



PROGRAMA PRH30.1-ANP/FINEP

Engenharia do processamento de petróleo e gás, produção de biocombustíveis e energias renováveis

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:

Biocombustíveis e demais energias renováveis.



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Oxidação catalítica do glicerol, coproduto do processo de produção do biodiesel

Glenda Evelyn Maria de Freitas

Orientadora: Prof.^a Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Coorientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

SETEMBRO, 2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GLENDY EVELYN MARIA DE FREITAS

**OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL, COPRODUTO DO PROCESSO DE
PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

SETEMBRO, 2024

GLENDY EVELYN MARIA DE FREITAS

**OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL, COPRODOTO DO PROCESSO DE
PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Coorientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

RECIFE

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Freitas, Glenda Evelyn Maria de.

Oxidação catalítica do glicerol, coproduto do processo de produção do biodiesel
/ Glenda Evelyn Maria de Freitas. - Recife, 2024.

63 p. : il., tab.

Orientador(a): Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Coorientador(a): Nelson Medeiros de Lima Filho

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -
Bacharelado, 2024.

Inclui referências, apêndices.

1. oxidação. 2. glicerol. 3. catalisador trimetálico. 4. temperatuta. I. Moraes
Medeiros, Eliane Bezerra de . (Orientação). II. Lima Filho, Nelson Medeiros de.
(Coorientação). IV. Título.

660 CDD (22.ed.)

GLEND A EVELYN MARIA DE FREITAS

**OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL, COPRODUTO DO PROCESSO DE
PRODUÇÃO DO BODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 02/09/2024

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Rafael Araújo Melo
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

À Deus,

Aos meus pais, Jaci e Rael, por um somatório infinito de coisas boas,

Aos meus amigos, Renata e Tatiane que me acompanharam nessa jornada e principalmente aos do ambiente acadêmico Matheus, Alice M., Alice Z., Thaisa, Jean, J. Eduardo e Diane que entendem de perto essa correria,

Aos professores Eliane e Nelson, pelo acompanhamento nos experimentos laboratoriais, pelo aprendizado adquirido e pela atenção e suporte no decorrer do projeto,

Aos colegas do Laboratório de Processos Catalíticos da universidade por toda a ajuda prestada ao longo do desenvolvimento desse projeto,

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

As tendências contínuas em aumentar a produção de biodiesel se traduzem em maior produção excedente de glicerol, impulsionando a necessidade de desenvolver produtos de maior valor agregado como os alfa-hidroxiácidos, muito aplicados nas indústrias farmacêuticas e de cosméticos. Os principais produtos das reações do glicerol incluem o ácido glicérico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, e ácido tartrônico. O presente trabalho dedicou-se à síntese de catalisador trimetálico a base de níquel, cobre e paládio suportados em carvão ativado (Ni-Pd-Cu/CA), aplicado a oxidação do glicerol para produção de ácido glicérico. Em trabalhos anteriores foram avaliados parâmetros reacionais como concentração de hidróxido de sódio, fazendo valer a influência da razão molar NaOH/glicerol, vazão volumétrica de oxigênio, tempo de reação e temperatura, de modo a observar as respostas em termos de seletividade, conversão e rendimento da oxidação catalítica do glicerol para produção de alfa-hidroxiácidos que, economicamente, possuem valores de mercado superiores ao glicerol. A reação de oxidação do glicerol foi conduzida em um reator do tipo leito de lama feito em vidro borossilicato, com capacidade de 1 litro, munido de agitação mecânica, encamisado, operando em batelada. As condições operacionais foram as seguintes: concentração inicial de glicerol 100 g/L, massa de catalisador de 7 g, massa de NaOH de 60 g/L, volume da solução de 700 mL, agitação de 500 rpm, vazão de oxigênio de 150 L.h⁻¹ e tempo de reação de 150 minutos, e cujas temperaturas estudadas foram 50°C, 60°C e 70°C. A síntese dos catalisadores foi realizada pelo método impregnação úmida e foram caracterizados por diversas técnicas, área superficial específica (BET), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados de caracterização dos catalisadores preparados permitiram observar a presença do suporte de carvão ativado, presença de óxidos dos metais utilizados, com boa impregnação da fase metálica no suporte catalítico. Concluiu-se que a temperatura da reação mais promissora foi a 70°C, obtendo-se conversão do glicerol da ordem de 92,77% e seletividade em ácido glicérico de 83,07%, considerando as melhores condições. As constantes cinéticas encontradas para a reação em 70°C, com razão molar de 1,4 foram: $k_1 = 6,31 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 2,77 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, $k_3 = 3,79 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Palavras-chave: oxidação, glicerol, catalisador trimetálico, temperatura.

ABSTRACT

Ongoing trends in increasing biodiesel production translate into higher surplus production of glycerol, driving the need to develop higher value-added products such as alpha-hydroxy acids, widely used in the pharmaceutical and cosmetic industries. The main products of glycerol reactions include glyceric acid, glycolic acid, lactic acid, malic acid, and tartronic acid. This work focused on the synthesis of a trimetallic catalyst based on nickel, copper, and palladium supported on activated carbon (Ni-Pd-Cu/AC), applied to the oxidation of glycerol for the production of glyceric acid. Previous works evaluated reaction parameters such as sodium hydroxide concentration, highlighting the influence of the NaOH/glycerol molar ratio, oxygen volumetric flow rate, reaction time, and temperature, to observe responses in terms of selectivity, conversion, and yield of the catalytic oxidation of glycerol for the production of alpha-hydroxy acids, which economically have higher market values than glycerol. The glycerol oxidation reaction was conducted in a glass borosilicate slurry bed reactor with a capacity of 1 liter, equipped with mechanical agitation, jacketed, operating in batch mode. The operational conditions were as follows: initial glycerol concentration 100 g/L, catalyst mass 7g, NaOH mass 60 g/L, solution volume 700 mL, stirring at 500 rpm, oxygen flow rate 150 L.h⁻¹, and reaction time 150 minutes, with studied temperatures of 50°C, 60°C, and 70°C, resulting in glycerol conversion around 92,77% and glyceric acid selectivity of 83,07%. The synthesis of the catalysts was carried out by the wet impregnation method and they were characterized by various techniques, specific surface area (BET), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The characterization results of the prepared catalysts showed the presence of the activated carbon support, the presence of metal oxides used, with good impregnation of the metallic phase on the catalytic support. In view of the above, it can be concluded that temperature was the parameter that most influenced the reaction, with the most promising result being at 70°C, considering the best conditions for higher selectivity in glyceric acid. The kinetic constants discovered for the occurrence at 70°C, with a molar ratio of 1.4 were: $k_1=6,31 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, $k_2=2,77 \times 10^{-1} \text{min}^{-1}$, $k_3=3,79 \times 10^{-1} \text{min}^{-1}$.

