercado interno (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2017). Além disso, o percentual de B100 adicionado compulsoriamente ao diesel mineral se manteve em 7%, sendo as principais matérias-primas o óleo de soja (70%), seguido do sebo bovino (16%). No ano de 2015, o Brasil foi o segundo maior consumidor mundial de biodiesel (3,9 milhões de metros cúbicos), atrás somente dos Estados Unidos (5,6 milhões de m³) (Figura 2).

Figura 2 - Consumo de biodiesel referente ao ano de 2015.



Fonte: Ministério de Minas e Energia (2017).

Na reação de produção do biodiesel, para cada 90 m³, são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina (MOTA *et al.*, 2009). Esse excedente de glicerina não seria um problema se não existissem impurezas e o mercado sofresse uma carência por este produto. Doravante, isto não é verdade, o que faz deste excedente um problema duplo: queda no preço (perda de valor de mercado) e problemas ambientais (tratamento e despejo). Portanto, o incentivo à pesquisa na transformação química da glicerina seria uma forma de resolver este problema e, com isso, uma valorização indireta da produção de biodiesel. Uma rota tecnológica

avaliada é a oxidação catalítica do glicerol, que pode produzir ácidos orgânicos (compostos de elevado valor agregado ou valor comercial). Nesse tipo de rota, os principais reatores usados são os de leito de lama, onde parâmetros como pressão e temperatura do sistema, massa de catalisador, pH do meio, tipo de suporte catalítico, tipo de metal e o seu teor na superfície são exaustivamente estudados e otimizados. Uma nova linha de pesquisa usa os reatores de leito gotejante, onde além dos parâmetros cinéticos, os de ordem fluidodinâmica são avaliados, tais como: retenção líquida, fator de molhabilidade, perda de carga e dispersão axial da fase móvel líquida. Conhecendo todos estes parâmetros e aplicando uma modelagem matemática apropriada, a produção de ácidos orgânicos pode ser otimizada e viabilizada.

2.2 REATORES MULTIFÁSICOS

Segundo Ranade *et al.* (2011), reatores multifásicos são sistemas onde duas ou mais fases são necessárias para conduzir uma reação. A maioria destes reatores envolvem as fases gasosa e líquida em contato com uma fase sólida, o catalisador. Por serem sistemas heterogêneos, os fenômenos de transferência de massa e calor em conjunto com a cinética da reação ocupam papel de destaque nesses sistemas (RAMACHANDRAN; CHAUDHARI, 1980).

De acordo com Cunha (2009), os principais reatores com sólido em movimento são: reator de leito de lama agitado (*'slurry reactor'*), reator coluna de bolhas e lama (*'bubble column slurry reactor'*) e reator de leito fluidizado trifásico (*'fluidized slurry reactor'*). Reatores em que o sólido se encontra fixo são: reator de leito fixo submerso com borbulhamento de gás e reator de leito gotejante (*'trickle bed reactor'*). Industrialmente estes reatores são de grande importância e aplicação, sendo usados em muitos processos, como por exemplo: fermentações, oxidações, processos petroquímicos e de tratamento de efluentes.

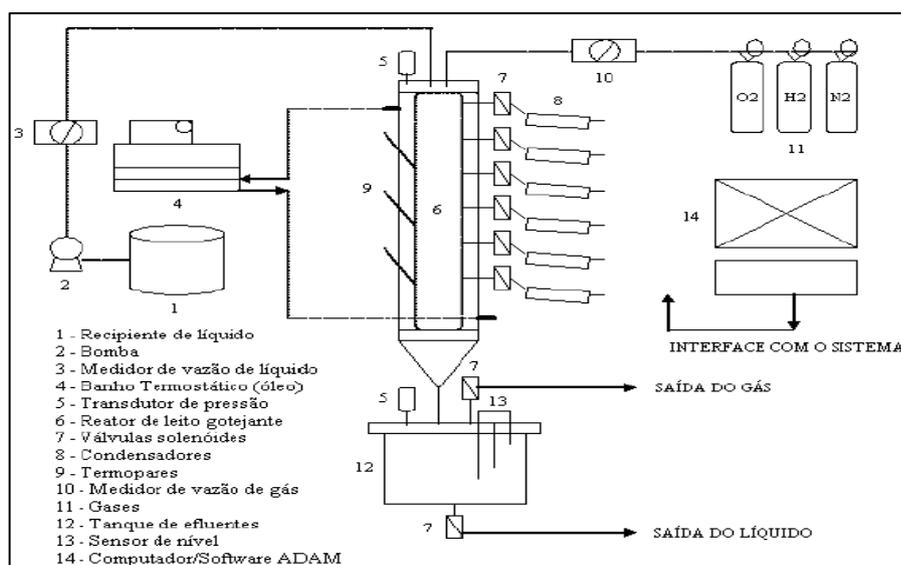
2.2.1 Reator de Leito Gotejante

O reator de leito gotejante é um típico reator catalítico trifásico onde as fases móveis fluídas percolam, simultaneamente, o leito fixo de partículas de catalisador. Tradicionalmente esse reator opera com o gás e o líquido escoando em sentido

descendente (concorrentes) através do leito catalítico. Sobre o fluxo ascendente e concorrente, Saroha e Nandi (2008) e Kundu *et al.* (2001), afirmam que pode propiciar melhores resultados para a mistura radial e axial em relação ao fluxo descendente e concorrente, devido ao favorecimento da transferência de calor entre as fases sólida e líquida (onde é recomendado o seu uso em reações exotérmicas para a remoção contínua do calor do reator), entretanto, o elevado grau de mistura proporcionado por esse modo de operação pode afetar o grau de conversão. Portanto, nesse sentido, prefere-se o modo de operação concorrente descendente, por levar a menores misturas axiais e inundações e maior estabilidade mecânica (podendo ser usada vazões elevadas e aumentando a produção). Com relação a outras variáveis, o modo de operação concorrente ascendente pode apresentar algumas melhorias, como o aumento dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido, perda de carga e retenção líquida (SAROHA, 2010). Contudo, contrapondo todas essas vantagens e desvantagens desses dois modos de operação, prefere-se o concorrente descendente por sua maior estabilidade mecânica e maior vantagem nos processos reativos.

Os reatores de leito gotejante (RLG) apresentam algumas vantagens, tais como: são empregadas em reações químicas de baixa velocidade, podendo ser conduzidas em elevadas pressões e temperatura; possibilidade de variar a taxa de alimentação do líquido conforme a molhabilidade; fácil manuseio do catalisador; menor perda de carga em relação a outros sistemas, podendo reduzir custos com bombas e o fluxo de líquido se aproxima do fluxo pistão, favorecendo elevadas conversões. Com relação as desvantagens, cita-se: tamanho limitado da partícula catalítica, devido a perda de carga; limitações quanto ao uso de líquidos viscosos e espumantes; grandes efeitos de dispersão axial e riscos de aumentar a perda de carga ou obstruir os poros do catalisador em decorrência de reações paralelas que levam a produtos de incrustação. A Figura 3 ilustra um esquema típico deste reator.

Figura 3 - Processos de hidrogenação e oxidação num RLG.



Fonte: Cabral (2015).

Estes reatores são usados extensivamente na indústria e em pesquisas acadêmicas, especificamente: indústria do petróleo, como o hidrotratamento e o hidrocrackeamento (LLAMAS *et al.*, 2008), na aplicação da oxidação de compostos orgânicos em efluentes de águas residuais (LAPPALAINEN *et al.*, 2009; GUNJAL *et al.*, 2005), na redução de compostos orgânicos voláteis no controle da poluição do ar, nas reações enzimáticas (KUZELJEVIC; DUDUKOVIC, 2012), na hidrogenação (CABRAL, 2006; MARANHÃO, 2001), na oxidação do glicerol (SOARES, 2013), produção de biogás (SHEETS *et al.*, 2017), oxidação do fenol (ZAPICO *et al.*, 2017) e da glucose (TAHRAOUI, 1990) e reações bioquímicas e fermentações (BAILEY; OLLIS, 1986). Por serem sistemas trifásicos, os RLG apresentam duas grandes áreas de estudo: fluidodinâmica e reacional. Silva e Abreu (2012) descrevem que o desenho, a ampliação do modelo e o desempenho do reator são otimizados através da etapa hidrodinâmica. Honda *et al.* (2016) afirmaram que as características hidrodinâmicas são importantes para o design do reator, particularmente o regime de escoamento tem papel significativo sobre o desempenho do reator. Dessa forma, percebe-se uma relação estreita entre fluidodinâmica e etapa reacional (LAPPALAINEN *et al.*, 2009; GUNJAL *et al.*, 2005; ATTA *et al.*, 2007; MUNTEANU; LARACHI, 2009; BENKRID *et al.*, 2002). Na Tabela 1, estão alguns parâmetros relevantes ao avaliar essas duas etapas.

Tabela 1 - Parâmetros avaliados no estudo do reator de leito gotejante.

Parâmetros	
Fluidodinâmicos	Reacionais
Retenção líquida	Pressão do sistema
Eficiência de molhabilidade	Massa do catalisador
Perda de carga	Temperatura do sistema
Dispersão axial	pH do meio
Coeficientes de Transferência de massa	Teor de metal na superfície do catalisador

Fonte: Soares (2013).

Diversas técnicas (Tabela 2) são usadas para avaliar a fluidodinâmica do sistema, sendo uma delas a distribuição média dos tempos de residência (DTR). Outras seriam: radiografia, tomografia, computação fluidodinâmica (CFD) e processos eletroquímicos (ATTA *et al.*, 2007). Dessas técnicas, destaca-se a DTR, por ser de fácil aplicação. Ela consiste na descrição do escoamento de sistemas não ideais (compará-los aos sistemas com escoamentos característicos dos reatores do tipo pistão e de mistura) através da injeção de um traçador característico e conhecido, produzindo uma perturbação (pulso ou degrau) de concentração no sistema. Com o auxílio de equipamentos (como um condutivímetro), a condutividade do sistema é medida (no início, no meio, no fim ou em ambos) ao longo do tempo (com o auxílio de sensores específicos). Por fim, com um tratamento estatístico adequado, informações como o tempo médio de residência e a variância reduzida são obtidas. Estas servem como base para os demais parâmetros hidrodinâmicos citados anteriormente.

Tabela 2 - Principais técnicas usadas para avaliar a fluidodinâmica do RLG.

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

Fonte: Atta *et al.* (2007).

2.2.1.1 Estudo Fluidodinâmico do Reator de Leito Gotejante

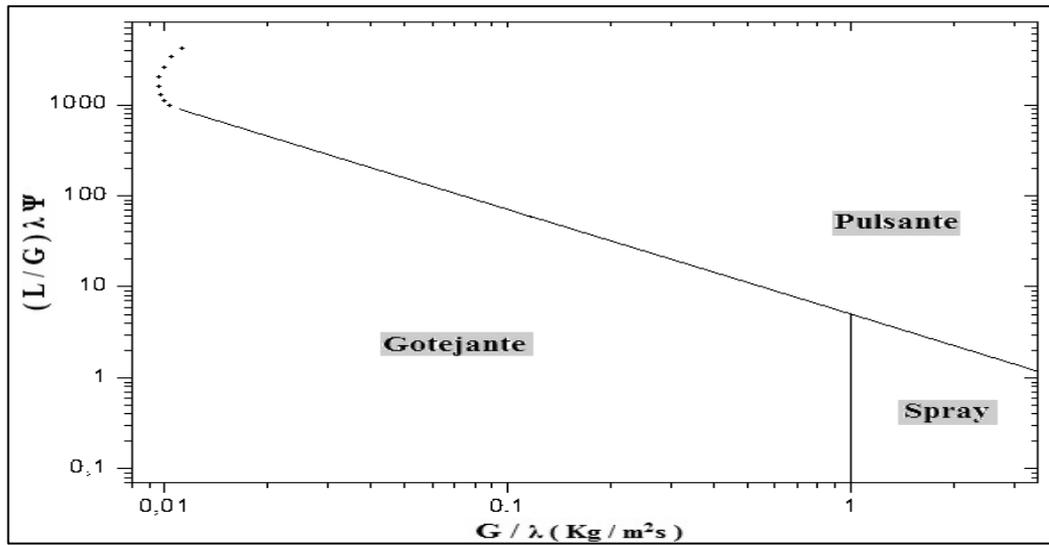
A avaliação fluidodinâmica tem papel de grande relevância por descrever o comportamento do escoamento, principalmente das fases móveis fluídas, diante as mais diversificadas mudanças aplicadas nas variáveis operacionais do sistema. Os dados obtidos neste estudo são valiosos, pois através deles os limites de operação do reator podem ser conhecidos e otimizados (para as fases móveis a faixa de vazão de alimentação e a concentração da solução líquida e, para o leito fixo, informações sobre a porosidade, o diâmetro médio da partícula e do reator, os efeitos de transferência de massa e calor, entre outras). Portanto, conforme descrevem Cassanello *et al.* (1992), todos esses estudos acerca da fluidodinâmica minimizam o seu comportamento complexo. Alguns parâmetros que foram apresentados na Tabela 2 serão descritos a seguir:

i) Regime de escoamento – existe na literatura um vasto estudo (mapeamento, que serão abordados na sequência) sobre este parâmetro. Necessariamente, conhecer o

regime é o primeiro passo, pois o mesmo está relacionado, diretamente, com as características físicas das fases móveis, de suas vazões (mássicas), das condições operacionais (temperatura e pressão) e da geometria do reator. Pode-se prever o grau de interação entre as partículas envolvidas no processo, nominando-as em baixa ou alta interação, baseando-se no regime de escoamento. Parte desses mapeamentos são baseados em termos de vazão das fases móveis, do arranjo da fase fixa e do tipo de substância que está sendo analisada ou de alguma das propriedades físicas das substâncias envolvidas. Weekmann e Myers (1964) usaram uma coluna de 0,076 m de diâmetro, recheada com diversas partículas: Al_2O_3 ($d_p = 0,00066$ m); vidro ($d_p = 0,00483$ m) e carvão ativado ($d_p = 0,00381$ m). Estes materiais foram usados para avaliar a hidrodinâmica do sistema água – ar, sendo observados três regimes (baseados nas vazões mássicas das fases móveis) de escoamento: gás contínuo, transitório e pulso.

Sato *et al.* (1972), utilizaram duas colunas de 0,0658 m e 0,122 m de diâmetro sob uma haste com 1 metro de bolas de vidro esféricas, com diâmetro variando de 0,00259 m a 0,165 m, o sistema utilizado para estudar a hidrodinâmica foi água/ar com vazões superficiais mássicas do líquido (L) de 2,78 e 278 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Eles são classificados dentro do diagrama de escoamento em quatro regimes de escoamento: gás contínuo, transitório pulso e bolhas dispersas. Existem dois diagramas que servem como referência para verificar os regimes de escoamento: Charpentier e Favier (1975) e Dankworth e Sundaresan (1989). O primeiro diagrama (Figura 4) faz uma associação entre as velocidades mássicas das fases móveis (L e G) e considera algumas de suas propriedades físico-químicas. Com o auxílio dos parâmetros λ e Ψ (definidos pelas Equações 2.1 e 2.2) as coordenadas do diagrama são definidas. Nesse mesmo trabalho, foi estudado o comportamento de hidrocarbonetos espumantes (que formam espumas durante o seu escoamento no leito fixo) e não espumantes (não formam espumas durante o escoamento no leito fixo). Os não espumantes apresentaram três regimes (Figura 2.4): gotejante, pulsante e *spray*. Para os espumantes, têm-se: gotejante, pulsante, *spray* e espumante-pulsante.

Figura 4 - Condição de regime gotejante para líquidos não espumantes, regimes hidrodinâmicos.



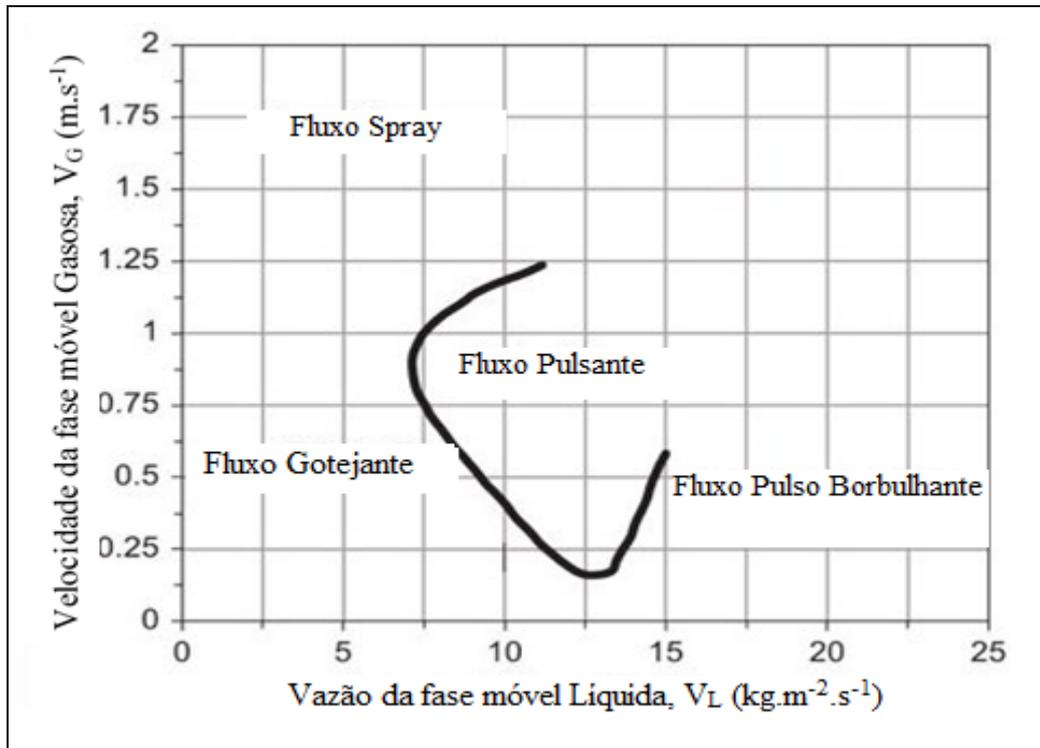
Fonte: Charpentier e Favier (1975).

$$\lambda = \left(\frac{\rho_G \rho_L}{\rho_{ar} \rho_{H_2O}} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

$$\Psi = \frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_L} \left[\frac{\mu_L}{\mu_{H_2O}} \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L} \right)^2 \right]^{1/3} \quad (2.2)$$

O segundo diagrama, apresentado na Figura 5, avalia o regime de escoamento baseando-se nas vazões mássicas das fases móveis, limitando os regimes a gotejante, *spray* e pulso borbulhante. Os pesquisadores Attou e Ferschneider (2000) estudaram a transição entre o regime pulsante e o gotejante e Al-Dahhan e Dudukovic (1994) usaram como critério o número de Reynolds para avaliar as regiões de cada regime.

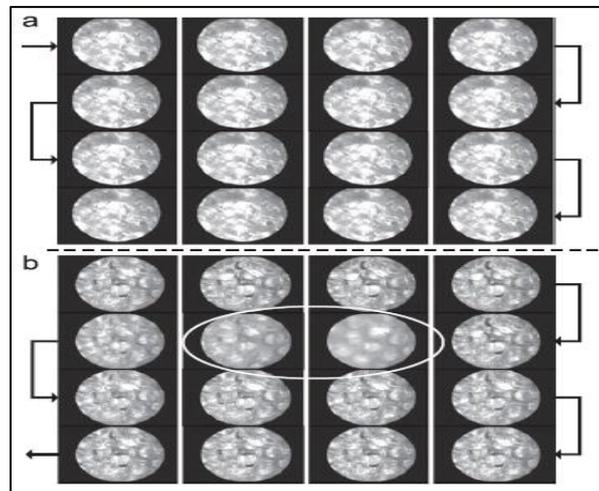
Figura 5 - Regime de escoamento num reator trifásico baseado nas vazões superficiais mássicas.



Fonte: Sie e Krishma (1998).

As técnicas citadas anteriormente são as mais usuais para averiguar o tipo de escoamento, entretanto, existem outras que estão sendo investigadas e usadas: o processamento de imagens (BENKRID *et al.*, 2002), a tomografia, a simulação magnética (MUNTEANU; LARACHI, 2009), os sinais acústicos (URSEANU *et al.*, 2005), a radiografia e a fluidodinâmica computacional (ATTA *et al.*, 2007). Um exemplo de aplicação destas novas técnicas está na Figura 6, onde são apresentados trechos da sucessão de quadros em um RLG e uma distinção entre um típico escoamento bifásico (líquido + gás), do tipo gotejante e pulsante.

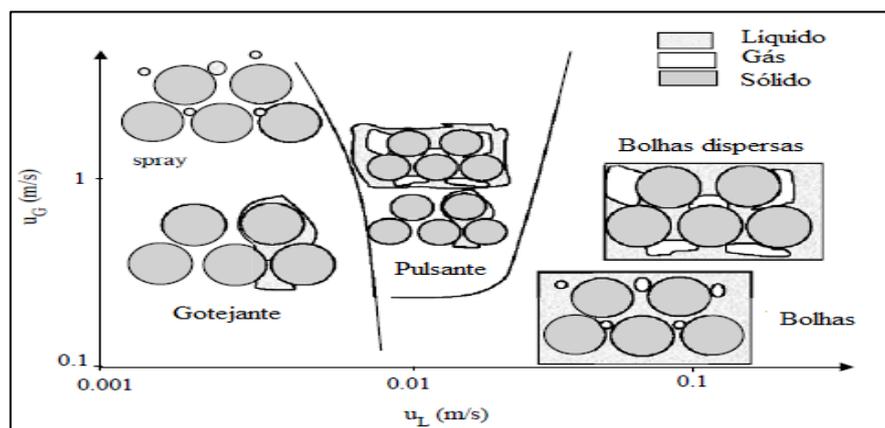
Figura 6 - Captura de imagens para um típico escoamento bifásico (líquido + gás): (a) escoamento gotejante e (b) escoamento pulsante. Ambos sujeitos a condições específicas de campo magnético.



Fonte: Munteanu e Larachi (2009).

Por fim, evidencia-se que para o início do entendimento fenomenológico do sistema o domínio acerca do regime de escoamento é fundamental. Na Figura 7 os regimes podem ser apresentados de uma maneira mais ampla.

Figura 7 - Representação esquemática dos principais regimes de escoamento em um RLG.



Fonte: Benkrid *et al.* (2002).

ii) Retenção líquida (h_L) – este fenômeno identifica indiretamente a eficiência de contato entre a fase fluída líquida e o leito catalítico, sendo também traduzido como o acúmulo de líquido dentro do reator. Este parâmetro tem duas contribuições:

a) Residual – também conhecida como estática ou interna, sendo representada por h_i ou β_i . Isto para a condição de partículas porosas e sob o efeito da capilaridade;

b) Externa – denominada de dinâmica ou inter partícula (não capilar), h_e ou β_e . Esta contribuição pode ser dividida em outras duas: a estática (o volume de líquido que permanece estagnado entre as partículas), h_s ou β_s e a drenada ou não capilar (volume de líquido entre as partículas que continuamente está sendo renovado no leito do reator), h_D ou β_D .

Nas Equações 2.3, 2.4 e 2.5 estão representadas todas as relações entre estas parcelas, onde a retenção líquida total (h_T ou H_L) é o volume total de líquido mantido no leito do reator por unidade de volume do leito.

$$h_t = h_i + h_e \quad (2.3)$$

$$h_e = h_s + h_d \quad (2.4)$$

$$h_t = h_i + h_s + h_d \quad (2.5)$$

Conforme Melo (2015) constatou, a retenção líquida dinâmica apresenta uma relação funcional com: as vazões do gás e do líquido, o grau de empacotamento do leito, a viscosidade dos fluidos no processo, as forças de gravidade e a queda de pressão das fases líquida e gasosa. A Equação 2.6 apresenta essa relação. Além disso, a h_L influencia diretamente em outros parâmetros hidrodinâmicos como: o fator de molhabilidade; as transferências de calor e de massa; a espessura do filme na partícula catalítica; o tempo médio de residência da fase fluída líquida no leito catalítico fixo (CHARPENTIER *et al.*, 1989; LIU *et al.*, 2009; BRKLJAC *et al.*, 2007; CHENG *et al.*, 2001; CHENG *et al.*, 2007; ZHOU *et al.*, 2009; AL-NAIME *et al.*, 2011). Na Tabela 3 estão apresentadas algumas correlações desenvolvidas para o cálculo da retenção líquida.

$$h_D = f(Re_G, Re_L, \epsilon, G_a, \Delta P_G, \Delta P_L) \quad (2.6)$$

Tabela 3 - Correlações aplicadas ao cálculo da retenção líquida.

Referência	Correlação
Midoux <i>et al.</i> (1976)	$h_D = \varepsilon[0,66\chi^{0,81}/(1 + 0,66\chi^{0,81})]$ (2.7)
Turek e Lange (1981)	$h_D = 2,13G_{a'}^{-0,24}R_{eL}^{0,36}Z_G$ $Z_G = 1 - 0,32R_{eG}^{0,25}, R_{eG} < 1 \text{ e } Z_G = 0,68, R_{eG} \geq 1$ (2.8)
Al-Naime <i>et al.</i> (2011)	$h_D = 0,137R_{eL}^{0,28}R_{eG}^{-0,036} \left[G_{aL} \left(1 + \frac{\Delta P/H}{\rho_L g} \right) \right]^{-0,44} W_{eL}^{0,25}$ (2.9)
Pant e Sharma (2015)	$h_D = (\tau \cdot Q_L) / (V \cdot \varepsilon)$ (2.10)
Russo <i>et al.</i> (2015)	$h_D = 0,98u_L^{0,14}u_G^{0,01}$ (2.11)

Fonte: Soares (2013).

iii) Perda de carga ($\Delta P/Z$) – este não é propriamente um parâmetro, mas um indicativo do gasto de energia de um sistema. Medidas indiretas da interação entre as partículas, eficiência de processos reacionais, problemas de incrustação e conexões obstruídas podem ser, indiretamente, avaliadas num RLG através da perda de carga. Larachi *et al.* (1991) analisaram a perda de carga de um sistema constituído por um meio poroso e associou ao gasto de energia devido a:

a) Forças de fricção em decorrência da viscosidade do fluído na interação gás – líquido, gás – sólido (partículas parcialmente molhadas) e líquido – sólido;

b) Forças inerciais causadas por sucessivas acelerações e/ou desacelerações em seu leito ou no corpo do reator;

c) Turbulência causada pela flutuação do campo de velocidade local, considerando as fases líquida e gasosa;

d) Forças interfaciais (capilaridade), principalmente para líquidos espumantes;

e) Gravidade que age de forma benéfica para fluxos descendentes e oferece uma resistência ao sistema quando o escoamento é ascendente.

Esses fatores influenciam o sistema, dependendo do regime hidrodinâmico. Para os de baixa interação, a resistência ao escoamento é governada principalmente pelas forças de cisalhamento e interfaciais, enquanto que para um de alta interação, a dissipação de energia é governada, principalmente, pelas forças inerciais. Gianetto e Specchia (1992) trabalharam com soluções aquosas e orgânicas (espumante e não espumantes, baixa e elevada viscosidade) e gases distintos, objetivando avaliar a perda de carga. Um dos seus principais resultados foi: elevação da perda de carga com a elevação das vazões das fases móveis num sistema sob pressão atmosférica. Existem na literatura uma infinidade de expressões usadas para o cálculo da perda de carga, obtidas através das equações de balanço de quantidade de movimento, de energia, correlações ou experimentalmente. Além disso, existe uma relação direta entre a vazão das fases móveis e o gasto de energia: um aumento de vazão reflete um aumento de perda de carga do sistema. Ergun (1958) e Hutton *et al.* (1974), para um sistema bifásico, usaram as Equações 2.13 e 2.14, respectivamente, em seus trabalhos.

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{150(1 - \varepsilon)^2 u \mu}{\varepsilon^3 d_p^2} + \frac{1,75(1 - \varepsilon) u^2 \rho}{\varepsilon^3 d_p} \quad (2.13)$$

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{C_1(1 - \varepsilon')^2 G \mu_G}{\varepsilon'^3 \rho_G d_p^2} + \frac{C_2(1 - \varepsilon') G^2}{\varepsilon'^3 d_p}, \quad \varepsilon' = \varepsilon - h_t - 0,2 \quad (2.14)$$

Usando a técnica da avaliação de sinais acústicos ao longo reator, Urseanu *et al.* (2005) obtiveram a correlação da Equação 2.15. Nessa pesquisa a perda de carga foi elevada com o aumento das vazões das fases móveis e da pressão de operação do reator.

$$\frac{\Delta P}{Z} = 16u_G^{0,54} u_L \rho_G^{0,17} \mu_L^{0,5} d_p^{-2,76} \quad (2.15)$$

Na Equação 2.16, desenvolvida pelos pesquisadores Al-Naime *et al.* (2011), verificou-se uma relação direta entre perda de carga e vazão das fases móveis e inversa entre a ela e a temperatura.

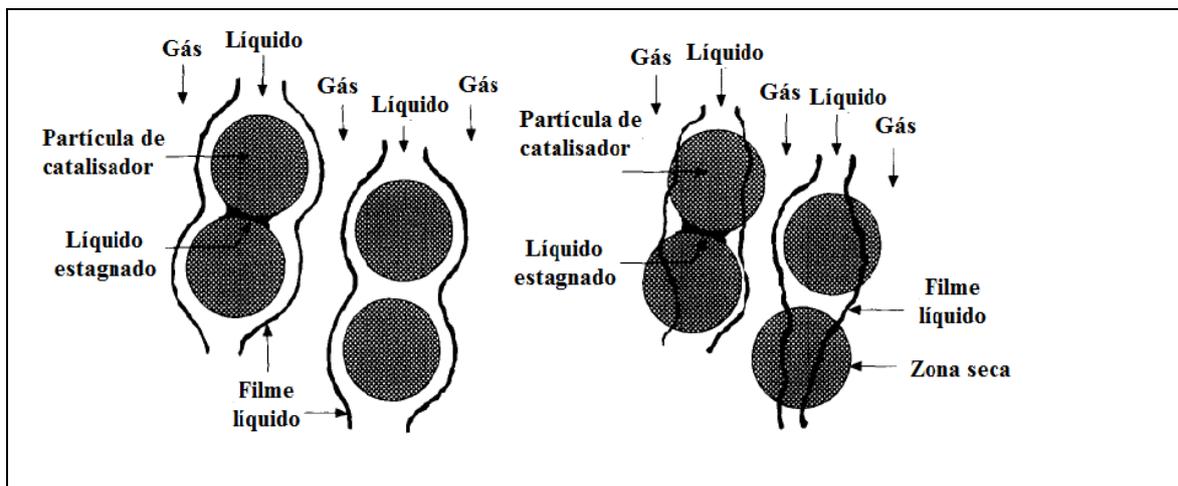
$$\frac{\Delta P}{Z} = \rho_L g (5,9869 \times 10^{-3} R^{-0,34383} R_{eG}^{0,13224} W_{eL}^{0,14034} G_{aL}^{0,14034}) \quad (2.16)$$

Du *et al.* (2016), em suas medições sobre perda de carga, usaram partículas esféricas e cilíndricas com diâmetros médios entre 1,7 mm e 10 mm, e as porosidades dos leitos entre 0,27 e 0,59. Nesse trabalho, verificou-se que o gradiente de pressão no leito empacotado aumenta com o aumento da velocidade superficial do gás. A correlação de queda de pressão foi representada pela Equação 2.17:

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{0,106 \rho}{2g} \frac{\rho}{D} R_e^{-0,25} \left(\frac{u}{\varepsilon}\right)^2 \quad (2.17)$$

iv) Fator de molhabilidade (f_e) – também conhecido como eficiência de molhabilidade. Traduz a fração do catalisador molhada pelo filme líquido que se forma durante o escoamento sobre o seio das partículas de catalisador. Entender este parâmetro é a chave para aumentar a eficiência de interação entre as fases. Um parâmetro que influencia significativamente no valor de f_e é a retenção líquida. Além disso, variáveis como a vazão das fases móveis, a viscosidade da solução, porosidade do leito, características geométricas e a força da gravidade também interferem na eficiência de molhabilidade (MELO, 2015). Na Figura 8 existem dois tipos sistemas: um completamente molhado e outro parcialmente molhado.

Figura 8 - Partículas inundadas e parcialmente molhadas.



Fonte: Al-Dahhan e Dudukovic (1995).

A estimativa do fator de molhabilidade pode ser determinado através de correlações, Satterfield (1975) que trabalhou com parâmetros reacionais, K_{ap} e K , respectivamente, as constantes de reação para o leito gotejante e leito inundado, para obter o fator de molhabilidade, f_e , conforme a Equação 2.18. Na Tabela 4 estão ilustradas algumas correlações.

$$f_e = K_{ap} / K \quad (2.18)$$

Tabela 4 - Correlações para o fator de molhabilidade em reator de leito gotejante.

Referência	Correlação	
Al-Dahhan e Dudukovic (1995)	$f_e = 1,104(R'_{eL})^{1/3} \left[\frac{1 + (\Delta P/H)/(\rho_L g)}{G'_{aL}} \right]^{1/9}$	(2.19)
Iliuta e Larachi (2016)	$f_e = 0,355(R'_{eL})^{0,185} E' \ddot{o}^{-0,188} (G'_{aG})^{0,27} (Fr_G)^{-0,014}$	(2.20)
Mills e Dudukovic (1984)	$f_e = 0,992 u_L^{0,146} d_P^{-0,067}$	(2.21)
Herskowitz e Smith (1983)	$f_e = 0,77(L)^{0,1}$	(2.22)
Ring e Missen (1991)	$f_e = 1 - \exp(-118 u_L^{0,635})$	(2.23)

Fonte: Soares (2013).

v) Dispersão axial líquida (D_{ax}) – nos reatores químicos, devido ao gradiente de concentração interna das fases envolvidas, ocorre a dispersão. Este parâmetro pode ser de dois tipos: na direção axial e radial do reator. A dispersão axial líquida é comum em reatores tubulares e tanque, representando o grau de desvio da fase móvel líquida em relação a um determinado referencial do reator e o quanto ele afeta o desempenho do sistema. Devido aos efeitos de viscosidade dos fluídos ocorre a dispersão radial. Normalmente, os gradientes de concentrações axiais são maiores que os radiais, com isso, apenas a primeira é considerada nos diversos cálculos de balanço de massa (MELO, 2015).

A estimativa deste parâmetro está disponível em diversas correlações disponíveis na literatura e boa parte delas faz uso de números adimensionais.

Buffham e Rathor (1978), trabalhando com soluções de glicerol, desenvolveram a Equação 2.24.

$$\frac{D_{ax}\rho_L}{\mu_L} = 13,5 \left(\frac{\rho_L d_L u_L}{\mu_L h_L} \right)^{1,06}, \quad \frac{\rho_L d_L u_L}{\mu_L h_L} < 100 \quad (2.24)$$

Usando um RLG e baseando-se nas propriedades físicas das fases, Demetris e Papayannakos (1994), Michell e Furzer (1972) e Liles e Geankoplis (1960) desenvolveram as correlações apresentadas nas Equações 2.25, 2.26 e 2.27, consecutivamente.

$$\varepsilon D_{ax} = -3,7571 \cdot 10^{-7} \ln(u_L) - 1,9663998 \cdot 10^{-6} \quad (2.25)$$

$$\frac{\mu_L d_p}{\varepsilon_L D_{ax}} = \left(\frac{d_L \rho_L u_L}{\mu_L \varepsilon_L} \right)^{0,7} \times \left(\frac{d_L^3 \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{-0,32}, \quad 80 < \frac{d_L \rho_L u_L}{\mu_L \varepsilon_L} < 100 \quad (2.26)$$

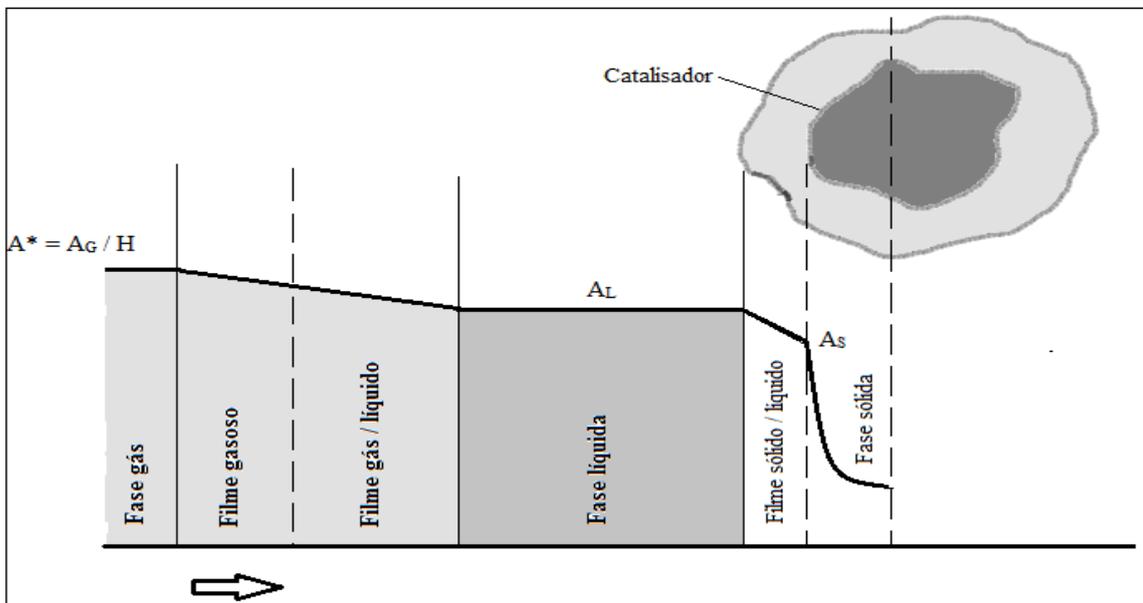
$$D_{ax} = 0,21 d_p^{0,73} \left(\frac{u_L}{\varepsilon_L} \right)^{0,93}, \quad 2 < \frac{d_L \rho_L u_L}{\mu_L \varepsilon_L} < 500 \quad (2.27)$$

vi) Efeitos de transferência de massa – estes efeitos são importantes no estudo fluidodinâmico e, principalmente, nos processos reacionais. Neste sistema heterogêneo as principais etapas são: absorção gasosa, difusão externa, difusão interna e reação química. A Equação 2.28 descreve um tipo de processo reativo trifásico. Conforme Ramachadran e Chaudhari (1980), os passos que ocorrem para que as espécies presentes possam ser convertidas em produtos sobre os sítios ativos do catalisador são (Figura 9): transporte de A da fase gasosa para a interface gás-líquido; transporte de A da interface gás-líquido para a fase líquida; transporte de A da interface líquido-sólido para a superfície do sólido; difusão interna de A nos poros do sólido catalisador; adsorção dos reagentes sobre os sítios ativos do catalisador; reação das espécies adsorvidas com a formação dos produtos; dessorção dos produtos; transporte dos produtos no sentido contrário ao dos reagentes.



Uma análise minuciosa acerca de todas estas etapas de transferência de massa, associado a modelos matemáticos intrínsecos a cada tipo de reação aplicados a taxa de reação contribuem, significativamente, para a performance do reator trifásico. As taxas de transferência de massa nesses sistemas são influenciadas pelos seguintes fatores: geometria e tipo de reator; tamanho das partículas catalíticas; condições operacionais e tipo de catalisador. A combinação destes fatores juntamente com os outros parâmetros fluidodinâmicos, traduzem toda a complexidade dos reatores trifásicos.

Figura 9 - Etapas de transferência de massa de um reagente gasoso até o sítio ativo do catalisador.



Fonte: Soares (2013).

Baseando-se na Figura 2.9, as etapas de transferência de massa do reagente gasoso A (Equação 2.28) na fase fluída líquida e no interior dos poros da estrutura catalítica estão nas Equações 2.29, 2.30, 2.31 e 2.32.

$$R_{A_G} = k_G a_L (C_{A_G} - C_{A_{iG}}) \quad (2.29)$$

$$R_{A_L} = k_L a_L (C_{A_{iL}} - C_{A_L}) \quad (2.30)$$

$$R_{A_S} = k_S a_S (C_{A_L} - C_{A_S}) \quad (2.31)$$

$$r_A = \eta_e k_f (C_{A_S}, C_{B_S}) \quad (2.32)$$

Os coeficientes k_G , k_L , e k_S são, respectivamente, de transferência de massa gasoso, líquido e sólido. As áreas interfaciais específicas são representadas por $a_{(G,L,S)}$, as concentrações do reagente A e B nas diversas etapas são: fase gás, C_{A_G} ; interface gasosa, $C_{A_{iG}}$; interface líquida, $C_{A_{iL}}$; seio do líquido, C_{A_L} ; fase sólida, C_{A_S} e C_{B_S} . O fator de efetividade e constante reacional são, consecutivamente, η_e e k_f . Considerando-se as etapas em série, operando em regime estacionário, as taxas de reação $R_{A(G,L,S)}$ e r_A ficam organizadas conforme a Equação 2.33, gerando uma expressão global conforme a Equação 2.34.

$$R_{A_G} = R_{A_L} = R_{A_S} = r_A \quad (2.33)$$

$$r_A = \frac{C_{A_G}}{\frac{1}{k_G a_L} + H \left[\frac{1}{k_L a_L} + \frac{1}{k_S a_S} + \frac{1}{\eta_e k_f (C_{A_S}, C_{B_S})} \right]}, \quad C_{A_{iG}} = H C_{A_{iL}} \quad (2.34)$$

Existem na literatura diversos trabalhos sobre os efeitos da transferência de massa e sobre a estimativa dos seus coeficientes. Na Tabela 5 estão algumas correlações para estas etapas.

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

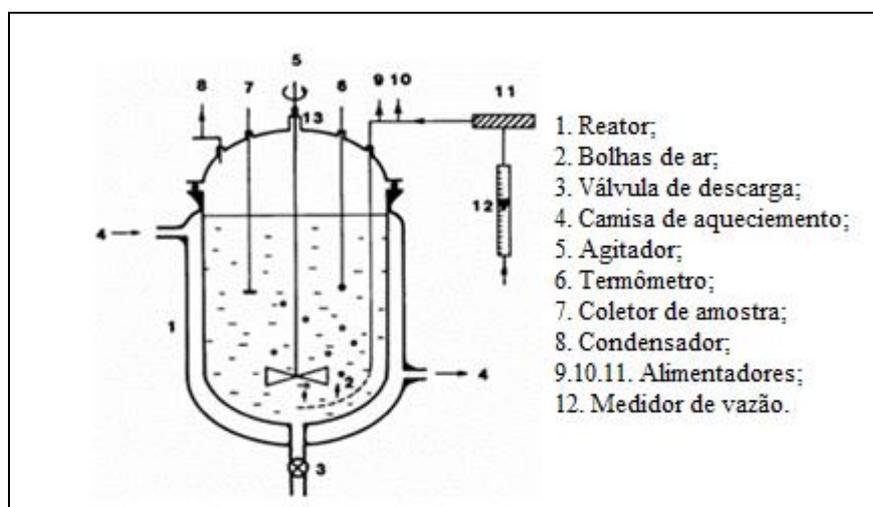
Referência	Correlação
	$Sh = \frac{k_L d_p}{D_m} = 5,64 \cdot 10^{-4} \left(\frac{Re_L}{h_L} \right)^{1,6} Sc_L^{1/3} \quad (2.35)$
Baussaron <i>et al.</i> (2007)	$Sh = \frac{k_L d_p}{D_m} = \left[5,64 \cdot 10^{-4} \left(\frac{Re_L}{h_L} \right)^{1,6} Sc_L^{1/3} \right] / f_e \quad (2.36)$
Fukushima e Kusaka (1977)	$k_G = 1,665 \cdot 10^{-4} Re_G^{-0,842} W_{eG}^{-0-1,576} \quad (2.37)$
Chou <i>et al.</i> (1979)	$k_S = 3,58 \cdot 10^{-3} Re_G^{1,99397} Sc_G^{0,317} \quad (2.38)$

Fonte: Soares (2013).

2.2.2 Reator de Leito de Lama

O reator de leito de lama (RLL) é do tipo trifásico, onde a fase sólida (que geralmente é o catalisador), finamente dividida, é suspensa na fase líquida formando uma lama e a fase gasosa é borbulhada nesta lama. A dinâmica do sistema é controlada pela agitação, temperatura e pressão do sistema. A Figura 10 apresenta um esquema típico deste reator. Bezerra (2010) destaca que este tipo de reator pode ser operado de forma contínua ou em batelada, contudo, operando-se com um estágio as conversões são baixas. Este reator trifásico funciona da seguinte forma: existem pastilhas de catalisador suspensas em uma solução líquida. O gás reagente é borbulhado no reator onde é absorvido pelo líquido a partir da superfície da bolha; seguida da difusão do gás da superfície do líquido para a superfície do catalisador. No catalisador ocorre a difusão, conforme a cinética de seletividade, desenvolvendo-se a reação catalítica com formação dos produtos e posterior dessorção. Algumas reações fazem uso deste tipo de configuração, tais como: oxidação do glicerol (BRAINER NETO, 2012; ARAÚJO, 2015) e síntese do metanol.

Figura 10 - Esquema de um reator de lama mecanicamente agitado.



Fonte: Brainer Neto (2015).

Segundo Santos (2002), os reatores de leito de lama podem ser classificados em:

- i) Reator do tipo coluna de lama agitado pelo fluxo de gás – o borbulhamento do gás na lama agita o escoamento das fases, arrastando as partículas sólidas dentro do reator;
- ii) Reator do tipo coluna de lama com leito fluidizado – o escoamento das fases é proporcionado pelo fluxo do gás ou do líquido, entretanto, as partículas sólidas não saem do reator durante o processo;
- iii) Reator do tipo coluna de lama agitado mecanicamente – apresenta configuração similar ao do primeiro tipo, contudo, a agitação também é proporcionada por partes mecânicas móveis.

Os balanços de massa e energia aplicados a este tipo de reator dependerão do tipo de reação processada e das considerações fluidodinâmicas, destacando-se os fenômenos de transferência de massa. Brainer Neto (2017) estudou a oxidação catalítica do glicerol em reator de leito de lama e considerou os seguintes balanços de massa (Equações 2.39 e 2.40):

$$\frac{dC_{O_2L}}{dt} = k_L a (C_{O_2}^* - C_{O_2L}) - k_{SO_2} a_p (C_{O_2L} - C_{O_2S}) \quad (2.39)$$

$$V_L [k_{SG} a_p (C_{GL} - C_{GS})] - m_{cat} r_{GS} = V_L \frac{dC_{GS}}{dt} \quad (2.40)$$

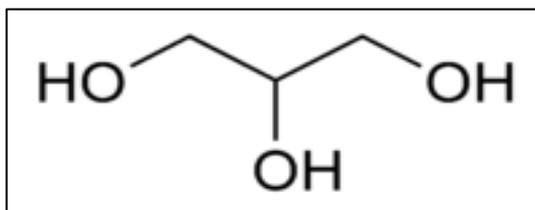
Os subscritos GL e GS nas Equações 2.39 e 2.40 são, respectivamente, glicerol no seio do líquido e glicerol na superfície do catalisador. Por fim, considerou-se que a reação química ocorreu na superfície do catalisador, segundo abordagem de Langmuir-Hinshelwood. Produziu-se ácidos orgânicos, destacando-se uma conversão de 70% e 62% de seletividade para o ácido glicérico a 60°C.

2.3 GLICEROL

O glicerol é um tri álcool contendo três carbonos, conhecido pelo “*International Union of Pure and Applied Chemistry*” (IUPAC) como 1,2,3 – propanotriol. O nome glicerol é de origem grega, derivado da palavra *glykys* (doce). Outro nome usado é a glicerina, uma designação para soluções aquosas comerciais do glicerol com variações em sua concentração que vão de 40% a 99% (DE PAULA ALVES, RODRIGUES FILHO E MENDES, 2017). Felizardo (2003) também pontua

que o termo glicerina agregado a outros para misturas que contenham o glicerol em porcentagem mássica pré-determinada. Em geral, são comercializados dois tipos de glicerina: a bruta e a purificada. A primeira, também chamada de natural pode ser vendida em duas formas: a primeira impõe uma especificação de 80% de glicerol, enquanto a segunda, uma especificação de 88% a 91% de glicerol. A glicerina purificada é classificada em glicerina técnica (99,5% de glicerol) ou glicerina farmacêutica (86% ou 95% de glicerol). Esta substância é um líquido incolor de sabor adocicado, bastante viscoso e mais denso que a água. Baseando-se em sua estrutura molecular (Figura 11), algumas propriedades físicas podem ser compreendidas, principalmente devido as ligações de hidrogênio.

Figura 11 - Estrutura molecular do glicerol.

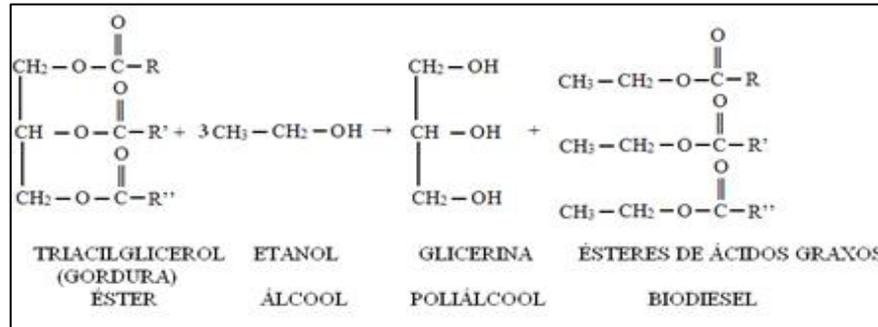


Fonte: Soares (2013).

Conforme citado por Marçal (2015), a primeira descoberta do glicerol aconteceu no ano de 1779 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele através de um tratamento de um óleo natural com materiais alcalinos, percebendo a formação de um líquido transparente e adocicado. Industrialmente ganhou notoriedade, em 1866, quando Alfred Nobel descobriu a dinamite (formada através do nitro glicerol). De acordo com Pagliaro e Rossi (2008), a glicerina tem uma grande quantidade de aplicações devido as suas propriedades físicas, destacando-se que: para uma pressão atmosférica de 760 mmHg, apresenta 290°C de temperatura de ebulição; massa específica de 92,09 g.mol⁻¹; densidade de 1,26 g.cm⁻³; ponto de inflamação de 160°C; tensão superficial de 4,00 mN.m⁻¹; viscosidade de 1,5 Pa.s (20°C); bastante solúvel em água e imiscível a hidrocarbonetos em geral; apresenta um sabor adocicado. Sobre a produção do glicerol, existem algumas rotas importantes, dentre elas: separação de gorduras, transesterificação, saponificação e sinteticamente através do propeno. Conforme destacado no Item 1.1, a grande produção de biodiesel acarretou um grande excedente de glicerol. A rota de

produção comum do biodiesel é a transesterificação e um exemplo desta reação está na Figura 12.

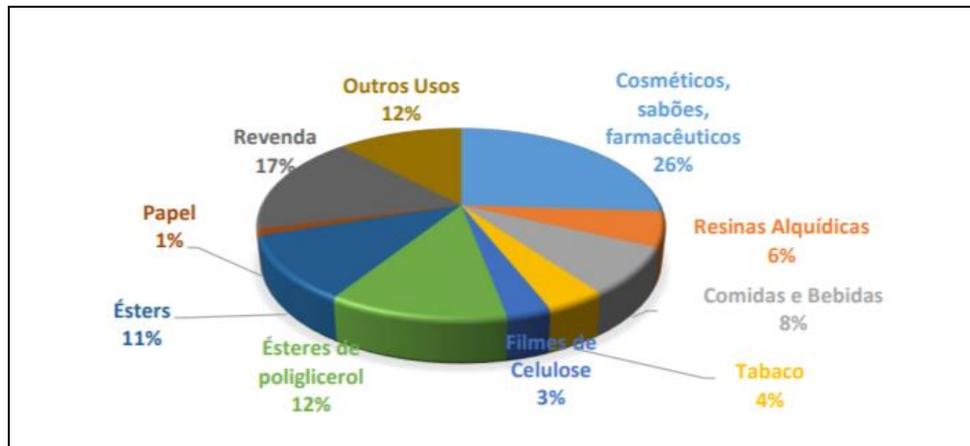
Figura 12 - Rota de produção do biodiesel com produção do subproduto glicerol.



Fonte: Soares (2013).

O glicerol pode ser usado em diversas áreas, tais como: combustíveis, produtos farmacêuticos, químicos, detergentes e nas indústrias automobilística e de construção. A Figura 2.13 retrata as principais áreas de concentração industrial do glicerol.

Figura 13 - Aplicações mais usuais do glicerol em diferentes produtos e indústrias.



Fonte: De Paula Alves, Rodrigues Filho e Mendes (2017).

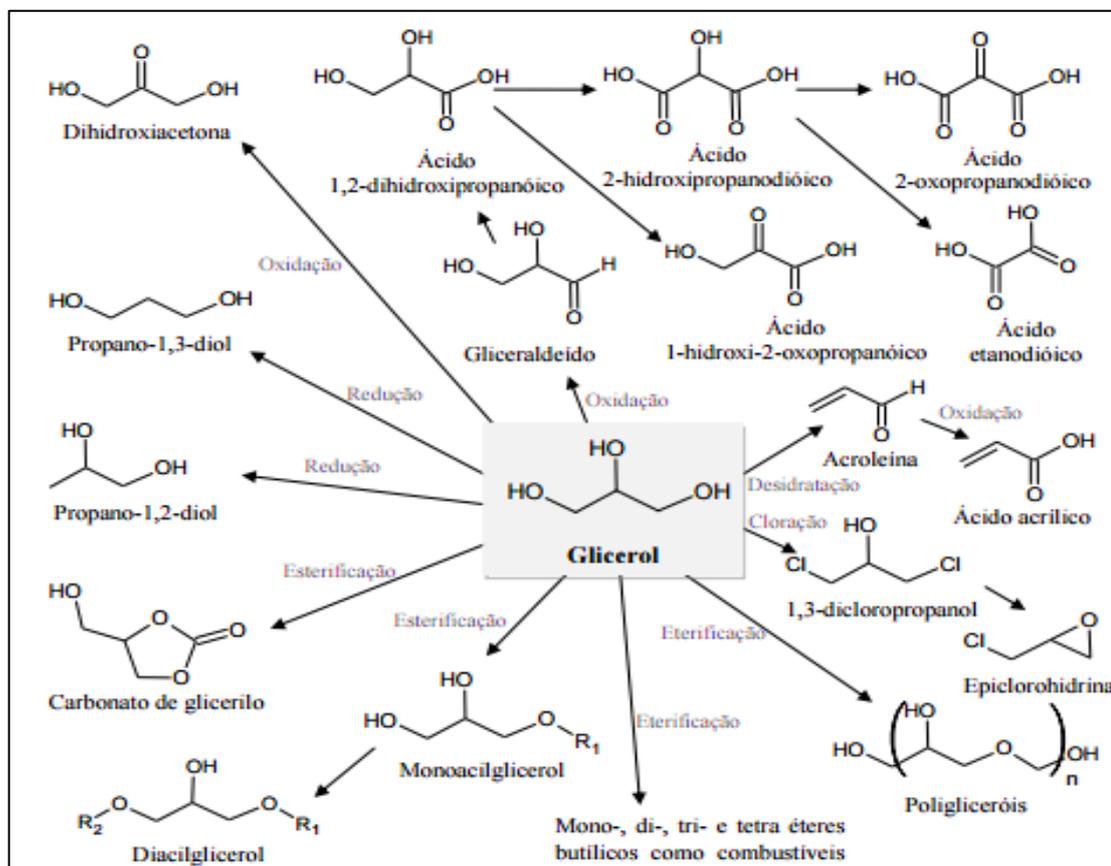
A conversão catalítica do glicerol gera produtos de elevado valor agregado, valorizando os processos de obtenção do biodiesel, além disso, reduz os impactos ambientais deste processo. Na Tabela 6 e na Figura 14 estão descritas as principais rotas tecnológicas conhecidas para a transformação do glicerol.

Tabela 6 - Processos de conversão catalítica do glicerol para produtos químicos úteis.

Rotas Tecnológicas	Produtos
Oxidação/Catalisador	Ácidos Orgânicos
Hidrogenólise/Catalisador	1,2-Propanodiol; 1,3Propanodiol; Etileno glicol
Desidratação/Catalisador	Acetal; Acroleína
Pirólise-Gaseificação/Catalisador	Alcanos; Olefinas; Álcool; Gás de síntese
Transesterificação-Esterificação/Catalisador	Monoglicerídeo; Glicerol α -monobenzil; Glicerol dimetacrilato
Eterificação/Catalisador	Monoéter; Diéter; Triéter
Oligomerização-Polimerização/Catalisador	Glicerol 1-monoéter; Poliglicerol metacrilato

Fonte: Zhou *et al.*, (2008), Oliveira (2013), Kwon *et al.* (2011) e Mota *et al.* (2009).

Figura 14 - Rotas tecnológicas de produção de diversos produtos a partir do glicerol.



Fonte: Pagliaro e Rossi (2008).

2.3.1 Oxidação do Glicerol

Existem trabalhos consolidados e direcionados na literatura sobre a transformação do glicerol via oxidação (BRAINER NETO, 2012; DEMIREL *et al.*, 2007a, b; DAN *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2011; SOBCZAC *et al.* 2012; SOARES, 2013). As técnicas mais conhecidas para realizar esta reação são:

- i) Adicionar um ou mais de um tipo de metal a algum material carbonáceo. Dentre estes materiais têm-se: o carvão ativado (SOARES, 2013; BRAINER NETO, 2012; LIANG *et al.*, 2011, MOTA *et al.*, 2009); o carvão gráfico (GIL *et al.*, 2011; BIANCHI *et al.*, 2005) e as nanofibras de carvão (GIL *et al.*, 2011);
- ii) Pelo caminho eletrocatalítico (OLIVEIRA, 2013; CIRIMINA *et al.*, 2006; ROQUET *et al.*, 1994);
- iii) Através da fotocatalíse (KONDAMUNDI *et al.*, 2012);
- iv) Pela via microbiológica (RONCAL *et al.*, 2012; BAUER; HEKMAT, 2006);
- v) Através de zeólitas (WITSUTHAMMAKUL; SOOKNOI, 2012).

2.3.2 Produtos da Reação de Oxidação do Glicerol

A oxidação do glicerol é uma rota tecnológica alternativa que favorece indiretamente a produção de biodiesel através da produção de substâncias de elevado valor agregado. Diversos trabalhos na literatura (SOARES, 2013; KNOW *et al.*, 2011 e 2012; SANKAR *et al.*, 2009; HOLADE *et al.*, 2013; GOMES *et al.*, 2012; BRAINER NETO, 2012; OLIVEIRA, 2013; DEMIREL *et al.*, 2007 a, b; DAN *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2011, SOBCZAC *et al.*, 2012) identificaram produtos da incompleta oxidação em meio básico e ácido. De uma forma geral os principais produtos observados são os ácidos orgânicos, a saber:

- i) Ácido Oxálico (ácido etanodióico) – é um ácido dicarboxílico de fórmula molecular $H_2C_2O_4$. Comercialmente a sua forma mais comum é: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. O nome comum “ácido oxálico” é de origem grega, oriundo da palavra AXYS (azedo), devido ao seu sabor amargo. Ocorre naturalmente em forma de oxalato de potássio ou de cálcio nas raízes e rizomas de muitas plantas (cacau, nozes e avelãs, bagas, ruibarbo, feijão, azeda e espinafre). Industrialmente, pode ser obtido através de duas

oxidações sucessivas utilizando ácido nítrico e oxigênio ou através do metanoato de sódio. Além disso, existem outras aplicações e usos específicos, tais como: tratamento de substrato de mármore (BURGOS-CARA *et al.*, 2017) e conservação de pinturas acrílicas contemporâneas (SOLBES-GARCIA *et al.*, 2017).

ii) Ácido Glicérico (Ácido 2,3-dihidroxiopropanoico) – é um composto orgânico natural cuja fórmula molecular é $C_3H_6O_4$. É facilmente solúvel em água e álcool. Os sais e ésteres do ácido glicérico são conhecidos como gliceratos. Naturalmente é um constituinte fitoquímico de uma variedade de plantas, tais como amendoins, alcachofras, tomates, maçãs, bananas e uvas (HABE *et al.*, 2010; KONDAMUDI *et al.*, 2012). Existem diversas aplicações para esse ácido: matéria-prima em goma de mascar (SOARES, 2013); estimulante do fígado e colesterolítico, acelerador da oxidação de etanol e acetaldeído *in vivo*, além de servir de material de partida para fabricação de surfactantes funcionais e polímeros (NUNES; GUERREIRO, 2012) e aplicação na indústria da química fina (cosméticos), conforme descrevem Sato *et al.* (2015).

iii) Ácido Glicólico (2-hidróxietanóico) – conforme descrevem Fiorucci *et al.* (2002), este ácido age como esfoliante da pele, propiciando sua escamação e ativando mecanismos biológicos que estimulam a renovação e o crescimento das células. Ayres (2014) ainda descreve que devido ao seu efeito esfoliativo, atua na reversão e na prevenção do envelhecimento cutâneo, na melhora de manchas, de cicatrizes de acne, estrias, além de fechar os poros e combater a acne. O ácido glicólico pode ser obtido através da biossíntese e da síntese química (ZHANG *et al.*, 2017) e sua fórmula molecular é $C_2H_4O_3$.

iv) Ácido Tartrônico (2-hidroxiopropanodióico) – é um produto químico de elevado valor agregado, usado na indústria farmacêutica, como anti-corrosivo, em protetores solar e como monômero de biopolímeros (PAGLIARO E ROSSI, 2008). Sua fórmula molecular é $C_3H_4O_5$. Outra aplicação desse ácido seria o seu uso para a produção de polímeros biodegradáveis aplicados a dispositivos médicos (AL-MESFER; TIGHE, 1987).

v) Di-hidroxiacetona (1,3-dihidroxiopropano-2-ona) – conhecida vulgarmente como glicerona, com fórmula molecular $C_3H_6O_3$. Pode ser encontrado em vegetais, como a cana-de-açúcar e a beterraba-sacarina. Conforme Martínez-Gallegos *et al.* (2015),

esta substância é usada para síntese de vários produtos da indústria da química fina, mas sua principal aplicação industrial é na produção de bronzeadores.

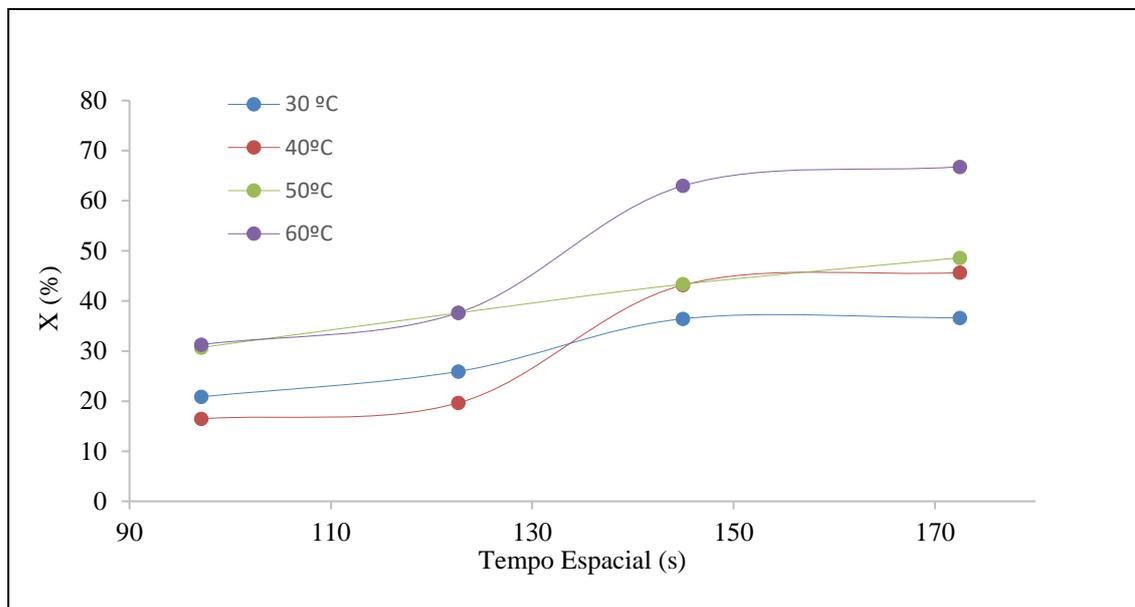
2.3.3 Fatores que Afetam a Reação de Oxidação do Glicerol

A reação de oxidação do glicerol pode ser influenciada significativamente por alguns parâmetros, que já foram avaliados em diversos trabalhos (BRAINER NETO, 2012, LIANG *et al.*, 2011, MOTA *et al.*, 2009; SOARES, 2013; DEMIREL *et al.*, 2005). Os principais fatores que interferem no desempenho reacional são: i) a pressão; ii) a massa de catalisador; iii) a temperatura; iv) o pH; v) o metal promotor; vi) o teor de metal na superfície do catalisador. Os mesmos serão descritos com mais detalhes nos próximos itens.

2.3.3.1 Efeito da pressão e temperatura

A pressão e a temperatura são parâmetros que interferem em quase todos os processos reacionais, principalmente nos seguintes aspectos: seletividade, atividade do catalisador e conversão do glicerol. Avaliando o efeito da temperatura entre 298 e 373K em um reator químico, Gil *et al.* (2011), observaram alterações sobre a conversão e a seletividade. Aumentando-se a temperatura, a conversão aumentou e a seletividade reduziu (dos ácidos glicérico e oxálico). Isto foi devido a elevação da pressão reacional com a variação da temperatura, instigando a quebra do H_2O_2 e favorecendo esses efeitos. Este efeito também foi observado no trabalho de Brainer Neto (2012), onde foram usados dois tipos de catalisadores, Pt(3%)/C e Pd(4%)–Bi(5%)–Pt(1%)/C, em um reator de leito de lama, variando as temperaturas de 40°C a 60°C. Santos (2016) usando um RLG verificou a influência da temperatura sobre a conversão do glicerol (Figura 15), onde foi observado um aumento da conversão com a elevação da temperatura.

Figura 15 - Evolução da Conversão do Glicerol em Função do Tempo Espacial para as quatro temperaturas estudadas.



Fonte: Santos (2016).

2.3.3.2 Efeito do pH do meio

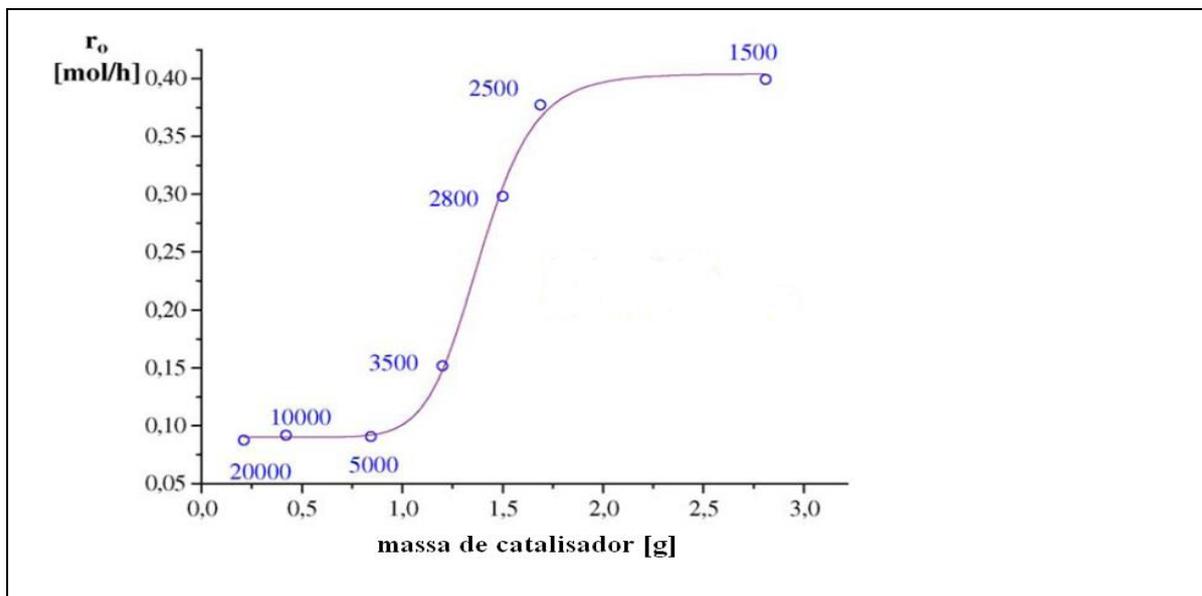
Um dos principais efeitos do pH do meio é no direcionamento do tipo de ácido orgânico formado. Hamid *et al.* (2016) afirmaram que em meio ácido, usando catalisadores a base de bismuto, a hidroxila secundária do glicerol é preferencialmente oxidada, formando-se dihidroxiacetona e ácido pirúvico, entretanto, em meio básico e com catalisadores a base de platina, ouro e paládio, existe uma preferência na quebra da hidroxila primária, formando-se os ácidos glicérico e tartrônico. A variação do pH facilitou o entendimento da cinética, sendo a mesma limitada pela taxa de difusão do oxigênio da fase gasosa para a líquida, além disso, com o aumento do pH, a taxa reacional foi elevada, resultados também observados nos trabalhos de Brainer Neto (2012) e Besson *et al.* (1995). Demirel *et al.* (2005) sugeriram que a presença dos sítios ativos na superfície do catalisador não é necessária para ativar o substrato, tornando-se importante a presença da base para desidrogenar o substrato e, em seguida, oxidar o intermediário formado.

2.3.3.3 Efeito da massa do catalisador e do tipo de metal impregnado

Tomando como base catalisadores suportados em carvão ativado e contendo platina em sua estrutura, Araújo (2015), Brainer Neto (2012), Soares (2013) e Santos (2016) observaram uma variação, em termos de conversão do glicerol, devido a variação do teor de Pt e da quantidade de catalisador usado em uma reação de oxidação do glicerol. Brainer Neto (2012) trabalhou com os catalisadores Pt(3%)/C e Pd(0,2%)-Pt(1%)-Bi(2%)/C, massa catalítica de 10 g em cada caso, 4 h de reação, 60°C e pressão atmosférica, obtendo conversões superiores a 90%. Araújo (2015) usou os catalisadores Ag(5%)-Pt(1%)/C e Ni(5%)-Pt(1%)/C, massa catalítica de 5g em cada caso, 4 horas de reação, 60°C e pressão atmosférica, alcançando, respectivamente, as seguintes conversões: 55% e 62%. A seletividade do ácido glicérico foi maior no catalisador a base de Ni. Liang *et al.* (2011) trabalharam com Pt(5%)-Bi(3%)/C, Pt(5%)-Bi(5%)/C, Pt(5%)-Bi(7%)/C, Pt(3%)-Cu/C e Pt(5%)-Cu/C, com massa catalítica inferior a 5 g, onde foram obtidas conversões menores que aquelas apresentadas por Araújo (2015) e Brainer Neto (2012).

Demirel *et al.* (2005) observaram o comportamento da taxa reacional em função da massa de catalisador e os resultados estão na Figura 16. Pollington *et al.* (2008), trabalharam com o catalisador Au/C, numa razão molar entre Au/Glicerol, variando na faixa de 10^{-4} a 10^{-3} . O comportamento da taxa reacional de oxidação similar ao apresentado por Demirel *et al.* (2005).

Figura 16 - Taxa inicial da reação de oxidação do glicerol com catalisador Au(1%)/C em relação à quantidade de catalisador.



Fonte: Demirel *et al.* (2005).

2.4 MODELAGEM MATEMÁTICA

Os processos que envolvem a aplicação de reatores são regidos por fenômenos que, em grande parte, são complexos e difíceis de serem solucionados. Uma das etapas, considerando o projeto e operação destes reatores, é a modelagem e a simulação fenomenológica do sistema. O desenvolvimento de ferramentas matemáticas computacionais contribuiu para romper as complexidades acerca dos fenômenos estudados, facilitando o seu entendimento, otimizando-o e ampliando ao máximo a parte operacional.

2.4.1 Modelagem dinâmica aplicada ao estudo fluidodinâmico

A eficiência e o desempenho de reatores estão relacionados com as características de seu escoamento e trabalhos detalhados sobre os mecanismos hidráulicos destes sistemas permitem:

- i) Identificar problemas correlacionados as falhas operacionais, de projeto e de aumento de escala;
- ii) Desenvolver modelos matemáticos que represente o escoamento;

iii) Comparar diferentes configurações de reatores (modelo pistonado e modelo de tanques em série);

iv) Melhorar a etapa catalítica, com a otimização de parâmetros hidrodinâmicos que interferem nesta etapa (coeficiente de transferência de massa, fator de molhabilidade, retenção líquida, dispersão axial líquida, entre outros).

Existem na literatura diversos trabalhos que atestam a importância do domínio hidrodinâmico (SIEGFRIED; CLETO, 1996; SALGADO, 2008; LEVENSPIEL, 2000; SOARES, 2013) e isso se constitui como o passo inicial para o estabelecimento de critérios racionais de projeto e operação destes reatores. Nesse sentido, traçadores podem ser usados para testes de estímulo e resposta, dando uma prévia informação hidrodinâmica do sistema. Estes testes permitem obter informações sobre a distribuição de tempo de residência (DTR) do fluido, ferramenta utilizada na avaliação do escoamento em reatores. Os sistemas não ideais (escoamentos característicos dos reatores do tipo pistão e de mistura) são descritos pela aplicação da DTR. A resposta avaliada, em termos de concentração, normalmente é aferida através de um condutivímetro. Conforme Ranade *et al.* (2011), os principais tipos de sinais de perturbação de um sistema dinâmico são do tipo:

a) Degrau positivo - elevação da concentração do traçador na corrente de alimentação do sistema para um determinado valor, mantendo-se esse valor constante ao longo do tempo (regime estacionário). O perfil da resposta de concentração (normalizada) do traçador em função do tempo é a curva $F(t)$, com $C_0(t)$ a concentração deste no seio da fase fluida em regime estacionário e $C(t)$ a concentração da fase fluída a qualquer instante.

b) Degrau negativo - redução do valor da concentração de alimentação para um determinado patamar até atingir o estado estacionário. Ela está em termos de concentração (normalizada) em função do tempo é designada pela curva $1-F(t)$, sendo $C_0(t)$ a concentração do traçador no seio do fluido no instante da supressão da alimentação do traçador.

c) Pulso - o é representado pela adição de uma determinada quantidade do traçador de maneira instantânea, sendo representado matematicamente pela função δ -Dirac. A resposta a esta perturbação é a curva $C(t)$. A concentração do traçador no seio do fluido no instante inicial, antes da alimentação do traçador, é representada por $C_0(t)$.

Com a relação a forma de injeção do traçador para provocar a perturbação no sistema, existe uma diferença entre o pulso e o degrau (positivo e negativo): no primeiro, uma determinada quantidade de traçador é instantaneamente inserida na corrente de alimentação do reator e a concentração na saída é aferida com o auxílio de um condutivímetro. Enquanto no segundo, o traçador é inserido continuamente na coluna no instante inicial a uma determinada concentração, que é mantida constante, até que a concentração na saída da coluna entre em estado estacionário.

As curvas experimentais da variação de concentração do traçador ao longo do tempo, C_i , aferidas com o auxílio de um condutivímetro podem ser normalizadas de acordo com Levenspiel (2010), resultando em curvas de distribuição do tempo de residência hidráulica, $E(\theta)$, em função do tempo adimensional. A variância (σ^2) de cada ensaio é calculada após a normalização. As Equações de 2.41 a 2.44, representam, respectivamente, o tempo médio de residência (τ), a σ^2 , o tempo adimensional (θ) e a variância reduzida (σ_θ^2):

$$\tau = \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad (2.41)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} - \tau^2 \quad (2.42)$$

$$\theta = t_i / \tau \quad (2.43)$$

$$\sigma_\theta^2 = \sigma^2 / \tau^2 \quad (2.44)$$

2.4.1.1 Modelos de dispersão e tanques em série

Diversos tipos de modelos podem ser utilizados para a caracterização de escoamentos não ideais em recipientes. Uma parte deles se baseiam na comparação entre a mistura no escoamento efetivo e um processo de difusão. Estes são conhecidos como modelos de dispersão. Uma das utilidades destes modelos é o cálculo do desvio em relação aos sistemas reais, como os reatores tubulares em comparação ao escoamento tubular.

Quando o fluxo se comporta de maneira semelhante ao fluxo em um reator tipo pistão, pode-se usar dois modelos: o modelo de dispersão ou o modelo de tanques em série. Contudo, nem sempre o fluxo obedece esses modelos, por exemplo, em tubulações curtas com fluxo laminar ou fluxos laminares de materiais viscosos. Para caracterizar a dispersão de um pulso introduzido em uma coluna, considera-se que esse processo seja semelhante com a difusão. Segundo Levenspiel (2010), para distinguir da difusão molecular ela é chamada de dispersão longitudinal (axial) ou apenas dispersão (D_{ax}). Esta dispersão pode ser representada pelo coeficiente de dispersão (D_{ax}/uL). Este coeficiente é o inverso do número de Peclet, portanto, um número adimensional, pelo qual se tem através dele pode-se ter uma noção da intensidade da dispersão, conforme está esboçado na Tabela 7.

Tabela 7 - Informações sobre o número de dispersão.

Intervalo	Tipo de dispersão	Referência
$1/P_e \leq 0,01$	Pequena Intensidade	
$0,01 < 1/P_e \leq 0,1$	Moderada Intensidade	Domingues e Nour (2005)
$1/P_e > 0,1$	Grande Intensidade	
$0,00 < 1/P_e < 0,002$	Pequena Intensidade	
$0,002 \leq 1/P_e \leq 0,0025$	Moderada Intensidade	Levenspiel (2010)
$0,0025 \leq 1/P_e < 0,2$	Grande Intensidade	

Fonte: Domingues e Nour (2005) e Levenspiel (2010).

Conforme Fogler (2012), aplicando um balanço molar para um componente hipotético A, obtêm-se a Equação 2.45:

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - u_L \frac{\partial C_A}{\partial x} = h_L \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2.45)$$

Usando as Equações 2.46, 2.47 e 2.48, adimensionaliza-se a Equação 2.45, transformando-a na Equação 2.49:

$$t = \tau \cdot \theta \rightarrow \partial t = \tau \cdot \partial \theta \quad (2.46)$$

$$x = L \cdot z \rightarrow \partial x = L \cdot \partial z \text{ e } \partial x^2 = L^2 \cdot \partial z^2 \quad (2.47)$$

$$C = \frac{C_A}{C_{A_{\text{máx}}}} \quad (2.48)$$

$$\left(\frac{D_{ax}}{u_L L} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} = h_L \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (2.49)$$

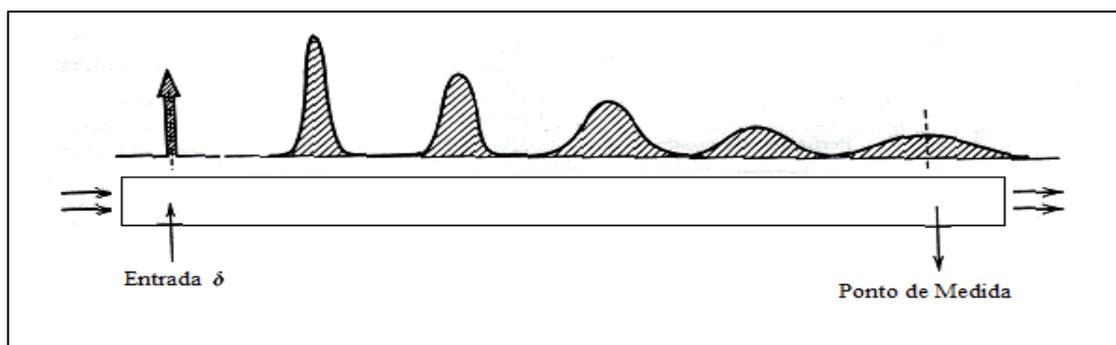
As Equações 45 e 49 descrevem a forma geral para o modelo de dispersão, baseado em um balanço molar. Com relação ao tipo de escoamento, com o mesmo coeficiente de dispersão, pode-se dizer qual é o tipo de escoamento (LEVENSPIEL, 2010):

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

Por fim, existem alguns modelos que serão descritos na sequência, sendo os mais conhecidos como: dispersão de pequena intensidade, dispersão de grande intensidade e o modelo de tanques em série:

- i) Dispersão de Pequena Intensidade – fornecendo-se um pulso ideal a um fluido que está escoando a dispersão modificará seu comportamento, de acordo com o ilustrado na Figura 2.17. Para a dispersão de pequena intensidade (baseado no valor do coeficiente de dispersão) a curva do traçador não muda sua forma (significativamente) à medida que ela passa pelo ponto de medida.

Figura 17 - O modelo da dispersão prediz uma distribuição simétrica de traçador em qualquer instante.



A solução da Equação 2.49 para este modelo, fornece uma curva simétrica, que representa uma família de curvas gaussianas, com média e variância determinadas pelas Equações 2.50 e 2.51, respectivamente.