Keywords: oxidation, glycerol, trimetallic catalyst, temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mudança na produção global de biodiesel em 2016–2022 anos (milhões de litros).....	13
Figura 2 - Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais	16
Figura 3 - Tendência de consumo de mercado do glicerol	17
Figura 4 - Via de reação de oxidação do glicerol sob condição alcalina	20
Figura 5 - Esquema do mecanismo de reação proposto para oxidação seletiva de glicerol (a) para ácido glicérico sobre Pt e (b) para Dihidroxiacetona no sistema Bi-Pt.	22
Figura 6 - Desempenho de um catalisador de óxido de Ni -Co com distorções de rede .23	
Figura 7 - Método convencional de deposição-precipitação para a produção de ácidos carboxílicos	23
Figura 8 - Método de eletrodeposição usado para a oxidação seletiva de glicerol para produzir ácido glicérico	24
Figura 9 - Esquema de reação para a oxidação com oxigênio sob catalisador Au/CA. ..	25
Figura 10 - Resumo da Conversão e seletividade a vários ácidos carboxílicos	27
Figura 11 - Fluxograma de processo simplificado para a produção de ácidos a partir do glicerol	27
Figura 12 - Fluxograma da síntese do catalisador	30
Figura 13 - Forno de calcinação/redução. 1.Forno; 2. Reator de redução/calcinação;3. Rotâmetro para gás	31
Figura 14 - Reator de vidro borossilicato encamisado do tipo de leito de lama	33
Figura 15 - Cromatógrafo líquido de alta eficiência do LPC	35
Figura 16 - Difratograma de Raio-X para o catalisador Ni-Pd-Cu/CA.	37
Figura 17 - Espectro do catalisador utilizado	38
Figura 18 - Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ para o suporte	39
Figura 19 - Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ para o catalisador	40
Figura 20 - Mecanismo Simplificado Proposto para a Reação de Oxidação do Glicerol em Presença do Catalisador de Ni-Cu-Pd/CA em Meio Reacional.	42
Figura 21 - Evolução cinética da oxidação do glicerol na presença do catalisador de Ni-Cu-Pd/CA. Condições operacionais: T= 70°C, P= 1 atm, N= 500 rpm, NaOH/Glicerol=1,4 e QO ₂ = 150 L/h.....	43
Figura 22 - Conversão do glicerol, Seletividade e Rendimento do ácido glicérico nas temperaturas de 50°C, 60°C e 70°C. Efeito da temperatura na formação do ácido glicérico.	45
Figura 23 - Mecanismo de Langmuir – Hinshelwood, proposto para a reação de oxidação do glicerol catalisada por Cu-Ni-Pd/CA.	47
Figura 24 – Comparação entre os valores experimentais e teóricos obtido a partir do modelo heterogêneo. Condições operacionais: T = 70°C; [NaOH]/[Glicerol] = 1,4; Concentração inicial do glicerol = 100 g/dm ³ ; Massa de catalisador = 7g; Volume de solução = 0,7 dm ³	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Oxidação do glicerol sobre catalisadores metálicos a 50°C	21
Tabela 2 - Valores da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros.	41
Tabela 3 - Valores de conversão e seletividade	42
Tabela 4 - Comparação de estudos da literatura para a oxidação de glicerol (G) em ácido glicérico (AG) em meio alcalino.	45
Tabela 5 - Valores das constantes de velocidade e equilíbrio para o catalisador Cu-Ni-Pd/CA, em meio alcalino contendo NaOH, na temperatura de 70°C.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG	Ácido Glicérico
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AT	Ácido tartrônico
AGL	Ácido glicólico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DRX	Difração de raio- X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier GC Cromatografia Gasosa
G	Glicerol
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LPC	Laboratório de Processos Catalíticos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. OBJETIVO GERAL.....	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
3.1. GLICEROL DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	16
3.2. OXIDAÇÃO DO GLICEROL.....	17
3.3. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA OXIDAÇÃO DO GLICEROL.....	18
3.4. ATIVIDADE CATALÍTICA NA OXIDAÇÃO DE GLICEROL.....	20
3.5. MECANISMOS DE REAÇÃO.....	25
4. METODOLOGIA.....	29
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	29
4.2. SÍNTESE DO CATALISADOR.....	29
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	31
4.3.1. Difração de raios X (DRX).....	31
4.3.2. Porosidade e área superficial (BET).....	32
4.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR.....	32
4.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	33
4.4.1. Análise dos Produtos de Reação.....	35
4.4.2. Modelagem Cinética da Reação.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	37
5.1.1. Difração de raios X (DRX).....	37
5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR.....	38
5.1.3. Porosidade e área superficial (BET).....	39
5.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	41
5.3. MODELAGEM CINÉTICA ASSOCIADA AOS EFEITOS DE SUPERFÍCIE.....	46
6. CONCLUSÕES.....	53

REFERÊNCIA	54
APÊNDICE A - Curvas de Calibração do Glicerol e dos Ácidos Orgânicos	62

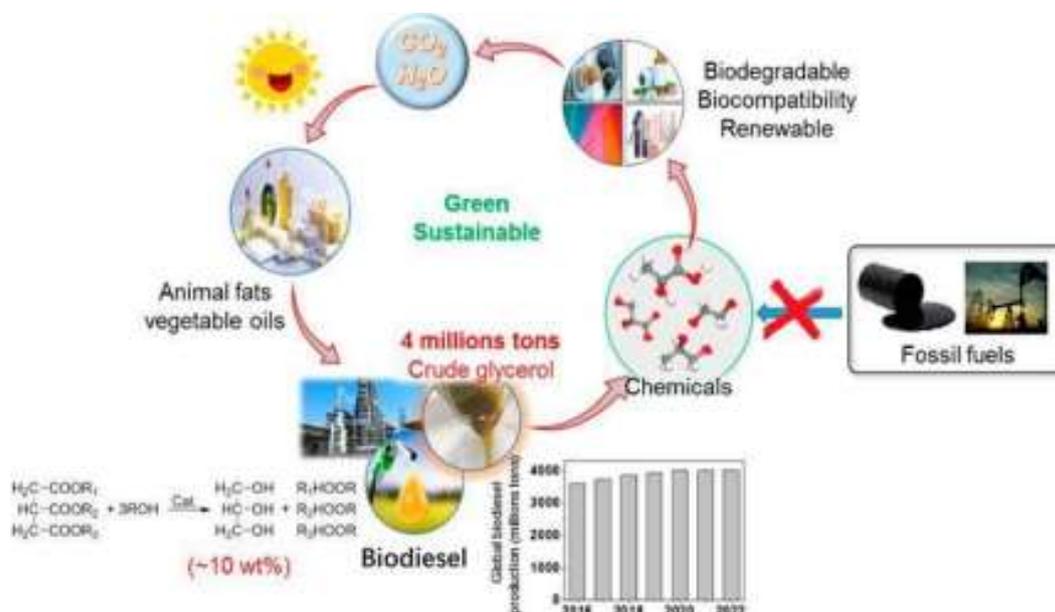
1. INTRODUÇÃO

A busca atual por novas fontes de energia, para reconfigurar a matriz energética do Brasil em prol do desenvolvimento sustentável, despertou o interesse na produção do biodiesel. Por se tratar de um combustível limpo e renovável, o governo federal criou um programa de incentivos para viabilizar o seu desenvolvimento (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2024).