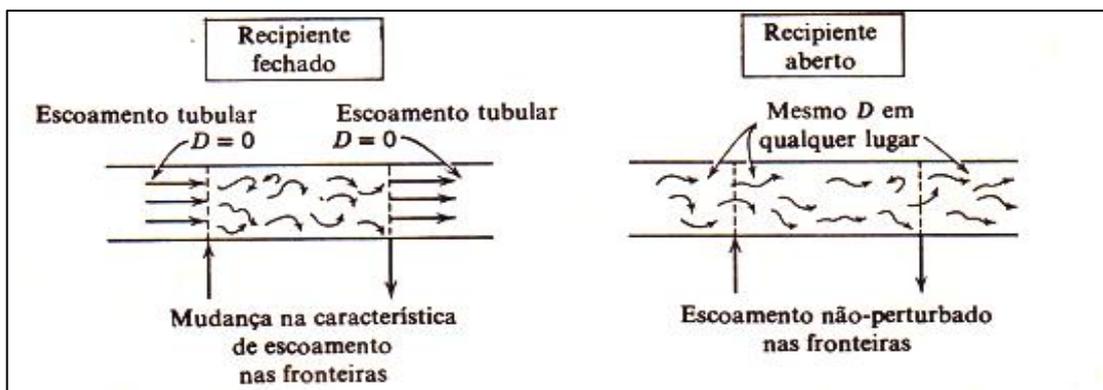
$$E(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D_{ax}/u_L L)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4(D_{ax}/u_L L)}\right] \quad (2.50)$$

$$\sigma_\theta^2 = 2(D_{ax}/u_L L) \quad (2.51)$$

Neste modelo são possíveis diversas simplificações e aproximações na análise das curvas do traçador. Independente da forma da curva de entrada (perturbação aplicada ao sistema), a curva correspondente a saída e número de dispersão podem ser encontrados para o sistema estudado.

ii) Dispersão de Grande Intensidade – nesse esquema, mostrado na Figura 18, o traçador é modificado significativamente com o passar do tempo, ao passar pelo ponto de registro. Para este tipo de dispersão existem dois tipos de recipientes: o aberto e o fechado. Além disso, existe o prolongamento da curva medida na saída, caracterizando-a como assimétrica e caudal.

Figura 18 - Duas das várias condições de contorno possíveis para um escoamento num vaso.



Fonte: Fogler (2012).

a) Recipiente Fechado - nessa configuração a dispersão a montante ou a jusante do intervalo estudado é desconsiderada e a curva para os sistemas com consideração de recipiente fechado revela que com o aumento do número de dispersão, a curva se torna mais oblíqua. Para estes tipos de curvas, a média e a variância estão representadas pelas Equações 2.52 e 2.53, consecutivamente.

$$E(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta(D_{ax}/u_L L)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D_{ax}/u_L L)}\right] \quad (2.52)$$

$$\sigma_\theta^2 = 2(D_{ax}/u_L L) + 2(D_{ax}/u_L L)^2 \left\{1 - \exp\left[-u_L L/D_{ax}\right]\right\} \quad (2.53)$$

b) Recipiente Aberto – a dispersão a montante ou a jusante do intervalo analisado do sistema é considerada. A aferição da resposta causada a alguma perturbação é realizada mediante o método “através da parede”, onde apenas registra o traçador à medida que essa passa pelo ponto de medida, logo está mais de acordo com o recipiente aberto, onde o escoamento não é perturbado enquanto ele é medido. As Equações 2.54 e 2.55, média e variância, respectivamente, definem o recipiente aberto.

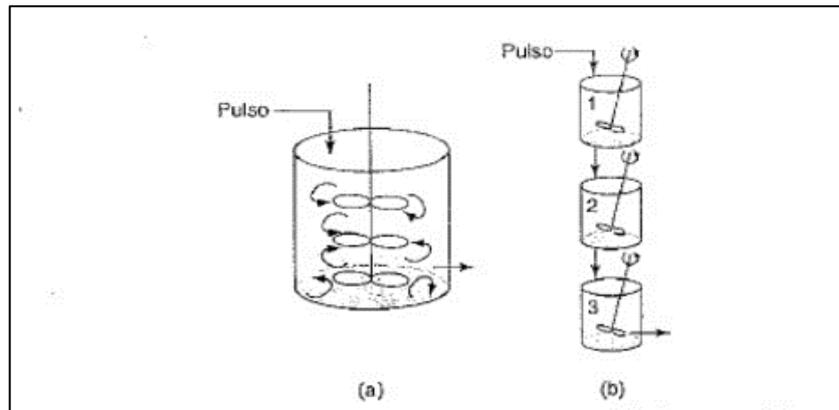
$$E(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D_{ax}/u_L L)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta(D_{ax}/u_L L)}\right] \quad (2.54)$$

$$\sigma_\theta^2 = 2(D_{ax}/u_L L) + 8(D_{ax}/u_L L)^2 \quad (2.55)$$

iii) Tanques em série – este modelo além de descrever reatores não-ideais pode calcular a conversão. Além disso, é um modelo uniparamétrico, onde com o auxílio da DTR o número de tanques (N) (Equação 2.56) em série que modela o sistema dará aproximadamente a mesma DTR que o reator não-ideal (LEVENSPIEL, 2000). A Figura 19 esquematiza este modelo.

$$N = \frac{1}{\sigma_\theta^2} = \frac{\tau^2}{\sigma^2} \quad (2.56)$$

Figura 19 - Tanques em série: (a) sistema real; (b) sistema modelo.



Fonte: Fogler (2012).

Conforme descreve Levenspiel (2000), o parâmetro N estabelece o número de tanques de mistura ideal em série que representam o sistema real. Sendo assim, quanto maior o valor de N , melhor será a qualidade da mistura. Partindo de um balanço de massa apropriado, obtém-se a Equação 2.57 que descreve este modelo.

$$E(\theta) = (N\theta)E(t) = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\theta) \quad (2.57)$$

Considerando-se os efeitos de transferência de massa, Lima Filho (1991) considerou: misturadores ideais contínuos, de volumes iguais em série e, supondo que existiam elementos de fluido, desenvolveu um balanço de massa no reator i -ésimo para o traçador, resultando nas Equações 2.58 e 2.59 representam esse modelo.

$$qC_{i-1} = qC_i + \frac{V}{N} \frac{qd[\varepsilon C_i + (1-\varepsilon)C'_i]}{dt} \quad (2.58)$$

$$qC_{i-1} = qC_i + \frac{\varepsilon V}{N} \frac{dC_i}{dt} + \frac{V(1-\varepsilon)}{N} + \frac{dC'_i}{dt} \quad (2.59)$$

Aplicando o domínio de LAPLACE, obtêm-se (Equação 2.60):

$$qC_{i-1}(s) = qC_i(s) + \frac{\varepsilon V s \bar{C}_i(s)}{N} + \frac{V(1-\varepsilon) s \bar{C}'_i(s)}{N} \quad (2.60)$$

Define-se um parâmetro $M(s)$ na Equação 2.61 e, além disso, considerando que o tempo de passagem (definido antes como tempo espacial) é igual a t_0 , resulta a Equação 2.62 (substituição da Equação 2.61 na 2.60) a seguir:

$$M(s) = \frac{1 - \varepsilon \bar{C}'_i(s)}{\varepsilon \bar{C}_i(s)} \quad (2.61)$$

$$C_i(s) = \frac{C_{i-1}(s)}{1 + \frac{t_0 s (1 + M(s))}{N}} \quad (2.62)$$

Para N reatores com $C_0(s)$, a concentração na alimentação, têm-se $G(s)$ (Equação 2.63) a função de transferência do sistema. Com isso, a Equação 2.63 assume a expressão da Equação 2.64:

$$G(s) = \frac{C_i(s)}{C_0(s)} \quad (2.63)$$

$$G(s) = \left(1 + t_0 s (1 + M(s))\right)^{-N} / N \quad (2.64)$$

A função $M(s)$ está na Equação 2.65, onde $L(s)$ está descrito na Equação 2.66 (relaciona $\bar{C}'_i(s)$ à concentração no fluido exterior $\bar{C}_i(s)$). Para desenvolver o balanço de massa da Equação 2.67, considerou-se que a transferência entre o fluido contínuo da coluna e o grão sólido é proporcional à diferença de concentração no fluido e o contido nos poros, na superfície do grão.

$$M(s) = [(1 - \varepsilon)/\varepsilon]L(s) \quad (2.65)$$

$$L(s) = \bar{C}'_i(s)/\bar{C}_i(s) \quad (2.66)$$

$$k_m A (C_i - \bar{C}'_{is}) = V \frac{dC'_i}{dt} \quad (2.67)$$

Onde V e A são o volume e a área externa do grão, respectivamente, no domínio de Laplace (Equação 2.68):

$$k_m A(\bar{C}_1(s) - \bar{C}'_{is}(s)) = Vs\bar{C}'_i(s) \quad (2.68)$$

Inserindo-se a relação entre $\bar{C}'_i(s)$ e $\bar{C}'_{is}(s)$ na Equação 2.69, obtendo-se a Equação 2.70:

$$\bar{C}'_i(s) = H(s)\bar{C}'_{is}(s) \quad (2.69)$$

$$k_m A[\bar{C}_1(s) - \bar{C}'_i(s)/H(s)] = Vs\bar{C}'_i(s) \quad (2.70)$$

Com $H(s) = 1$, no equilíbrio, obtém-se a expressão da Equação 2.71:

$$L(s) = k_m L_c / [(k_m L_c) + s] \quad (2.71)$$

Onde L_c (Equação 2.72) é uma dimensão característica do sólido granular. Na Equação 2.73 define-se t_m , que é o tempo característico da transferência de massa ao nível dos poros. Com isso, $L(s)$ pode ser reescrita conforma a Equação 2.74:

$$L_c = V/A \quad (2.72)$$

$$t_m = \alpha L_c / k_m \quad (2.73)$$

$$L(s) = \alpha / (1 + st_m) \quad (2.74)$$

As substituições de $M(s)$ e $L(s)$ na Equação 2.64 fornecem a função de transferência do sistema dada pela Equação 2.75:

$$G(s) = 1 / \left\{ 1 + \frac{t_0 s}{N} \left[1 + \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \left(\frac{\alpha}{1 + st_m} \right) \right] \right\}^N \quad (2.75)$$

Aplicando a relação de u_k (Equação 2.76) na Equação 2.75 para obtenção dos momentos de primeira e segunda ordens (Equações 2.77 e 2.78, consecutivamente), obtêm-se as Equações 2.79 e 2.80:

$$u_k = (-1)^k \frac{\partial^k G}{\partial s^k} \Big|_{s=0} \quad (2.76)$$

$$t_R = \frac{\partial G(s)}{\partial s} \Big|_{s=0} \quad (2.77)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\partial^2 G}{\partial s^2} - \left[\frac{\partial G(s)}{\partial s} \right]^2 \Big|_{s=0} \quad (2.78)$$

$$t_R = t_0(1 + k') \quad (2.79)$$

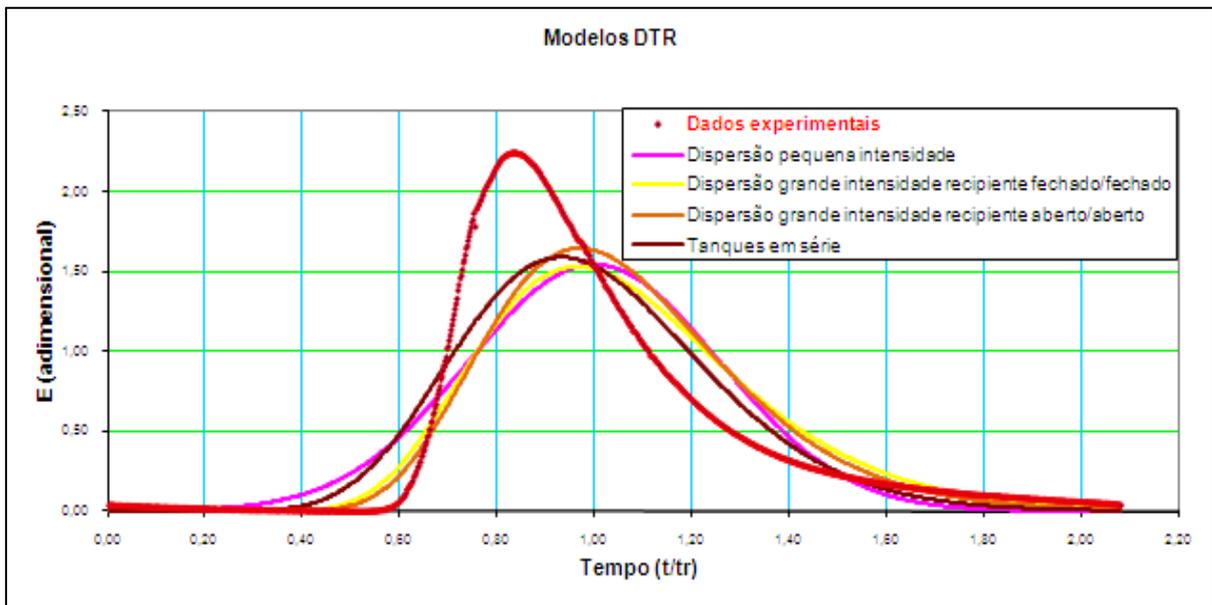
$$\frac{\sigma^2}{t_R^2} = \frac{1}{N} + \frac{2k' t_m}{1 + k' t_r} \quad (2.80)$$

Os parâmetros N , k' , e t_m são, respectivamente, o número de tanques em série, o fator de equilíbrio traçador - partículas sólidas e o tempo característico de transferência de massa. Oriundos das relações do modelo, são obtidos os parâmetros α (coeficiente de partição traçador - partículas sólidas) e k_m (coeficiente de transferência de massa), nas Equações 2.81 e 2.82. Sendo ε a porosidade externa e d_L o diâmetro dos grãos catalíticos. Na Figura 20 estão ilustrados alguns resultados experimentais obtidos por Nunes (2011) baseados nos modelos descritos anteriormente, considerando uma perturbação do tipo pulso.

$$k' = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \alpha \quad (2.81)$$

$$t_m = \frac{\alpha d_L}{k_m} \quad (2.82)$$

Figura 20 - Curva da DTR para os modelos dinâmicos avaliados: vazão volumétrica de 51,36 mL.min⁻¹ e T = 28,23°C.



Fonte: Nunes (2011).

2.4.3 Modelagem Matemática aplicada ao reator de leito gotejante

Os processos que envolvem a aplicação de RLG são regidos por fenômenos que, em grande parte, são complexos e difíceis de serem solucionados. Entretanto, o desenvolvimento de ferramentas matemáticas computacionais contribuiu para o desenvolvimento e aplicação desses reatores. Com isso, a modelagem matemática se tornou uma ferramenta poderosa e parte estratégica em diversos experimentos. Com esta ferramenta, pode-se simular, estimar e otimizar os parâmetros que regem um conjunto de equações e validar os modelos propostos.

Mederos e Ancheyta (2007) usaram em seu trabalho uma modelagem matemática para reatores de hidrotreamento (do tipo leito gotejante) e para o desenvolvimento dos balanços de massa e energia, fazendo as seguintes considerações:

- i) O reator opera em regime dinâmico;
- ii) Os fluxos de líquido e gás podem ser concorrentes ou contracorrentes;
- iii) As velocidades e as densidades do gás e do líquido são constantes ao longo do reator;

- iv) Não existem gradiente de temperatura e concentração radiais;
- v) A atividade catalítica não muda com o tempo;
- vi) A vaporização e a condensação do petróleo não acontecem;
- vii) Pressão constante;
- viii) As reações ocorrem apenas no catalisador sólido;

Depois destas considerações, os principais balanços de massa para as fases gasosa, líquida e sólida estão nas Equações 2.83, 2.84 e 2.85, consecutivamente:

$$\frac{h_G}{RT_G} \frac{\partial p_i^G}{\partial t} = \pm \frac{u_G}{RT_G} \frac{\partial p_i^G}{\partial z} - k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) \quad (2.83)$$

$$h_L \frac{\partial C_i^L}{\partial t} = - \frac{\partial C_i^L}{\partial z} - h_L D_{ax} \frac{\partial^2 C_i^L}{\partial z^2} + k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) - k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) \quad (2.84)$$

$$\varepsilon_{in}(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_i^S}{\partial t} = k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) \pm \rho_B \xi \eta_j r_j (C_i^S, \dots, T_S) \quad (2.85)$$

No trabalho publicado por Specchia *et al.* (1978), foram mencionados dois tipos de modelos para o RLG:

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

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

Ramachadran e Smith (1979) e Burghardt *et al.* (1995) desenvolveram outros modelos heterogêneos, oriundos de equações de balanço de massa e quantidade de movimento, simultaneamente nas Equações de 2.86 a 2.92.

$$u_G \frac{\partial C_G}{\partial z} = h_L \frac{\partial C_G}{\partial t} + K_L a_L \left(\frac{C_G}{H} - C_L \right) \quad (2.86)$$

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - u_L \frac{\partial C_L}{\partial z} + K_L a_L \left(\frac{C_G}{H} - C_L \right) = h_L \frac{\partial C_L}{\partial t} + K_S a_S [C_L - (C_{in})_{r=R}] \quad (2.87)$$

$$D_{ax} \left(\frac{\partial^2 C_{in}}{\partial z^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{in}}{\partial r} \right) = \varepsilon_{in} \frac{\partial C_{in}}{\partial t} + \rho_{LT} \frac{\partial q}{\partial t} + \rho_{LT} kq \quad (2.88)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{ad} \left(C_{in} - \frac{q}{k_{ad}} \right) - kq \quad (2.89)$$

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - u_L \frac{\partial C_L}{\partial z} - h_L \frac{\partial C_L}{\partial t} - m' = 0 \quad (2.90)$$

$$m' = \frac{3(1-\varepsilon)}{R} D_{ef} \frac{\partial C_{in}}{\partial r} \Big|_R f_e \quad (2.91)$$

$$\frac{\rho_{LT}}{1-\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_{in} \frac{\partial C_{in}}{\partial t} - D_{ef} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{in}}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.92)$$

As condições iniciais e de contorno estão expressas nas Equações 2.93-2.97.

$$t = 0; C_{in} = C = q = 0 \quad (2.93)$$

$$z = 0; C_{0^-} = C_{0^+} - \frac{D_{ax}}{u_L} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.94)$$

$$z = Z; \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (2.95)$$

$$r = 0; \frac{\partial C_{in}}{\partial z} = 0 \quad (2.96)$$

$$r = R; D_{ef} \frac{\partial C_{in}}{\partial r} \Big|_R = k_S [C - C_{in}|_R] \quad (2.97)$$

Melo (2015) trabalhou com simulações aplicadas a um RLG para reações de oxidação do glicerol, adotando as seguintes hipóteses para formular o seu modelo matemático: os efeitos dos gradientes térmicos radiais e axiais (concentração inicial do reagente deve ser pequena) são desprezíveis; baixa concentração do glicerol e aplicação do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Especificamente para as simulações da oxidação do glicerol em reator de leito gotejante, obteve-se uma

conversão de quase 90%. Com isso, as Equações de 2.98 a 2.101 descrevem a modelagem matemática aplicada.

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_G}{\partial z^2} - u_L \frac{\partial C_L}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon) \rho_c \eta k_G C_G}{1 + k_G C_G + k_{1,2PD} C_{1,2PD} + k_{EG} C_{EG} + k_M C_M} = h_L \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (2.98)$$

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_{1,2PD}}{\partial z^2} - u_L \frac{\partial C_{1,2PD}}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon) \rho_c \eta k_{1,2PD} C_{1,2PD}}{1 + k_G C_G + k_{1,2PD} C_{1,2PD} + k_{EG} C_{EG} + k_M C_M} = h_L \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (2.99)$$

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_{EG}}{\partial z^2} - u_L \frac{\partial C_{EG}}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon) \rho_c \eta k_{EG} C_{EG}}{1 + k_G C_G + k_{1,2PD} C_{1,2PD} + k_{EG} C_{EG} + k_M C_M} = h_L \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (2.100)$$

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_M}{\partial z^2} - u_L \frac{\partial C_M}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon) \rho_c \eta k_M C_M}{1 + k_G C_G + k_{1,2PD} C_{1,2PD} + k_{EG} C_{EG} + k_M C_M} = h_L \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (2.101)$$

Foram aplicadas as condições de contorno de Danckwerts para vaso fechado-fechado para reagentes e produtos, expressos nas Equações 2.102, 2.103 e 2.104 e condição inicial conforme a Equação 2.105.

$$C_G|_{z=0^-} = -\frac{D_a}{u} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^+} + C_G(0^+, t) \quad (2.102)$$

$$0 = -\frac{D_a}{u} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^+} + C_i(0^+, t) \quad (2.103)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (2.104)$$

$$C_i|_{t=0} = 0 \quad (2.105)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda o desenvolvimento experimental do processo de oxidação catalítica do glicerol, recorrendo-se ao uso de materiais, reagentes, análises, caracterizações, equipamentos e softwares. As principais etapas abordadas foram: estudo fluidodinâmico do reator de leito gotejante através da técnica de distribuição do tempo de residência; estudo, preparação, caracterização e uso de catalisadores na reação de oxidação do glicerol; modelagem matemática dos processos reacionais. Todas as atividades desenvolvidas foram realizadas no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, com exceção da obtenção dos resultados de algumas análises: DRX realizado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.1 MATERIAIS

Os principais materiais usados para o desenvolvimento desta pesquisa serão explanados nesta seção, onde a ordem de aplicação dos mesmos seguiu o seguinte roteiro: estudo fluidodinâmico, desenvolvimento de catalisadores, testes reacionais e análise das substâncias através de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado com índice de refração

3.1.1 Fluidodinâmica em Reator de Leito Gotejante

As principais informações sobre as propriedades físicas das fases móveis (água destilada, solução de glicerol a 10% e do gás oxigênio) e da fase fixa (carvão ativado) que foram usadas no RLG para o estudo fluidodinâmico estão disponíveis na Tabela 38 do Apêndice C. Na Tabela 8 estão disponíveis as principais substâncias e materiais usados na técnica da DTR. O traçador usado no estudo fluidodinâmico foi o lactato de sódio, uma substância com estrutura molecular semelhante à glicerina. A concentração usada para o traçador foi de 2 M.

Tabela 8 - Materiais usados durante os testes hidrodinâmicos sobre o RLG.

Materiais	Especificações	Uso
Carvão ativado	141 S CARBOMAFRA S/A	RLG
Água Destilada	Disponível no LPC	Preparar a solução de glicerol (10%)
Glicerol	Fornecido pela VETEC, pureza 99,5%, MM = 92,09 g.mol ⁻¹ [C ₃ H ₅ (OH) ₃]	Fase móvel líquida
Cilindro de oxigênio	WHITE MARTINS ONU 1072	Fase móvel gasosa

3.1.2 Testes Reacionais e Análise Cromatográfica

Foram realizados testes reacionais a partir dos catalisadores dispostos na Tabela 9 em dois tipos de reatores: o de leito de lama e o RLG.

Tabela 9 - Catalisadores desenvolvidos para as reações de oxidação do glicerol.

Catalisador	Granulometria (µm)	Tipo de reator
Ni(5%)-Pt(0,5%)/C	212,00	RLL
Ni(5%)-Pt(1%)/C	212,00	RLL
Ni(5%)-Pt(0,5%)/C	1700,00	RLG
Pt(0,5%)/C	1700,00	RLG

Na Tabela 10 estão dispostos todos os materiais e substâncias usados para aquisição dos dados cinéticos. O carvão ativado usado como suporte é do mesmo tipo daquele que foi usado nos testes hidrodinâmicos.

Tabela 10 - Materiais usados na preparação dos catalisadores.

Material	Especificação	Uso
Tetraaminoplatina cloro hidratado - $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot xH_2O$	(II) Fornecido pela Sigma Aldrich, MM = 334,11 g.mol ⁻¹	Precursor de catalisador
Nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	Fornecido pela VETEC, MM = 290,81 g.mol ⁻¹	Precursor de catalisador
Nitrato de prata - $AgNO_3$	Fornecido pela PLAT-LAB, PM = 169,87 g.mol ⁻¹	Precursor de catalisador
Água Miliq	Produzida no LPC	Processo de Impregnação
Água Destilada	Produzida LPC	Lavar o carvão ativado
Carvão ativado	141 S CARBOMAFRA S/A	Suporte do catalisador
Cilindro de Nitrogênio	WHITE MARTINS ONU 1006	Calcinação
Cilindro de Hidrogênio	WHITE MARTINS ONU 1049	Redução
Hidróxido de amônio	Fornecido pela VETEC, MM = 35,05 g.mol ⁻¹	Correção do pH

Usando as informações obtidas na etapa fluidodinâmica testes reativos foram executados no RLG. Paralelamente, no reator de leito de lama testes catalíticos

foram desenvolvidos para obtenção dos parâmetros cinéticos. Na Tabela 11 estão os principais materiais e reagentes usados nestes testes.

Tabela 11 - Reagentes e materiais requisitados na reação de oxidação do glicerol e nas análises cromatográficas.

Material	Especificação	Uso
Água Miliq	Produzida no próprio laboratório	Diluição para as análises e preparar o eluente
Glicerol	Fornecido pela VETEC, pureza 99,5%, MM = 92,09 g.mol ⁻¹ [C ₃ H ₅ (OH) ₃]	Reagente
Ácido sulfúrico	Fornecido pela VETEC, 98% de pureza (mim), MM = 98,00 g.mol ⁻¹ (H ₃ SO ₄)	Preparar o eluente
Ácido Glicérico	SIGMA-ALDRICH, com pureza de 99,9% e MM=106,00 g.mol ⁻¹	Padronização externa
Ácido Tartrônico	ALFA AESAR, com 98% de pureza e MM=120,06 g.mol ⁻¹	Padronização externa
Ácido Glicólico	VETEC, com 99,9% de pureza e MM = 7,05 g.mol ⁻¹	Padronização externa
Ácido Oxálico Dihidratado	VETEC, com pureza de 99,9%, MM = 126,07 g.mol ⁻¹	Padronização externa
Hidróxido de sódio	Fornecido pela VETEC, 97% de pureza MM=40,00 g.mol ⁻¹	Ajuste de pH da solução de glicerol básica

3.2 EQUIPAMENTOS

Os principais equipamentos usados para o desenvolvimento desta pesquisa são explanados nesta seção.

3.2.1 Equipamentos usados na Fluidodinâmica

No estudo fluidodinâmico o principal equipamento é o reator de leito gotejante, um sistema construído a partir de um condensador simples (encamisado) de vidro, com diâmetro interno de 1 cm e 50 cm de comprimento útil. Na Tabela 12 estão os principais equipamentos usados para a obtenção dos dados fluidodinâmicos.

Tabela 12 - Equipamentos usados nos testes fluidodinâmicos.

Equipamentos	Especificações	Uso
Condutímetro	METTER – TOLEDO MC 226	Aferir a condutividade da solução de glicerol na saída do reator
Bomba Cromatográfica	LC-8 ^a SHIMADZU	Alimentar o reator com a solução de glicerol no seu topo
Computador	DATASUL COMPUTADORES	Aquisição e processamento de dados
Balança analítica	SCIENTECH AS 80	Aferir reagentes e materiais

3.2.2 Equipamentos usados nos testes catalíticos e análises cromatográficas

Nos testes catalíticos os principais equipamentos foram os reatores de leito gotejante e o de leito de lama. Neles foram realizados os mais variados testes para a

obtenção de dados cinéticos, conversão do glicerol, atividade catalítica, seletividade e definição do melhor catalisador para aplicação na reação de oxidação do glicerol. Na Tabela 13 estão disponíveis os principais equipamentos usados.

Tabela 13 - Equipamentos usados para o desenvolvimento dos testes catalíticos.

Equipamentos	Especificações	Uso
Forno	Modelo TF55030C e fabricante LINDBERG/BLUE	Calcinação e Redução
Bomba Cromatográfica	LC-8 ^a SHIMADZU	Alimentar o reator com a solução de glicerol no topo do reator
Agitador Magnético	FISTOM Mod. 752	Impregnação por via úmida
Balança Analítica	SCIENTECH AS 80	Aferir reagentes e materiais
Aquecedor	CIENLAB	Secagem do material de preparo do catalisador

Uma sequência dos testes reacionais foram as análises das amostras coletadas durante as reações. Os equipamentos envolvidos estão na Tabela 14.

Tabela 14 - Principais equipamentos usados na reação de oxidação do glicerol e análises cromatográficas.

Equipamentos	Especificação	Uso
Cromatógrafo	LC – 8ª SHIMADZU	Analisar os produtos da reação
Detector de Índice de Refração	MOD 410	Suporte durante as análises
Sonicador	MAXICLEAN 700	Retirar as bolhas de ar do eluente
Coluna Cromatográfica	AMINEX HPX-87H	Coluna de separação de produto
Bomba Peristáltica	PUMP DRIVE PD 5002 HEIDOLPH	Alimentar o reator com a fase móvel líquida
Termopar	COEL, Tipo J	Aferir a temperatura reacional
Indicador de temperatura	COEL UL 1480	Indicar a temperatura do meio reacional

3.3 METODOLOGIA

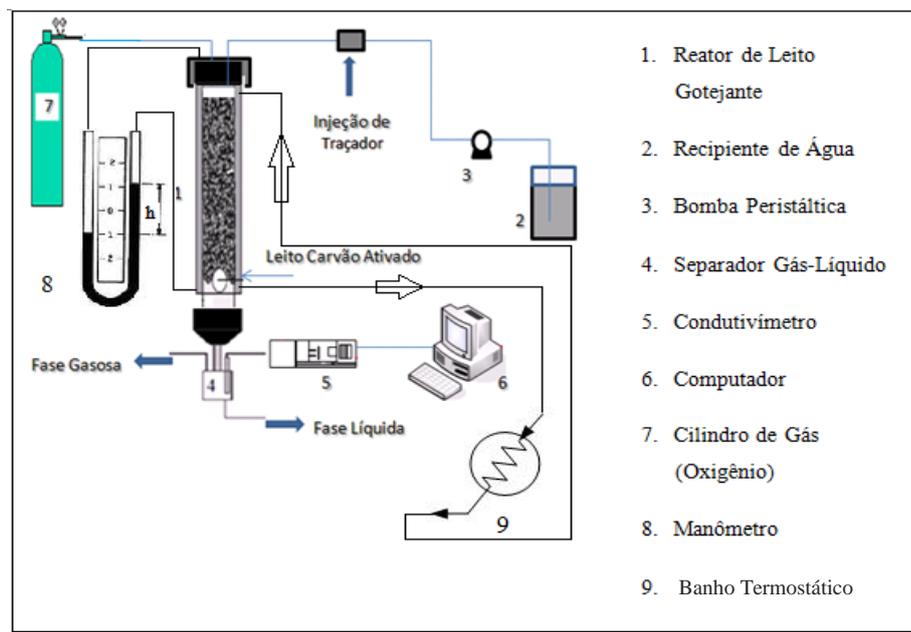
Nesta seção está delineada toda a metodologia usada para o desenvolvimento desta pesquisa, passando pelos testes hidrodinâmicos, preparação de catalisadores, testes catalíticos, análises das amostras e modelagem matemática.

3.3.1 Estudo Hidrodinâmico

A avaliação fluidodinâmica ou hidrodinâmica deste trabalho foi desenvolvida através da técnica da DTR, usando o traçador lactato de sódio (2 M). Os testes de

estímulo e resposta usados foram conforme o método pulso para a fase móvel líquida (solução de glicerol a 10%). Para isso, utilizou-se um condutivímetro (especificado na Tabela 12), onde as informações sobre a condutividade foram tomadas na saída do leito e atualizadas a cada dois segundos. Com esses dados, tratados estatisticamente e usando correlações, foram obtidas informações sobre a o tempo médio de residência, variância reduzida, número de tanques em série e os parâmetros fluidodinâmicos. Na Figura 21 está esquematizado o RLG e todos os outros equipamentos usados para os testes hidrodinâmicos e catalíticos.

Figura 21 - Aparato experimental usado na avaliação hidrodinâmica.



Fonte: Soares (2013).

As condições operacionais usadas e outras variáveis foram: sistema com as fases líquida e gasosa concorrente e descendente; 303K e 1 atm; porosidade externa do leito de 0,23; $d_p = 1,70 \times 10^{-3}$ m; altura do leito de 0,50 m; faixas de vazões das respectivas fases: líquida $5,23 \times 10^{-8}$ m³.s⁻¹ a $12,8 \times 10^{-8}$ m³.s⁻¹ e gasosa fixada em $5,00 \times 10^{-7}$ m³.s⁻¹ e diâmetro interno do reator de $3,00 \times 10^{-2}$ m. Operou-se com cinco vazões para a fase móvel líquida, fixando-se uma para a fase móvel gasosa, conforme apresenta a Tabela 15. Os testes hidrodinâmicos foram realizados para dois tipos de configurações: glicerol (10%)-carvão e glicerol (10%)-O₂-carvão. Para os dois, o procedimento realizado foi: alimentar o reator com a solução de glicerol

usando a bomba cromatográfica; controlar as vazões (da solução de glicerol e do gás oxigênio); deixar o escoamento em regime; injetar 0,50 mL de traçador na corrente da fase móvel líquida, no topo do reator (entrada); aferir a condutividade na saída do reator (sua base) e armazenar os dados sobre a condutividade.

Tabela 15 - Principais informações operacionais sobre o fluxo das fases móveis no reator de leito gotejante trabalhando a temperatura ambiente.

Fase líquida - Glicerol (10%)		Fase gasosa - O ₂	
Vazão Q _L (mL.min ⁻¹)	Vazão Q _L (m ³ .s ⁻¹) 1)	Vazão Q _G (mL.min ⁻¹)	Vazão Q _G (m ³ .s ⁻¹)
3,14	5,23x10 ⁻⁸		
3,74	6,23x10 ⁻⁸		
4,42	7,36x10 ⁻⁸	30,00	5,00x10 ⁻⁷
5,58	9,29x10 ⁻⁸		
7,69	12,8x10 ⁻⁸		

Após a aquisição dos dados, através do software VARIAN STAR 800, os mesmos foram tratados estatisticamente, obtendo-se as informações hidrodinâmicas descritas anteriormente.

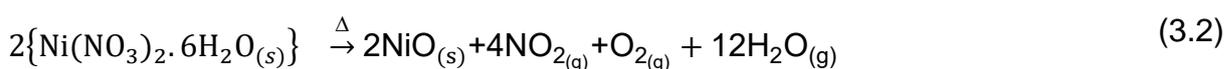
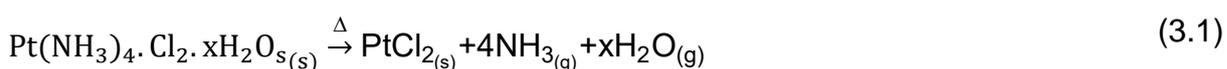
3.3.2 Desenvolvimento de Catalisadores

O passo inicial para o desenvolvimento deste trabalho se deu através da preparação de grande parte dos catalisadores apresentados na Tabela 9. Eles foram desenvolvidos e aplicados em testes catalíticos, objetivando-se estudar a reação de oxidação do glicerol nos reatores de leito de lama e leito gotejante. O suporte usado foi o carvão ativado (141S da CARBOMAFRA/SA). Para o reator de leito de lama foram produzidas 16 gramas de cada tipo de catalisador e para o RLG foram necessários 25 gramas para cada catalisador. Após a definição da massa de

catalisador e do teor dos metais, as massas dos precursores e do carvão ativado (que foi previamente lavado com água destilada a 80°C para sua limpeza) foram aferidas em uma balança analítica. Os metais impregnados no suporte foram: Ni e Pt. Independente do metal os procedimentos foram os mesmos e seguiram a seguinte metodologia:

a) Impregnação por via úmida - a quantidade do sal precursor foi dissolvida em 200 mL de água ultrapura (80°C) e misturada a quantidade de carvão ativado em um recipiente apropriado. Após isto, usou-se hidróxido de amônio para corrigir o pH da solução resultante até atingir um valor acima do ponto de carga zero (PCZ), conforme técnica desenvolvida por Regalbuto (2016). Essa impregnação ocorreu sobre uma agitação mecânica lenta por 48 h para garantir a adsorção do precursor. Após este processo, o material foi recolhido, seco por 48 h a uma temperatura programada de 60°C e uma parte separada para a análise termogravimétrica.

b) Calcinação - após a secagem, o material foi colocado num reator tubular de cerâmica e calcinado no forno (LINDBERG/BLUE e modelo TF55030C) em fluxo ascendente, aquecido numa programação linear de 6°C.min⁻¹. O mesmo foi calcinado a 450°C (Ni e Pt) por 4 h em atmosfera de nitrogênio (gás inerte), com uma vazão de 1,33 cm³.min⁻¹.g⁻¹. As Equações 3.1 e 3.2 descrevem esse processo:



c) Redução - o material calcinado foi levado ao mesmo forno e reator tubular para serem submetidos à redução em atmosfera de hidrogênio industrial (de alta pureza e de fabricante White Martins com concentração de 99,90%). Todos foram reduzidos numa temperatura de 450°C, durante quatro horas, numa programação linear de 6°C/min. Nas Equações 3.3 e 3.4 estão as reações de redução. Após esse procedimento, amostras de cada catalisador foram separadas para realização de caracterizações. Os catalisadores Ni(5%)-Pt(0,5%)/C, Ni(5%)-Pt(1%)/C e Pt(0,5%)/C foram devidamente acondicionados em recipientes fechados para evitar umidade e oxidação.





Foram realizadas duas caracterizações: textura da superfície (BET) e difrações de raios-X. Após a reação de redução, uma parte do catalisador (3 g) foi separado. Não apenas os catalisadores, mas o carvão ativado puro. As informações sobre a textura da superfície do carvão ativado e das amostras dos catalisadores foram obtidas no LPC e a difração de raios-X (DRX) no CETENE.

3.3.3 Processamento Catalítico do glicerol

Foram preparadas soluções de glicerol com concentrações iniciais de 1,1 M para a sua oxidação. Esse processo foi realizado em dois tipos de reatores: um de vidro do tipo leito de lama, o qual é feito de bórax silicato, encamisado, com agitação mecânica, acoplado a um sistema de borbulhamento e coleta, aquecido por um banho ultratermostático e o outro de vidro temperado do tipo leito gotejante, encamisado, acoplado a um sistema com aquecimento ultratermostático (Figura 21).

a) Reator de leito de lama - as reações de oxidação foram analisadas para avaliar a atividade do catalisador, estudar a cinética e quantificar o comportamento do processo em relação à conversão do reagente, a seletividade dos produtos e o rendimento em ácido glicérico. Foram utilizados para isso, os parâmetros reacionais apresentados na Tabela 16 e o seu esquema está apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Esquema do reator de leito de lama mecanicamente agitado.

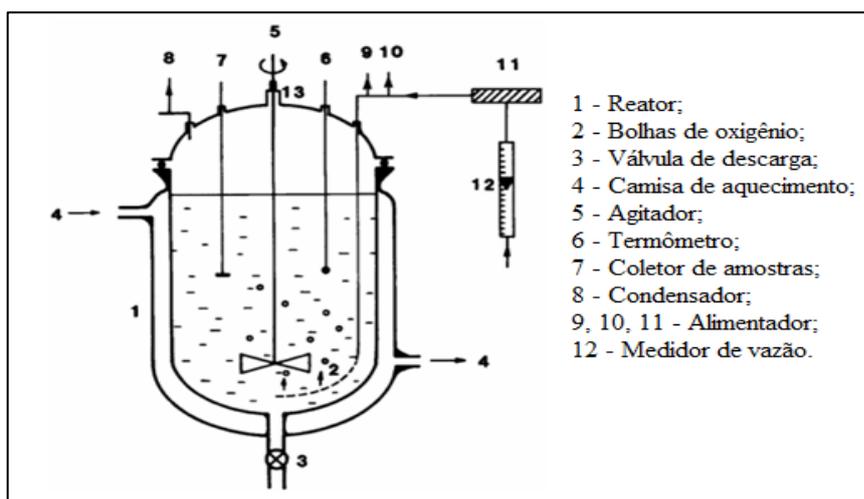


Tabela 16 - Parâmetros reacionais usados no reator de leito de lama com volume de 1,00 L.

Parâmetros reacionais	Ni(5%)-Pt(0,5%)/C	Ni(5%)-Pt(1%)/C
Massa do catalisador (g)	7	5
Vazão da fase gasosa (NL.h-1)	120	120
Concentração de NaOH (M)	1,60	1,60
Temperatura (°C)	30 - 45 - 60	30 - 45 - 60
Volume da solução (mL)	500	500,00
Pressão (atm)	1	1
Velocidade de agitação (rpm)	500	500

Quando as condições do processo foram ajustadas para os parâmetros apresentados acima, a solução de glicerol foi introduzida no reator. A partir do início da reação, as amostras foram coletadas a cada 30 min e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

b) Reator de leito gotejante - as soluções de glicerol (1,1 M) usadas neste reator foram preparadas em um balão de 250 mL e continham 1,60 M de NaOH. A alimentação da fase móvel líquida (feita com o auxílio de uma bomba cromatográfica) e da fase móvel gasosa (gás oxigênio) aconteceu no topo do reator em sentido descendente e concorrentes. As amostras foram coletadas no separador bifásico, na base do reator, após o separador gás-líquido, conforme a Figura 21. Os catalisadores usados no RLG foram: Ni(5%)-Pt(0,5%)/C e Pt(0,5%)/C. O suporte usado, o carvão ativado, teve uma granulometria com diâmetro médio de 1,70 mm. Para os dois catalisadores, foram estudadas quatro vazões da fase móvel líquida e quatro temperaturas (Tabela 17), sendo fixado um valor para a vazão da fase móvel gasosa, usando as informações do estudo da hidrodinâmica (Item 2.3.1).

Tabela 17 - Parâmetros reacionais usados no RLG para a oxidação catalítica do glicerol.

Temperatura (°C)	Vazões volumétricas da fase líquida (m ³ .s ⁻¹)			
30	5,23x10 ⁻⁸	6,23x10 ⁻⁸	7,35x10 ⁻⁸	9,29x10 ⁻⁸
40	5,23x10 ⁻⁸	6,23x10 ⁻⁸	7,35x10 ⁻⁸	9,29x10 ⁻⁸
50	5,23x10 ⁻⁸	6,23x10 ⁻⁸	7,35x10 ⁻⁸	9,29x10 ⁻⁸
60	5,23x10 ⁻⁸	6,23x10 ⁻⁸	7,35x10 ⁻⁸	9,29x10 ⁻⁸

Com as variáveis operacionais ajustadas, iniciou-se a alimentação da solução reagente no RLG e após dois minutos iniciou-se a contagem para a coleta das amostras, nos seguintes tempos (min): 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 e 30. Foram feitas 96 corridas experimentais (triplicata) e o objetivo deste estudo foi obter a evolução dinâmica das concentrações do glicerol e dos produtos de reação. Desse conjunto de dados cinéticos, modelou-se empiricamente o processo, obtendo-se: i) os valores das conversões; ii) os valores das seletividades; iii) os parâmetros cinéticos; iv) os valores do rendimento do ácido glicérico.

3.3.4 Análise Cromatográfica de Alta Eficiência e Metodologia de Simulação e Otimização Computacional

As composições dos reagentes e produtos na mistura reacional foram obtidas por CLAE (acoplado a um índice de refração) das amostras do meio reacional para os dois reatores utilizados e diluídas nas proporções de 1:5 com água ultrapura, com velocidade de 0,60 mL.min⁻¹ do eluente (solução de 4,00 mM de H₂SO₄), na coluna AMINEX HPX-87H (Tabela 14). Os seus cromatogramas característicos e as suas curvas de calibrações se encontram nos Apêndices A e B, respectivamente. Após a realização de cada reação, independentemente do tipo de reator aplicado, o material catalítico foi filtrado a vácuo e lavado com água quente (destilada) até o filtrado atingir um pH de equilíbrio para a dessorção das substâncias adsorvidas, seco em estufa por cerca de 24 h e acondicionado para reuso. A interpretação dos resultados se deu segundo a análise da conversão do glicerol (X_i), o rendimento da reação (R_i) e da seletividade (S_i) dos produtos formados (ácidos orgânicos). Esses parâmetros foram calculados conforme as Equações 3.5, 3.6 e 3.7, onde o subscrito i representa qualquer substância envolvida no processo.

$$X_i(\%) = \left(\frac{C_G^0 - C_G}{C_G^0} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

$$R_i(\%) = (X_i \times S_i) / 100 \quad (3.6)$$

$$S_i(\%) = \left(\frac{C_P}{C_G^0 - C_G} \right) \times 100 \quad (3.7)$$

Foram realizados dois planejamentos experimentais, um em cada reator. No reator de leito de lama, foi realizado um planejamento 2^2 com ponto central, com os parâmetros dispostos na Tabela 18, objetivando averiguar as condições operacionais que potencializam a conversão do glicerol. No reator de leito gotejante, após os testes catalíticos realizados no RLL, efetuou-se um planejamento fatorial 2^3 com o mesmo objetivo que o anterior. As informações do planejamento estão na Tabela 19.

Tabela 18 - Planejamento fatorial para avaliar as melhores condições experimentais para o RLL.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
1 – Massa de catalisador (g)	30	45	60
2 – Temperatura (°C)	5	6	7

Tabela 19 - Planejamento fatorial para avaliar as melhores condições experimentais para o RLG.

Fatores	Níveis	
	-1	+1
1 - Temperatura (°C)	30	60
2 - Vazão (m ³ .s ⁻¹)	5,23x10 ⁻⁸	9,29x10 ⁻⁸
3 - Catalisador	Pt(0,5%)/C	Ni(5%)-Pt(0,5%)/C

Os resultados das operações dos processos descontínuos de oxidação no RLL serviram para as informações sobre a cinética da reação de oxidação do glicerol e servem de base para o estudo do RLG. As condições operacionais temperatura, concentração de reagente e dos catalisadores, pressão, velocidade de agitação e tempo, foram selecionadas segundo evoluções expressas em termos de

concentração em relação ao tempo. Para o reator de leito de lama foi usado o programa Matlab R2017a para otimização e simulação dos resultados obtidos. As curvas de evoluções temporais foram ajustadas às equações de balanço de massa dos componentes reagentes e produtos, às quais incluíram as correspondentes expressões das taxas de consumo ou produção. Na resolução dos modelos cinéticos, nos quais estão inseridas as taxas de reações de oxidação realizadas em leito de lama foi utilizado o método de Runge-Kutta de 4ª Ordem inserido a uma sub-rotina desenvolvida no Matlab.

Os balanços de massa referentes aos processos contínuos em reator de leito gotejante foram desenvolvidos com a aplicação do método das diferenças finitas para a discretização dos balanços e de suas condições de contorno, recorrendo-se ao método de Runge-Kutta de 4ª Ordem para o cálculo dessas equações, já munidos dos valores dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio e dos parâmetros fluidodinâmicos. De uma forma geral, os valores experimentais das concentrações foram comparados com os da simulação (segundo as equações de balanço de massa), usando a técnica dos mínimos quadrados descritos na Equação 3.8, a função objetivo, com tolerância de 10^{-4} .

$$F_{ob} = \sum (C_{calculado} - C_{experimental})^2 \quad (3.8)$$

Os passos para a simulação e otimização, em resumo, foram:

- i) Cálculo dos valores de inicialização dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio através do método diferencial linear para o RLL;
- ii) Cálculo dos parâmetros fluidodinâmicos através da técnica da DTR para o RLG;
- iii) Resolução dos modelos cinéticos, usando o método de Runge-Kutta de 4ª ordem aliado à sub-rotina inserida num programa desenvolvido no Matlab R2017a no RLL com a otimização das constantes cinéticas e de equilíbrio segundo a Equação 3.8;

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Materiais catalíticos foram desenvolvidos com o intuito de viabilizar as reações de oxidação do glicerol em RLG. Estas reações processadas em sistemas trifásicos de leito de lama e gotejante foram avaliadas, objetivando-se o estabelecimento de condições de operação e desenvolvimento de seus comportamentos cinéticos. Amostras reacionais foram coletadas e analisadas em cromatografia líquida de alta eficiência (acoplado a um índice de refração). A partir destas análises, informações sobre a conversão do glicerol, seletividade e rendimento dos ácidos orgânicos e atividade catalítica foram registradas. Portanto, o presente capítulo destacará os seguintes pontos: i) produção de catalisadores suportados em carvão ativado, usando os precursores dos metais Pt e Ni; ii) testes catalíticos no reator de leito de lama para avaliar a cinética e verificar quais metais são mais viáveis, em termos de conversão do glicerol; iii) testes catalíticos no RLG, usando um planejamento fatorial 2^3 , usando os catalisadores Ni(5%)-Pt(0,5%)/C e Pt(0,5%)/C como um dos fatores;

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS

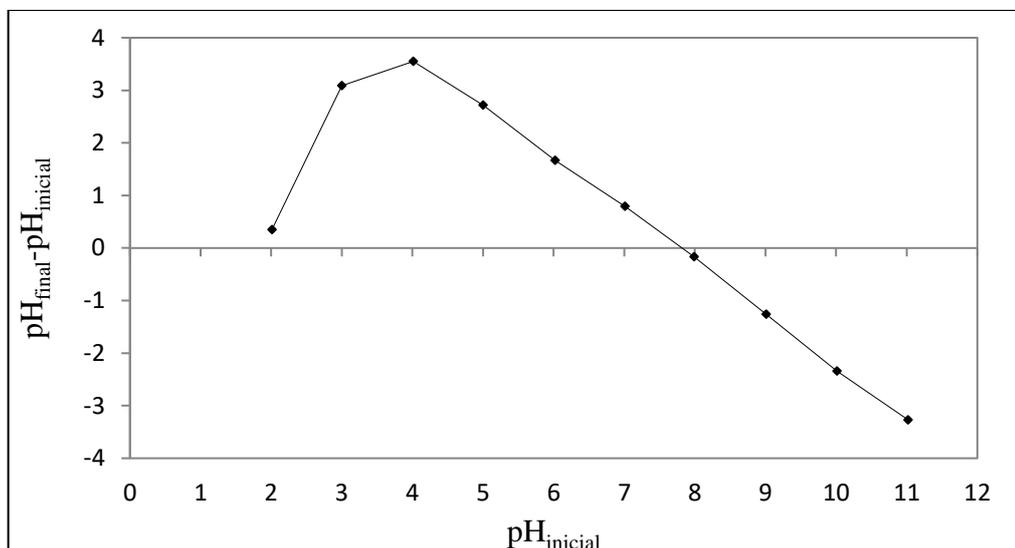
A aplicação nas diferentes etapas de métodos e técnicas para o desenvolvimento dos processos renderam como resultados catalisadores e produtos de reação de elevado valor agregado. No caso dos catalisadores foi necessário qualificar os teores de metais inseridos nas superfícies dos suportes, identificar suas estruturas cristalinas e estimar suas áreas superficiais e volumes de poro. Para estes fins, foram realizadas análises por adsorção de nitrogênio (BET) e Difração de Raios-X (DRX).

4.1.1 Ponto de Carga Zero do Carvão Ativado CARBOMAFRA 141s

O ponto de carga (PCZ) é uma técnica importante, pois indica o valor do pH ao qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. Na Figura

23 estão as informações sobre o PCZ do carvão ativado comercial CARBOMAFRA 141s.

Figura 23 - Ponto de carga zero do carvão ativado comercial CARBOMAFRA 141s.



Analisando a Figura 23 observa-se que o pH com carga eletricamente nula na superfície do carvão ativado está próximo de 8. Conforme está descrito no Capítulo 3, antes do processo de impregnação, para as duas granulometrias adotadas no processo de desenvolvimento dos catalisadores, aferiu-se o pH da solução do precursor em água durante a etapa de impregnação. Em todos os casos o pH foi inferior ao PCZ obtido experimentalmente. O tratamento básico antes da impregnação foi apenas para garantir uma maior concentração de cátions no poro catalítico e, conseqüentemente, otimizar as outras etapas do processo catalítico.

4.1.2 Análise Termogravimétrica

Nas Figuras 24 e 25 estão as informações sobre o termograma do carvão ativado após a impregnação dos precursores de níquel e platina, consecutivamente.

Figura 24 - Análise termogravimétrica da amostra do carvão ativado (CARBOMAFRA 141s) impregnado com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

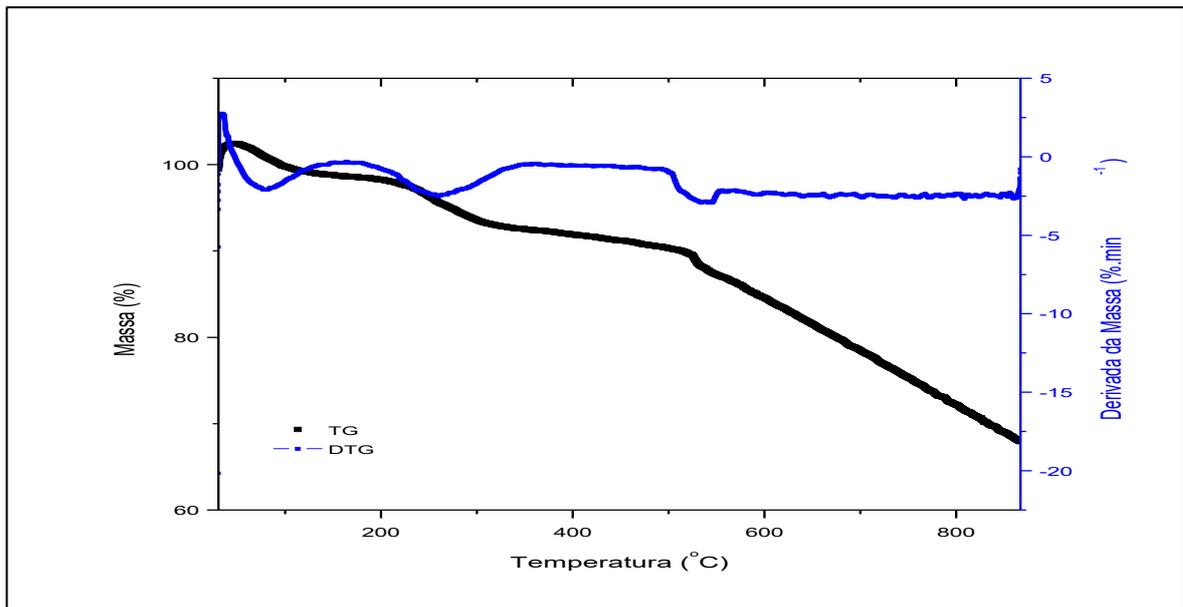
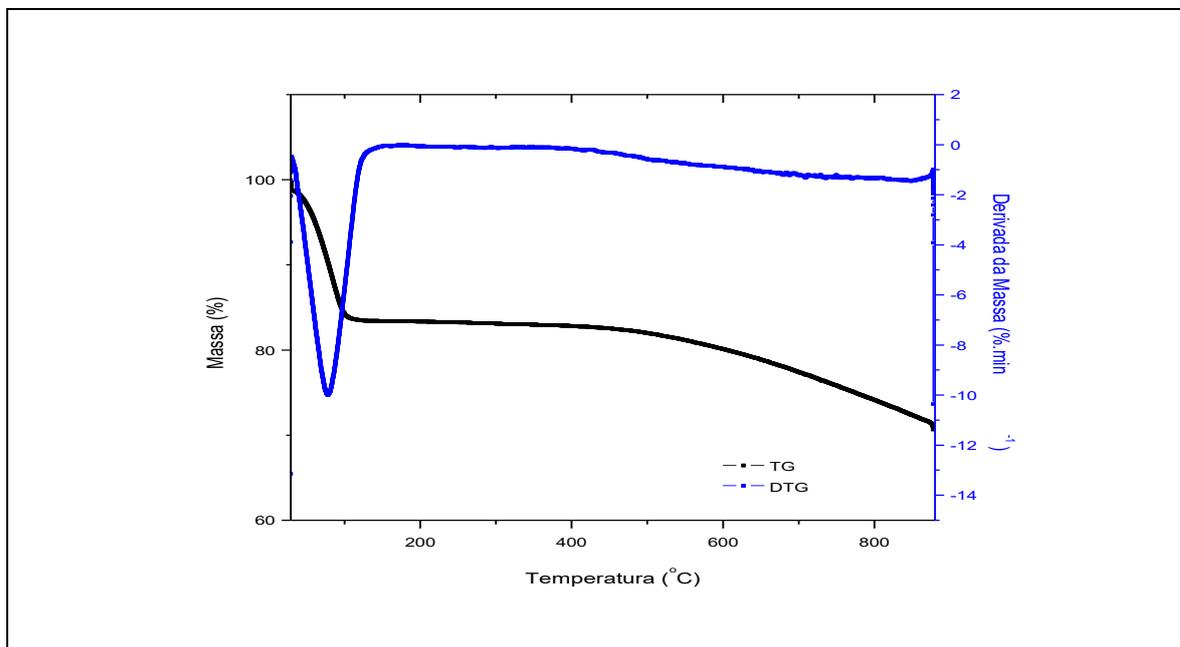


Figura 25 - Análise termogravimétrica da amostra do carvão ativado (CARBOMAFRA 141s) impregnado com $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.



As curvas TGA/DTG das Figuras 24 e 25 mostram uma acentuada diferença na perda de massa. Para a primeira figura a decomposição térmica começa em 60°C, decaindo suavemente até 240°C. Essa primeira perda é associada a desidratação parcial da amostra. A segunda perda fica entre uma faixa de

temperatura entre 240°C e 300°C, caracterizada por um declínio maior que o primeiro e com outra desidratação, típicos de sistemas com quedas suaves em suas curvas de análise termogravimétrica, conforme Machado e Mattos (2004). Entre 300°C e 540°C existe uma pequena estabilidade térmica do material, com pouca perda de massa e uma possível faixa de trabalho para calcinações. A partir de 540°C existe uma perda de massa acentuada, possivelmente devido à decomposição de uma estrutura completa, provavelmente da lignina presente em materiais de origem vegetal (YAGMUR; OZMAK; AKTAS, 2008). A segunda figura apresenta uma primeira perda de massa drástica a partir de 50°C seguindo até 100°C, caracterizando uma desidratação total do da amostra analisada. Entre 100°C e 520°C o sistema apresentou uma estabilidade térmica, sendo uma faixa propícia para calcinações. A partir de 520°C existe uma perda de massa considerável, provavelmente característico de materiais de origem vegetal (YAGMUR; OZMAK; AKTAS, 2008).

4.1.3 Análise Estrutural por Brunauer, Emmett, Teller - BET

A técnica de BET foi aplicada para obter dados sobre a textura da superfície do carvão ativado puro e de amostras dos catalisadores de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C e Pt(0,5%)/C segundo isotermas de adsorção das amostras em N₂ a 77 K. Na Tabela 20 estão disponíveis os principais resultados sobre a aplicação desta técnica.

Tabela 20 - Resultados da análise BET para o carvão ativado (CARBOMAFRA 141s) e materiais catalíticos.

Material	Granulometria (µm)	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume do poro (cm ³ .g ⁻¹)	Tamanho do poro (Å)
Carvão ativado	1700,00	829,40	0,47	11,25
Carvão ativado	55,00	709,90	0,39	11,13
Ni(5%)-Pt(0,5%)/C	1700,00	780,90	0,43	11,08
Ni(5%)-Pt(0,5%)/C	55,00	657,50	0,35	13,95
Pt (0,5%)/C	1700,00	810,00	0,45	11,10

Analisando-se as informações da Tabela 20 e separando-os por sua granulometria, tem-se:

a) granulometria de 55,00 μm : comparando-se o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C com o carvão ativado, observa-se uma perda de 7,38% de sua área superficial. Além do procedimento usado no Item 4.1.1 para favorecer a adsorção da parte catiônica (que contém o metal), os tamanhos do raio atômico dos metais adsorvidos são ligeiramente maiores que 1,0 Å (LEE, 1999) e menores que os observados na Tabela 20, favorecendo a adsorção do metal no poro do carvão ativado.

b) granulometria de 1700,00 μm : de uma forma geral a área superficial deste grupo foi maior que o outro devido ao processo físico usado (maceração). Comparando-se as amostras dos catalisadores Ni(5%)-Pt(0,5%)/C e Pt (0,5%)/C com as do carvão ativado, observa-se uma perda de 5,85% e 2,33% de sua área superficial. As explicações dadas no item (a) para favorecer os processos adsorptivos também são aplicadas a este conjunto de amostras.

Em todas as amostras analisadas o tipo de material foi classificado como mesoporoso e independente da granulometria adotada, existe uma diferença entre as áreas superficiais do carvão ativado e seus respectivos catalisadores, indicando a deposição de algum material na sua superfície.

4.1.4 Difração de Raios-X

A cristalinidade dos metais suportados no carvão ativado (para duas granulometrias) foi averiguada da difração de raios-X através do método do pó e estão apresentadas nas Figuras 26, 27 e 28. O modelo de difração contém muito da informação da estrutura dos catalisadores, pois a posição angular das reflexões é relatada pelo tamanho e forma da unidade celular (a unidade repetida do cristal), enquanto a intensidade reflete a simetria e a densidade do elétron (praticamente as posições e tipos dos átomos) dentro da unidade da célula.

Figura 26 - Difratoograma de raios-X do catalisador de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C, com granulometria de 55 μm , reduzido a 673K. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg (2θ) na faixa de 10-90°.

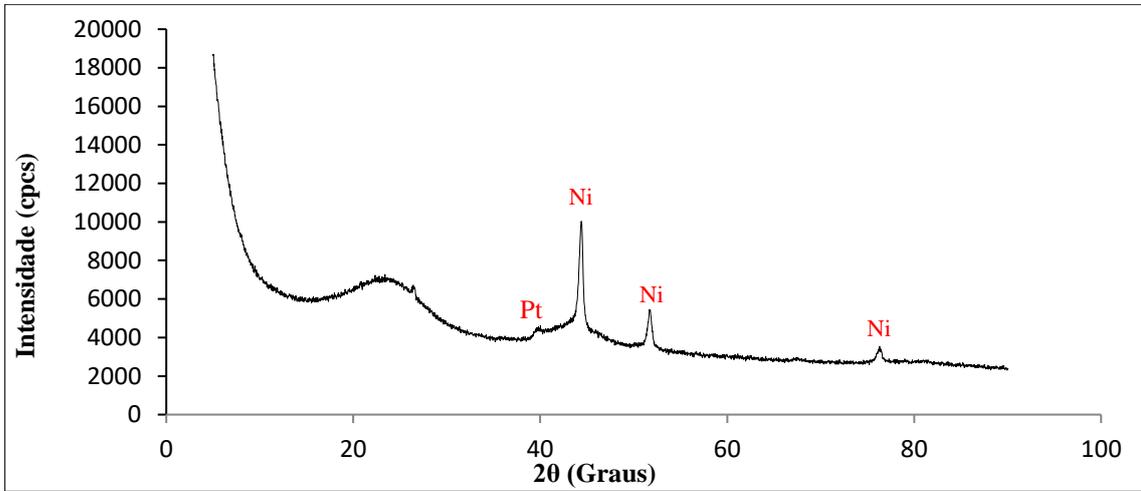


Figura 27 - Difratoograma de raios-X do catalisador de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C, com granulometria de 1,70 mm, reduzido a 673K. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg (2θ) na faixa de 10-70°.

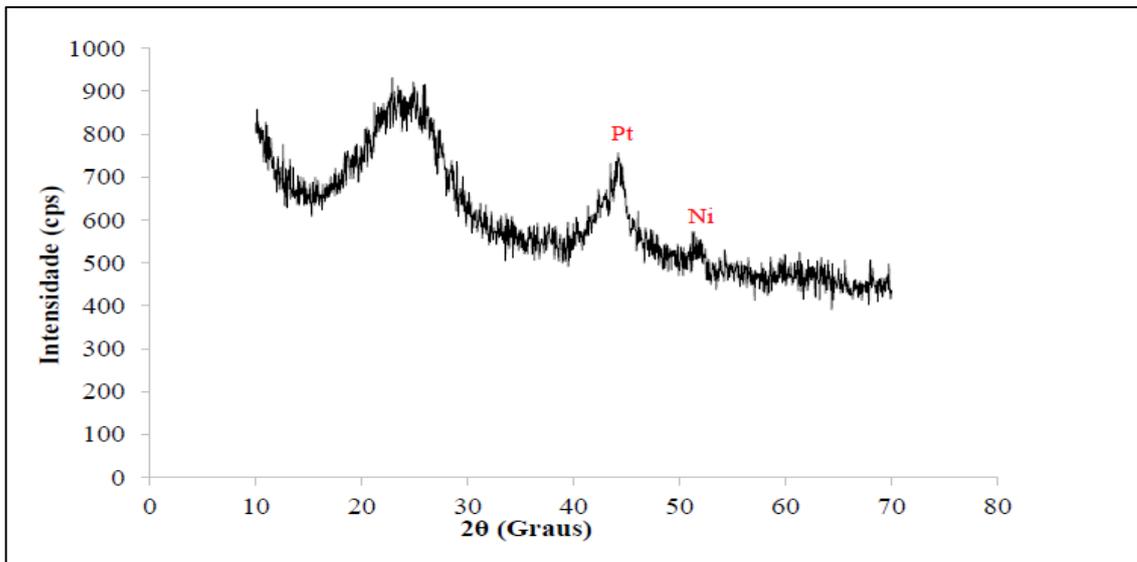
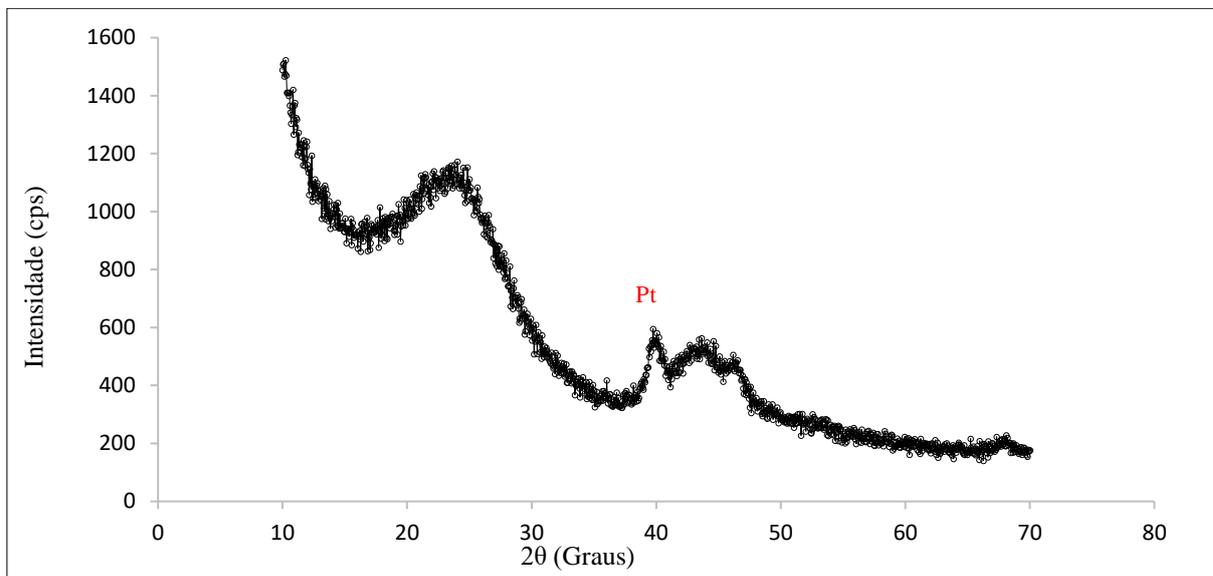


Figura 28 - Difratoograma de raios-X do catalisador de Pt(0,5%)/C, com granulometria de 1,7 mm, reduzido a 673 K. Condições: escaneamento sob ângulo de Bragg (2θ) na faixa de 10-70°.



Os picos observados entre 10° e 30° nas Figuras 26, 27 e 28 são atribuídos ao carbono presente em todos os materiais, conforme Brainer Neto (2012). Os picos que indicam a presença de platina na estrutura dos catalisadores, visualizados na escala 2θ ao longo de 0° a 100°, estão em três pontos específicos: 38,08° (Figura 26); 44,24° (Figura 27) e 39,20° (Figura 28). Aqueles que indicam a presença de níquel estão em quatro pontos, visualizados em: 44,33° (Figura 26); 51,60° (Figura 27), 75,86° (Figura 27) e 53,40° (Figura 28). As sugestões de picos observadas nos difratogramas estão de acordo com os padrões de DRX obtidos pelo *Joint Committee on powder Diffraction Standards* (JCPDS). Portanto, os catalisadores produzidos, após a redução, evidenciaram perfis de cristalinidade de cada amostra, com picos característicos da presença dos metais, os quais estão em conformidade com os apresentados por Brainer Neto (2012), Oliveira (2013) e Soares (2013) e Brainer Neto *et al.* (2015).

4.2 ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS NO RLL

O estudo da oxidação catalítica do glicerol em reator de leito gotejante requer o conhecimento de uma quantidade de parâmetros e condições operacionais, caracterizando-o como um sistema complexo. Uma das formas de avaliar e

quantificar uma parcela destas informações é através do estudo cinético das reações que irão governar o processo, onde serão obtidas as constantes cinéticas e de adsorção. Estas constantes são informações valiosas para os balanços de massa e modelagem do RLG. Baseando-se nas pesquisas desenvolvidas no LPC e nos trabalhos desenvolvido por Brainer Neto (2012), Brainer Neto *et al.*, 2015, Soares (2013) e Araújo (2015), onde catalisadores foram desenvolvidos e testados. Os principais catalisadores avaliados foram: Ni(5%)-Pt(0,5%)/C, Ni(5%)-Pt(1%)/C e Pt(0,5%)/C.

Os testes da oxidação catalítica do glicerol foram realizados a temperaturas relativamente baixas e a pressão atmosférica (condições brandas) o que é importante para redução de custo do processo. Após a obtenção dos resultados, foram quantificadas as conversões, a seletividade e as concentrações dos componentes de cada reação, variando-se alguns parâmetros: temperatura, massa de catalisador e teor de metal. Todas as amostras coletadas foram analisadas, identificadas e quantificadas em cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a uma interface com detector de índice de refração.

4.2.1 Atividade Catalítica do Ni(5%)-Pt(1%)/C

Seguindo-se a linha de pesquisa dos catalisadores desenvolvido por Brainer Neto (2012), desenvolveu-se o catalisador Ni(5%)-Pt(1%)/C. Inicialmente, testou-se a influência do teor da platina na estrutura do catalisador nas seguintes condições operacionais: 60°C, pressão atmosférica, razão molar $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{Glicerol}}=1,5$, vazão de O_2 igual a 120 NL.h⁻¹, massa da suspensão de catalisador de 5 g, 500 rpm e concentração inicial de glicerol igual a 1,1 M. As evoluções das concentrações do reagente e dos produtos foram quantificadas conforme é apresentado na Figura 29 e a seletividade dos ácidos formados na Figura 30.

Figura 29 - Oxidação catalítica do glicerol em reator de leito de lama usando o catalisador Ni(5%)-Pt(1%)/C. Condições Operacionais: 60°C; 1 atm; $C_{G_0} = 1,1 \text{ M}$; $Q_{O_2} = 120 \text{ NL.h}^{-1}$; $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$; $C_{\text{NaOH}} = 1,60 \text{ M}$; $N = 500 \text{ rpm}$

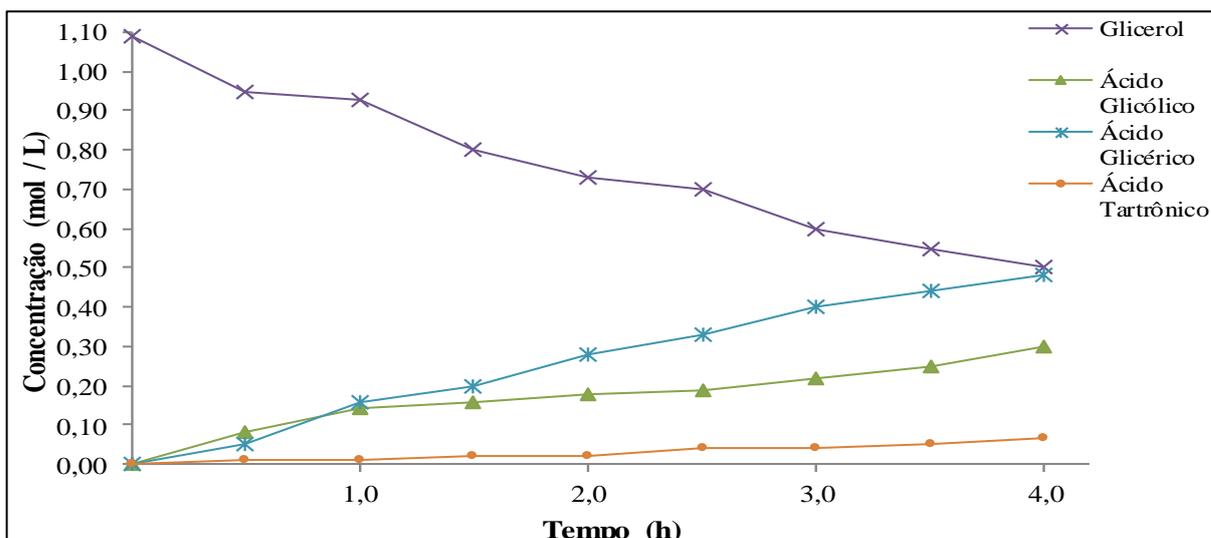
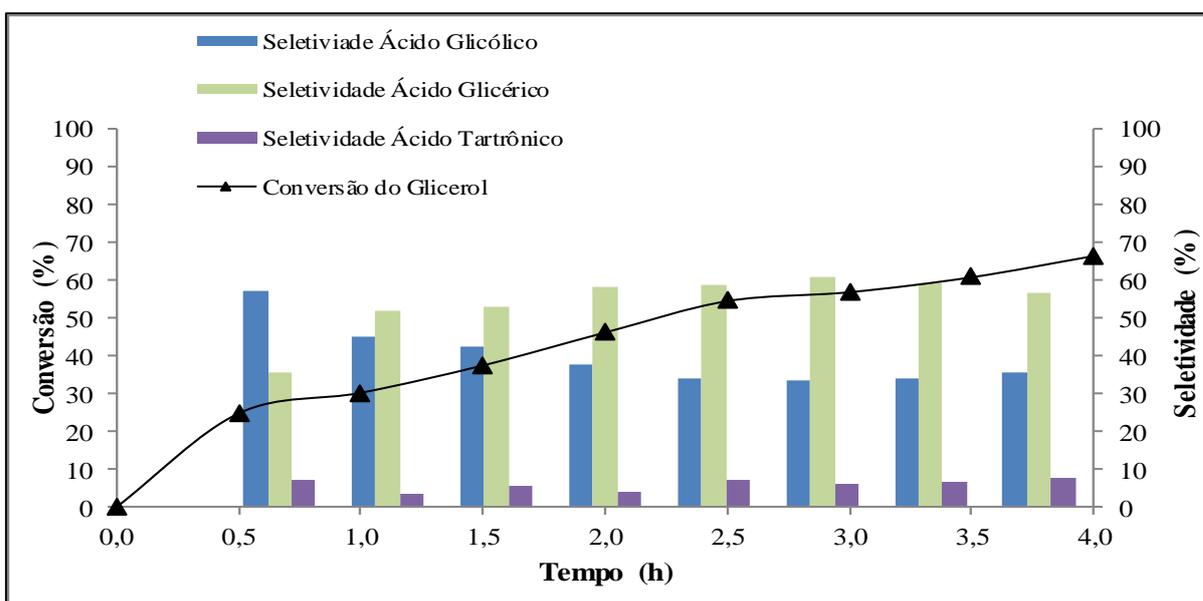


Figura 30 - Variação da conversão e seletividade com o tempo para a reação de oxidação do glicerol em presença de catalisador Ni(5%)-Pt(1%)/C. Condições Operacionais: 60°C; 1 atm; $C_{G_0} = 1,1 \text{ M}$; $Q_{O_2} = 120 \text{ NL.h}^{-1}$; $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$; $C_{\text{NaOH}} = 1,60 \text{ M}$; $N = 500 \text{ rpm}$.



Conforme as Figuras 29 e 30, o catalisador Ni(5%)-Pt(1%)/C proporcionou uma conversão média de 65% de glicerol e a formação dos ácidos glicérico, tartrônico e glicólico. A avaliação da seletividade se mostrou impactante para o ácido glicérico, alcançando aproximadamente 60% em 4 h de reação. Apesar de ter obtido uma conversão catalítica do glicerol inferior aquelas apresentadas no trabalho de

Brainer Neto (2012), que usou o dobro da massa de catalisador em seus testes reacionais, a seletividade para os ácidos glicérico e glicólico foram superiores.

De uma forma geral, os catalisadores a base platina oferecem resultados interessantes quando aplicados para a reação de oxidação do glicerol (LIANG *et al.*, 2011; OLIVEIRA, 2013; BRAINER NETO *et al.*, 2015). Comparando-se com os catalisadores produzidos por Liang *et al.* (2011), Pt(5%)-Bi(3%)/C, Pt(5%)-Bi(5%)/C, Pt(5%)-Bi(7%)/C, Pt(3%)-Cu/C e Pt(5%)-Cu/C, o catalisador Ni(5%)-Pt(1%)/C teve menor conversão, entretanto, maiores seletividades para os ácidos glicérico e tartrônico.

4.2.2 Atividade Catalítica do Ni(5%)-Pt(0,5%)/C

Mantendo-se a base platina e níquel na formulação do novo catalisador, alterou-se o teor de platina de 1% para 0,5%, produzindo-se o Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Para compensar esta perda de teor metálico, incrementou-se a massa catalítica em 2 g e as novas condições operacionais foram: 60°C, pressão atmosférica, razão molar $C_{\text{NaOH}}/C_{\text{Glicerol}} = 1,50$, vazão de $\text{O}_2 = 120 \text{ NL.h}^{-1}$, massa da suspensão de catalisador de 7 g, 500 rpm e concentração inicial de glicerol igual a 1,1 M. As evoluções das concentrações do reagente e dos produtos foram quantificadas conforme é apresentado na Figura 31 e a seletividade dos ácidos formados na Figura 32.

Figura 31 - Oxidação catalítica do glicerol em reator de leito de lama usando o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Condições Operacionais: 60°C; 1 atm; $C_{\text{G0}} = 1,09\text{M}$; $Q_{\text{O}_2} = 120 \text{ NL.h}^{-1}$; $m_{\text{cat}} = 7 \text{ g}$; $C_{\text{NaOH}} = 1,60 \text{ M}$; $N = 500 \text{ rpm}$.

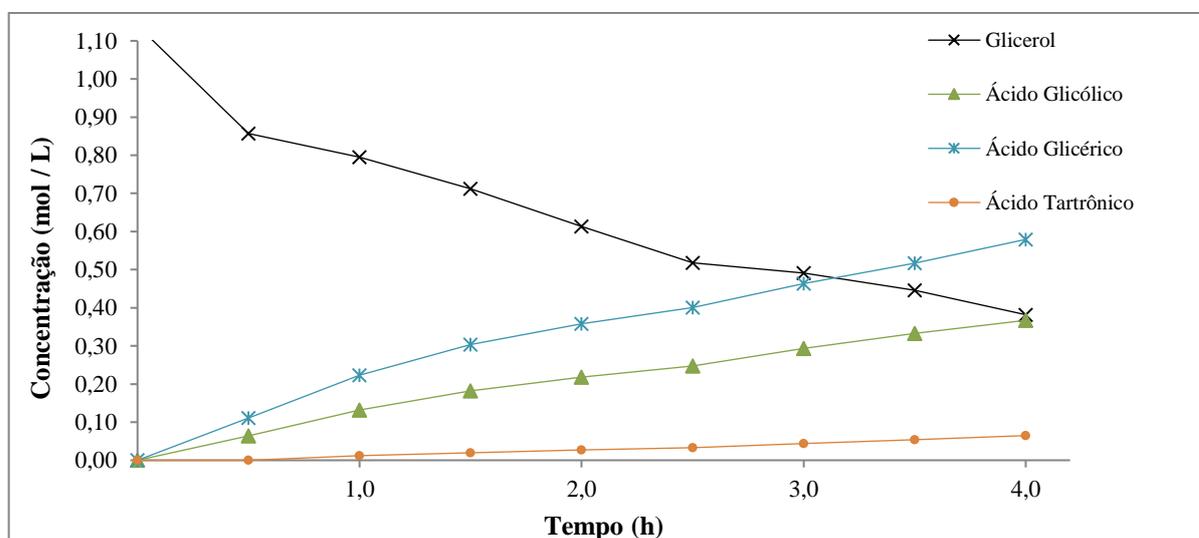
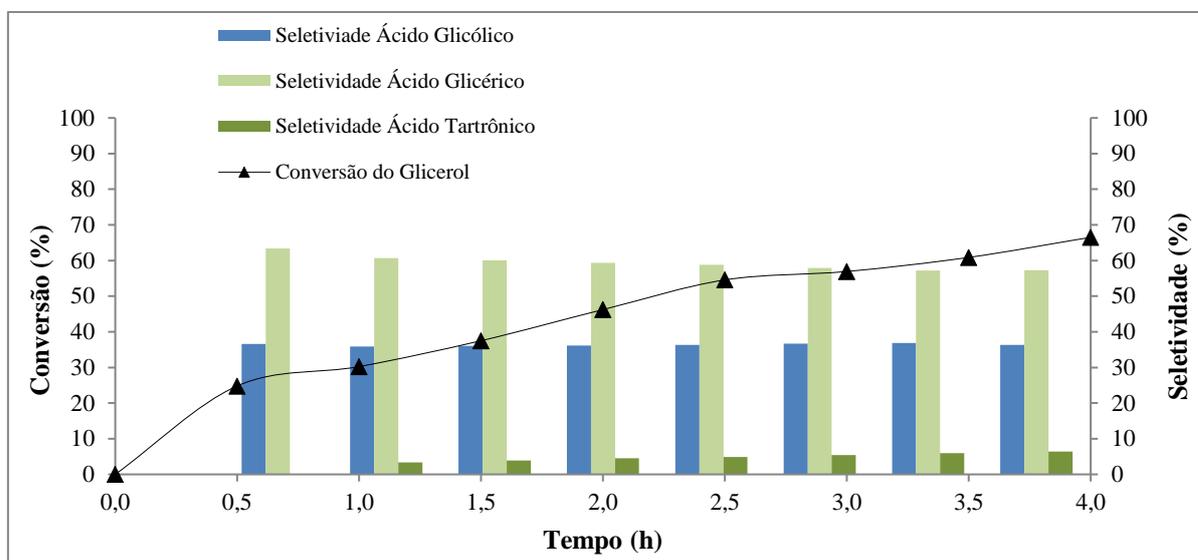


Figura 32 - Variação da conversão e seletividade com o tempo para a reação de oxidação do glicerol em presença de catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Condições Operacionais: 60°C; 1 atm; $C_{G0} = 1,1$ M; $Q_{O_2} = 120$ NL.h⁻¹; $m_{cat} = 7$ g; $C_{NaOH} = 1,60$ M; $N = 500$ rpm.