O biodiesel composto de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa é derivado de óleos vegetais, gordura animal, microalgas e até óleos de cozinha residuais pela reação de transesterificação triglicerídeo-metanol ou etanolise (ABOELAZAYEM et al., 2018). Em geral, a produção de biodiesel também produz uma grande quantidade de glicerol, cerca de 10% em peso da produção total de biodiesel.

O rápido crescimento na indústria de biodiesel, devido à sua alta eficiência e sustentabilidade, resultaram em excesso de glicerol (cerca de 4.000.000 toneladas por ano), esquematizado na Figura 1 (ZHANG et al., 2022), levando a uma queda acentuada no preço do glicerol (THOAI et al., 2017).

Figura 1 - Mudança na produção global de biodiesel em 2016–2022 anos (milhões de litros).



Fonte: Zhang et al., (2022)

A transformação catalítica de glicerol de baixo custo em produtos de maior valor agregado é considerada uma das tecnologias mais promissoras para a atualização do glicerol

em produtos renováveis (ZHANG et al., 2022). Vários processos de conversão catalítica têm sido propostos para a transformação de glicerol em produtos químicos com alto valor agregado, como 1,3-propanodiol, 1,2- propanodiol, ácido succínico, poliésteres de ácido láctico e poligliceróis (MOITA; FRECHES; LEMOS, 2014). Além de uma variedade de produtos de interesse para as indústrias farmacêuticas e de química fina, tais como os ácidos glicérico (AG) e tartrônico (AT) (FAN; BURTHON; ZHOU, 2010) e (KONG et al., 2016).

O ácido glicérico (ou ácido 2,3-dihidroxiopropanoico) é um composto orgânico natural, com solubilidade em água e álcool. Os sais e ésteres do ácido glicérico são comumente denominados gliceratos. Naturalmente presente em uma variedade de plantas, como amendoins, alcachofras, tomates, maçãs, bananas e uvas, o ácido glicérico é um constituinte fitoquímico (HABE et al., 2010; KONDAMUDI et al., 2012). Suas aplicações são diversas: é utilizado como matéria-prima na fabricação de goma de mascar, é considerado um estimulante hepático e colesterolítico, acelerando a oxidação de etanol e acetaldeído (SOARES, 2013). Além disso, é empregado como matéria-prima na produção de surfactantes funcionais e polímeros e tem aplicação na indústria de química fina, especialmente na fabricação de cosméticos, como descrito por Sato (2015).

De acordo com estudos realizados por Rahim et al. (2020), dos produtos disponíveis a partir de reações de oxidação de glicerol, o preço, em dólar, do AG é 1805/g, considerando pureza de 99%, do AT 1564/g com pureza de 97% e 3225/kg do AGL com 99% pureza. Com isso, o aumento da demanda de indústrias de uso final, como farmacêutica e de cuidados pessoais, é o principal impulsionador do mercado de glicerol.

A reação de oxidação catalítica do glicerol é muito estudada em reatores heterogêneos trifásicos do tipo leito de lama. A fase gasosa entra em contato com a fase líquida onde o catalisador sólido está em suspensão. Inicialmente ocorre uma etapa física de adsorção dos reagentes nas superfícies do catalisador. Em seguida, os reagentes interagem entre si produzindo o ácido orgânico. O produto pode sofrer dessorção e voltar para a fase líquida ou permanecer na superfície do catalisador e continuar a rota oxidativa formando outros ácidos.

A seletividade e a conversão de tais compostos estão sendo objeto de estudo aprofundado nos últimos anos. A escolha do catalisador e do suporte, as condições operacionais do reator dos processos adsorptivos e químicos ajudam a compreender o mecanismo de reação, permitindo a modelagem precisa dos reatores e conseqüentemente a obtenção de resultados que ajudem a viabilizar a produção de biodiesel, através da valorização do glicerol para obtenção de melhores resultados.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Neste cenário, este trabalho tem como objetivo geral estudar a reação de oxidação do glicerol em presença de catalisador trimetálico cobre, paládio e níquel (Cu, Pd e Ni) suportado em carvão ativado (CA) em meio alcalino.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar esse objetivo, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

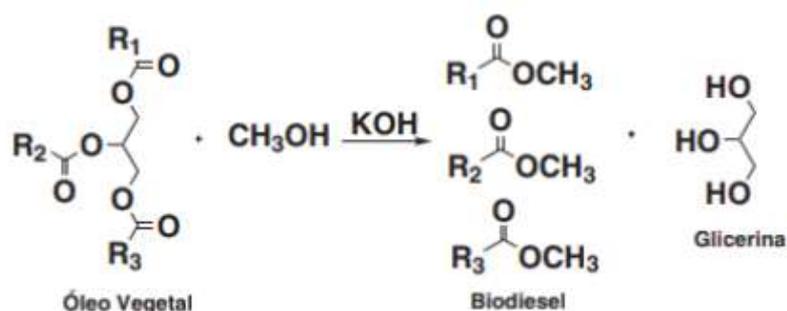
- Preparar o catalisador trimetálico a base de paládio, níquel e cobre utilizando carvão ativado como suporte;
- Caracterizar os materiais preparados por área superficial específica (BET), difração de raios X (DRX), análises espectroscópicas, destacando infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar as reações de oxidação em meio alcalino, verificando a influência do tempo e temperatura do meio reacional;
- Avaliar conversão, seletividade e rendimento da reação;
- Propor e avaliar mecanismo segundo a hipótese do modelo de Langmuir Hinshelwood;
- Validar o modelo cinético segundo o mecanismo proposto a partir dos dados experimentais obtidos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. GLICEROL DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O glicerol pode ser produzido através do processo de transesterificação, onde um mol de triglicerídeo resulta em três mols de biodiesel e um mol de glicerina (nome comercial do glicerol), conforme representado na Figura 2.

Figura 2 - Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.

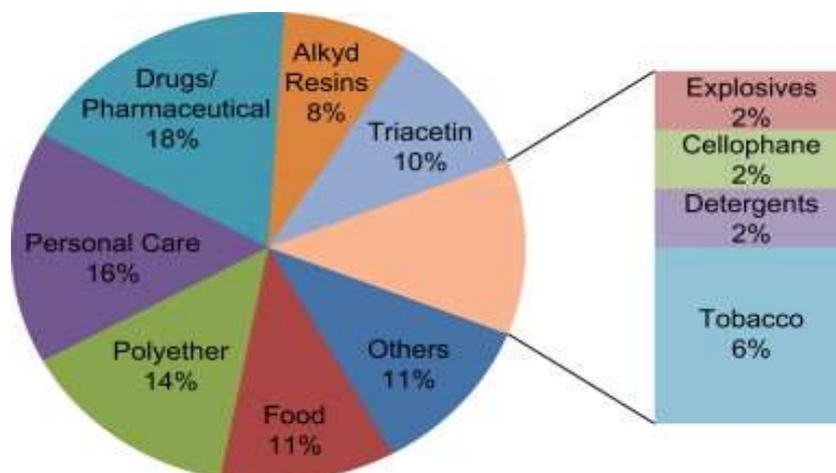


Fonte: Apolinário; Pereira e Ferreira (2012)

Com base nisso, cada lote de biodiesel gera uma quantidade considerável, em peso, de glicerina. A glicerina resultante, chamada de glicerina bruta, contém diversas impurezas, como metanol, sabão, ácidos graxos livres, sais (resíduos de sais inorgânicos do catalisador), monoglicerol, diglicerol, triglicerol não reagidos e água. A purificação e refino da glicerina bruta são realizados em diferentes níveis de pureza, dependendo do uso, nas indústrias farmacêutica, alimentícia e cosmética. Tecnologias de purificação, como pré-tratamento químico, remoção de metanol, destilação a vácuo, troca iônica (para remoção de íons presentes na reação, como K⁺ e Na⁺), carbono ativado e membrana, são caras e raramente viáveis economicamente para pequenos e médios produtores, que podem acabar descartando essa glicerina bruta de forma inadequada (APOLINÁRIO; PEREIRA e FERREIRA, 2012).