Nas Figuras 31 e 32 estão as informações reacionais para o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Conforme era esperado para catalisadores a base de platina (BRAINER NETO, 2012), esta configuração apresentou uma elevada conversão para o glicerol (quase 70%) e formação dos ácidos glicérico, tartrônico e glicólico, com cerca de 60% de seletividade para o primeiro ácido. Os catalisadores Ni(5%)-Pt(1%)/C e Ni(5%)-Pt(0,5%)/C apresentaram certas similaridades em seus resultados e a redução do teor de platina na estrutura catalítica se mostrou coerente com o intuito de reduzir custos na produção de catalisador. Brainer Neto (2012) trabalhou com os catalisadores Pd(4%)-Pt(1%)-Bi(5%) e Pt(3%)/C, usando as mesmas condições operacionais que os deste trabalho, diferindo na massa catalítica, 10 g. Os resultados foram de: conversão de 98,0 % para o glicerol e formação de ácidos orgânicos, entretanto, a seletividade para o ácido glicérico foi inferior aos dos catalisadores desta pesquisa, 46,6%. Usando Ag(5%)-Pt(1%)/C, Araújo (2015) trabalhou nas mesmas condições operacionais daquelas usadas neste trabalho para o Ni(5%)-Pt(1%)/C e obteve uma conversão de 55% para o glicerol e formação de ácidos orgânicos, com seletividade de 57% para o ácido glicérico. Diante destas comparações, o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C se mostrou como base para desenvolver outro para o RLL. Além disso, foi desenvolvido planejamento experimental 2² com ponto central, objetivando avaliar a influência da massa

catalítica e temperatura reacional sobre a conversão catalítica do glicerol. Na Tabela 21 estão ordenadas as informações iniciais sobre este planejamento e a Equação 4.1 do modelo que descreve este planejamento.

Tabela 21 - Informações iniciais sobre o planejamento 2^2 , com ponto central para o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.

X_1	X_2	$\hat{y}(\%)$
-1	-1	30,87 ± 0,01
-1	+1	34,16 ± 0,01
+1	-1	61,80 ± 0,01
+1	+1	66,63 ± 0,01
-1	0	36,47 ± 0,01
+1	0	51,15 ± 0,01
0	-1	32,17 ± 0,01
0	+1	58,90 ± 0,01
0	0	44,20 ± 0,01
0	0	44,28 ± 0,01
0	0	44,16 ± 0,01

Usando-se um software STATISTICA 10.0 para o tratamento dos dados da Tabela 21, obtém-se informações estatísticas sobre o modelo aplicado ao experimento dispostas nas Figuras 33 e 34.

Figura 33 - Diagrama de Pareto mostrando a estimativa de efeito padronizado (valor absoluto) para o planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, para o catalisador Ni (5%)-Pt(0,5%)/C.

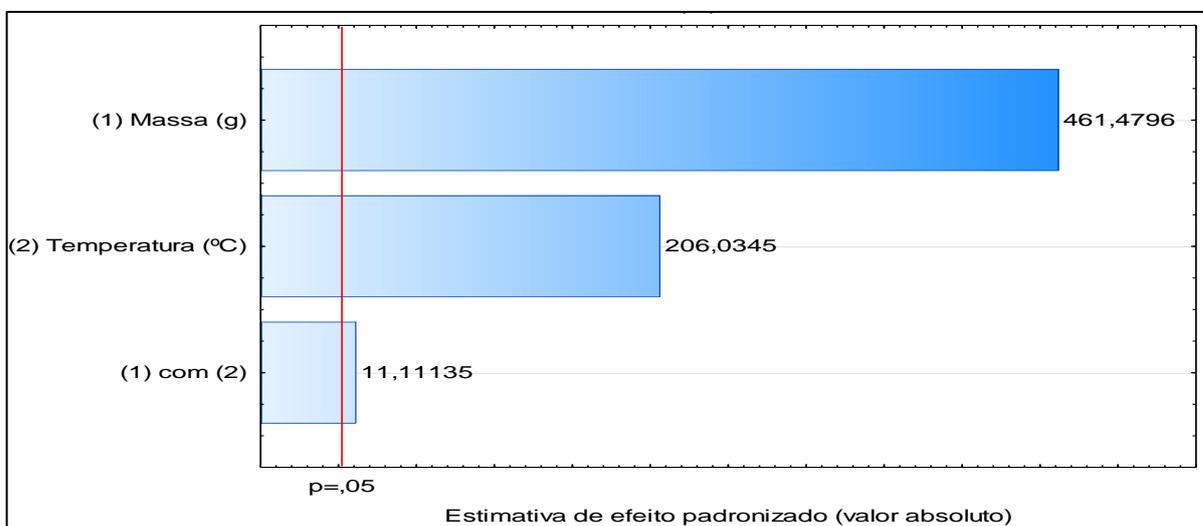
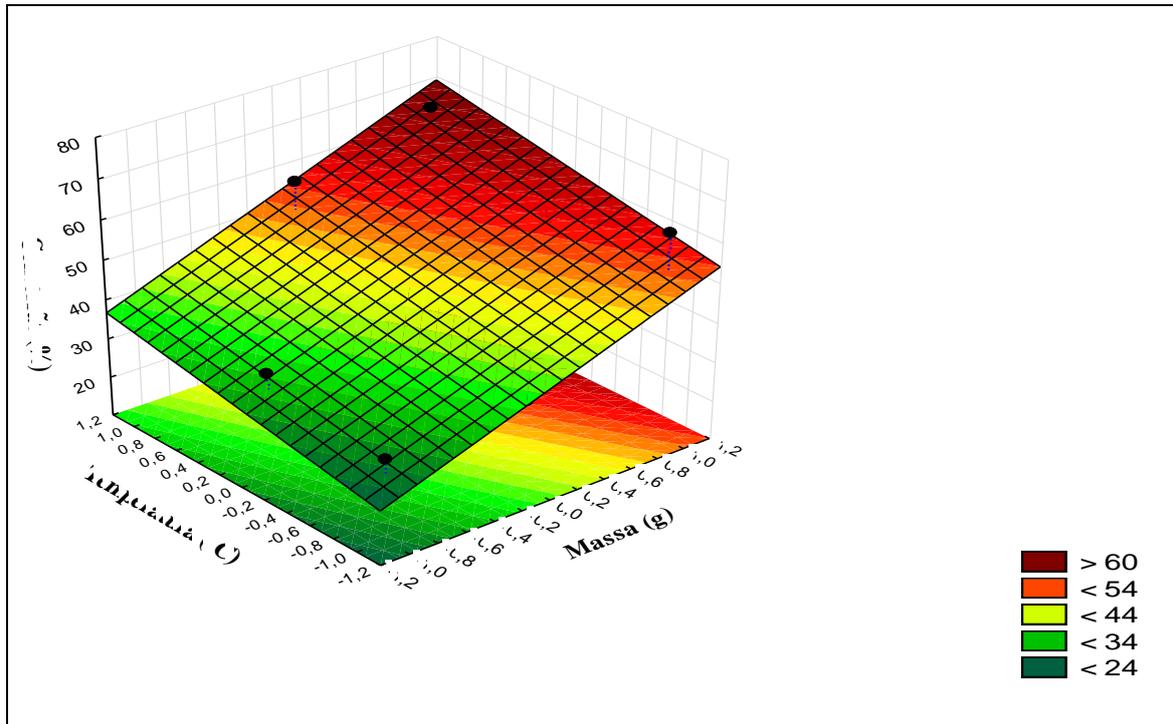


Figura 34 - Gráfico em superfície para o planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, para o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.



$$\hat{y}(\%) = 45,88 + 26,03 * X_1 + 11,2 * X_2 + 0,77 * X_1 * X_2 \quad (4.1)$$

Analisando-se o diagrama de Pareto da Figura 33, observa-se que os efeitos temperatura, vazão e a interação entre eles são relevantes para o universo experimental estudado em termos de conversão do glicerol, com 4h de reação. Nesse contexto, o fator de maior relevância é a massa do catalisador, confirmando-se pela análise da superfície de resposta da Figura 34, onde é perceptível o aumento acentuado da conversão com a elevação da massa catalítica. Na Equação 4.1, $\hat{y}(\%)$ é o valor percentual da conversão do glicerol obtida através do planejamento fatorial aplicado, onde X_1 e X_2 são as variáveis codificadas e calculadas conforme a expressão da Equação 4.2, em que Var representa qualquer variável analisada (fatores), \overline{Var} é a média dessa variável e $Var_{m\acute{a}x}$ e $Var_{m\acute{i}n}$ os valores máximos e mínimos, respectivamente. Conforme descrito no Capítulo 3, os fatores analisados foram massa catalítica (g) e temperatura reacional (°C), representadas por X_1 e X_2 , respectivamente. Na Tabela 22 está uma descrição mais apurada acerca da aplicação da Equação 4.2.

$$X_i = \frac{\text{Var} - \bar{\text{Var}}}{\left[\frac{\text{Var}_{\text{máx}} - \text{Var}_{\text{min}}}{2} \right]}, i = 1, 2, 3, \dots \quad (4.2)$$

Tabela 22 - Obtenção dos parâmetros codificados em função dos fatores e de suas variáveis para o planejamento fatorial 2².

Fatores	Var	Var _{máx}	Var _{min}	$\bar{\text{Var}}$	X _i
Massa (g)	5				-1
	6	7	5	6	0
	7				+1
Temperatura (°C)	30				-1
	45	60	30	45	0
	60				+1

Para o modelo proposto, conforme a Equação 4.1, a conversão aumenta em média 26% com a alteração da massa catalítica e cerca de 11% em relação a variação da temperatura reacional. Nas Figuras 35, 36, 37 e 38 estão dispostos os resultados dos seguintes pontos do planejamento fatorial: (-1,-1) e (0,0). Salienta-se que as condições operacionais testadas no planejamento experimental foram as mesmas já usadas anteriormente, com exceção dos próprios pontos do planejamento, ou seja: 30°C – 60°C, pressão atmosférica, razão molar C_{NaOH}/C_{Glicerol} = 1,5, vazão de O₂ de 120 NL.h⁻¹, massa da suspensão de catalisador de 5 – 7 g, 500 rpm e concentração inicial de glicerol igual a 1,1 M.

Nas Figuras de 35 a 38 estão as algumas informações em termos de concentração das substâncias envolvidas, conversão do glicerol e seletividade dos produtos formados para o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C, a 30°C e 45°C.

Figura 35 - Oxidação catalítica do glicerol em reator de leito de lama usando o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Condições Operacionais: 30°C; 1 atm; $C_{G_0} = 1,1$ M; $Q_{O_2} = 120$ NL. h⁻¹; $m_{cat} = 5$ g; $C_{NaOH} = 1,60$ M; N = 500 rpm; Ponto: (-1,-1).

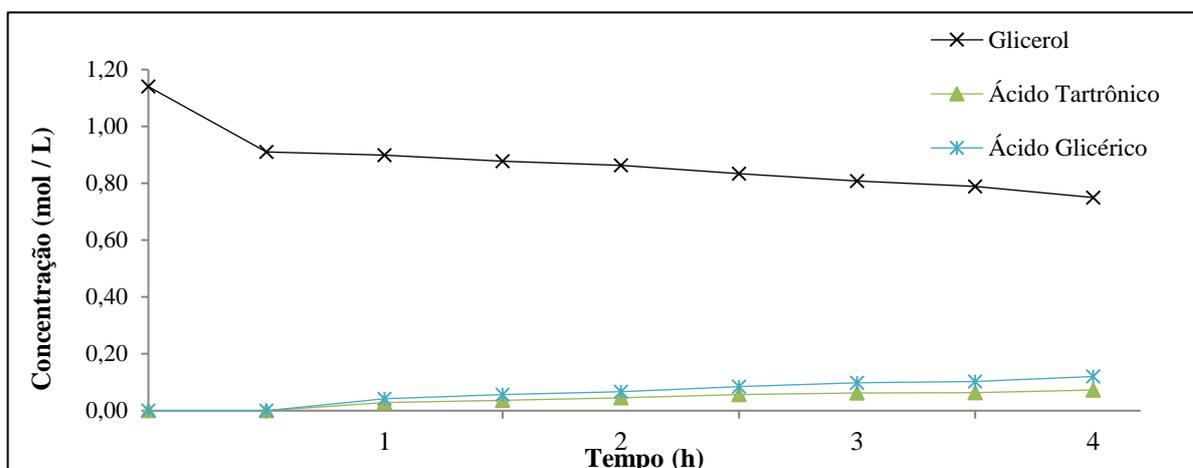


Figura 36 - Variação da conversão e seletividade com o tempo para a reação de oxidação do glicerol em presença de catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Condições Operacionais: 30°C; 1 atm; $C_{G_0} = 1,1$ M; $Q_{O_2} = 120$ NL. h⁻¹; $m_{cat} = 5$ g; $C_{NaOH} = 1,60$ M; N = 500 rpm; Ponto: (-1,-1).

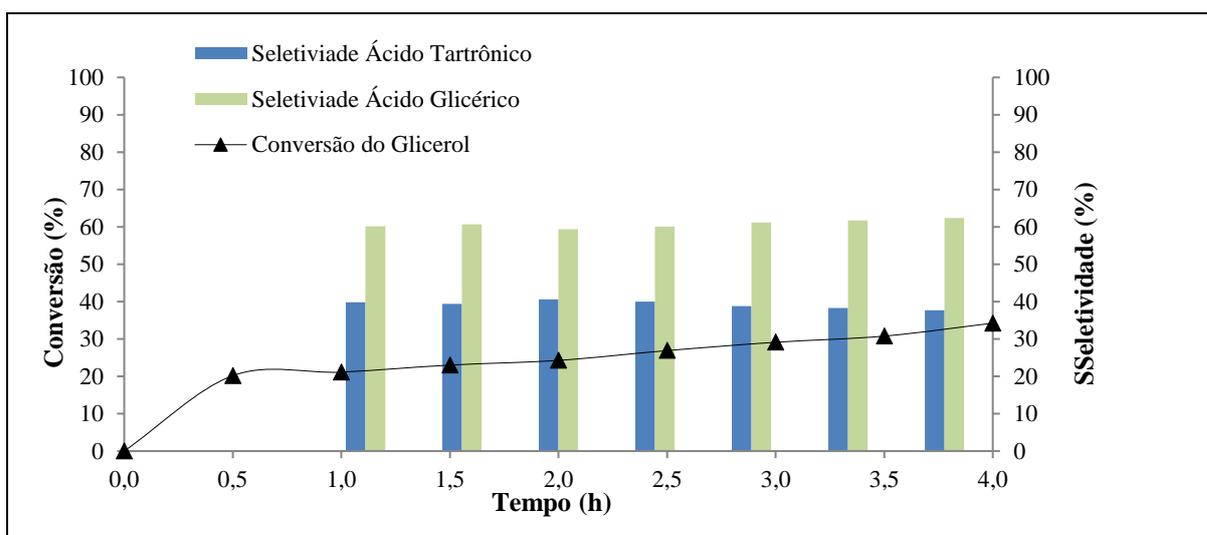


Figura 37 - Oxidação catalítica do glicerol em reator de leito de lama usando o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Condições Operacionais: 45°C; 1 atm; $C_{G_0} = 1,1 \text{ M}$; $Q_{O_2} = 120 \text{ NL} \cdot \text{h}^{-1}$; $m_{\text{cat}} = 6 \text{ g}$; $C_{\text{NaOH}} = 1,60 \text{ M}$; $N = 500 \text{ rpm}$; Ponto: (0,0).

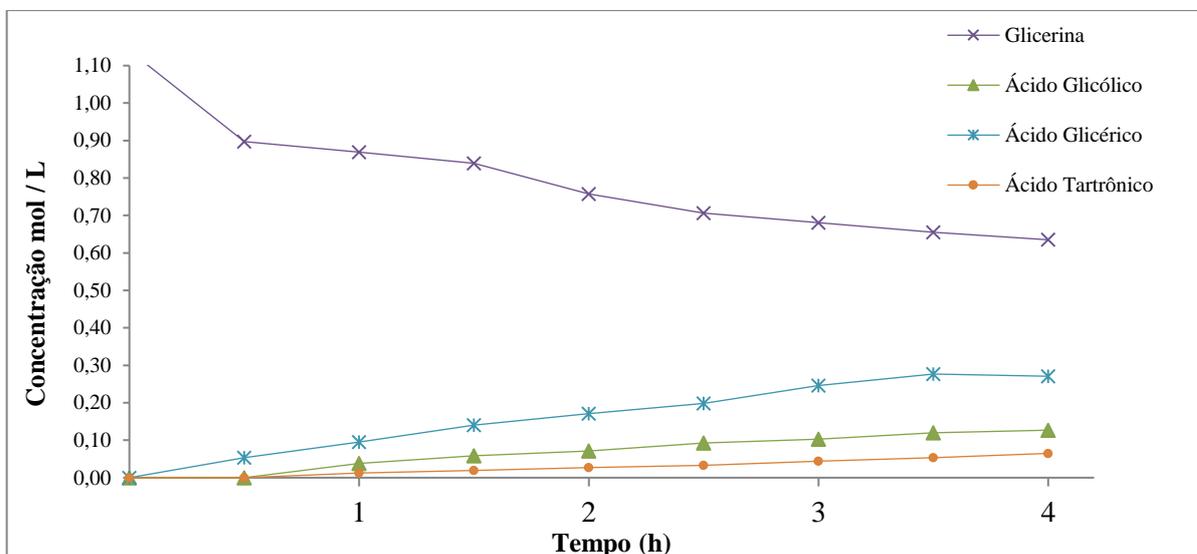
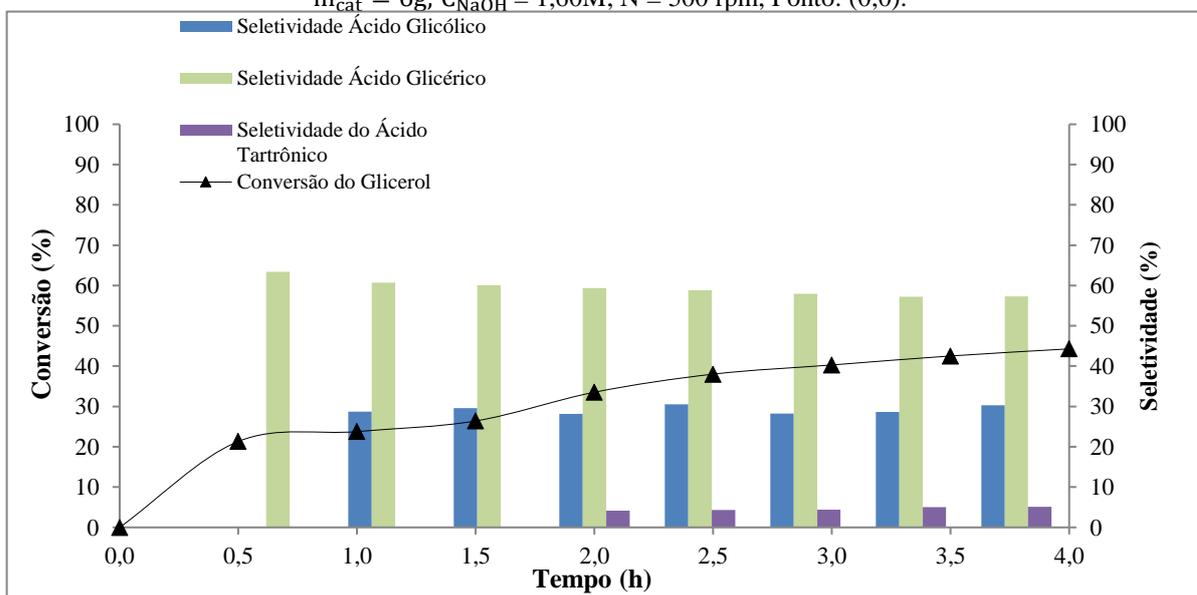


Figura 38 - Variação da conversão e seletividade com o tempo para a reação de oxidação do glicerol em presença de catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Condições Operacionais: 45°C; 1 atm; $C_{G_0} = 1,09 \text{ M}$; $Q_{O_2} = 120 \text{ NL} \cdot \text{h}^{-1}$; $m_{\text{cat}} = 6 \text{ g}$; $C_{\text{NaOH}} = 1,60 \text{ M}$; $N = 500 \text{ rpm}$; Ponto: (0,0).



Conforme previsto, ocorreu a formação de ácidos orgânicos, destacando-se o ácido glicérico, que apresentou seletividade elevada em todos os pontos do planejamento experimental, além disso, a redução da temperatura nos experimentos aumentou o valor da seletividade para o ácido glicérico, de acordo com os resultados obtidos no trabalho de Brainer Neto (2012). De uma forma geral, a

conversão catalítica do glicerol sofre variação em seu valor com a variação da massa do catalisador, temperatura reacional e teor metálico na estrutura do suporte catalítico, destacando-se o primeiro parâmetro aumentando a conversão em média de 26%; mais do que o dobro que a influência da temperatura sobre o experimento. Diante os resultados apresentados para os catalisadores desenvolvidos e dos resultados do planejamento experimental, a configuração Ni(5%)-Pt(0,5%)/C se mostrou adequada para ser desenvolvida e aplicada no RLG. Outra configuração de catalisador avaliada, segundo o trabalho de Brainer Neto (2017), foi o catalisador Pt(0,5%)/C, usado para a conversão catalítica do glicerol num reator de leito de lama, que apresentou quase 70% de conversão nas seguintes condições operacionais: 60°C; 1 atm; $C_{G_0} = 1,09 \text{ M}$; $Q_{O_2} = 120 \text{ NL} \cdot \text{h}^{-1}$; $m_{\text{cat}} = 7 \text{ g}$; $C_{\text{NaOH}} = 1,60 \text{ M}$; $N = 500 \text{ rpm}$. Além disso, apresentou seletividade de 62% para o ácido glicérico. Portanto, o catalisador Pt(0,5%)/C, conforme os resultados do trabalho de Brainer Neto (2017) é um material a ser desenvolvido para o RLG.

4.3 MODELAGEM E VALIDAÇÃO DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL NO RLL

Para as reações de oxidação do glicerol realizadas nos reatores de leito de lama e gotejante, algumas considerações foram tomadas: i) reação de primeira ordem em relação ao glicerol; ii) aplicação de taxas de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood (leva em consideração os efeitos na superfície catalítica segundo Langmuir e cinéticos segundo Hinshelwood, considerando-se sítios distintos), com vistas às representações dos reagentes e produtos presentes nos meios reacionais; iii) regime químico; iv) formulação de equações de modelo referentes às operações dos processos de oxidação realizados em reator de leito de lama (descontínuo) e em reator de leito gotejante (contínuo). As representações do processo de oxidação consideraram os componentes: glicerol e ácidos orgânicos. As equações dos balanços de massa, compondo o sistema de equações, comportam parâmetros físicos e constantes cinéticas e de adsorção, cujas ordens de grandeza foram determinadas por ajustes dos dados obtidos nos diversos ensaios. As soluções das equações dos modelos foram validadas com os resultados dos perfis estacionários experimentais.

A partir dos resultados obtidos na etapa de avaliação dos catalisadores, foram propostos mecanismos para o processo de oxidação da glicerina. Considerando-se que o processo foi controlado pela etapa cinética e os efeitos de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido foram desprezados (a etapa de transferência de massa ocorreu de forma mais rápida do que a etapa cinética). Essas considerações foram realizadas com base na alta velocidade de agitação, pequeno diâmetro das partículas dos catalisadores e excesso de gás conforme citam Demirel *et al.* (2007 a).

A modelagem cinética foi realizada a partir de um mecanismo modificado devido às etapas em que ocorrem a participação de componentes intermediários, conforme proposta aplicada por Brainer Neto (2017) e Araújo (2015). Desse modo, admitiu-se que intermediários como o gliceraldeído e o ácido hidróxidopirúvico tiveram rápidas velocidades de formação e consumo e, portanto, considerou-se a aproximação do estado estacionário. A proposta de um modelo cinético simplificado dependeu do tipo de catalisador usado e dos produtos formados. As Equações 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 descrevem de uma forma geral esses processos, onde o glicerol é representado pela sigla G os sítios ativos por S e os ácidos orgânicos por P.



A partir das premissas consideradas por Langmuir do processo de adsorção e das interações entre os adsorvatos e os sítios ativos, essa etapa pode ser representada por uma equação de interação reversível (Equações 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6). Dessa forma, ocorre a evolução cinética com possibilidade de equilíbrio entre as etapas de adsorção e dessorção. As constantes de equilíbrio de adsorção referentes ao mecanismo proposto estão expressas nas Equações 4.7, 4.8 e 4.9:

$$K_G = \frac{k_G}{k_G^{-1}} \quad (4.7)$$

$$K_{O_2} = \frac{k_{O_2}}{k_{O_2}^{-1}} \quad (4.8)$$

$$K_P = \frac{k_P}{k_P^{-1}} \quad (4.9)$$

O processo catalítico intrínseco ocorre nos sítios ativos superficiais (θ). Assim, a partir do equilíbrio das taxas líquidas de adsorção e de dessorção, expressa-se na Equação 4.10 a definição da fração de sítios superficiais ocupados pelos componentes (reagentes e produtos) por adsorção.

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (4.10)$$

Na Equação 4.10, C representa as concentrações dos reagentes e produtos e K a constante de adsorção apresentada nas Equações 4.7 – 4.9. A abordagem de taxa de reação (r) do tipo Langmuir-Hinshelwood foi aplicado tanto para o balanço de massa efetuado nos dois tipos de reatores trabalhados: leito de lama e leito gotejante. No caso do reator de leito de lama, segundo um balanço de massa simplificado da Equação 2.40, obtém-se a Equação 4.11:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{M}{V_L} r \quad (4.11)$$

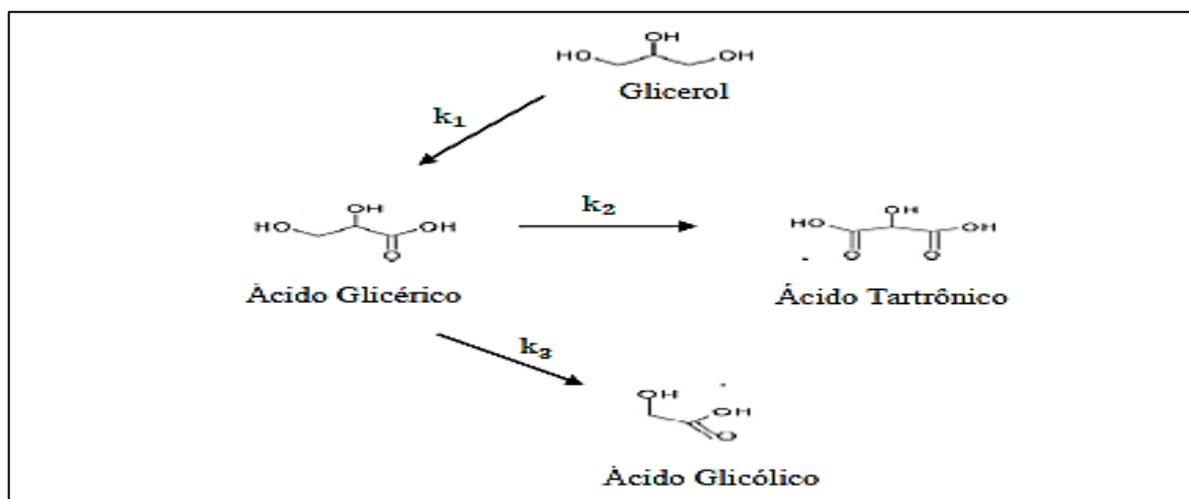
Considerou-se específica a capacidade de adsorção do oxigênio, glicerol e para os intermediários presentes na fase líquida, ou seja, ocorre sobre sítios ativos superficiais distintos. Portanto, partindo das taxas reacionais (r) e inserindo-as na equação geral de balanço de massa (Equação 4.11) para cada componente e reorganizando conforme o caminho cinético proposto, expressa-se as taxas de reações segundo a abordagem de Langmuir-Hinshelwood. Para os balanços molares, considerou-se as concentrações iniciais do glicerol e dos ácidos orgânicos no tempo inicial (momento em que são atingidas as condições de temperatura e pressão da reação) destacados nas Equações 4.12 e 4.13.

$$C_G = C_G(t_0) \quad (4.12)$$

$$C_p = C_p(t_0) = 0 \quad (4.13)$$

Baseando-se nos resultados dispostos no trabalho de Araújo (2015) e no mecanismo apresentado por Oliveira (2013), devido às etapas onde ocorre a participação de componentes intermediários, expressa-se um mecanismo cinético simplificado (Figura 39) para o Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Além disso, admite-se que os intermediários como gliceraldeído e ácido hidróxidopirúvico tiveram rápidas velocidades de formação e consumo, considerando-se a aproximação do estado estacionário.

Figura 39 - Mecanismo cinético simplificado para a reação de oxidação do glicerol em reator de leito de lama para os catalisadores Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.



Os balanços de massa para cada componente envolvido nesta reação estão descritos nas Equações 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17, onde siglas AT, AG e AGL representam, consecutivamente, os ácidos: tartrônico, glicérico e glicólico.

$$\frac{dC_G}{dt} = \frac{M}{V} \left(- \frac{k_1 K_G C_G K_{O_2} P_{O_2}}{(1 + K_G C_G)(1 + K_{O_2} P_{O_2})} \right) \quad (4.14)$$

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = \frac{M}{V} \left(\frac{k_2 K_{AG} C_{AG} K_{O_2} P_{O_2}}{(1 + K_{AG} C_{AG})(1 + K_{O_2} P_{O_2})} \right) \quad (4.15)$$

$$\frac{dC_{AG}}{dt} = \frac{M}{V} \left(\frac{k_1 K_G C_G K_{O_2} P_{O_2}}{(1 + K_G C_G)(1 + K_{O_2} P_{O_2})} - \frac{k_2 K_{AG} C_{AG} K_{O_2} P_{O_2}}{(1 + K_{AG} C_{AG})(1 + K_{O_2} P_{O_2})} - \frac{k_3 K_{AG} C_{AG} K_{O_2} P_{O_2}}{(1 + K_{AG} C_{AG})(1 + K_{O_2} P_{O_2})} \right) \quad (4.16)$$

$$\frac{dC_{AGL}}{dt} = \frac{M}{V} \left(\frac{k_3 K_{AG} C_{AG} K_{O_2} P_{O_2}}{(1 + K_{AG} C_{AG})(1 + K_{O_2} P_{O_2})} \right) \quad (4.17)$$

As Equações 4.14-4.17 podem ser reescritas usando uma nova constante, apresentada na Equação 4.18, baseando-se em constantes já existentes e próprias para cada componente. Com isso, o balanço de massa ficará representado nas Equações 4.19-4.20.

$$K''_i = \frac{M}{V} \frac{K_i K_{O_2} P_{O_2}}{(1 + K_{O_2} P_{O_2})}, i = 1, 2, 3, \dots \quad (4.17)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = \frac{M}{V} \left(- \frac{k''_1 K_G C_G}{(1 + K_G C_G)} \right) \quad (4.18)$$

$$\frac{dC_{AG}}{dt} = \frac{M}{V} \left(\frac{k''_1 K_G C_G}{(1 + K_G C_G)} - \frac{k''_2 K_{AG} C_{AG}}{(1 + K_{AG} C_{AG})} - \frac{k''_3 K_{AG} C_{AG}}{(1 + K_{AG} C_{AG})} \right) \quad (4.20)$$

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = \frac{M}{V} \left(\frac{k''_2 K_{AG} C_{AG}}{(1 + K_{AG} C_{AG})} \right) \quad (4.21)$$

$$\frac{dC_{AGL}}{dt} = \frac{M}{V} \left(\frac{k''_3 K_{AG} C_{AG}}{(1 + K_{AG} C_{AG})} \right) \quad (4.22)$$

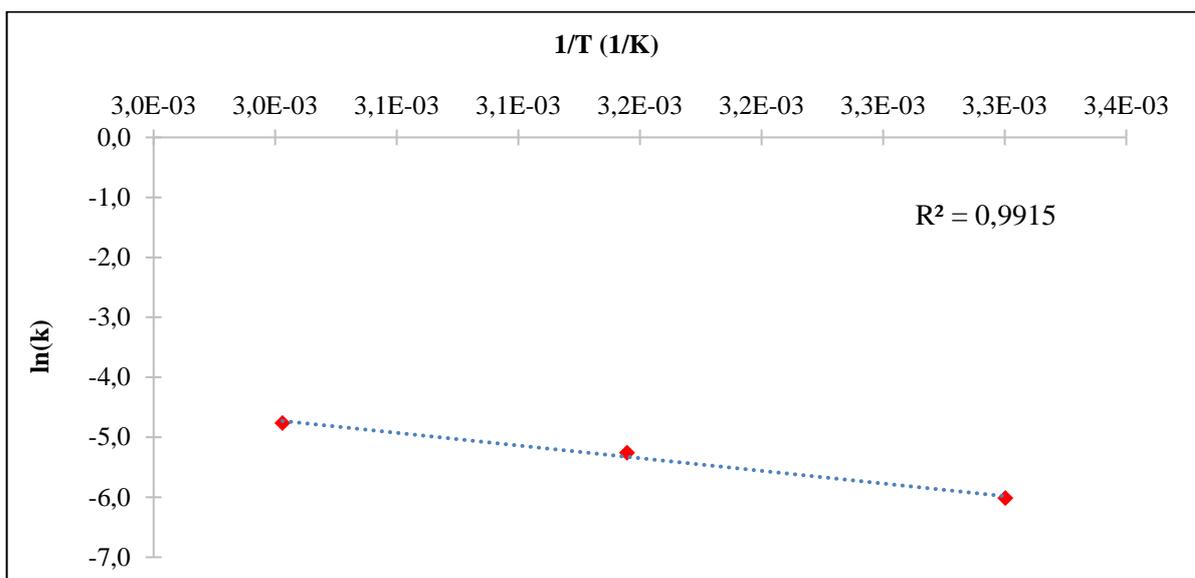
Usando-se uma ferramenta computacional, o software MATLAB e uma sub-rotina apropriada, as Equações 4.17-4.22 foram modeladas e otimizadas. Os resultados desta modelagem, para o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C, estão dispostos na Tabela 23.

Tabela 23 - Parâmetros cinéticos e de equilíbrio modelados no processamento catalítico do glicerol em RLL usando o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.

Temperatura (°C)	Constantes Cinéticas (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)			Constantes de Adsorção (L.mol ⁻¹)	
	k ₁	k ₂	k ₃	K _G	K _{AG}
30	2,44 · 10 ⁻³	2,04 · 10 ⁻⁵	9,04 · 10 ⁻⁴	4,50 · 10 ⁻³	7,80 · 10 ⁻²
45	5,20 · 10 ⁻³	5,59 · 10 ⁻⁴	2,60 · 10 ⁻³	8,23 · 10 ⁻³	9,20 · 10 ⁻²
60	8,54 · 10 ⁻³	6,62 · 10 ⁻⁴	5,30 · 10 ⁻³	2,16 · 10 ⁻¹	1,07 · 10 ⁻¹

Os dados da Tabela 23 mostram que a temperatura influencia diretamente nas constantes cinéticas e de adsorção, ou seja, aumentando-se a temperatura, as constantes variam seus valores positivamente. Além disso, a constante de equilíbrio de adsorção para o ácido glicérico (K_{AG}) apresenta o menor valor dentre os ácidos orgânicos produzidos, indicando uma maior tendência de dessorção do mesmo na superfície do catalisador e, portanto, maiores concentrações deste ácido na superfície líquida, fato que explica sua seletividade maior nos testes reacionais, excetuando-se para 60 °C, onde essa constante de adsorção foi maior, sendo explicado pela queda de produção (seletividade) deste ácido. A energia de ativação da reação de oxidação do glicerol para o catalisador em estudo pôde ser estimada com os dados da Tabela 23. Na Figura 4.18 estão os pontos experimentais obtidos com o auxílio da equação de Arrhenius e, na Equação 4.23 está o resultado da regressão linear sobre estes dados.

Figura 40 - Aplicação da Equação de Arrhenius para o glicerol considerando os dados da Tabela 23.



$$\ln(k) = -4224,1 \cdot (1/T) + 7,96 \quad (4.23)$$

A energia de ativação da reação de oxidação do glicerol, para o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C, partindo-se da Equação 4.23, foi de 35,12 kJ.mol⁻¹.

4.4 AVALIAÇÃO E MODELAGEM FLUIDODINÂMICA DO RLG

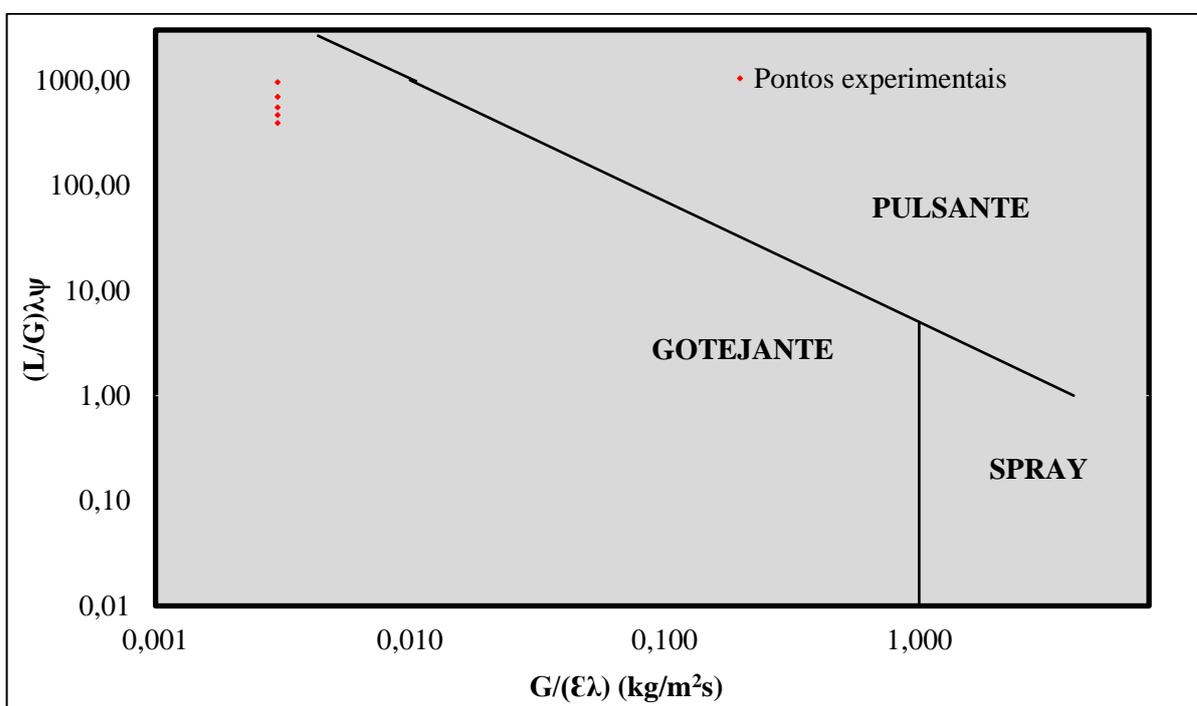
Esta seção apresentará os resultados da avaliação fluidodinâmica desenvolvida num RLG através da DTR. Como foi mencionado no capítulo sobre materiais e métodos, usou-se uma perturbação do tipo pulso, na corrente de alimentação da fase móvel líquida, usando como traçador 0,50 mL de lactato de sódio (2,00 M) e analisando a resposta (condutividade) na saída do reator. Os próximos resultados apresentam as informações fluidodinâmicas do RLG, partindo-se dos resultados da DTR, como o tempo médio de residência, variância reduzida, número de misturadores ideais (N) e os diversos parâmetros hidrodinâmicos.

4.4.1 Principais Resultados da Aplicação da DTR no RLG

Com o auxílio da técnica da distribuição dos tempos médios de residência, foram obtidas informações (tempo médio de residência e variância reduzida) que serviram como base para o cálculo de alguns parâmetros hidrodinâmicos. Os

Experimentos foram desenvolvidos sobre duas configurações: Glicerol (10%)-Carvão e Glicerol (10%)-O₂-Carvão. Utilizando-se o diagrama de Charpentier e Favier (1975) e com o auxílio das Equações 2.1 e 2.2, determinou-se os parâmetros λ e Ψ , iguais a 1,07 e 4,62, respectivamente e os pontos experimentais, assegurando o regime desejado, de acordo com a Figura 41. Na Tabela 24 estão outras condições sobre o regime de escoamento onde é observado que os limites trabalhados nesta pesquisa estão dentro do regime de gotejamento.

Figura 41 - Condição de regime gotejante para o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão usada no estudo hidrodinâmico. Adaptação do Diagrama de Charpentier e Favier (1975).



Fonte: Charpentier e Favier (1975).

Tabela 24 - Informações adicionais sobre as condições para o regime de escoamento gotejante.

L(kg.m ⁻² s ⁻¹)	G(kg.m ⁻² s ⁻¹)	R _{eL}	R _{eG}	Pesquisa	Limites	Regime
				Sie e Krishna (1998)	L<12 e G<1,25	Gotejante
0,059-0,144	7,46.10 ⁻⁴	0,0034-0,0084	3,19	Al-Dahhan e Dudukovic (1995)	R _{eL} < 10 ² e R _{eG} < 10 ³	Gotejante
				Attou e Ferschneider (2000)	L<5 e G<0,4	Gotejante

Fonte: Attou e Ferschneider (2000).

Os valores na Tabela 4.5 para L , G , R_{eL} e R_{eG} foram obtidos experimentalmente e juntamente com a posição dos pontos experimentais na Figura 41, o regime de escoamento para o experimento é o de gotejamento. Após esta confirmação, efetuou-se os testes hidrodinâmicos para a obtenção do tempo médio de residência, variância e variância reduzida para os sistemas Glicerol (10%)-Carvão e Glicerol (10%)-O₂-Carvão, conforme apresentados nas Tabelas 25 e 26, respectivamente.

Tabela 25 - Informações sobre o tempo de residência, variância e variância reduzida para o sistema Glicerol (10%)-Carvão.

$Q_L \cdot 10^8 \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$t_0 \text{ (s)}$	$\tau \text{ (s)}$	$\sigma^2 \text{ (s}^2\text{)}$	σ_θ^2
5,23	172,80	635,40	205380,00	0,51
6,23	145,20	516,60	143334,00	0,54
7,36	122,40	410,10	108828,00	0,65
9,29	97,20	307,80	56376,00	0,72
12,80	70,20	224,40	40176,00	0,80

Tabela 26 - Informações sobre o tempo de residência, variância e variância reduzida para o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão.

$Q_L \cdot 10^8 \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$t_0 \text{ (s)}$	$\tau \text{ (s)}$	$\sigma^2 \text{ (s}^2\text{)}$	σ_θ^2
5,23	172,80	620,10	188370,00	0,49
6,23	145,20	541,80	172548,00	0,59
7,36	122,40	528,00	180288,00	0,65
9,29	97,20	461,10	172764,00	0,81
12,80	70,20	327,30	93654,00	0,87

O tempo de residência (τ), a variância (σ^2) e a variância reduzida (σ_θ^2) presentes nas Tabelas 25 e 26 foram obtidos aplicando a técnica da DTR e usando

as Equações 2.41, 2.42 e 2.44, consecutivamente. Analisando os dados das tabelas, os sistemas apresentam uma redução do tempo de residência com o aumento da vazão da fase móvel líquida e, por apresentarem variância elevada nas vazões iniciais, indica-se efeito de mistura no sistema, conforme Soares (2013). O sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão apresenta variância reduzida maior que a configuração Glicerol (10%)-Carvão. Isso devido a presença do gás oxigênio que facilita a dispersão do mesmo ao longo do reator. Nas Figuras 42 e 43 estão disponíveis as informações das relações entre o tempo de residência e Q_L , bem como entre o tempo de residência adimensional e a fração de velocidade, consecutivamente.

Figura 42 - Relação entre tempo médio de residência x vazão da fase móvel líquida.

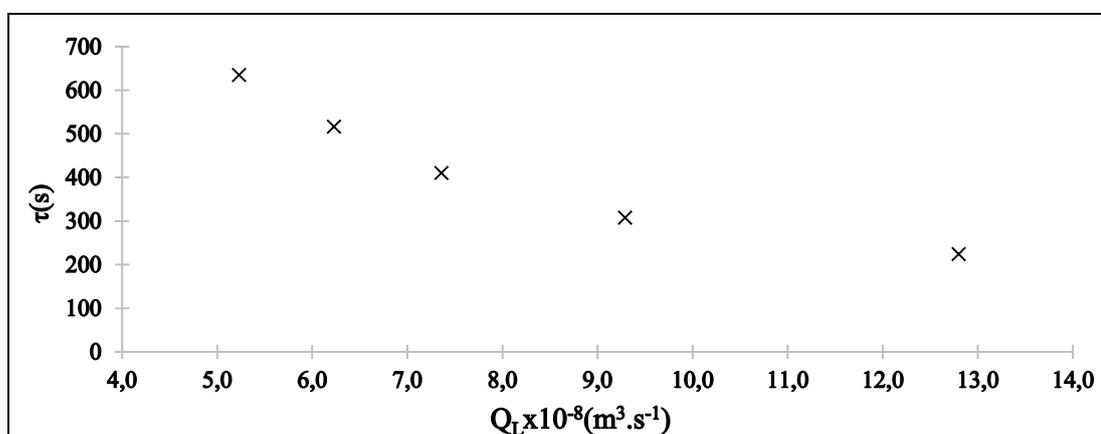
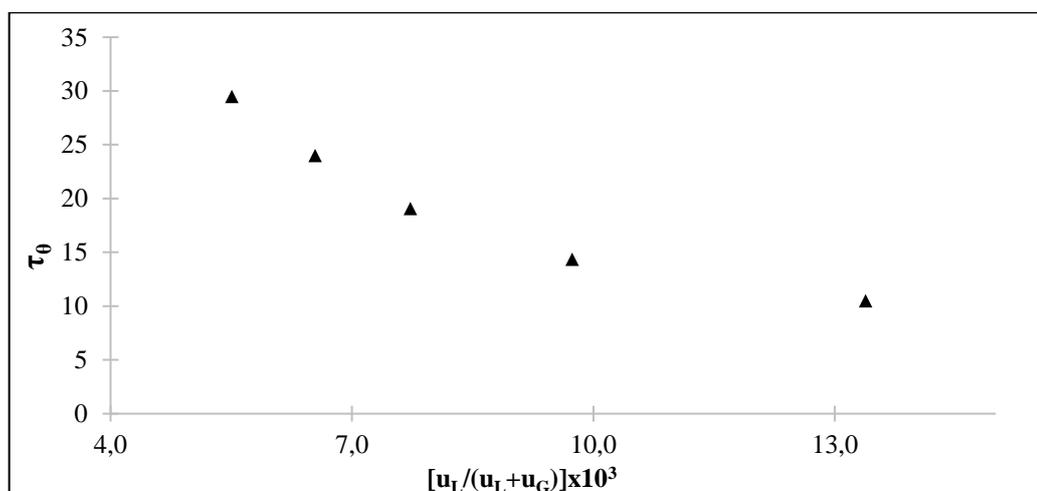


Figura 43 - Relação entre $\tau\theta$ x a fração de velocidade da fase móvel líquida.



Analisando-se a Figura 42, percebeu-se uma forte variação do tempo de residência com a vazão da fase móvel líquida, como observado por (BITTANTE *et al*, 2014). Isso pode ser explicado devido a dependência desta variável com o tempo de retenção hidráulico (que é dependente do volume de líquido no leito fixo e da vazão líquida). Na Figura 43, observou-se um típico comportamento para sistemas onde a vazão da fase móvel gasosa é fixa e variou-se a vazão da fase móvel líquida, resultando numa relação inversa entre os dois parâmetros, de acordo com o trabalho de Bittante *et al* (2014).

4.4.2 Aplicação dos Modelos de Dispersão e de Tanques em Série com Transferência de Massa

Os modelos de dispersão e de tanques em série foram aplicados para avaliar o escoamento do reator, operando em regime de gotejamento, conforme o uso do diagrama de Charpentier e Favier (1975). Conhecendo-se as informações sobre o tempo de residência e variância reduzida, aplica-se a modelagem matemática proposta por Lima Filho (1991) para a o modelo tanques em série com transferência de massa, onde foram determinados os seguintes parâmetros: N (número de misturadores ideais, Equação 2.56), k' (fator de equilíbrio traçador – sólido, Equação 2.81), t_m (tempo característico de transferência de massa, Equação 2.73), α (coeficiente de partição traçador - partículas sólidas, Equação 2.81) e k_m (coeficiente de transferência de massa, Equação 2.82). Primeiramente, construiu-se os gráficos $\tau \times t_0$ (Figura 44) e $\sigma_\theta^2 \times 1/\tau$ (Figura 45) e, a partir deles, obteve-se um conjunto de equações características do sistema. Dessas equações os parâmetros do modelo foram obtidos.

Figura 44 - Relação entre tempo médio de residência x tempo espacial.

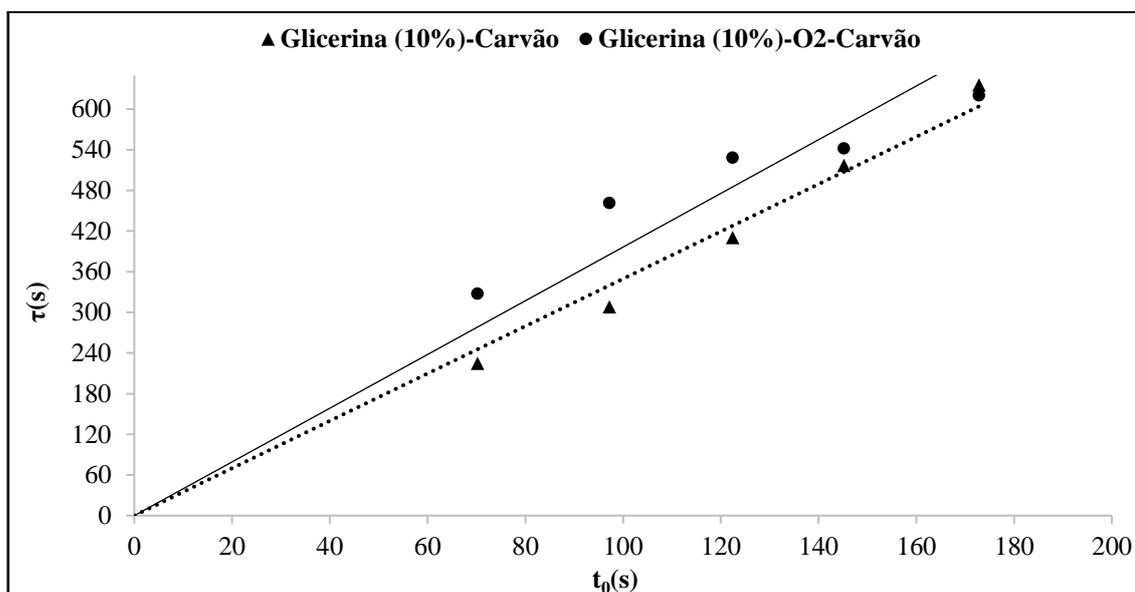
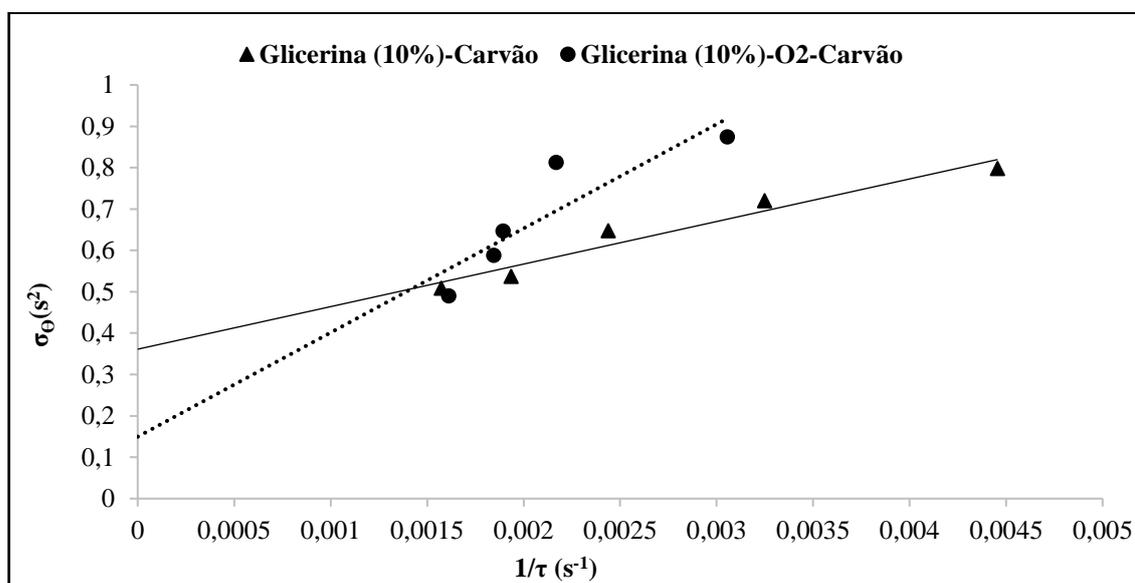


Figura 45 - Relação entre variância reduzida x inverso do tempo médio de residência.



Aplicando-se uma linha de tendência linear nos dados experimentais das Figuras 44 (passando pela origem) e 45 (não passando pela origem), com o auxílio de um software (Excel), resultaram as equações contidas na Tabela 27.

Tabela 27 - Equações características para o reator de Leito Gotejante.

Sistema	Equações	
Glicerol (10%)-Carvão [$\tau \times t_0$]	$\tau = 3,96t_0, R^2 = 0,98$	(4.24)
Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão [$\tau \times t_0$]	$\tau = 3,50t_0, R^2 = 0,94$	(4.25)
Glicerol (10%)-Carvão [$\sigma_\theta^2 \times 1/\tau$]	$\sigma_\theta^2 = 0,36 + 102,88 (1/t_r), R^2 = 0,98$	(4.26)
Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão [$\sigma_\theta^2 \times 1/\tau$]	$\sigma_\theta^2 = 0,15 + 251,81 (1/t_r), R^2 = 0,94$	(4.27)

As inclinações das retas obtidas através da DTR e expostas na Figura 44 revelam um valor de mais de 45° (pela análise das Equações 4.24 e 4.25), condição suficiente e necessária para o cálculo dos demais parâmetros hidrodinâmicos, de acordo com Soares (2013). As Equações 4.26 e 4.27 descrevem a variância reduzida e, indiretamente, o grau de dispersão do escoamento. Nesse sentido, para o sistema trifásico foi observada uma inclinação (valor de 251,81, na Equação 4.27) maior que o do bifásico (valor de 102,88, na Equação 4.26) e, portanto, uma tendência a apresentar uma maior dispersão, hipótese que será verificada também através do estudo da dispersão axial líquida. Usando-se as Equações 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27, calculam-se os parâmetros descritos anteriormente. Outros valores estão na Tabela 28.

Tabela 28 - Principais parâmetros do modelo de Lima Filho (1991) no reator de Leito Gotejante.

Sistema	N	A	t _m (s)	k _m (m.s ⁻¹)
Glicerol (10%)-Carvão	3	0,75	72,02	2,38x10 ⁻³
Glicerol (10%)-O ₂ -Carvão	7	0,88	168,44	8,92x10 ⁻⁶

As informações mais relevantes da Tabela 28 são o número de misturadores ideais (N) e o coeficiente de transferência de massa (k_m). Existe uma clara distinção

entre esses valores para os dois sistemas avaliados. Para o conjunto Glicerol (10%)-O₂-Carvão o valor de N foi maior do que o sistema Glicerol (10%)-Carvão, indicando uma tendência ao escoamento pistonado, enquanto o outro, ao de mistura perfeita. Entretanto, para k_m , o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão apresenta um valor inferior ao do Glicerol (10%)-Carvão, isto pode indicar a redução da eficiência dos processos reativos. A causa deste valor inferior é explicada pela ação do gás oxigênio ao forçar a passagem da solução de glicerol ao longo do leito fixo (catalisador), não dando tempo suficiente de adsorver completamente, conforme indica o valor de t_m . Além disso, comparando-se com os resultados de Soares (2013), os valores da Tabela 28 estão diferentes devido as diferenças entre o diâmetro do carvão e da geometria do reator.

O estudo dos modelos de dispersão (modelos uniparamétricos) foi realizado com o auxílio das Equações 2.50 (dispersão de pequena intensidade), 2.52 (dispersão de grande intensidade recipiente fechado), 2.54 (dispersão de grande intensidade recipiente aberto) e 2.57 (tanques em série). Foram realizados 30 testes hidrodinâmicos, conforme a descrição do Capítulo 3, escolhendo-se dois desses pontos para apresentação gráfica desse modelo em conjunto com os de tanques em série com transferência de massa e dos dados experimentais. Nas Figuras 46 e 47 estão apresentados estes resultados.

Figura 46 - Curva experimental e dos modelos teóricos para o sistema Glicerol (10%)-Carvão, com $Q_L = 12,8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

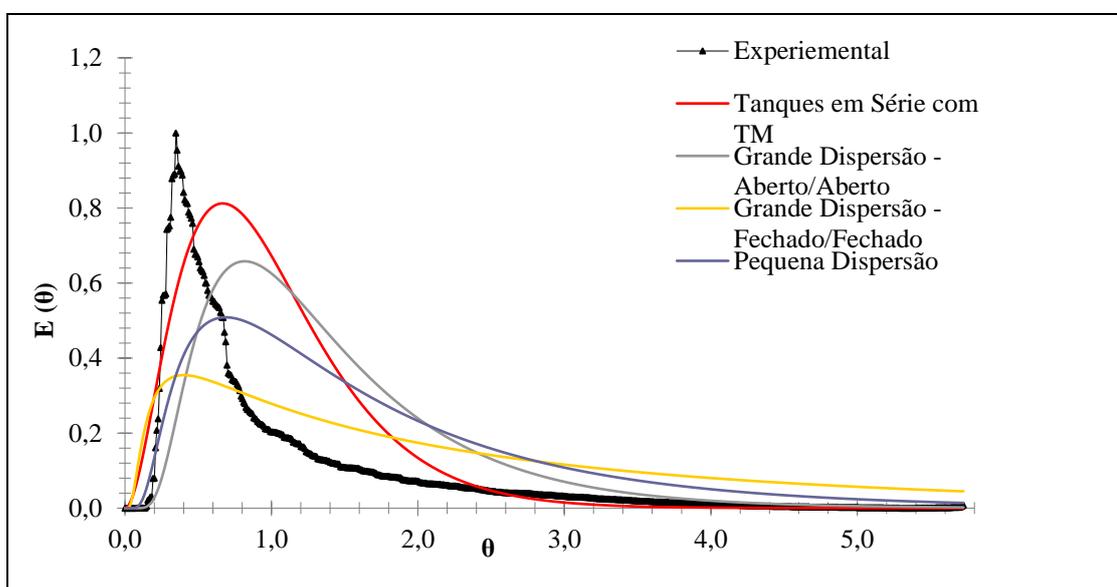
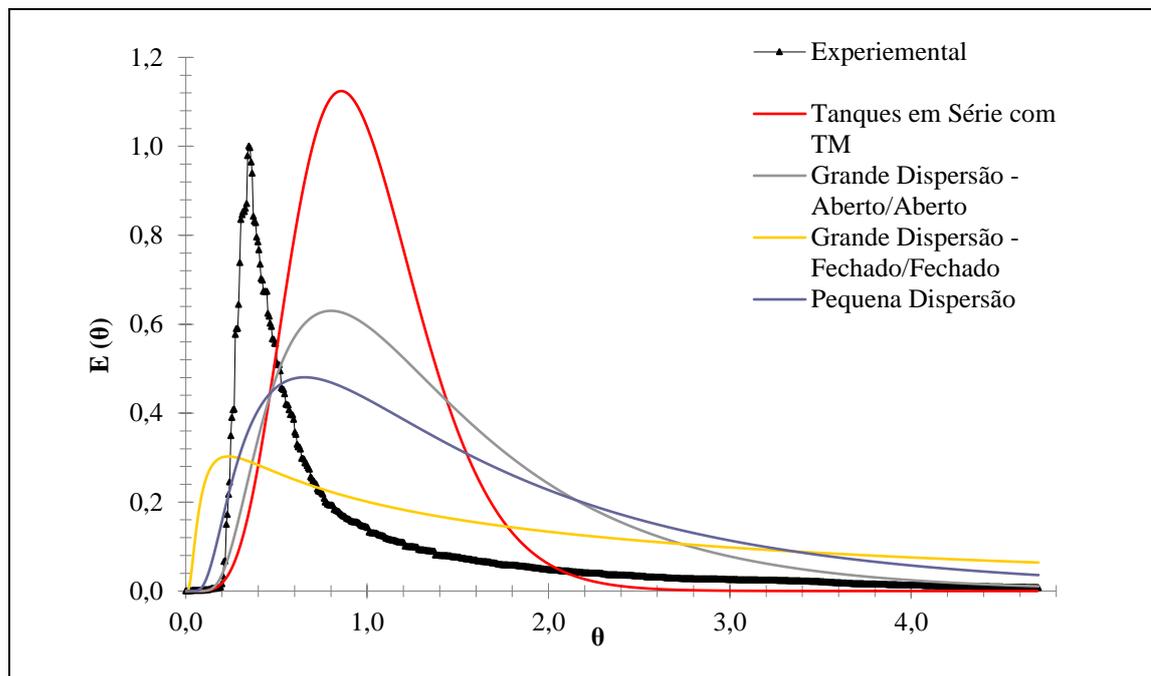


Figura 47 - Curva experimental e dos modelos teóricos para o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão, com $Q_L = 12,8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.



Analisando-se as curvas teóricas e experimentais das Figuras 46 e 47, percebeu-se uma assimetria, característica de sistemas não ideais, de acordo com Fogler (2012). Este padrão foi observado para as outras vazões da fase móvel líquida, nos dois tipos de configurações (trifásico e bifásico). As principais razões para este fenômeno são: efeito de mistura do traçador com a solução de glicerol ao longo do reator, caminhos preferenciais (que pode resultar em zonas mortas) e interação traçador-carvão. Estes interferentes reduzem a capacidade de distribuição do traçador ao longo do leito fixo. Além disso, o comportamento hidrodinâmico de uma unidade alimentada por fluidos em regime permanente, depende, principalmente, de suas características geométricas e do arranjo de entrada e saída do reator para as fases fluídas. Para o modelo de tanques em série com transferência de massa, aumentando-se o número de misturadores ideais N , a amplitude da curva, $E(\theta)$, crescerá e, nesse caso, o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão, por apresentar um N mais elevado (Tabela 28), tem uma amplitude maior o que favorece o escoamento pistonado. Os valores para o número de dispersão e o número de Peclet foram obtidos da aplicação dos modelos teóricos de dispersão (grande dispersão-aberto, grande dispersão-fechado e pequena dispersão) e estão disponíveis nas Tabelas 29 e 30.

Tabela 29 - Variação do número de Peclet e do número de dispersão em função da vazão da fase móvel líquida para o sistema Glicerol (10%)-Carvão.

$Q_{Lx}10^8$ ($m^3.s^{-1}$)	Grande Dispersão-Aberto		Grande Dispersão-Fechado		Pequena Dispersão	
	Pe	1/Pe	Pe	1/Pe	Pe	1/Pe
5,23	6,39	0,16	2,48	0,40	3,93	0,25
6,23	6,14	0,16	2,23	0,45	3,72	0,27
7,36	5,40	0,19	1,49	0,67	3,10	0,32
9,29	5,71	0,20	1,81	0,83	3,36	0,36
12,8	4,66	0,21	0,72	1,40	2,51	0,40

Tabela 30 - Variação do número de Peclet e do número de dispersão em função da vazão da fase móvel líquida para o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão.

$Q_{Lx}10^8$ ($m^3.s^{-1}$)	Grande Dispersão-Aberto		Grande Dispersão-Fechado		Pequena Dispersão	
	Pe	1/Pe	Pe	1/Pe	Pe	1/Pe
5,23	6,58	0,15	2,65	0,38	4,09	0,24
6,23	5,80	0,17	1,87	0,53	3,68	0,27
7,36	5,39	0,19	1,47	0,68	3,09	0,32
9,29	4,60	0,22	0,66	1,52	2,47	0,41
12,8	4,38	0,23	0,43	2,35	2,29	0,44

Analisando as informações contidas nas Tabelas 29 e 30, verificou-se que o número de Peclet (para todos os modelos) diminui com o aumento de vazão da fase móvel líquida. Para o número de dispersão (inverso de Peclet), que indica o grau de mistura, o efeito foi contrário. Para este último parâmetro existe a seguinte consideração: $1/P_e \Rightarrow \infty$, o fluxo tende a um sistema perfeitamente misturado e

$1/P_e \Rightarrow 0$, tem-se o fluxo pistonado ideal. Entretanto, para qualificar os valores experimentais sobre o número de dispersão, foram usadas as informações da Tabela 31.

Tabela 31 - Informações sobre o número de dispersão.

Intervalo	Tipo de dispersão	Referência
$1/P_e \leq 0,01$	Pequena Intensidade	
$0,01 < 1/P_e \leq 0,1$	Moderada Intensidade	Domingues e Nour (2005)
$1/P_e > 0,1$	Grande Intensidade	
$0,00 < 1/P_e < 0,002$	Pequena Intensidade	
$0,002 \leq 1/P_e \leq 0,0025$	Moderada Intensidade	Levenspiel (2010)
$0,0025 \leq 1/P_e < 0,2$	Grande Intensidade	

Fonte: Domingues e Nour (2005).

Analisando os dados experimentais para o número de dispersão contidos nas Tabelas 29 e 30, confrontando-os com os critérios contidos na Tabela 31, observou-se que a dispersão predominante foi de grande intensidade para os dois arranjos, corroborando com o tipo de calda formada nos dados experimentais das Figuras 46 e 47.

4.4.3 Quantificação dos Parâmetros Hidrodinâmicos do RLG

As variáveis hidrodinâmicas são importantes para o mapeamento do escoamento, prevendo as melhores condições operacionais e reacionais. Os principais parâmetros analisados foram: retenção líquida, fator de molhabilidade, perda de carga, dispersão axial líquida, coeficientes de transferência de massa e o regime de escoamento (informado em tópicos anteriores). De forma geral, eles variam acentuadamente com a mudança da vazão da fase móvel líquida (solução de glicerol). Esses parâmetros foram obtidos, em grande parte através de correlações que serão especificadas nos próximos itens. A primeira variável quantificada através das correlações foi a retenção líquida e seus dados estão dispostos na Tabela 32.

Tabela 32 - Variação da retenção líquida ($\text{m}^3\text{líquido}/\text{m}^3\text{leito}$) em função da vazão da fase móvel líquida, obtida através de correlações.

$Q_{Lx}10^8 (\text{m}^3.\text{s}^{-1})$	Midoux <i>et al.</i> (1976)	Turek e Lange (1981)	Al-Naime <i>et al.</i> (2011)	Russo <i>et al.</i> (2015)
5,23	$3,00 \times 10^{-2}$	0,09	$3,36 \times 10^{-3}$	0,27
6,23	$3,20 \times 10^{-2}$	0,10	$3,63 \times 10^{-3}$	0,28
7,36	$3,40 \times 10^{-2}$	0,10	$3,90 \times 10^{-3}$	0,29
9,29	$3,70 \times 10^{-2}$	0,11	$4,31 \times 10^{-3}$	0,30
12,80	$4,10 \times 10^{-2}$	0,13	$4,92 \times 10^{-3}$	0,31

Observa-se pela Tabela 32 que a retenção líquida aumentou com a elevação da vazão da fase móvel líquida. Este comportamento também foi observado nos trabalhos citados nesta mesma tabela. Além disso, a ação da vazão da fase móvel gasosa é desconhecida nesta pesquisa, pois não foi efetuado nenhum estudo sobre os efeitos causados pela variação deste parâmetro. Como citado anteriormente na pesquisa de Ranade *et al.* (2011), a retenção líquida impacta teoricamente no fator de molhabilidade, dispersão axial e constantes de transferência de massa. Um aumento da retenção líquida teoricamente aumentaria os valores dos outros parâmetros e, esta constatação, será verificada nos próximos tópicos. Por fim, conforme verificado por Gunjal *et al.* (2005), o tipo de arranjo experimental, como o reator usado nos testes hidrodinâmicos, o seu diâmetro, o tamanho das partículas sólidas, a compactação do leito, a porosidade e a interação fluido – sólido interferem significativamente no valor da retenção líquida, por exemplo, Midoux *et al.* (1976) usaram em sua pesquisa material não poroso (esferas de vidro) e Turek e Lange (1981) um material poroso ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Estas diferenças contribuiriam para a mudança no valor de h_L . Apresenta-se na Tabela 33 a influência da variação da vazão sobre o fator de molhabilidade.

Tabela 33 - Variação do fator de molhabilidade com a vazão da fase móvel líquida, obtida através de correlações.

$Q_{Lx} 10^8 \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	Al-Dahhan e Dudukovic (1995)	Iliuta e Larachi (2016)	Missen e Ring (1991)	Mills e Dudukovic (1984)	Herskowitz e Smith (1983)
5,23	0,135	0,36	0,360	0,61	0,742
6,23	0,143	0,37	0,393	0,62	0,755
7,36	0,152	0,38	0,426	0,64	0,767
9,29	0,164	0,40	0,474	0,66	0,785
12,8	0,183	0,42	0,546	0,69	0,811

Nesta pesquisa, o fator de molhabilidade foi obtido através de correlações obtidas da aplicação da técnica da DTR. Conforme citado por Sederman, Alexander e Gladden (2001), existe uma variação proporcional do fator de molhabilidade com a variação da vazão da fase móvel líquida, fato evidenciado nas informações da Tabela 32. Além disso, percebeu-se que o aumento da retenção líquida interferiu diretamente neste parâmetro, provocando uma elevação em seu valor, pois, quanto maior a retenção da fase móvel líquida no leito, maior a possibilidade de molhamento da superfície da partícula sólida. Assim como acontece com h_L , variáveis como o diâmetro do reator, o arranjo do leito, a porosidade, o tamanho das partículas sólidas e a interação fluido – sólido interferem acentuadamente no fator de molhabilidade, especialmente o diâmetro da partícula que potencializa o seu efeito, conforme reporta Baussaron *et al.* (2007). Nas Tabelas 34 e 35 estão dispostos os resultados para a dispersão axial da fase móvel líquida, considerando-se os dois tipos de configurações.

Tabela 34 - Variação do número de dispersão em função da vazão da fase móvel líquida para o sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão.

$Q_L \times 10^8 \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{axL} \times 10^5 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		
	Grande Dispersão-Aberto	Grande Dispersão-Fechado	Pequena Dispersão
5,23	1,40	3,47	2,25
6,23	1,89	5,85	2,97
7,36	2,40	8,78	4,19
9,29	3,55	19,6	6,63
12,8	5,14	53,0	9,84

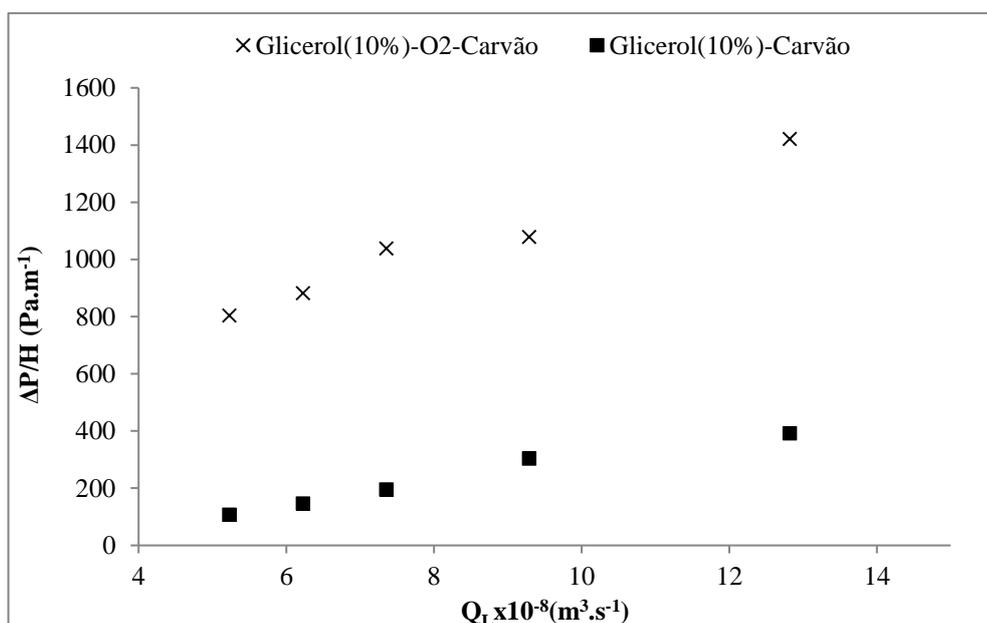
Tabela 35 - Variação do número de dispersão em função da vazão da fase móvel líquida para o sistema Glicerol (10%)-Carvão.

$Q_L \times 10^8 \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{axL} \times 10^5 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		
	Grande Dispersão-Aberto	Grande Dispersão-Fechado	Pequena Dispersão
5,23	1,44	3,71	2,34
6,23	1,78	4,91	2,94
7,36	2,40	8,71	4,17
9,29	3,20	13,6	5,83
12,8	4,84	31,5	8,98

Os dados dispostos nas Tabelas 34 e 35, referentes a dispersão axial líquida destoam em valores devido a configuração do sistema. Para o conjunto trifásico, a dispersão apresentou valores mais elevados em relação ao bifásico devido a presença do gás oxigênio. Este parâmetro foi calculado com o auxílio dos valores do número de Peclet (Tabelas 29 e 30). Elevando-se a vazão da fase móvel líquida, aumenta-se o valor da dispersão axial, de acordo com os resultados de Fu e Tan (1996), sendo para um $Re_L < 4$ (que é o caso dos valores encontrados para esta

pesquisa) o parâmetro avaliado é sensível ao diâmetro da partícula e da vazão da fase móvel líquida. Os gráficos das Figuras 46 e 47 revelam a não idealidade do escoamento no reator, podendo ser traduzida por caminhos preferenciais, zonas mortas e distribuição irregular da porosidade. Segundo Ranade *et al.* (2011) estas irregularidades contribuem para acentuar a dispersão axial da fase móvel líquida. As informações sobre a perda de carga dos sistemas apresentadas na Figura 48.

Figura 48 - Avaliação da perda de carga do reator de leito gotejante para as duas



A perda de carga obtida experimentalmente nos testes fluidodinâmicos também foi reproduzida nos testes reacionais, mantendo-se valores médios aproximados aos da Figura 48 para cada vazão correspondente. O sistema trifásico resultou em uma perda de carga maior em relação ao bifásico devido a presença do gás oxigênio. Como a vazão da fase móvel gasosa foi mantida constante, observou-se apenas o efeito da vazão da fase móvel líquida, que interfere diretamente na perda de carga do sistema, aumentando o seu patamar, resultado também observado no trabalho de Gunjal *et al.* (2005). A razão diâmetro do reator/diâmetro da partícula catalítica ($D_R/d_p = 20$) foi pensada para garantir um valor muito maior que 0,23. Esta condição, conforme Ranade *et al.* (2011), permite uma independência entre perda de carga e diâmetro do reator.

4.5 ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS NO RLG

No RLG foram realizados testes reacionais com intuito de validar o estudo fluidodinâmico e verificar a viabilização da reação de oxidação contínua do glicerol. Para isso, baseando-se nos testes catalíticos desenvolvidos no reator de leito de lama, desenvolveu-se os catalisadores Ni(5%)-Pt(0,5%)/C e Pt(0,5%)/C, aplicou-se um planejamento fatorial 2^3 e avaliou-se alguns parâmetros reacionais (conversão, seletividade e rendimento). O planejamento efetuado apresenta os resultados de um arranjo 2^3 , onde a variável de resposta foi a conversão do glicerol e as três variáveis independentes foram: temperatura (X_1), vazão da fase móvel líquida (X_2) e o tipo de catalisador (X_3). Foram realizadas reações em triplicatas seguindo o roteiro descrito no Item 3.3.4 da metodologia. A Tabela 36 ordena com mais detalhes estas informações, apresentando os resultados reacionais para a conversão média do glicerol.

Tabela 36 - Organização dos dados para o planejamento fatorial 2^3 , usando o RLG.

X_1	X_2	X_3	$\hat{y}(\%)$
-1	-1	-1	32,98 ± 0,73
+1	-1	-1	84,10 ± 0,73
-1	+1	-1	23,91 ± 0,73
+1	+1	-1	32,62 ± 0,73
-1	-1	+1	36,65 ± 0,73
+1	-1	+1	66,79 ± 0,73
-1	+1	+1	20,85 ± 0,73
+1	+1	+1	31,28 ± 0,73

Na Tabela 37, dispõe-se das principais informações estatísticas sobre o modelo aplicado no experimento, onde foram consideradas os efeitos dois a dois e das três variáveis analisadas. O gráfico cúbico e o diagrama de Pareto estão nas Figuras 49 e 50, consecutivamente.

Tabela 37 - Estimativa dos efeitos principais, dois a dois e dos três fatores para o planejamento fatorial 2^3 , testados no reator de leito gotejante.

Fator	Efeito (%)	Erro Puro (%)	t(16)
Principal	40,89	0,17	233,77
Temperatura (X_1)	24,66	0,35	70,49
Vazão (X_2)	-27,77	0,35	-79,37
Catalisador (X_3)	-4,40	0,35	-12,58
1 com 2	-15,44	0,35	-44,13
1 com 3	-4,60	0,35	-13,16
2 com 3	1,88	0,35	5,39
$1*2*3$	5,18	0,35	14,81

Figura 49 - Gráfico cubo para o planejamento fatorial 2^3 , testados no reator de leito gotejante.

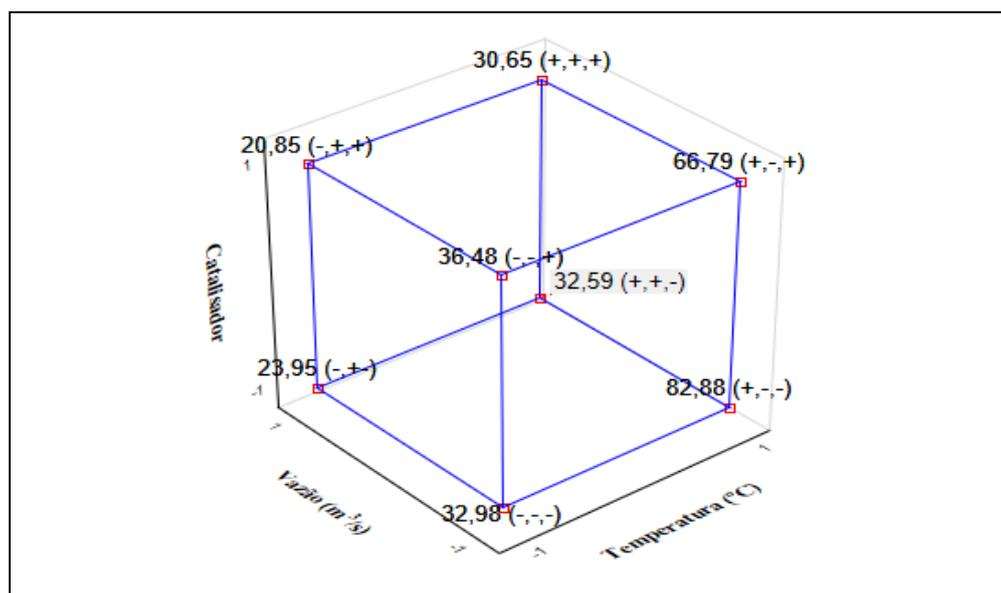
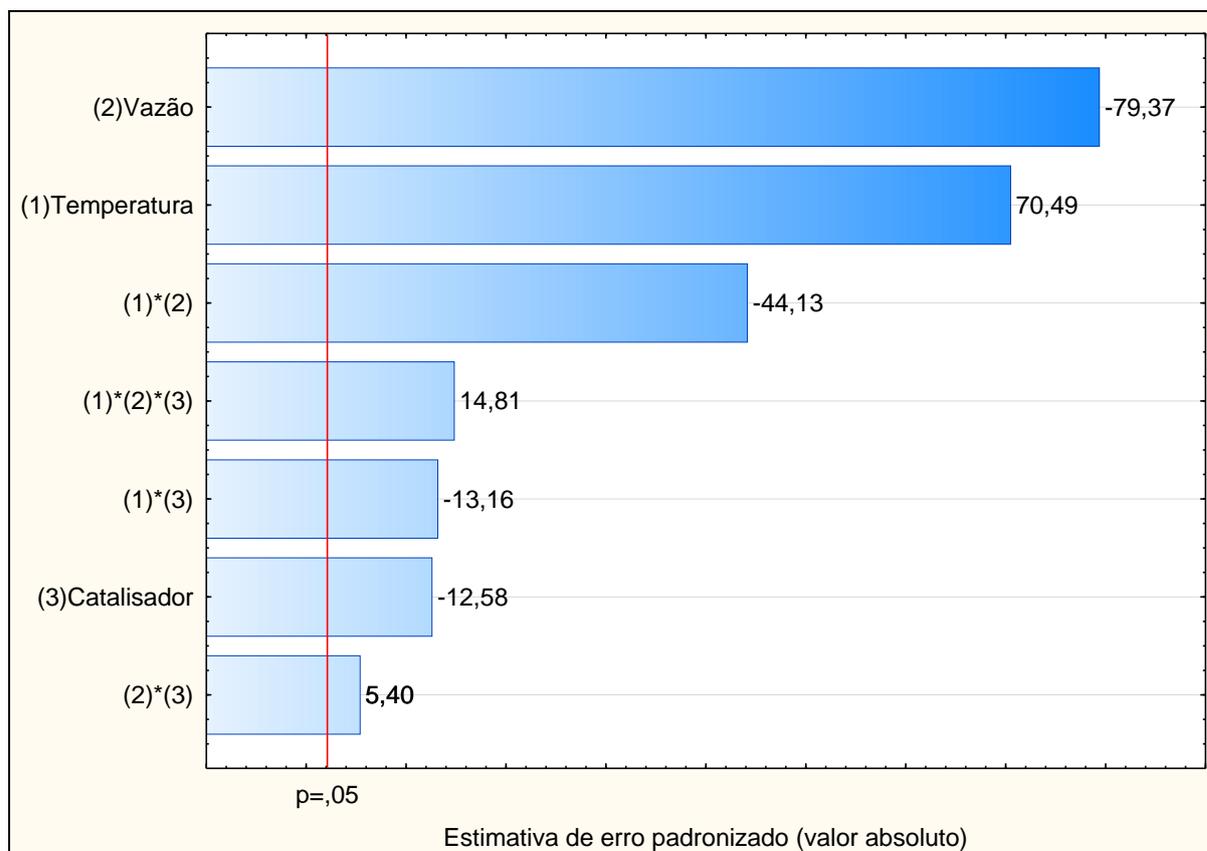


Figura 50 - Diagrama de Pareto mostrando a estimativa de efeito padronizado (valor absoluto) para o planejamento fatorial 2³, no RLG.