Na Figura 3 está esquematizada a logística distributiva do glicerol no mercado.

Figura 3 - Tendência de consumo de mercado do glicerol.



Fonte: Tan; Aziz e Aroua (2013).

O glicerol é um subproduto valioso com uma ampla gama de aplicações industriais, superando duas mil utilidades, especialmente em produtos farmacêuticos, cuidados pessoais, alimentos e cosméticos, conforme ilustrado na Figura 3. Sendo um composto não tóxico, comestível e biodegradável, esse coproduto oferece benefícios ambientais significativos aos novos produtos da plataforma. Segundo Singhabhandhu e Tezuka (2010), é um produto amplamente utilizado na fabricação de medicamentos, atuando como solvente, umectante e aumentando a viscosidade de medicamentos líquidos. Encontra-se em xaropes para tosse, medicamentos para infecção de ouvido, e serve como carreador para antibióticos, antissépticos e plastificantes para cápsulas de medicamentos. A glicerina é um excelente solvente para iodo, bromo, fenol, taninos, alcaloides e cloreto de mercúrio. Além disso, o glicerol é usado em produtos de cuidados pessoais, proporcionando lubrificação, melhorando a maciez e atuando como umectante em muitos produtos para a pele e cabelo onde a hidratação é desejada. É também um ingrediente essencial em cremes dentais, prevenindo o endurecimento e o ressecamento no tubo, representando quase um terço do mercado de cuidados pessoais para glicerol (TAN; AZIZ e AROUA, 2013).

3.2. OXIDAÇÃO DO GLICEROL

Diversas pesquisas já foram realizadas com o objetivo de modelar a reação de oxidação catalítica do glicerol. O interesse preponderante é de encontrar condições

operacionais e catalisadores que permitam obter uma maior seletividade de um produto específico. Esta revisão da literatura visa fornecer uma abordagem promissora e dar algumas pistas para a valorização do glicerol em aplicações generalizadas, proporcionando assim possibilidades lucrativas para o biodiesel sustentável.

Wang et al. (2015) afirmaram que o método de oxidação seletiva contribui para a natureza complexa das vias de reação. Sobre catalisadores específicos, uma grande variedade de produtos pode ser formada dependendo do tipo de sítios de oxidação, do número de sítios oxidados no estado estacionário, do grau de oxidação e também do acompanhamento das reações secundárias (KATRYNIOK et al., 2011). Assim, a oxidação do glicerol leva à formação de vários compostos oxigenados valiosos, como ácido glicérico, ácido láctico, diidroxiacetona, ácido hidroxipirúvico, ácido glicólico, ácido oxálico e ácido tartrônico (MIRANDA et al., 2014; LAKSHMANAN et al., 2013).

3.3. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA OXIDAÇÃO DO GLICEROL

Os efeitos das condições experimentais que afetam as reações de oxidação do glicerol foram estudados por Carretin et al. (2003) para a oxidação do glicerol usando catalisadores de Pt, Pd e Au suportados em grafite e carvão ativado. A reação foi realizada em um reator batelada a 60°C e 1 bar de pressão utilizando o ar atmosférico como oxidante. Obteve-se melhores resultados quanto realizaram experimentos com O_2 e pressão superior a 1 bar. Destacaram também a ativação do catalisador de ouro com a adição de solução de hidróxido de sódio - NaOH.

No estudo sobre a oxidação contínua do glicerol em um reator de leito gotejante, utilizando o catalisador Pt (2%) /C, com os seguintes parâmetros operacionais: a vazão da fase líquida variando de 0,83 a $1,54 \times 10^{-7} m^3/s$, a temperatura sendo mantida entre 35°C e 40°C, e a pressão mantida em 1 atm, Soares (2013) observou que os resultados indicaram que o rendimento ficou entre 8,48% e 22,81%, sendo que os principais produtos formados foram os ácidos glicérico e tartrônico. A seletividade variou de 25,67% a 74,32%, respectivamente, mostrando sensibilidade às condições de operação. Brainer et al. (2014) analisaram a seletividade dos produtos da reação para catalisadores mono, bi e tri-metálicos com diferentes composições de paládio, platina e bismuto suportados em carvão ativado. Eles utilizaram o modelo de Langmuir-Hinshelwood para explicar o mecanismo da reação em um reator leito de lama mecanicamente agitado.

Medeiros (2022) investigou a oxidação do glicerol utilizando um catalisador

bimetálico de níquel dopado com paládio, suportado em carvão ativado. Fatores como temperatura, razão de hidróxido de sódio e glicerol, e vazão de oxigênio foram avaliados. Os resultados mostraram que a temperatura foi o fator mais significativo para a conversão do glicerol. A seletividade do ácido glicérico foi mantida em torno de $81 \pm 8\%$ para todos os ensaios, indicando a estabilidade do catalisador de paládio. Comparado ao catalisador monometálico de paládio, o catalisador bimetálico apresentou melhorias de 24,7% na conversão, 43,1% na seletividade e 78,4% no rendimento, destacando o efeito positivo da presença de níquel nos parâmetros da reação.

As espécies de paládio suportadas por hidroxiapatita foram fabricadas por impregnação e subsequente calcinação para o estudo de Li Difan et al. (2022). O catalisador de Pd heterogêneo obtido proporcionou não apenas excelente seletividade ao ácido glicérico (AG) de até 90% com conversão de 59% de glicerol, mas também boa reciclabilidade usando oxigênio molecular como oxidante. A reação foi realizada em uma autoclave de batelada de alta pressão de aço inoxidável com glicerol (0,5 g), 4,5 mL de H₂O e NaOH (0,23 g) e certa quantidade de catalisador, foi conduzida a 80°C por 5 h com agitação vigorosa em uma camisa de aquecimento.

Zhang et al. (2019) estudaram a oxidação aeróbica de glicerol em solução aquosa e verificou ser uma rota muito promissora na conversão de biomassa, frequentemente usando catalisadores suportados com metais nobres como Au, Pd e Pt. Nesse estudo, foram preparadas nanopartículas de Pt suportadas em Mg x Al₁ - hidrotalcita reidratada por impregnação-redução seguida de reidratação *in situ*. Este catalisador mostrou alta atividade e seletividade para a oxidação de glicerol a ácido glicérico na temperatura de 30°C. A estrutura e a basicidade do catalisador foram ajustados pela razão molar Mg/Al na hidrotalcita precursora, alcançando o melhor desempenho, obtendo-se conversão de glicerol de 87,6% e um rendimento de ácido glicérico de 58,6%.