O diagrama de Pareto (Figura 50) revelou que todos os efeitos e suas combinações são relevantes para a faixa experimental avaliada, considerando-se um intervalo de confiança de 95,00%. Pela Tabela 37, percebe-se que a vazão da fase móvel líquida e a temperatura reacional atingem importâncias significativas na conversão do glicerol. Tanto o gráfico cúbico, disponível na Figura 49, quanto o diagrama de Pareto e as estimativas dos efeitos da Tabela 37 foram construídos com as informações experimentais da Tabela 36 e as principais conclusões parciais foram:

i) Alterando a temperatura de 30°C para 60°C, em média aumenta a conversão em 24,66%. Quando o catalisador e a vazão estão no menor nível (-), alterar a temperatura aumenta em 49,90% da conversão. Para o catalisador no maior nível (+) e a vazão no menor nível (-), modificar a temperatura aumenta em 30,31%. Para a configuração da vazão na no nível + e o catalisador tanto no nível - ou +, aumentado a temperatura a conversão aumenta em média 9,22%.

ii) Alterando a vazão da fase móvel do menor para o maior, a conversão reduz em média 27,77%. Com a temperatura em 60°C e o catalisador no menor nível, alterando a vazão, reduz-se em média 50,29. Quando a temperatura e o catalisador estão no menor nível, a conversão reduz em média 9,03% com o aumento da vazão. Para a temperatura em 30°C e catalisador no maior nível e temperatura em 60°C e catalisador no maior nível, aumentando a vazão, a conversão aumenta em 15,63% e 36,14%, respectivamente.

iii) Promovendo a mudança do catalisador Pt(0,5%)/C para Ni(5%)-Pt(0,5%)/C a conversão reduz em média em 4,40%. Com a temperatura em 60°C e a vazão no menor nível, mudando o catalisador, reduz-se em média 16,09%. Quando a temperatura e a vazão estão no menor nível, a conversão aumenta em média 3,50% com a permuta de catalisador. Para a temperatura em 30°C e vazão no maior nível e temperatura em 60°C e vazão no maior nível, com a mudança de catalisador, a conversão reduz em 3,10% e aumenta 1,94%, respectivamente. Com o auxílio das informações da Tabela 4.18, obtém-se a Equação 4.28 do modelo que descreve este planejamento.

$$\hat{y}(\%) = 40,89 + 24,66 * X_1 - 27,77 * X_2 - 4,40 * X_3 - 15,44 * X_1 * X_2 - 4,60 * X_1 * X_3 + 1,88 * X_2 * X_3 + 5,18 * X_1 * X_2 * X_3 \quad (4.28)$$

Na Equação 4.28, $\hat{y}(\%)$ é o valor percentual da conversão do glicerol para o modelo e X_1 , X_2 e X_3 são variáveis codificadas (obtidas com o auxílio da Equação 4.2). Conforme citado anteriormente, das três variáveis analisadas, as que apresentam maiores impactos sobre a conversão do glicerol foram: temperatura e vazão da fase móvel líquida. A primeira variável interfere cineticamente no valor da constante reacional, sendo esperada a sua interferência. A segunda variável interfere principalmente no tempo médio de residência da fase móvel líquida, quanto menor a vazão, maior será o contato entre as fases envolvidas e, portanto, maior a probabilidade de converter o glicerol. Nos próximos tópicos serão abordados com mais clareza os motivos para estas conclusões.

4.5.1 Testes Catalíticos Usando o Catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C

Os testes catalíticos foram realizados em condições brandas (temperatura entre 30°C e 60°C e 1 atm), importantes para redução de custo do processo. Após a

obtenção dos resultados, foram analisadas as conversões, as seletividades, as concentrações de todos os componentes de cada reação e outras variáveis, alterando-se a temperatura e a vazão da fase móvel líquida para cada reação. Durante a análise dos dados foi identificada a formação dos seguintes ácidos orgânicos: glicérico, tartrônico, glicólico e oxálico. Serão apresentados gráficos da seletividade x tempo, conversão x tempo, conversão de equilíbrio x tempo espacial, rendimento (ácido glicérico) x tempo espacial e concentração x tempo. Para o catalisador Ni(5%)-Pt(0,5%)/C foram realizadas reações químicas conforme explanado no Item 3.3.4 da metodologia. Nas Figuras de 51 a 56 estão os resultados referentes aos pontos máximos e mínimos, em termos de conversão, para o este catalisador, que foram, respectivamente: 30°C e $9,29 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e 60°C e $5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Figura 51 - Variação da concentração do glicerol e dos ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 30°C, $Q_L = 9,29 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_G^0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.

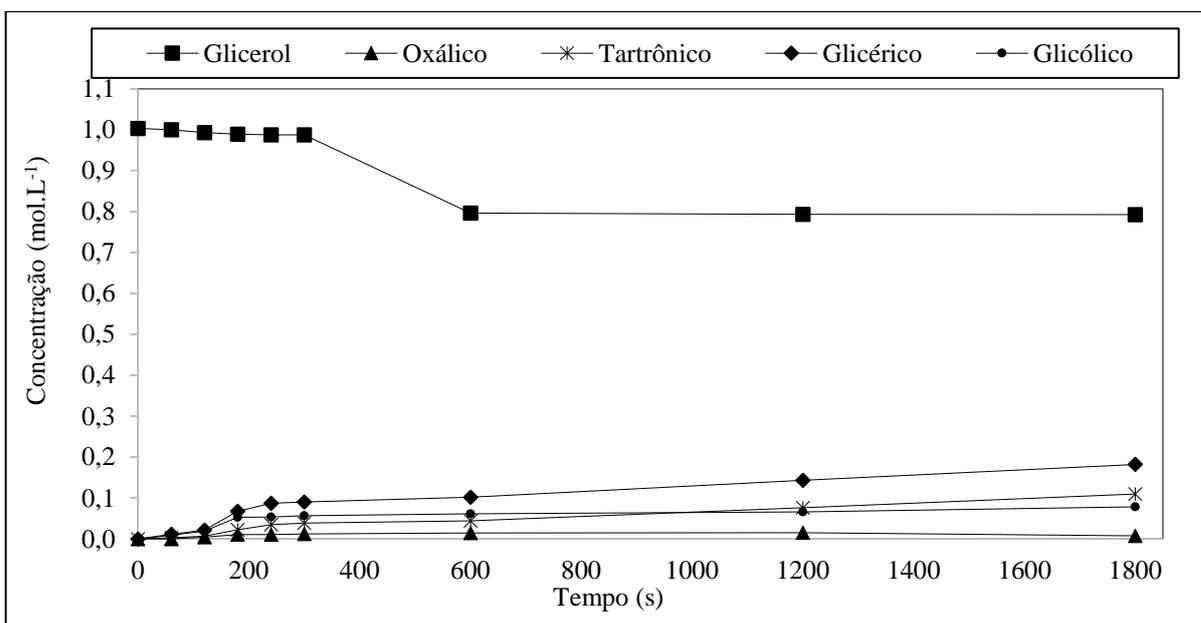


Figura 52 - Variação da concentração do glicerol e dos ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 60°C , $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_G^0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.

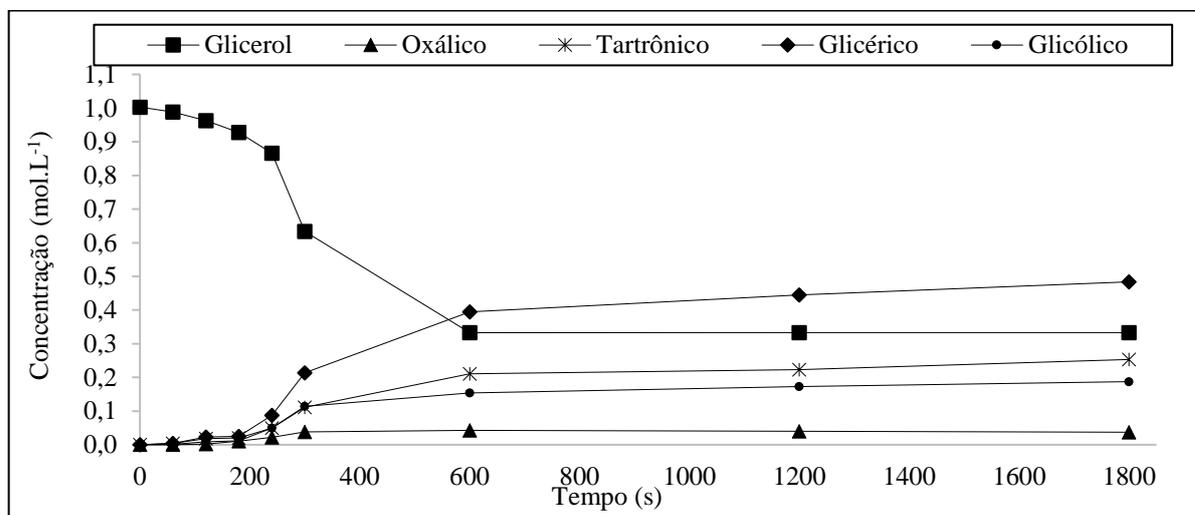


Figura 53 - Conversão do glicerol e seletividade para os ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 60°C , $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_G^0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.

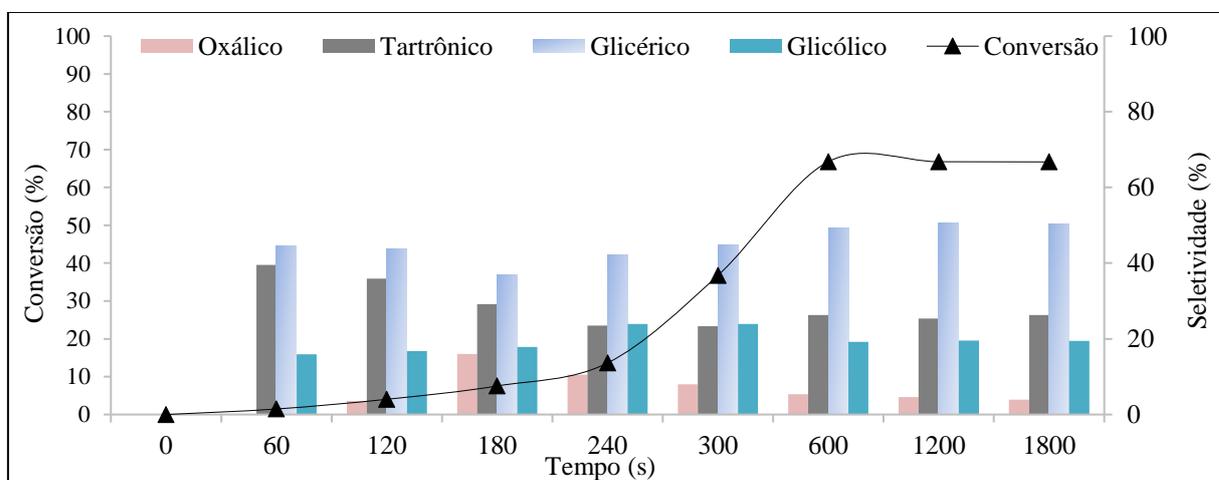


Figura 54 - Variação da concentração do glicerol e dos ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 60°C , $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_G^0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.

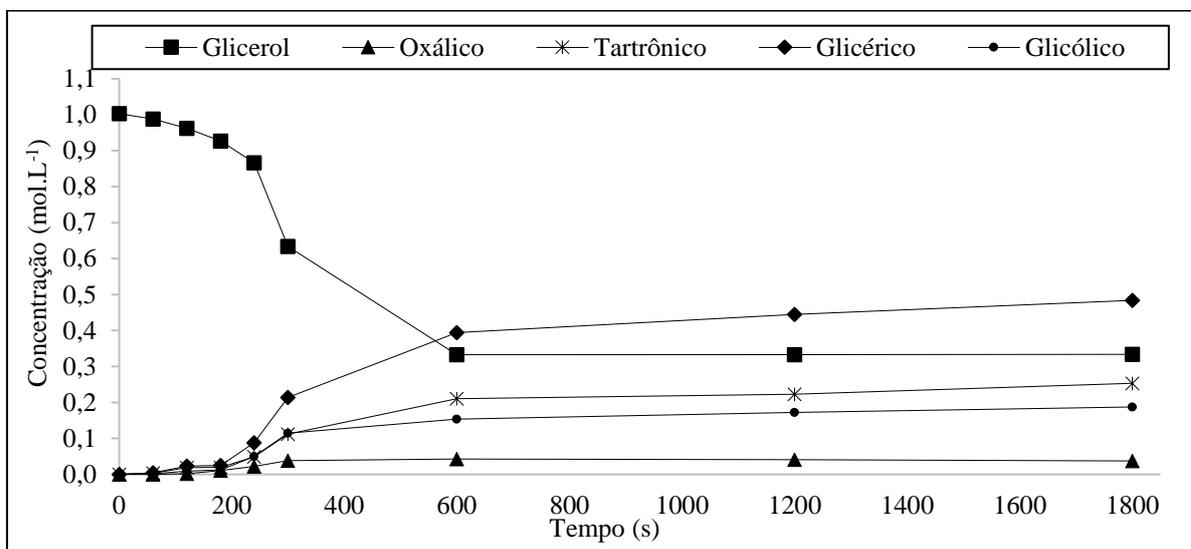


Figura 55 - Variação do rendimento do ácido glicérico em função do tempo espacial para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_G^0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de Ni(5%)-Pt(0,5%)/C.

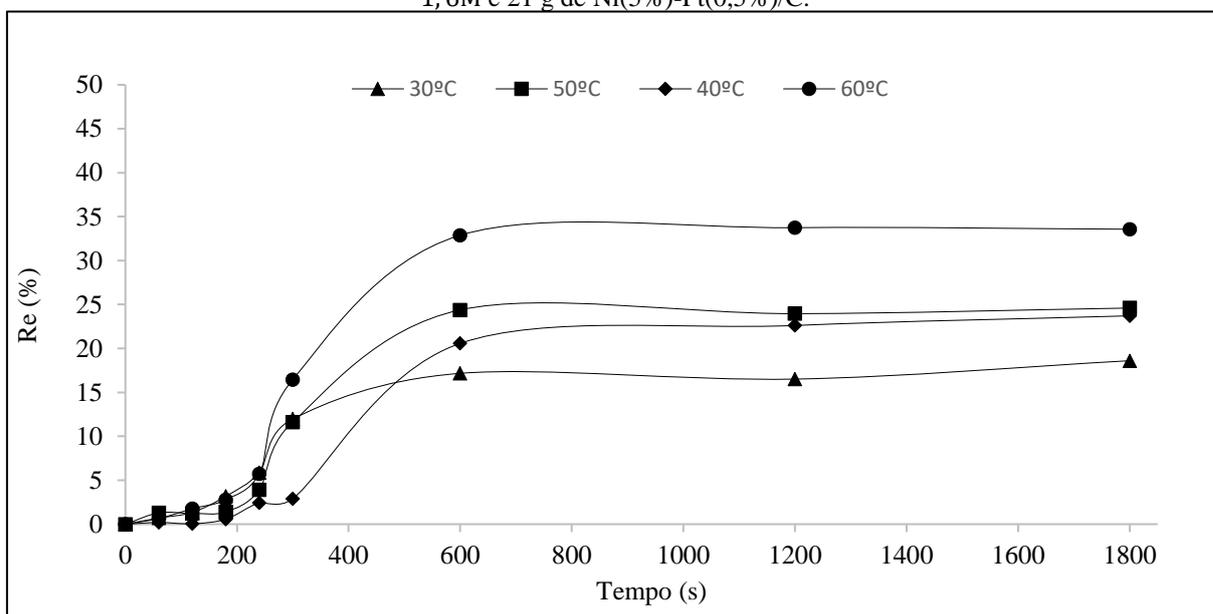
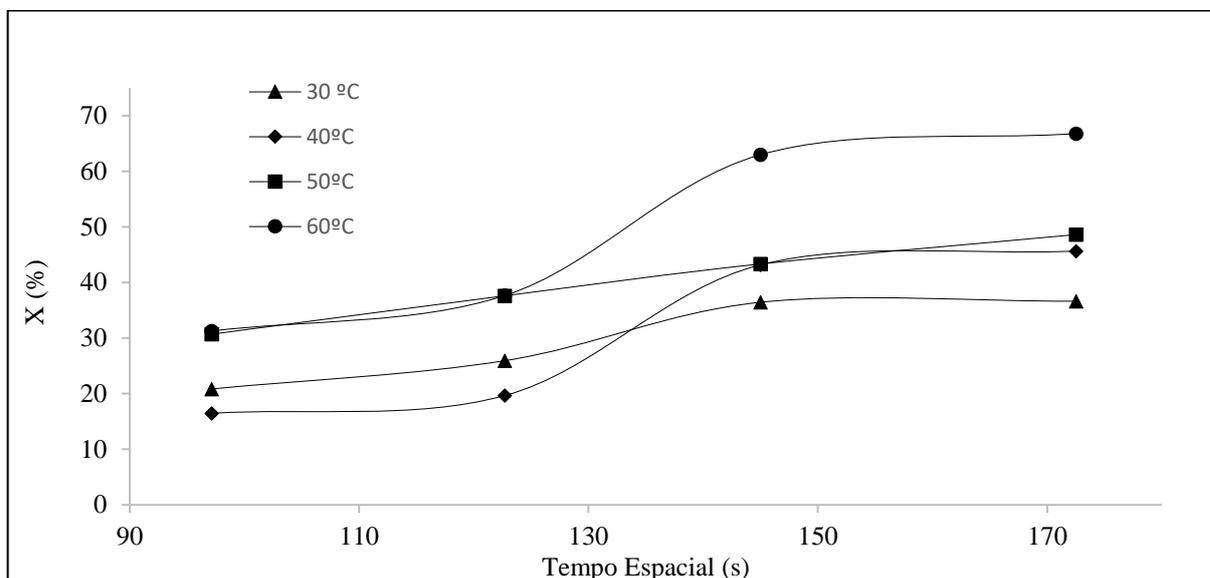


Figura 56 - Variação da conversão em estado estacionário em função do tempo espacial para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_G^0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 1,6 \text{ M}$ e $21 \text{ g de Ni(5\%)-Pt(0,5\%)/C}$.



O gráfico da Figura 55 ilustra a variação do rendimento do ácido glicérico em função do tempo reacional, tomando como base a fixação da menor vazão da fase móvel líquida (permite um maior tempo de residência e, portanto, maior tempo de contato entre as fases envolvidas) e variando a temperatura. Com essa configuração, observou-se um aumento gradativo do rendimento deste ácido com o aumento da temperatura., viabilizando-se trabalhar com temperaturas ligeiramente superiores a 60°C . Na Figura 56, a conversão em regime permanente está em função do tempo espacial, observando-se o efeito conjunto da temperatura e da vazão da fase móvel líquida. Aumentando-se a temperatura e o tempo espacial, elevou-se a conversão do glicerol. Além disso, as conversões para as temperaturas de 30°C , 40°C e 50°C apresentaram valores próximos com o aumento do tempo espacial, indicando uma provável mudança de faixa de vazão (redução do limite inferior) para uma melhor distinção em seu valor. Analisando-se as Figuras 51, 52, 53 e 54 percebeu-se a influência da temperatura e da vazão da fase móvel líquida na conversão do glicerol, conforme os dados do planejamento experimental 2^3 .

4.5.3 Testes Catalíticos Usando o Catalisador Pt(0,5%)/C

As condições operacionais aplicadas ao catalisador Pt(0,5%)/C foram as mesmas que as do Ni(5%)-Pt(0,5%)/C. Nas Figuras de 57 a 60 estão os resultados referentes aos pontos máximos e mínimos, em termos de conversão, concentração das substâncias, rendimento do ácido glicérico e seletividade dos produtos, que foram, respectivamente: 30°C e $9,29 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e 60°C e $5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Figura 57 - Variação da concentração do glicerol e dos ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 30°C, $Q_L = 9,29 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_G^0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de Pt(0,5%)/C.

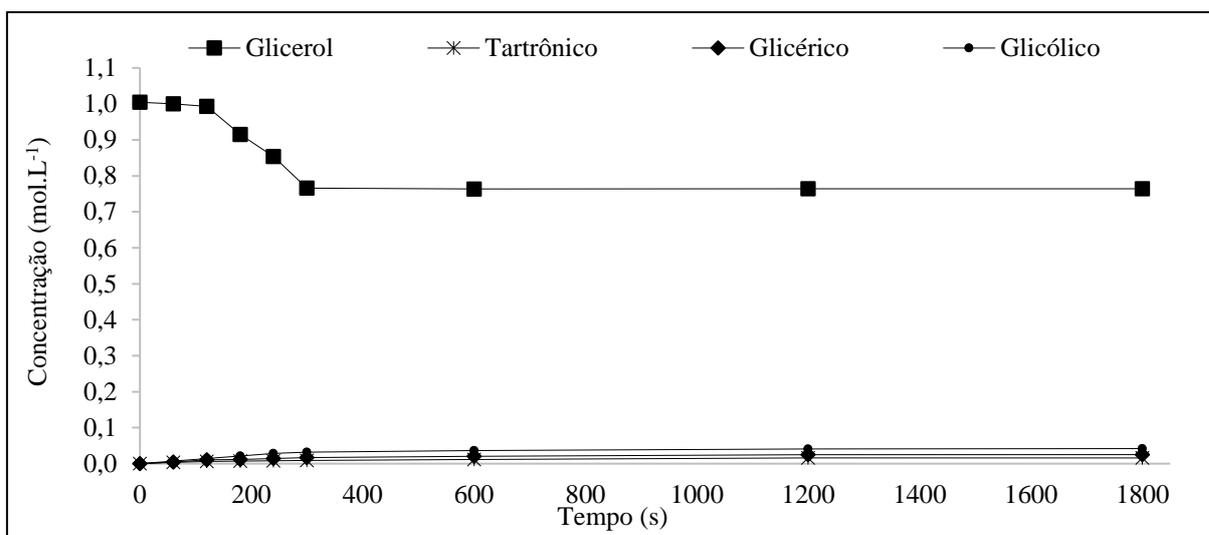


Figura 58 - Conversão do glicerol e seletividade para os ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 30°C, $Q_L = 9,29 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_G^0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de Pt(0,5%)/C.

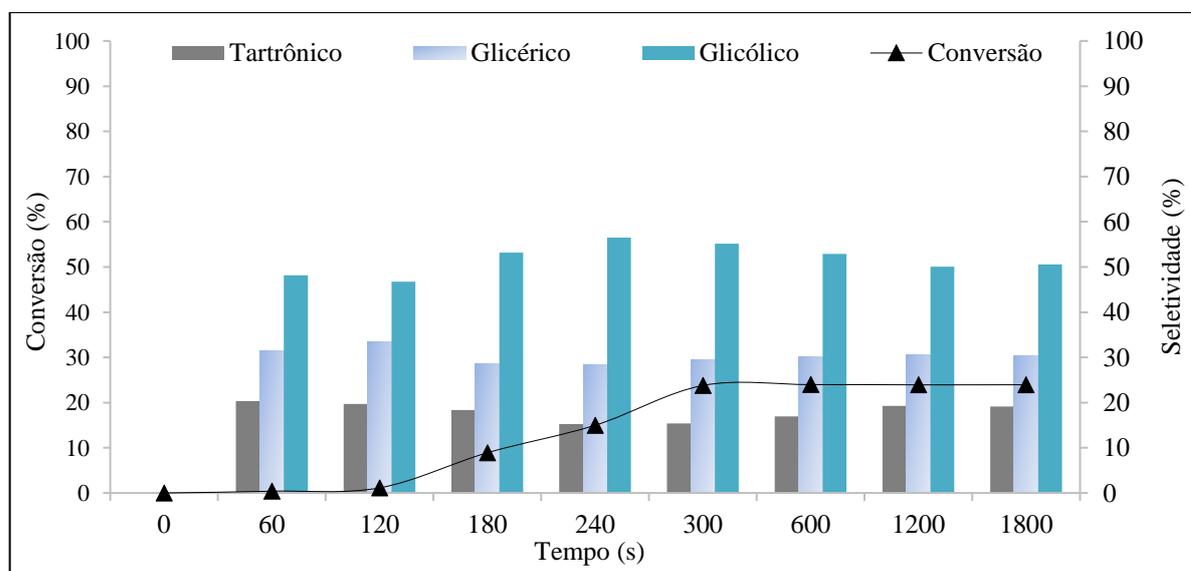


Figura 59 - Variação da concentração do glicerol e dos ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 60°C , $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, $C_G^0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de $\text{Pt}(0,5\%)/\text{C}$.

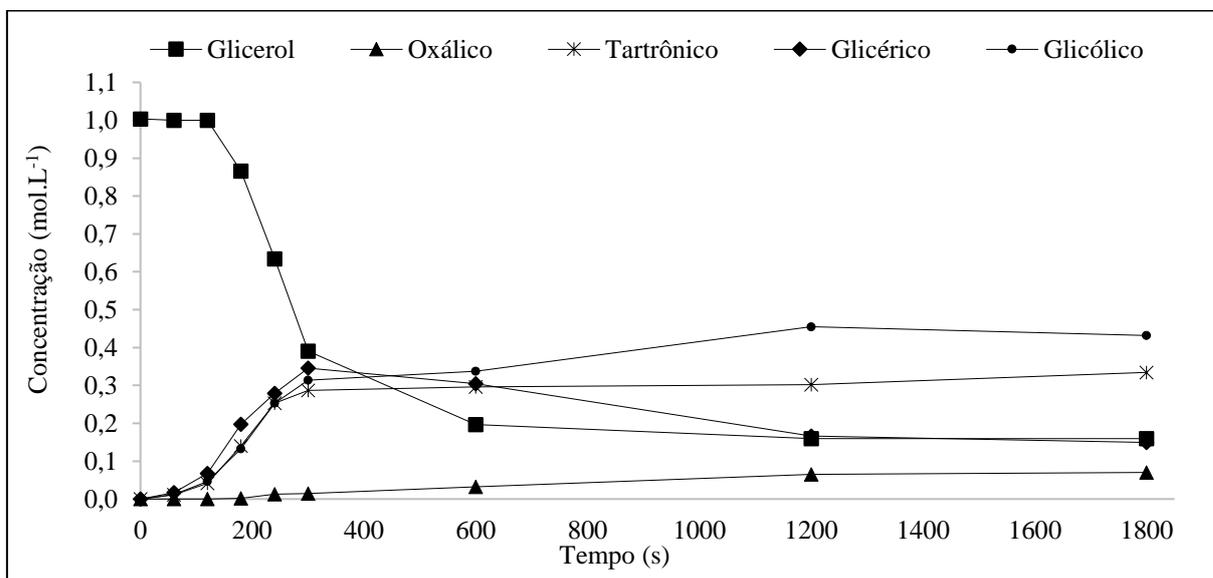
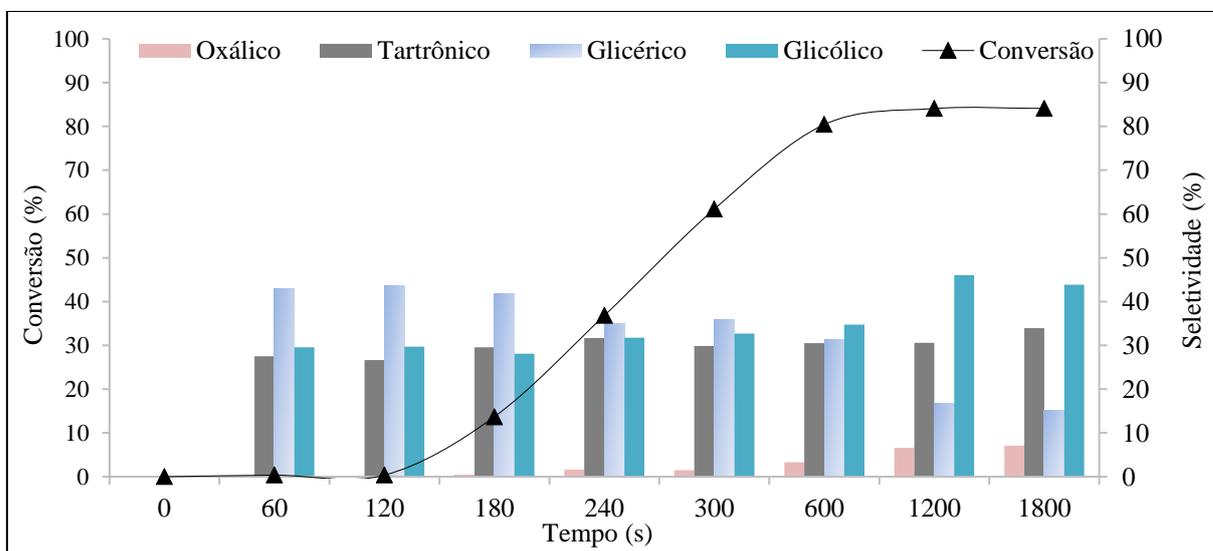


Figura 60 - Conversão do glicerol e seletividade para os ácidos orgânicos ao longo do tempo para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: 60°C , $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_G^0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de $\text{Pt}(0,5\%)/\text{C}$.



Pelas Figuras 58 e 60 (conversão e seletividade), verificou-se uma diferença acentuada na conversão do glicerol (efeito combinado da temperatura e da vazão da fase móvel líquida). Para a condição de 30°C e $9,29 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (fase móvel líquida) a conversão média foi de 23% e para 60°C e $5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (fase móvel líquida) a conversão média foi de quase 84%. A seletividade do ácido glicérico apresentou

mudança sensível com a temperatura, reduzindo-se o seu valor com a elevação da temperatura reacional. Com isso, destaca-se a produção do ácido glicólico que chegou a ser maior que a do ácido glicérico em 60°C. Através da Figuras 4.36 e 4.38, percebeu-se que a reação entrou em regime permanente com aproximadamente 15 min de reação. As informações sobre o rendimento do glicerol x tempo e conversão em regime permanente x tempo espacial estão, respectivamente, nas Figuras 61 e 62.

Figura 61 - Variação do rendimento em ácido glicérico em função do tempo espacial para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_G^0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de Pt(0,5%)/C.

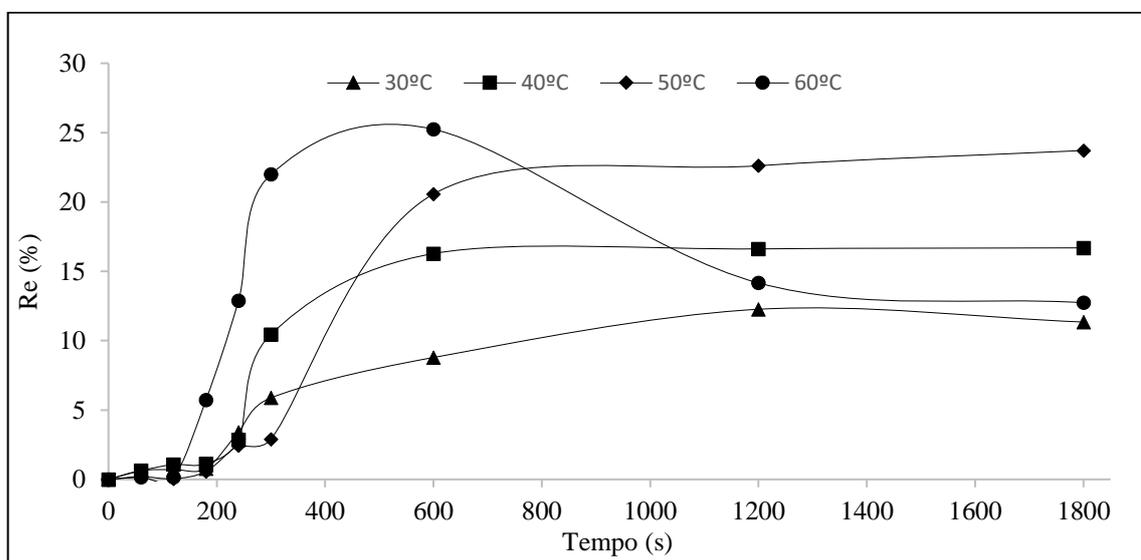
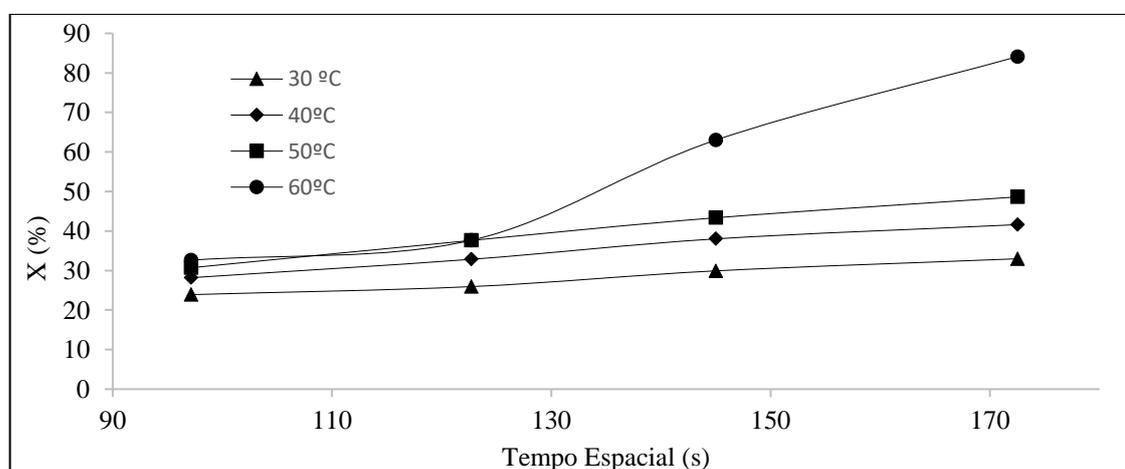


Figura 62 - Variação da conversão em estado estacionário em função do tempo espacial para uma reação de oxidação do glicerol. Condições operacionais: $Q_L = 5,23 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $Q_G = 5,00 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $C_G^0 = 1,1 \text{ M}$, $C_{\text{NaOH}} = 1,6 \text{ M}$ e 21 g de Pt(0,5%)/C.



O rendimento em ácido glicérico em função do tempo reacional, tomando como base a fixação da menor vazão da fase móvel líquida e variando a temperatura, está ilustrado na Figura 61. Para as temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C a produção deste ácido orgânico foi proporcional a temperatura, entretanto, para 60°C a produção decresceu consideravelmente devido a sua contínua oxidação e a produção do ácido glicólico. Portanto, para este experimento, a elevação da temperatura pode desfavorecer a seletividade ao ácido glicérico. Em termos de conversão, conforme a Figura 62, o incremento da temperatura e do tempo espacial favoreceu a conversão do glicerol. Seguindo o mesmo padrão do Ni(5%)-Pt(0,5%)/C, o catalisador Pt(0,5%)/C apresentou conversões para as temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C aproximadas com o aumento do tempo espacial, indicando uma provável mudança de faixa de vazão (redução do limite inferior) para uma melhor distinção em seu valor. Por fim, os catalisadores usados nas reações de oxidação do glicerol em RLG apresentaram intensa atividade catalítica, baseando-se na quantidade de reações efetuadas e reprodução dos resultados. Comparando-se com os catalisadores usados no RLL, percebeu-se a formação do ácido oxálico, redução da seletividade do ácido glicérico com o aumento da temperatura reacional e maiores valores na conversão do glicerol em temperaturas mais acentuadas. O catalisador Pt(0,5%)/C se mostrou mais efetivo em termos de conversão do glicerol em relação ao Ni(5%)-Pt(0,5%)/C, entretanto, o segundo catalisador apresentou uma seletividade ao ácido glicérico maior em todas as temperaturas reacionais, diferindo do primeiro.

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de processos catalíticos visando a oxidação do glicerol envolve um conjunto de fatores, desde o estudo do tipo de catalisador, reator, condições fluidodinâmicas e operacionais, entre outras. Esta pesquisa vislumbrou o desenvolvimento desta reação em um reator do tipo leito gotejante, usando catalisadores suportados em carvão ativado a base de níquel e platina sob condições operacionais e hidrodinâmicas, baseadas em estudos prévios. Num primeiro momento, avaliou-se o comportamento do escoamento para os sistemas Glicerol (10%)-O₂-Carvão e Glicerol (10%)-Carvão, verificando-se através do Diagrama de Charpentier e Favier (1975) e de outros o regime de escoamento de interesse, o gotejante. Por fim, determinou-se o tempo médio de residência, a variância e a variância reduzida e, através destes, os seguintes parâmetros: i) Número de misturadores, N (7, sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão e 3, sistema Glicerol(10%)-Carvão); ii) Coeficiente global de transferência de massa, k_m ($2,38 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, sistema Glicerol(10%)-O₂-Carvão e $8,92 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$, sistema Glicerol(10%)-Carvão – modelo Lima Filho, 1991); iii) Dispersão axial líquida, D_{ax} ($1,40 \times 10^{-5} - 9,84 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão e $1,44 \times 10^{-5} - 8,98 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, sistema Glicerol(10%)-Carvão); iv) número de dispersão, $1/Pe$ (0,15 - 0,44, sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão e 0,16 – 0,40, sistema Glicerol(10%)-Carvão); v) Retenção líquida, h_L (0,27 – 0,31, sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão); vi) fator de molhabilidade, f_e (0,36 – 0,42, sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão); vii) Perda de carga, $\Delta P/H$ (800 – 1500 Pa.m⁻¹, sistema Glicerol (10%)-O₂-Carvão e 100 – 400, sistema Glicerol(10%)-Carvão).

A etapa seguinte foi o estudo cinético da reação de oxidação do glicerol, e determinação dos seus parâmetros. Produziram-se os catalisadores Ni(5%)-Pt(0,5%)/C, Ni(5%)-Pt(1%)/C e Pt(0,5%)/C para serem testados no RLL, onde foram obtidos diversos ácidos orgânicos (glicérico, tartrônico, glicólico e oxálico) e, conforme os resultados obtidos para a seletividade e a conversão, optou-se pelos catalisadores a base níquel e platina. A conversão e a seletividade (ácido glicérico) alcançaram os valores de 66,63% e 67%, respectivamente. A atividade catalítica da configuração Ni(5%)-Pt(0,5%)/C foi, em média 10% maior que a do Pt(0,5%)/C em

termos de conversão do glicerol e, devido a isso, procedeu-se um planejamento 2^2 sobre o primeiro catalisador, com os fatores temperatura reacional e massa catalítica, tendo como resposta a conversão do glicerol. Pela análise do diagrama de Pareto, os efeitos e a interação entre eles são relevantes para o universo experimental, sobressaindo-se a massa catalítica que aumenta em média de 26% a conversão do glicerol com sua variação. Por fim, para os dois catalisadores escolhidos, desenvolveu-se uma modelagem cinética dos dados experimentais e parâmetros foram estimados. Estes parâmetros serviram de base para o estudo cinético do reator de leito gotejante, principalmente no desenvolvimento de modelagem matemática envolvendo reações de oxidação do glicerol.