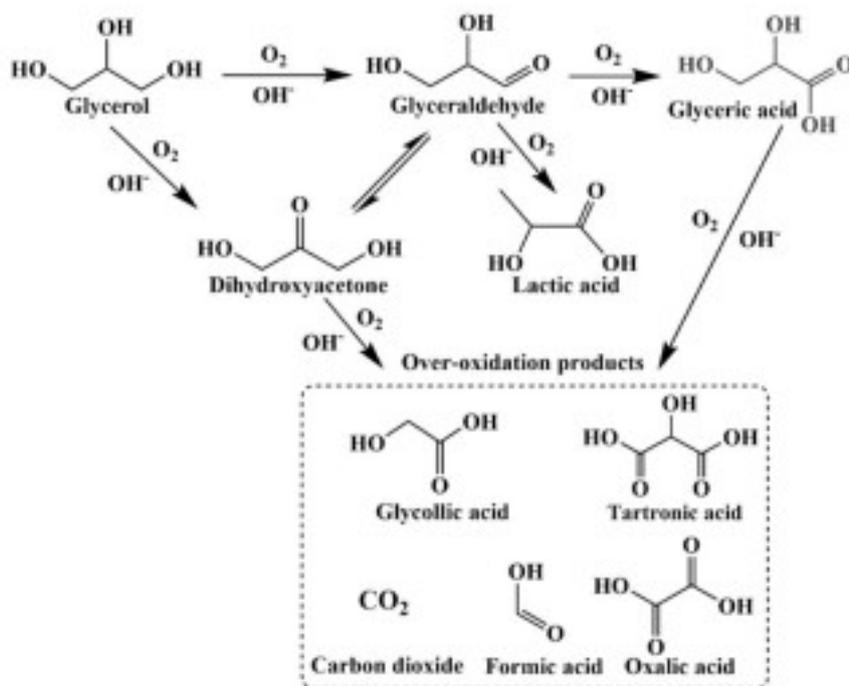
Na pesquisa feita por Yan et al. (2021) foi destacado que a presença de sítios básicos fortes, melhora a transferência eletrônica e as propriedades de redução de Pt, além de enriquecer as vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador. A adição de óxido básico demonstrou facilitar a ativação dos grupos hidroxila e C-H do glicerol, resultando em excelente desempenho catalítico.

Farias (2023) utilizando o catalisador Ni-Cu-Pt/CA identificou que as condições experimentais mais favoráveis para a obtenção do ácido glicérico incluíam o uso de oxigênio puro, uma razão molar de NaOH/Glicerol de 1,2, uma temperatura de 60°C e um tempo de reação de 180 minutos. Nessas condições, os valores de conversão, seletividade e rendimento

foram de 81%, 83% e 67%, respectivamente. Esses resultados indicam que uma razão molar mínima de NaOH/Glicerol de 1 é necessária para alcançar uma conversão ideal.

Segundo Pu et al. (2024), os catalisadores de metais nobres demonstraram ser mais ativos para oxidação do glicerol devido à sua estrutura única de elétrons d. Dentre eles, tendo em vista o custo menor que Pt e Au, o catalisador de Pd é considerado uma opção preferida, é amplamente utilizada para oxidação de glicerol sob condições alcalinas. Mesmo assim, a seletiva oxidação do glicerol com oxigênio molecular sofreu alguns desafios envolvendo múltiplas posições de oxidação para grupos hidroxila de glicerol e vários produtos de oxidação, como representado na Figura 4.

Figura 4 - Via de reação de oxidação do glicerol sob condição alcalina.



Fonte: Pu et al. (2024)

3.4. ATIVIDADE CATALÍTICA NA OXIDAÇÃO DE GLICEROL

A oxidação catalítica do glicerol para a produção de alfa-hidroxiácidos tem sido estudada com a atualização de diversos catalisadores mono, bi e tri-metálicos, usando fases metálicas como o ouro, a platina e paládio, suportados em materiais diversos, como o carvão ativado, obtendo boas conversões entre 70 a 90% de acordo com Villa et al. (2015), Ribeiro et al. (2016) e Ning et al. (2016). Contudo, a necessidade de intensificar o processo em busca de maiores conversões e seletividades em produtos desejados, além de obtenção de

catalisadores econômicos são fundamentais ao processo.

Fordham; Besson e Gallezot (1996) avaliaram a seletividade da reação de oxidação catalítica do glicerol e derivados orgânicos com catalisadores de platina com presença ou não de bismuto como promotor. Observaram que houve grande diferença de seletividade em função das diferentes composições de catalisadores utilizadas. Worz; Brandner e Claus (2009) também propuseram a cinética dessa reação para esses catalisadores, além de estudar a origem da desativação dos sítios ativos dos catalisadores em meios ácidos.

A atividade catalítica é um parâmetro de extrema importância tendo como dependência além da fase metálica e seu teor, a natureza do suporte envolvido na preparação do catalisador. Demirel et al. (2007) comprovaram que a partir da utilização de um catalisador de ouro suportado em carvão ativado é possível obter ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico e a dihidroxiacetona, nas seguintes condições operacionais: reator modelo PARR de 300mL, pressão de 10 bar, temperatura de 60°C, velocidade de agitação de 1500 rpm e razão molar de $[NaOH]/[Glicerol] = 2$ (mol/mol).

De acordo com o estudo experimental de Bauer e Hekmat (2006), o ácido glicérico pode ser obtido em uma seletividade de 77% e 90% de conversão de glicerol na presença de catalisadores de paládio.

Bianchi et al. (2005), concluíram que a seletividade geral ao ácido glicérico aumenta usando catalisadores bimetálicos (Au-Pd) /CA em relação aos monometálicos. O uso de ligas metálicas com Pd e Pt mostraram-se bastante ativas para a oxidação do glicerol. A Tabela 1 mostra alguns resultados desse estudo, comparando o desempenho do catalisador de paládio e platina na seletividade de ácido glicérico.

Tabela 1 - Oxidação do glicerol sobre catalisadores metálicos a 50°C

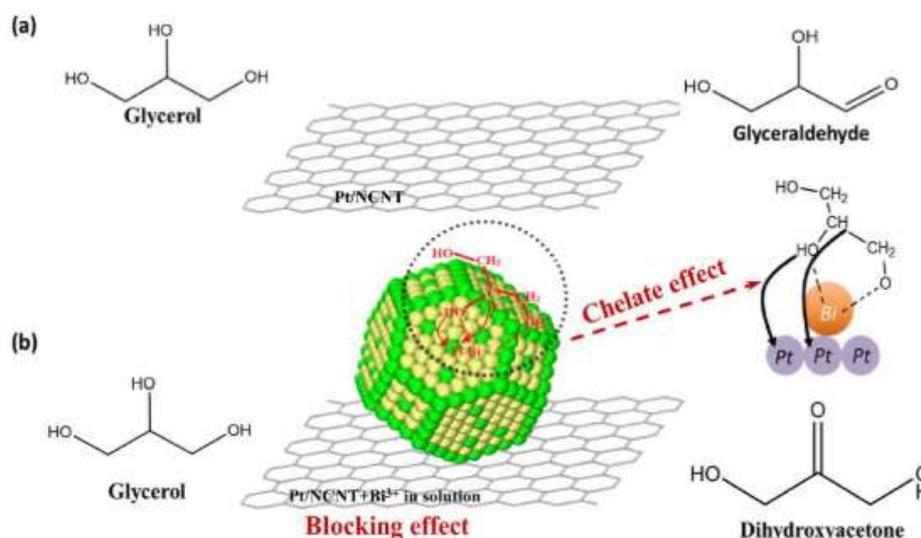
Catalisador	Conv. (%)	Sel. Ác. glicérico (%)	Sel. Ác. glicólico (%)	Sel. Ác. oxálico (%)	Sel. Ác. tartrônico (%)
Pt/C	50	42	31	8	6
Pd/C	50	81	3	0	14

Fonte: Adaptado de Bianchi et al. (2005)

No estudo realizado por Talebian-Kiakalaieh et al. (2018), foram investigadas diversas reações de oxidação do glicerol, analisando-se o papel de diferentes suportes, metais e vias de reação. Entre os metais estudados, Au, Pt e Pd mostraram-se promissores para alcançar altas

conversões do glicerol. O uso do ouro, especialmente em reações aquosas, foi destacado devido à sua maior resistência à lixiviação e à desativação provocada pelo autoenvenenamento devido à forte adsorção de subprodutos. Além dos metais nobres mencionados, a presença de cobre e bismuto também desempenharam um papel crucial na seletividade para a formação de ácido glicérico. A presença de cobre favoreceu a seletividade para o ácido glicérico, alcançando até 79% em catalisadores contendo ouro, enquanto o bismuto demonstrou maior seletividade para a dihidroxiacetona, atingindo 81% em catalisadores à base de platina. A Figura 5 mostra o efeito da presença do bismuto na reação como um fator que determinava a seletividade em ácido glicérico.

Figura 5 - Esquema do mecanismo de reação proposto para oxidação seletiva de glicerol (a) para ácido glicérico sobre Pt e (b) para Dihidroxiacetona no sistema Bi-Pt.

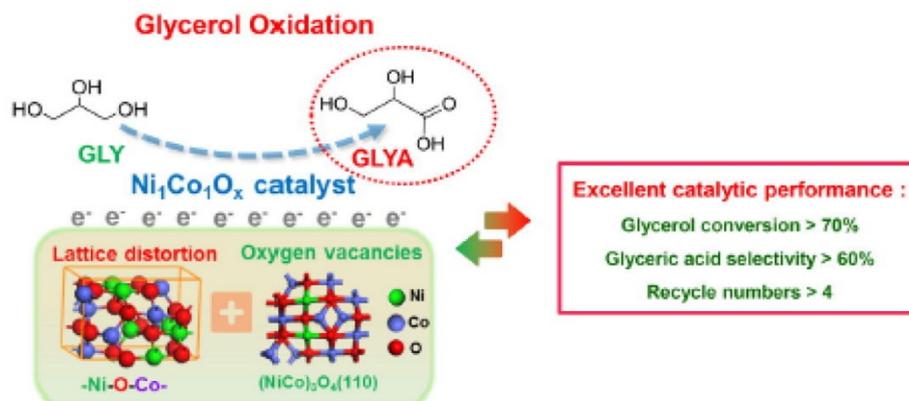


Fonte: Talebian-Kiakalaieh et al. (2018).

O desenvolvimento de catalisadores baratos e altamente eficientes para a oxidação seletiva do glicerol em ácidos carboxílicos de valor agregado ainda permanece um desafio. Yan et al. (2020) estudaram catalisadores de óxido de Ni-Co de metal não nobre com distorções de rede, relatados pela primeira vez como catalisadores altamente eficientes e estáveis para a oxidação de glicerol em ácido glicérico. Um catalisador NiCoOx com distorções na estrutura cristalina foi sintetizado usando um método de molde rígido modificado. A análise elementar revela que o Ni tende a se concentrar principalmente nas superfícies das nanopartículas. Nas condições ideais de reação (80°C, 20 horas e 1,5 g de NaOH), o catalisador NiCoOx demonstrou excelente desempenho catalítico, alcançando uma

conversão de 78,5%, com 66,5% de seletividade para ácido glicérico, além de ser reciclado com sucesso por quatro ciclos consecutivos, como esquematizado na Figura 6.

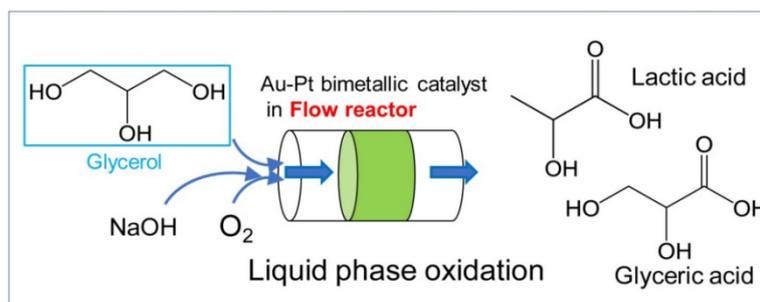
Figura 6 - Desempenho de um catalisador de óxido de Ni -Co com distorções de rede.



Fonte: Yan et al. (2020)

Minura et al. (2021) investigaram um catalisador bimetálico Au-Pt/ Al_2O_3 preparado por um método convencional de deposição-precipitação para a produção de ácidos carboxílicos de alto valor, ácido glicérico e ácido láctico a partir de glicerol usando reator de fluxo em fase líquida. Além disso, a distribuição dos produtos foi significativamente diferente do catalisador monometálico (Au), relatado anteriormente. Um teste de atividade catalítica de longo prazo (>1000 min) a 358 K usando um reator de fluxo de fase líquida, que é um tipo comum de reator usados em processos catalíticos comerciais em larga escala, revelou que o catalisador forneceu uma conversão de glicerol superior a 90 % e rendimentos de ácido láctico e ácido glicérico de aproximadamente 40% e 20%–25%, respectivamente. O método está representado na Figura 7.

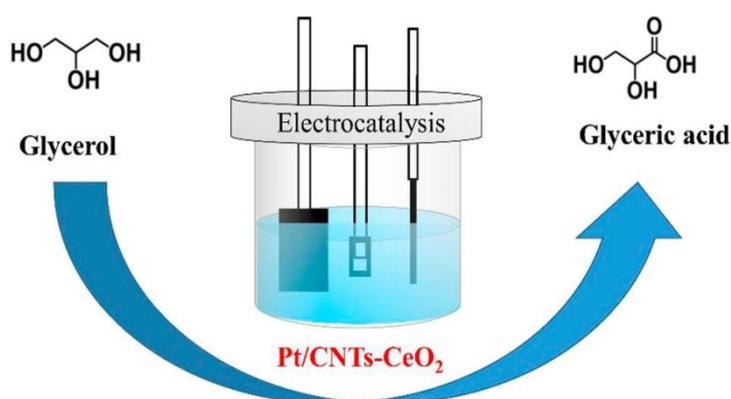
Figura 7 - Método convencional de deposição-precipitação para a produção de ácidos carboxílicos.