Com base nas informações hidrodinâmicas e dos parâmetros cinéticos, produziu-se os catalisadores Ni(5%)-Pt(0,5%)/C e Pt(0,5%)/C para serem testados no RLG. Para tanto, realizou-se um planejamento experimental 2^3 , onde a variável de resposta foi a conversão do glicerol e as três variáveis independentes foram: temperatura, vazão da fase móvel líquida e tipo de catalisador. Das variáveis analisadas, as que apresentam maiores impactos sobre a conversão do glicerol foram: temperatura e vazão da fase móvel líquida. A primeira variável interferiu cineticamente no valor da constante reacional. A segunda variável impactou principalmente no tempo médio de residência da fase móvel líquida. Quanto menor a vazão, maior será o contato entre as fases envolvidas e, portanto, maior a probabilidade de converter mais reagente. O catalisador Pt(0,5%)/C, nas melhores condições operacionais (60°C e menor vazão da fase móvel líquida), conseguiu alcançar uma conversão média de 84,1% e seletividade 50% ao ácido glicólico, enquanto o Ni(5%)-Pt(0,5%)/C apresentou uma conversão média de 66,79% e seletividade 70% ao ácido glicérico. As reações de oxidação catalítica do glicerol testadas neste reator entraram em regime estacionário, em média, com 10 min reacionais.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conforme com o que foi desenvolvido nos processos de oxidação do glicerol, tanto no RLL e RLG, algumas sugestões poderão ser acrescentadas no intuito de evoluir os processos desenvolvidos. Para a etapa fluidodinâmica, novas técnicas

para a obtenção dos parâmetros hidrodinâmicos, novos tipos de perturbação ao sistema (degraus positivo e negativo), além do acréscimo de novos parâmetros. Para os catalisadores, pode-se aprofundar a pesquisa sobre outros metais impregnados (Au, Bi e Cu), procurando-se desenvolver um material com maior capacidade de conversão, estabilidade catalítica e elevada seletividade. Outro ponto importante é verificar a melhor relação $C_{\text{base}}/C_{\text{glicerol}}$ que possa direcionar a produção de determinado ácido, bem como o uso de outras bases em substituição ao NaOH. Para o RLG, uma mudança em sua configuração (diâmetro do reator e das partículas sólidas, fases móveis fluídas em contracorrente, maior comprimento do reator) poderá auxiliar na obtenção das informações cinéticas e hidrodinâmicas ao longo do reator e não apenas na entrada e saída. 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

AL-DAHMAN, M. H.; DUDUKOVIC, M. P. Catalyst wetting efficiency in trickle – bed reactors at high pressure. **Chemical Engineering Science**, v.50, p.2377-2389, 1995.

AL-MESFER, H.; TIGHE, B. J. Polymers for biodegradable medical devices: III. polymerization and copolymerization of cyclic derivatives of tartronic acid. **Biomaterials**, v. 8, n. 5, p. 353-359, 1987.

AL-NAIMI, S. A.; AL-SUDANI, F. T. J.; HALABIA, E. K. Hydrodynamics and flow regime transition study of trickle bed reactor at elevated temperature and pressure. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 7, p. 930-939, 2011.

ARAÚJO, L. H. N. **Processamento catalítico da glicerina para a produção de ácidos orgânicos**. Trabalho de Conclusão de Curso, Recife:PE, UFPE, 2015.

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

ATTOU A., FERSCHNEIDER G. A two-fluid hydrodynamic model for the transition between trickle and pulse flow in a cocurrent gas-liquid packed-bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 491-511, 2000.

AYRES, N. **Minha Vida**. 2014. Disponível em: <
<http://www.minhavidade.com.br/beleza/tudo-sobre/17935-acido-glicolico-pros-e-contras-do-ativo-que-combate-envelhecimento-e-estrias>>. Acesso em 23 out. 2017.

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

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

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

DE PAULA ALVES, A.; RODRIGUES FILHO, G. M.; MENDES, M. F. AVALIAÇÃO TÉCNICA DE DIFERENTES PROCESSOS DE SEPARAÇÃO PARA PURIFICAÇÃO DO GLICEROL COMO SUBPRODUTO–REVISÃO. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 5, 2017.

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

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

BEZERRA, M.B.D. **Implementação de um modelo computacional para estudo do processo fischer-tropsch em reator de leito de lama**. Dissertação de Mestrado, UFRN. 2010.

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

BITTANTE, A., GARCÍA-SERNA, J., BIASI, P., SOBRÓN, F., & SALMI, T. Residence time and axial dispersion of liquids in Trickle Bed Reactors at laboratory scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 99-111, 2014.

BRAINER, J. E. N. **Biorrefino da glicerina para a produção de ácido glicérico e propileno glicol**. Dissertação de Mestrado, Recife:PE, UFPE, 2012.

BRAINER, J. E. N. **Estudo de transferência de massa gás-líquido-sólido aplicado ao biorrefino da glicerina via oxidação catalítica**. Tese de Doutorado, Recife:PE, UFPE, 2017.

BRAINER, J. E. N., SALES, D. C. S., MEDEIROS, E. B. M., LIMA FILHO, N. M., & ABREU, C. A. M. Wet oxidation of glycerol into fine organic acids: catalyst selection and kinetic evaluation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p. 913-923, 2014.

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

BUFHAM, B. A.; RATHOR, M. N., The influence of viscosity on axial mixing in trickle flow in packed beds, **Trans IChemE**, vol.: 56, p.: 266-273, 1978.

BURGHARDT, A.; BARTELMUS, G.; JAROSZYNSKY, M.; KOLODZIEJ, A. Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with

cocurrent gas liquid downflow. **The Chemical Engineering Journal**, v.58, p.83-99, 1995.

BURGOS-CARA, A.; RUIZ-AGUDO, E.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C. Effectiveness of oxalic acid treatments for the protection of marble surfaces. **Materials & Design**, v. 115, p. 82-92, 2017.

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

CABRAL, A. C. S. **Valorização de Meios de Lactose Via Processos de Hidrogenação e Oxidação Catalíticos em Reator de Leito Gotejante**. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2015.

CASSANELLO, M. C.; MARTINEZ, O. M.; CUKIERMAN, A. L. Effect of the liquid axial dispersion on the behavior of fixed bed three phase reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 13-14, p. 3331-3338, 1992.

CHARPENTIER, J. C.; ELLMAN, M. J.; MIDOUX, N.; WILD, G.; LAURENT, A. A new, improved liquid hold-up correlation for trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 45, nº 7, p.1677–1684, 1989.

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

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

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

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

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

CUNHA, T.S.L. **Estudo de uma reação catalítica heterogênea em reator trifásico**. Monografia de Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, PE: UFC, 2009.

DAN, L.; SHIYU, C.; JING, G.; JUNHUA, W.; PING, C.; ZHAOYIN, H. Glycerol oxidation with oxygen over bimetallic pt–bi catalysts under atmospheric pressure. **Chinese Journal of Catalysis**, v.32, p.1831–1837, 2011.

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

DEMETRIS, T.; PAPAYANNAKOS, N. Axial dispersion and hold up in a bench-scale trickle-bed reactor at operating conditions. **Chemical Engineering Science**, v.49, nº.4, p.523-529, 1994.

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

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

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

DOMINGUES, L. M., & NOUR, E. A. A. Estudo hidrodinâmico de um sistema combinado filtro anaeróbio, biofiltro aerado submerso. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 23. ABES, 2005. p. 1-6.

DU, W., QUAN, N., LU, P., XU, J., WEI, W., & ZHANG, L. Experimental and statistical analysis of the void size distribution and pressure drop validations in packed beds. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 106, p. 115-125, 2016.

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

FELIZARDO, P.M.G. **Produção de biodiesel a partir de óleo usado de fritura**. QUERCUS – Centro de Informação de Resíduos, outubro, 2003.

FIORUCCI, A. R., SOARES, M. H. F. B., & CAVALHEIRO, E. T. G. Ácidos orgânicos: dos primórdios da química experimental à sua presença em nosso cotidiano. **Química Nova na Escola**, v. 15, n. 2, p. 6-10, 2002.

FOGLER. H.S. **Elements of chemical reaction engineering**. 4^a edition, New Jersey, Prentice Hall, 2012, 853 p.

FU, Meng-Shyang; TAN, Chung-Sung. Liquid holdup and axial dispersion in trickle-bed reactors. **Chemical engineering science**, v. 51, n. 24, p. 5357-5361, 1996.

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

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

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

GOMES, J. F., DE PAULA, F. B. C., GASPAROTTO, L. H. S., & TREMILIOSI-FILHO, G. The influence of the Pt crystalline surface orientation on the glycerol electro-oxidation in acidic media. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 88-93, 2012.

GUNJAL, P. R., KASHID, M. N., RANADE, V. V., & CHAUDHARI, R. V. Hydrodynamics of trickle-bed reactors: experiments and CFD modeling. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 44, n. 16, p. 6278-6294, 2005.

HABE, H.; SHIMADA, Y.; FUKUOKA, T.; Kitamoto, D.; Itagaki, M.; Watanabe, K.; Yanagishita, H.; Yakushi, T.; Matsushita, K.; Sakaki, K. Use of a gluconobacter frateurii mutant to prevent dihydroxyacetone accumulation during glyceric acid production from glycerol. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, Tokyo, v. 74, p. 2330-2332, 2010.

HAMID, S.B.A.; BASIRON, N; YEHYE, W.A.; SUDARSANAM, P; BHARGAVA, S.K. Nanoscale Pd-based catalysts for selective oxidation of glycerol with molecular oxygen: Structure-activity correlations. **Polyhedron**, v. 120, p. 124-133, 2016.

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

HOLADE, Y., MORAIS, C., SERVAT, K., NAPPORN, T. W., & KOKOH, K. B. Toward the electrochemical valorization of glycerol: Fourier transform infrared spectroscopic and chromatographic studies. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 10, p. 2403-2411, 2013.

HONDA, G. S., PAZMIÑO, J. H., LEHMANN, E., HICKMAN, D. A., & VARMA, A. The effects of particle properties, void fraction, and surface tension on the trickle-bubbly flow regime transition in trickle bed reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 402-408, 2016.

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

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

ILIUTA, I.; LARACHI, F. Hydrocarbon hydrodesulfurization in vertical, inclined and oscillating trickle beds—Hydrodynamics & reactor performance for offshore petroleum marine applications. **Fuel**, v. 186, p. 35-49, 2016.

KONDAMUDI, N.; MISRA, M.; BANERJEE, S.; MOHAPATRA, S.; MOHAPATRA, S. Simultaneous production of glyceric acid and hydrogen from the photooxidation of crude glycerol using TiSi₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.126, p.180– 185, 2012.

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

KUNDU, A.; SAROHA, A. K.; NIGAM, K. D. P. Liquid distribution studies in trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 21, p. 5963-5967, 2001.

KUZELJEVIC, Z. V.; DUDUKOVIC, M. P. Computational modeling of trickle bed reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 4, p. 1663-1671, 2012.

KWON, Y., BIRDJA, Y., SPANOS, I., RODRIGUEZ, P., & KOPER, M. T. Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the presence of bismuth. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 759-764, 2012.

KWON, Y., SCHOUTEN, K. J. P., & KOPER, M. Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes. **ChemCatChem**, v. 3, n. 7, p. 1176-1185, 2011.

KWON, Y.; SCHOUTEN, K. J. P.; KOPER, M. Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes. **ChemCatChem**, v. 3, n. 7, p. 1176-1185, 2011.

LAPPALAINEN, K.; MANNINEN, M.; ALOPÆUS, V.. CFD modeling of radial spreading of flow in trickle-bed reactors due to mechanical and capillary dispersion. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 2, p. 207-218, 2009.

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

LEE, J. D., TOMA, H. E., ARAKI, K., & ROCHA, R. C. **Química inorgânica não tão concisa**. Edgard Blucher, 1999.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 1ª ed. São Paulo, Editora Edgard, 2000, 563p.

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

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

LIMA FILHO, N. M. **Desenvolvimento experimental e modelagem do processo de hidrólise e hidrogenação da biomassa sacarídica**. Dissertação de Mestrado, Natal, RN: UFRN, 1991.

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

LLAMAS, J. D., PÉRAT, C., LESAGE, F., WEBER, M., D'ORTONA, U., WILD, G. Wire mesh tomography applied to trickle beds: A new way to study liquid maldistribution. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 9, p. 1765-1770, 2008.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. do R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. **Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber**, p. 229-261, 2004.

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

MARÇAL, M.S. **Valorização da Glicerina por Acetilação de Catalisadores Ácidos**. Dissertação de Mestrado, IST – Universidade de Lisboa - Portugal. 2015.

MARTÍNEZ-GALLEGOS, J. F., BURGOS-CARA, A., CAPARRÓS-SALVADOR, F., LUZÓN-GONZÁLEZ, G., & FERNÁNDEZ-SERRANO, M. Dihydroxyacetone crystallization: Process, environmental, health and safety criteria application for solvent selection. **Chemical Engineering Science**, v. 134, p. 36-43, 2015.

MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J. Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations. **Applied Catalysis A: General**, v. 332, n. 1, p. 8-21, 2007.

MELO, R.A. **Simulação Computacional do Processamento Catalítico do Glicerol em Reator de Leito Gotejante para a Obtenção de 1,2-Propanodiol e Etilenoglicol**. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2015.

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

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

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

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. 2017. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/matriz-energetica-de-2016-tera-maior-participacao-das-energias-renovaveis>. Acesso em 15 de agosto de 2017.

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. **Química Nova**, v.32, p.639-648, 2009.

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

NUNES, CLEITON A.; GUERREIRO, MÁRIO C. Oxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado: monitoramento quimiométrico da reação por ESI-MS e MIR. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 74-78, 2013.

NUNES, F. F. **Avaliação dinâmica do escoamento de uma coluna de leito fixo utilizando a técnica de distribuição de tempos de residência.** Monografia de Graduação em Engenharia Química, Recife, PE: UFPE, 2011.

OLIVEIRA, V. L.; **Estudos da atividade de catalisadores a base de níquel, suportados em carbono, para a eletro oxidação do glicerol**. Tese de Doutorado. São Carlos, SP: IQSC-USP, 2013.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The future of glycerol**. 2008.

PANT, H. J.; SHARMA, V. K. Radiotracer investigation in an industrial-scale oxidizer. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 99, p. 146-149, 2015.

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

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

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

RANADE, V. V.; CHAUDHARI, R.; GUNJAL, P. R. **Trickle bed reactors: Reactor engineering and applications**. Elsevier, 2011.

REGALBUTO, J. **Catalyst preparation: science and engineering**. 1 ed. New York: CRC Press, 2016. 488p.

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

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

ROQUET, L.; BELGSIR, E.M.; LBGER, J.M.; LAMY, C. kinetics and Mechanisms of the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol as Investigated by Chromatographic Analysis of the Reaction Products: Potential and pH Effects. **Eletroquímica Acta**, v.39, nº16, p. 2387-2394, 1994.

RUSSO, V., KILPIÖ, T., DI SERIO, M., TESSER, R., SANTACESARIA, E., MURZIN, D. Y., & SALMI, T. Dynamic non-isothermal trickle bed reactor with both internal diffusion and heat conduction: Sugar hydrogenation as a case study. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 102, p. 171-185, 2015.

SALGADO, M. T. **Modelo matemático para avaliação hidrodinâmica em reatores tubulares operando em regime não-permanente**. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SANKAR, M., DIMITRATOS, N., KNIGHT, D. W., CARLEY, A. F., TIRUVALAM, R., KIELY, C. J., HUTCHINGS, G. J. Oxidation of glycerol to glycolate by using supported gold and palladium nanoparticles. **ChemSusChem**, v. 2, n. 12, p. 1145-1151, 2009.

SANTOS, I.J. **Modelagem e simulação de um reator de leito fluidizado trifásico por meio de uma abordagem variacional**. Tese de Doutorado. Unicamp. 2002.

SANTOS, V. H. **Oxidação catalítica do glicerol utilizando catalisador ni-pt em um reator de leito gotejante**. Trabalho de Conclusão de Curso, Recife:PE, UFPE, 2016.

SAROHA, A. K. Solid-liquid mass transfer studies in trickle bed reactors. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 5, p. 744-747, 2010.

SAROHA, A. K.; NANDI, I. Pressure drop hysteresis in trickle bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 12, p. 3114-3119, 2008.

SATO, S., MORITA, T., FUKUOKA, T., KITAMOTO, D., & HABE, H. Microbial resolution of DL-glyceric acid for L-glyceric acid production with newly isolated bacterial strains. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 119, n. 5, p. 554-557, 2015.

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

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

SEDERMAN, A. J.; ALEXANDER, P.; GLADDEN, L. F. Structure of packed beds probed by magnetic resonance imaging. **Powder Technology**, v. 117, n. 3, p. 255-269, 2001.

SHEETS, J. P., LAWSON, K., GE, X., WANG, L., YU, Z., & LI, Y. Development and evaluation of a trickle bed bioreactor for enhanced mass transfer and methanol production from biogas. **Biochemical Engineering Journal**, v. 122, p. 103-114, 2017.

SIE, S. T.; KRISHNA, R. Process development and scale up: III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 14, n. 3, p. 203-252, 1998.

SIEGFRIED, H., CLETO, E. Modelagem hidrodinâmica de reatores anaeróbios de escoamento ascendente e manta de lodo (UASB). In: **Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental**, 25. AIDIS, 1996.

DA SILVA, F. M., SANTANA, S. A. A., BEZERRA, C. W. B. Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). **Cadernos de Pesquisa**, v. 17, n. 3, 2011.

SILVA, J. D.; ABREU, C. A. M. Mathematical modeling of a three-phase trickle bed reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 3, p. 567-576, 2012.

SOARES, C. H. M. **Processamento contínuo da oxidação catalítica do glicerol em reator de leito gotejante**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2013.

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

SOLBES-GARCÍA, Á., MIRANDA-VIDALES, J. M., NIETO-VILLENA, A., HERNÁNDEZ, L. S., NARVÁEZ, L. Evaluation of the oxalic and tartaric acids as an alternative to citric acid in aqueous cleaning systems for the conservation of contemporary acrylic paintings. **Journal of Cultural Heritage**, v. 25, p. 127-134, 2017.

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

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

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

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

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

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

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, n. 15, p. 3278-3285, 2008.

ZAPICO, R. R., MARÍN, P., DÍEZ, F. V., & ORDÓÑEZ, S. Performance of a cell-foam trickle-bed reactor for phenol wet oxidation: Influence of operation parameters and modelling. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 35-43, 2017.

ZHANG, J., ZHU, C., SUN, H., & PENG, Q. Separation of glycolic acid from glycolonitrile hydrolysate using adsorption technology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 391-398, 2017.

ZHOU, C. H. C., BELTRAMINI, J. N., FAN, Y. X., LU, G. M. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.

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

APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÕES

Este Apêndice trata sobre as curvas de calibração dos padrões utilizados nas análises cromatográficas e estão apresentadas pelas Figuras 63 até 67. Foram calculadas as concentrações referentes ao reagente (glicerol) e produtos (ácidos orgânicos) referentes às operações de oxidação do glicerol em RLL e RLG.

Figura 63 - Curva de calibração do glicerol desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE. Condições: $C_G = 0,5; 1; 5; 10; 15$ e 20 g.L^{-1} , coluna cromatográfica Aminex HPX-87H, a 353K , fase móvel H_2SO_4 ($0,005\text{M}$), $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$.

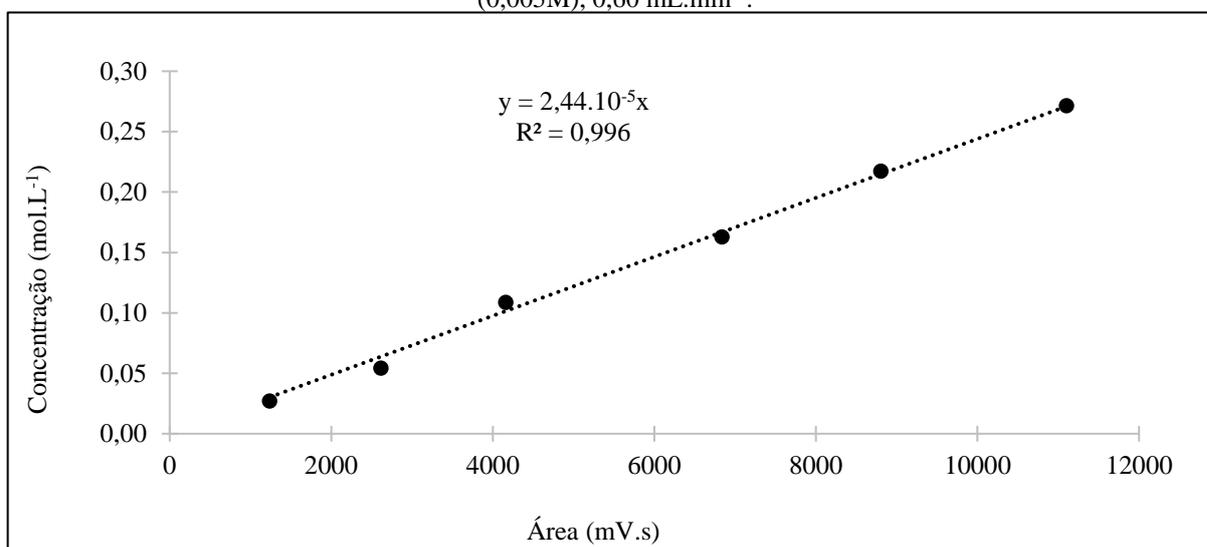


Figura 64 - Curva de calibração do ácido oxálico desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE. Condições: $C_G = 1; 5; 10; 15$ e 20 g.L^{-1} , coluna cromatográfica Aminex HPX-87H, a 353K , fase móvel H_2SO_4 ($0,005\text{M}$), $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$.

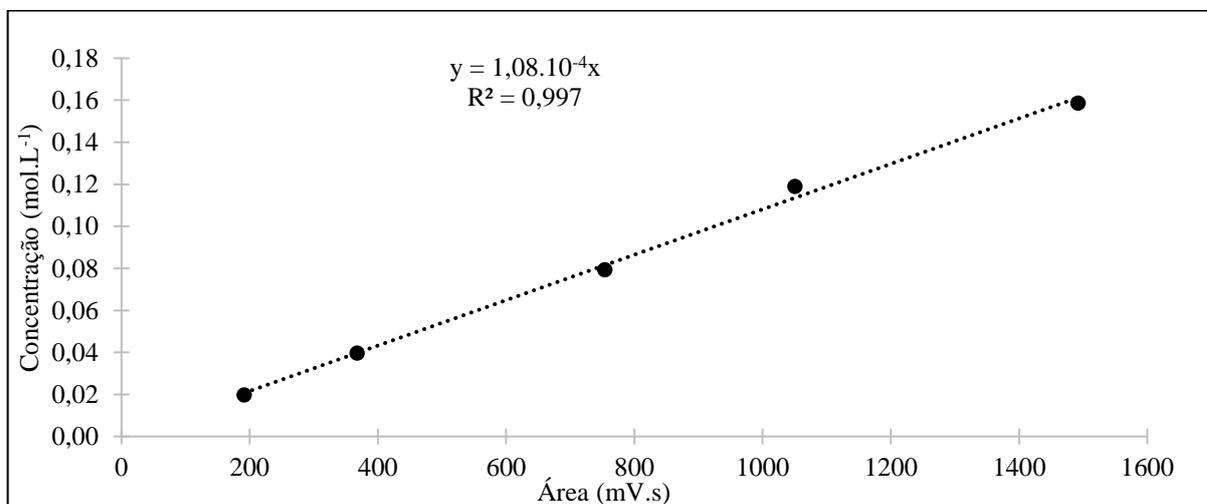


Figura 65 - Curva de calibração do ácido tartrônico desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE. Condições: $C_G = 1; 10; 15$ e 20 g.L^{-1} , coluna cromatográfica Aminex HPX-87H, a 353K , fase móvel H_2SO_4 ($0,005\text{M}$), $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$.

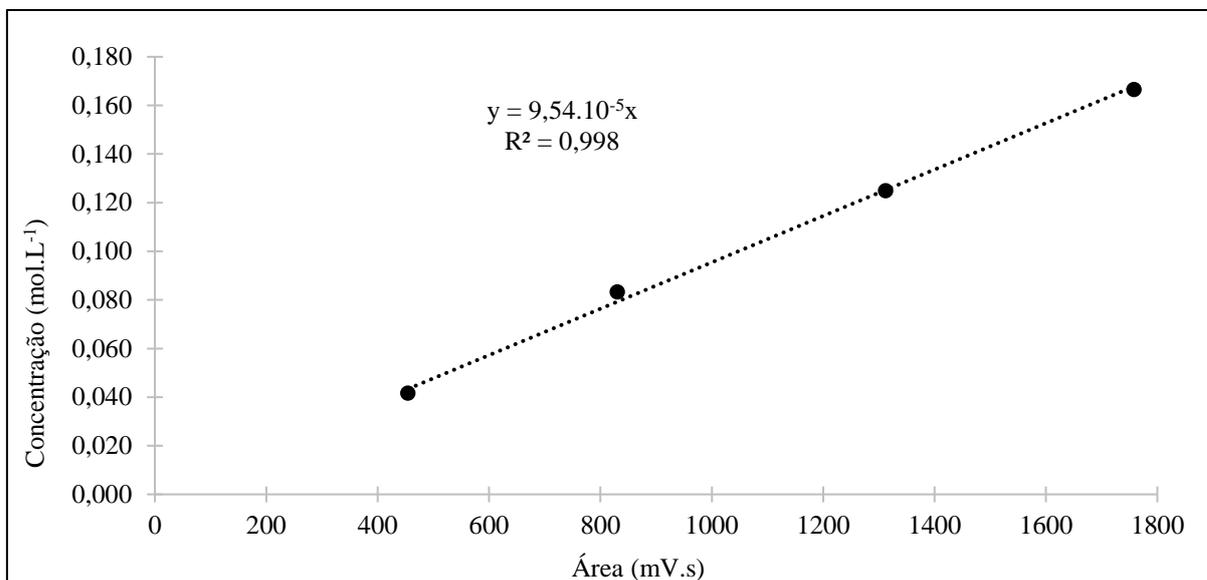


Figura 66 - Curva de calibração do ácido glicólico desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE. Condições: $C_G = 1; 5; 10; 15$ e 20 g.L^{-1} , coluna cromatográfica Aminex HPX-87H, a 353K , fase móvel H_2SO_4 ($0,005\text{M}$), $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$.

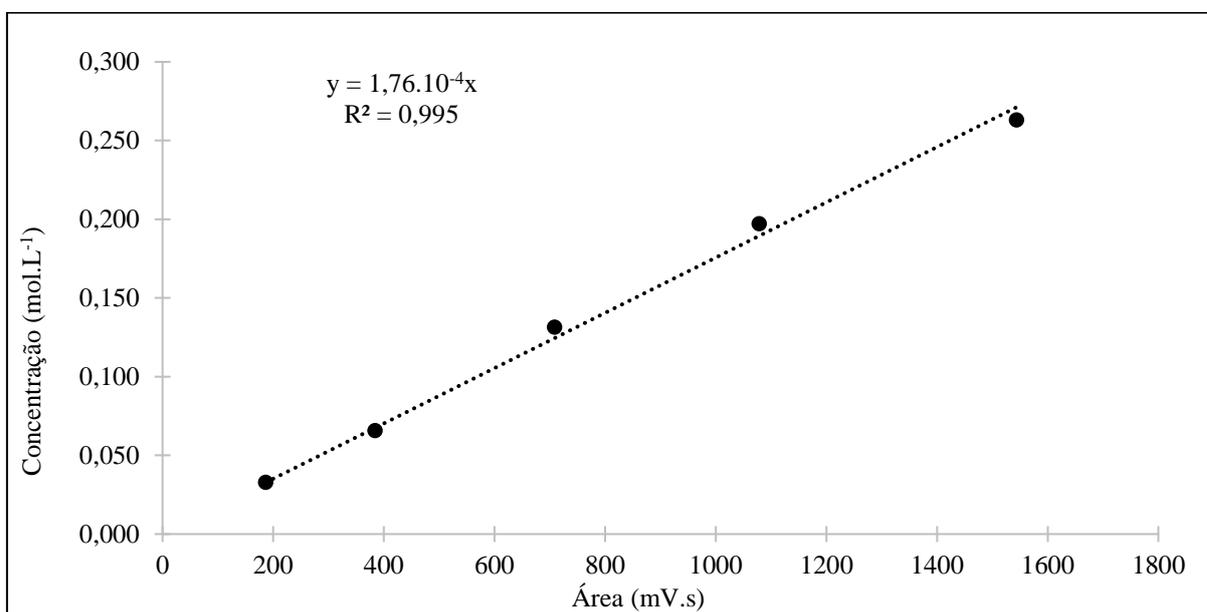
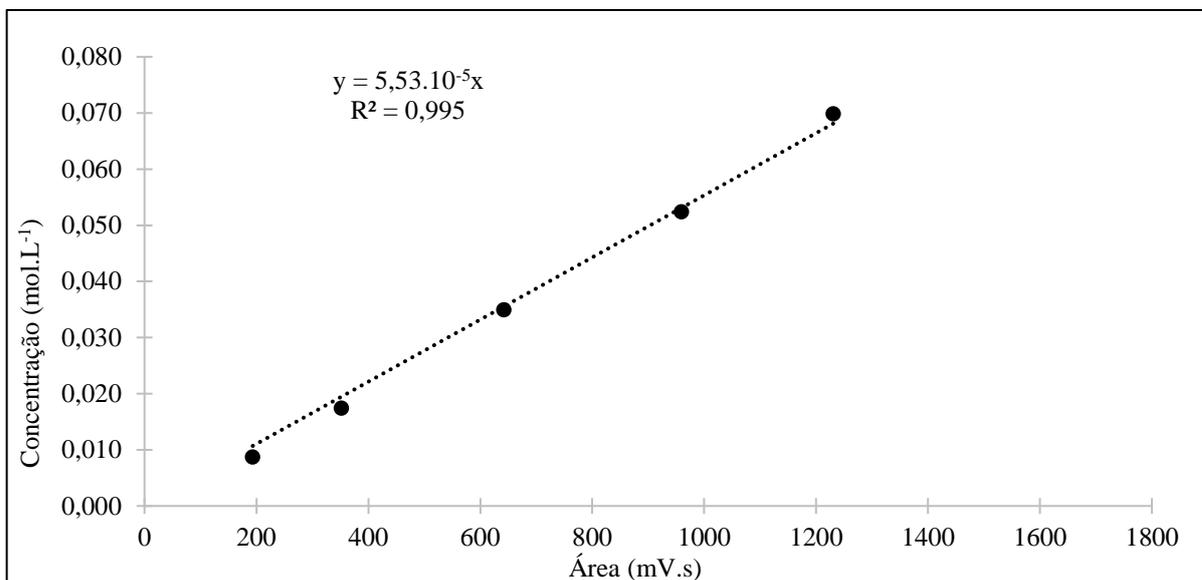


Figura 67 - Curva de calibração do ácido glicérico desenvolvida pelo método de padrão externo em CLAE. Condições: $C_G = 1; 5; 10; 15$ e 20 g.L^{-1} , coluna cromatográfica Aminex HPX-87H, a 353K , fase móvel H_2SO_4 ($0,005\text{M}$), $0,60 \text{ mL.min}^{-1}$.



APÊNDICE B - ALGORITMO

Este algoritmo trata da otimização dos dados das reações de oxidação do glicerol em reator de leito de lama, onde os principais parâmetros cinéticos são otimizados.

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% Ajuste cinética
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
function final50
```

```
clc; clear;
```

```
global CBASE GLY0 DHA0 GCA0 TTA0 n M V
```

```
%-----
```

```
% Dados de entrada
```

```
%-----
```

```
CBASE = 64; % g/L
```

```
M = 7.0;
```

```
V = 0.5;
```

```
%-----
```

```
GLY0 = 1.14;
```

```
GCA0 = 00.000;
```

```
TTA0 = 00.000;
```

```
DHA0 = 00.000;
```

```
OXA0 = 00.000;
```

```
%-----
```

```
% GLY = [88.236 69.590 52.831 40.839 28.047 12.384 03.736 03.075 01.102 02.161];
```

```
% GCA = [0.0000 13.617 22.424 33.219 48.003 60.358 69.156 70.760 71.354 72.371];
```

```
% TTA = [0.0000 0.9130 1.7710 3.0720 5.5070 8.7180 12.847 15.897 17.253 18.515];
```

```
% DHA = [0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 1.4890 7.2380 13.487 16.001 14.939 18.259];
```

```
% OXA = [0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 1.2900 1.8700];
```

```
%GLY = [0.969 0.804 0.625 0.468 0.334 0.262 0.182 0.138 0.091 0.067 0.035 ];
```

```
%GCA = [0.000 0.122 0.242 0.366 0.473 0.562 0.615 0.643 0.650 0.652 0.650 ];
```

```
%TTA = [0.000 0.004 0.022 0.038 0.058 0.069 0.076 0.082 0.0920 0.110 0.124 ];
```

```

%DHA = [0.000 0.025 0.037 0.057 0.065 0.074 0.093 0.113 0.127 0.139 0.150
];;%18.259];
%OXA = [0.000 0.000 0.000 0.003 0.006 0.013 0.018 0.024 0.032 0.034 0.036 ];
GLY = [1.14 0.86 0.80 0.71 0.61 0.52 0.49 0.45 0.38];
GCA = [0.00 0.11 0.22 0.30 0.36 0.40 0.46 0.52 0.58];
TTA = [0.00 0.00 0.01 0.02 0.03 0.03 0.04 0.05 0.06];
DHA = [0.00 0.06 0.13 0.18 0.22 0.25 0.29 0.33 0.37];
%-----
t = 0:30:240;
tmod = 0:0.1:200;
%-----
% Solução
%-----
%p = 9; % número de parâmetros ou constantes
%n = 5; número de taxas reacionais
p = 7;
n = 4;
%-----
k0 = ones(p,1)*0.0001; % estimativa inicial
fun = @(k) fobj(k,t,GLY,GCA,TTA,DHA);% função objetivo
A = -diag(ones(p,1),0); % matriz A da restrição
B = zeros(1,p); % matriz B da restrição
options = optimset('Display','iter','Algorithm','interior-point');

m = fmincon(fun,k0,A,B,[],[],[],[],[],options);
k1 = m(1)
k2 = m(2)
k3 = m(3)
%k4 = m(4)
%k5 = m(5)

KGLY = m(4)
KGCA = m(5)
KTTA = m(6)
KDHA = m(7)
%-----
Fmod = ode15s(@(t,y) fTeo(t,y,m),t,[GLY0 GCA0 TTA0 DHA0]); % solução a partir dos resultados

GLYTeo = real(deval(Fmod,t,1));
GCATeo = real(deval(Fmod,t,2));

```

```

TTATeo = real(deval(Fmod,t,3));
DHATeo = real(deval(Fmod,t,4));
%OXATeo = real(deval(Fmod,t,5));

RGLY = abs(corr2(GLY,GLYTeo))
RGCA = abs(corr2(GCA,GCATeo))
RTTA = abs(corr2(TTA,TTATeo))
RDHA = abs(corr2(DHA,DHATeo))
%ROXA = abs(corr2(OXA,OXATeo))
%-----

clc
disp('%-----%')
disp('Constantes de velocidade')
disp('%-----%')
disp(['k1: ' num2str(k1)])
disp(['k2: ' num2str(k2)])
disp(['k3: ' num2str(k3)])
%disp(['k4: ' num2str(k4)])
%disp(['k5: ' num2str(k5)])
disp('%-----%')
disp('Constantes de equilíbrio')
disp('%-----%')
disp(['KGLY: ' num2str(KGLY)])
disp(['KGCA: ' num2str(KGCA)])
disp(['KTTA: ' num2str(KTTA)])
disp(['KDHA: ' num2str(KDHA)])
disp('%-----%')
disp('Correlação')
disp('%-----%')
disp(['RGLY: ' num2str(RGLY)])
disp(['RGCA: ' num2str(RGCA)])
disp(['RTTA: ' num2str(RTTA)])
disp(['RDHA: ' num2str(RDHA)])
%disp(['ROXA: ' num2str(ROXA)])
disp('%-----%')

figure(1)
plot(t, GLY, '*r', t, GCA, '*b', t, TTA, '*k', t, DHA, '*g', t, GLYTeo, '-r', t, GCATeo, '-b', t, TTATeo, '-k', t, DHATeo, '-g')
xlabel('t')
ylabel('C')

```

```

legend('GLY_{exp}','GCA_{exp}','TTA_{exp}','DHA_{exp}','GLY_{mod}','GCA_{mod}','TTA_{mod}','DHA_{mod}')
%-----
% Função objetivo
%-----
function fob = fobj(k,t,GLY,GCA,TTA,DHA)
global GLY0 GCA0 TTA0 DHA0
fT = ode15s(@(t,y) fTeo(t,y,k),t,[GLY0 GCA0 TTA0 DHA0 ]);

GLYTeo = real(deval(fT,t,1));
GCATeo = real(deval(fT,t,2));
TTATeo = real(deval(fT,t,3));
DHATeo = real(deval(fT,t,4));
%OXATeo = real(deval(fT,t,5));

RGLY = norm(GLY-GLYTeo)/norm(GLY);
RGCA = norm(GCA-GCATeo)/norm(GCA);
RTTA = norm(TTA-TTATeo)/norm(TTA);
RDHA = norm(DHA-DHATeo)/norm(DHA);
%ROXA = norm(OXA-OXATeo)/norm(OXA);

R = RGLY + RGCA + RTTA + RDHA;
fob = R;
%-----
% Sistema de equações
%-----
function dy = fTeo(t,y,k)

global n CBASE M V

dy = zeros(n,1);
%-----
GLY = y(1);
GCA = y(2);
TTA = y(3);
DHA = y(4);
%OXA = y(5);
%-----
k1 = k(1);
k2 = k(2);

```

```

k3 = k(3);
%k4 = k(4);
%k5 = k(5);
%-----
KGLY = k(4);
KGCA = k(5);
KTTA = k(6);
KDHA = k(7);
%-----
%rGLY = -k1*CBASE*KGLY*GLY/(1+KGLY*GLY) - k3*CBASE*KGLY*GLY/(1+KGLY*GLY);
%rGCA = k1*CBASE*KGLY*GLY/(1+KGLY*GLY) - k2*CBASE*KGCA*GCA/(1+KGCA*GCA);
%rTTA = k2*CBASE*KGCA*GCA/(1+KGCA*GCA) - k5*CBASE*KTTA*TTA/(1+KTTA*TTA);
%rDHA = k3*CBASE*KGLY*GLY/(1+KGLY*GLY) - k4*CBASE*KDHA*DHA/(1+KDHA*DHA);
%rOXA = k4*CBASE*KDHA*DHA/(1+KDHA*DHA) + k5*CBASE*KTTA*TTA/(1+KTTA*TTA);
rGLY = -k1*CBASE*KGLY*GLY/(1+KGLY*GLY) - k3*CBASE*KGLY*GLY/(1+KGLY*GLY);
rGCA = k1*CBASE*KGLY*GLY/(1+KGLY*GLY) - k2*CBASE*KGCA*GCA/(1+KGCA*GCA);
rTTA = k2*CBASE*KGCA*GCA/(1+KGCA*GCA);
rDHA = k3*CBASE*KGLY*GLY/(1+KGLY*GLY);
%-----
dy(1) = rGLY*M/V;
dy(2) = rGCA*M/V;
dy(3) = rTTA*M/V;
dy(4) = rDHA*M/V;
%dy(5) = rOXA*M/V;
%-----

```

APÊNDICE C – PROPRIEDADES FÍSICOQUÍMICAS

A Tabela 38 contém informações sobre as propriedades físicas das fases móveis e da fase fixa do RLG usado nos testes fluidodinâmicos e reacionais.

Tabela 38 - Propriedades físicas das fases móveis (água destilada e O₂) e da fase fixa (carvão ativado) a temperatura ambiente.

Massa específica da água destilada	997,74 kg.m ⁻³
Massa específica do glicerol	1336,06 kg.m ⁻³
Massa específica do O ₂	1,35 kg.m ⁻³
Viscosidade da água	1,00.10 ⁻³ Pa.s
Viscosidade do glicerol	1,48 Pa.s
Tensão superficial da água	7,50.10 ⁻² N.m ⁻¹
Tensão superficial do glicerol	5,90.10 ⁻² N.m ⁻¹
Massa molecular do glicerol	92,09 Kg.kmol ⁻¹
Porosidade externa do leito	0,23
Diâmetro médio das partículas de carvão ativado	1,70.10 ⁻³ m
Massa específica da solução (água + glicerol)	1024,10 kg.m ⁻³
Viscosidade da solução (água + glicerol)	0,15 Pa.s
Tensão superficial da solução (água + glicerol)	7,30. 10 ⁻² N.m ⁻¹
Título em massa da Glicerina	0,10
Massa do carvão ativado usada	21,00 g

APÊNDICE D - CROMATOGRAMA

Na Figura 68 está disponível 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 foram coletados por um software (VARIAN STAR).

Figura 68 - Cromatograma característico das análises de reagente e produtos do processo de oxidação do glicerol. Coluna AMINEX PX-87H, eluente: ácido sulfúrico (4,00 mM), 0,60 mL.min⁻¹, 50°C e detector de índice de refração.