Fonte: Mimura et al. (2021)

Eletrocatalisadores de um catalisador composto por platina (Pt) suportada em nanotubos de carbono (CNTs) combinados com óxido de cério (CeO_2) - Pt/CNTs- CeO_2 - foram preparados pelo método de eletrodeposição e utilizados para a oxidação seletiva do glicerol para produção de ácido glicérico por Liu e Yang (2021). Ao introduzir CeO_2 no catalisador Pt/CNTs, a estrutura eletrônica da Pt foi modulada e a capacidade anti-venenamento foi melhorada, o que levou ao alto desempenho eletrocatalítico e estabilidade do catalisador Pt/CNTs- CeO_2 , como mostrado na Figura 8. A conversão de glicerol no eletrodo Pt/CNTs- CeO_2 atingiu 55,3% após a aplicação de 0,8 V versus um eletrodo reversível de hidrogênio por 4h, e a seletividade do AG pode atingir 58,8% sob tais condições de reação suaves.

Figura 8 - Método de eletrodeposição usado para a oxidação seletiva de glicerol para produzir ácido glicérico.



Fonte: Liu e Yang (2021)

Xiao et al. (2023) exploraram a oxidação fotoeletroquímica seletiva do glicerol em ácido glicérico usando nanofolhas monoclinicas de WO_3 com facetas expostas. Estes catalisadores mostraram uma densidade de fotocorrente de $1,7 \text{ mA cm}^{-2}$, com 73% de seletividade para ácido glicérico.

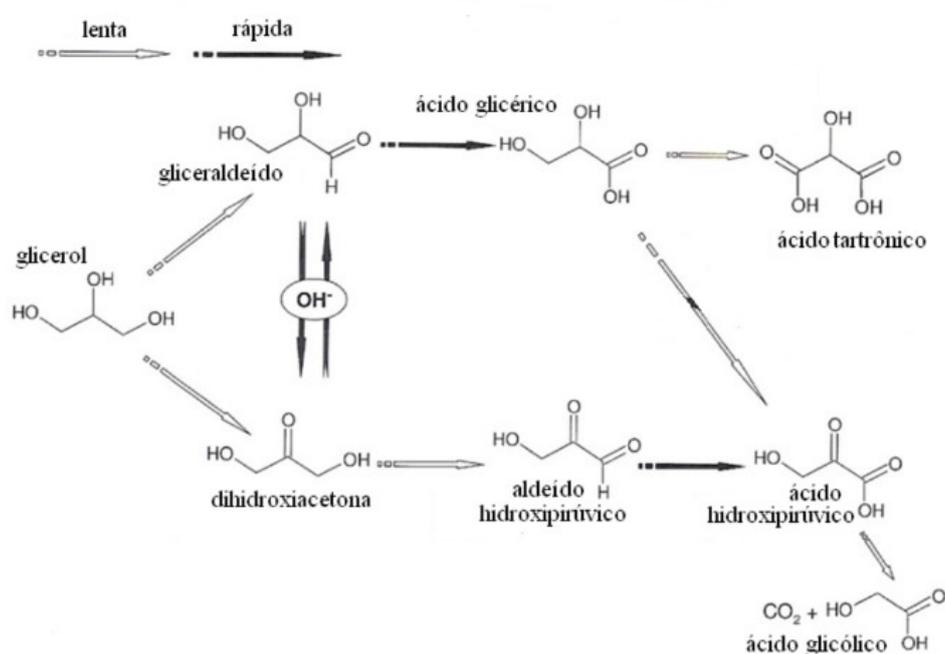
Para compreender aspectos que visam contribuir para o desenvolvimento de catalisadores de ouro mais eficientes para a oxidação líquida do glicerol, Wolski (2020) investigou como diferentes fatores afetam a atividade e a seletividade dos catalisadores de ouro suportados em pentóxido de nióbio na oxidação de glicerol. O melhor resultado obtido teve uma seletividade de 92,5% e uma conversão de 49%. Tendo como condições de operação: glicerol (0,23 g), NaOH (0,20 g), catalisador (0,05 g), água (25 mL), pressão de oxigênio (6 atm), temperatura de reação (60 °C) e 5 horas de duração de reação.

3.5. MECANISMOS DE REAÇÃO

As reações de oxidação do glicerol têm sido estudadas em detalhes pela aplicação de diferentes condições de reação e diferentes metais, tais como ouro, platina e paládio, suportados principalmente em carvão ativado para controlar a seletividade para o produto desejado. Escolhendo-se as condições de reação, particularmente o pH, a seletividade esperada pode ser obtida. O mecanismo de oxidação do glicerol ou geralmente oxidação de álcool é uma desidrogenação oxidativa e que a presença da base é essencial para o início da reação (Demirel et al., 2007).

Na oxidação catalítica do glicerol, ocorrem duas rotas principais nas quais o gliceraldeído e a dihidroxiacetona são os produtos primários da oxidação e os ácidos como: glicólico e tartrônico são os produtos finais, conforme mostrado na Figura 9. Sendo assim, a rota é firmemente estabelecida. A rápida oxidação dos gliceraldeídos favorece a formação do ácido glicérico em relação à dihidroxiacetona (DEMIREL et al., 2007).

Figura 9 - Esquema de reação para a oxidação com oxigênio sob catalisador Au/CA.



Fonte: Demirel et al. 2007

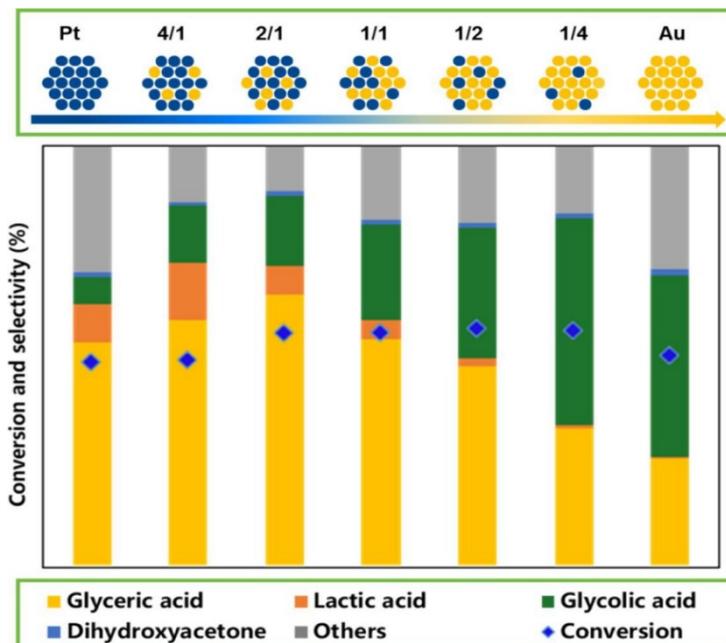
Numerosas reações paralelas ocorrem na conversão de glicerol que desafiam substancialmente a síntese efetiva do produto químico alvo a partir do excesso de glicerol. Xu et al. (2022) estudaram intensivamente o controle da complexa rede de reações na conversão

do glicerol para a produção seletiva de ácido láctico ou ácido glicólico integrando o uso de diferentes bases com o catalisador $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os resultados indicaram que a base promoveu a oxidação por desidrogenação do glicerol sobre o catalisador $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para o intermediário gliceraldeído. Percebeu-se, que a base contribuiu significativamente para o controle das reações competitivas na próxima transformação do gliceraldeído. A base forte (NaOH) promoveu independentemente a remoção de H no C_2 do gliceraldeído, facilitando assim a reação de desidratação levando à produção seletiva de ácido láctico.

A seletividade para produtos e a taxa de conversão do glicerol são altamente variáveis, dependendo das condições de reação, como a proporção entre o glicerol e o catalisador, a temperatura, o solvente utilizado, o tipo de catálise, entre outros fatores. Além disso, a escolha do método de análise desempenha um papel crucial e deve ser adaptada ao tipo de catalisador empregado (BELTRÁN-PRIETO; KOLOMAZNÍK e PECHA, 2013).

Com base no propósito de explorar a seletividade de vários ácidos carboxílicos em catalisadores de Pt-Au com diferentes proporções, Zhao et al. (2024) conduziram uma investigação abrangente sobre as vias de reação de oxidação do glicerol sobre catalisadores Pt/CA e Au/CA puros por meio de experimentos, análise cinética e cálculos da teoria funcional da densidade (DFT). Foi observado que no estado metálico mais elevado e o aumento dos elétrons d de Pt/CA promovem forte adsorção de OH^- e aumentam a ativação do oxigênio, levando a maior seletividade em relação ao ácido láctico, facilitando a desidratação de C-OH no gliceraldeído e promovendo a dessorção oportuna de espécies de ácido láctico. Por outro lado, Au/C exibe clivagem oxidativa aprimorada da ligação C-C no ácido glicérico, levando ao aumento da produção de produtos de ácido glicólico. Expandindo para catalisadores bimetálicos, observou-se que os catalisadores com maior teor de Au apresentam maior seletividade para a oxidação do ácido glicérico em ácido glicólico, enquanto aqueles com maior proporção de Pt demonstram maior seletividade para a oxidação do glicerol em ácido glicérico. Na Figura 10 tem-se os resultados desse estudo.

Figura 10 - Resumo da Conversão e seletividade a vários ácidos carboxílicos.

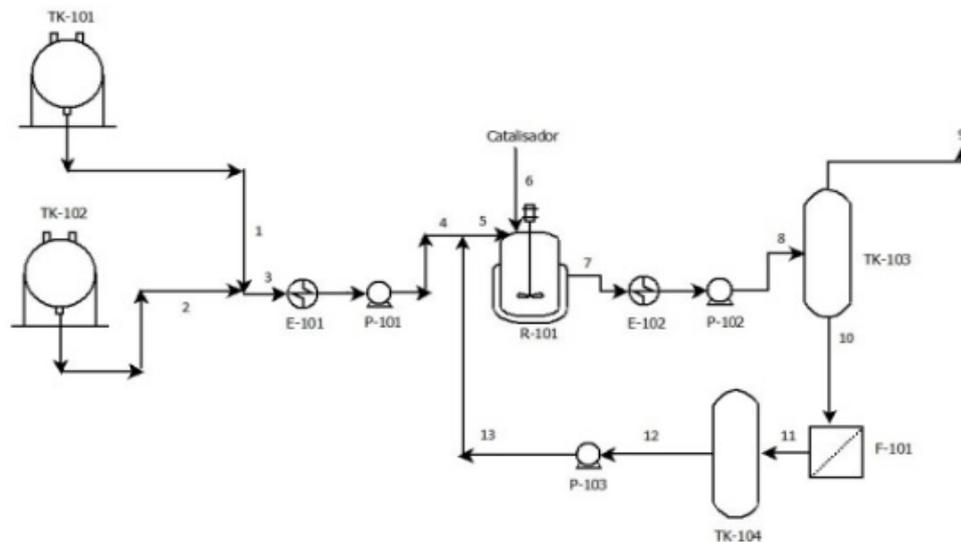


Fonte: Zhao et al. (2024)

Pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da Universidade Federal de Pernambuco apontam para dois aspectos em destaque: o primeiro, diz respeito aos fenômenos de transferência de massa gás-líquido-sólido nas reações de oxidação catalítica de glicerol a pressão atmosférica e baixas temperaturas, compreendidas entre 40°C e 60°C. Brainer (2016), cita a importância da separação de reagentes e produtos formados na reação da oxidação do glicerol, que foi estudada por Coelho et al. (2018) a partir da utilização de técnicas de Leito Móvel Verdadeiro e Leito Móvel Simulado. Outros trabalhos foram realizados no LPC em diferentes tipos de reatores, como Soares (2018) que estudou o processamento de oxidação contínua do glicerol em reator de leito gotejante, através do estudo hidrodinâmico e testes reativos em reatores trifásicos de leito fixo.

Na Figura 11, tem-se um planejamento para produção de ácidos da oxidação do glicerol em aplicação industrial.

Figura 11 - Fluxograma de processo simplificado para a produção de ácidos a partir do glicerol.



Legenda:

- TK – 101: Tanque esférico de armazenamento de glicerol
- TK – 102: Tanque esférico de armazenamento de hidróxido de sódio
- E – 101: Trocador de calor
- P – 101: Bomba
- R – 101: Reator pressurizado com agitação
- E – 102: Trocador de calor
- P – 102: Bomba
- TK – 103: Vaso de separação
- F – 101: Filtro
- TK – 104: Vaso de purificação do catalisador
- P – 103: Bomba

Fonte: Oliveira (2022)

4. METODOLOGIA

No contexto do desenvolvimento em escala de bancada, foram propostas a aplicação de um conjunto de métodos, cujas identificações são mostradas a seguir.

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Como precursores do catalisador trimetálico, foram utilizados os sais inorgânicos cloreto de níquel hexahidratado – $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$, com pureza ~ 97% , e da marca VETEC , nitrato de cobre trihidratado – $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$, como sal precursor, com pureza ~ 99% e solução aquosa com o sal precursor de cloreto tetramina paládio monohidratado – $[Pd(NO_3)_4Cl_2 \cdot H_2O]$, com pureza ~ 97% , e da marca Sigma . Para a reação, além do catalisador, foi utilizado o glicerol (ANIDROL), carvão ativado e hidróxido de sódio (NaOH) (Química Moderna).

4.2. SÍNTESE DO CATALISADOR

O método de preparação do catalisador suportado, por via úmida, ocorreu em cinco etapas: impregnação, filtração, secagem, calcinação e redução.

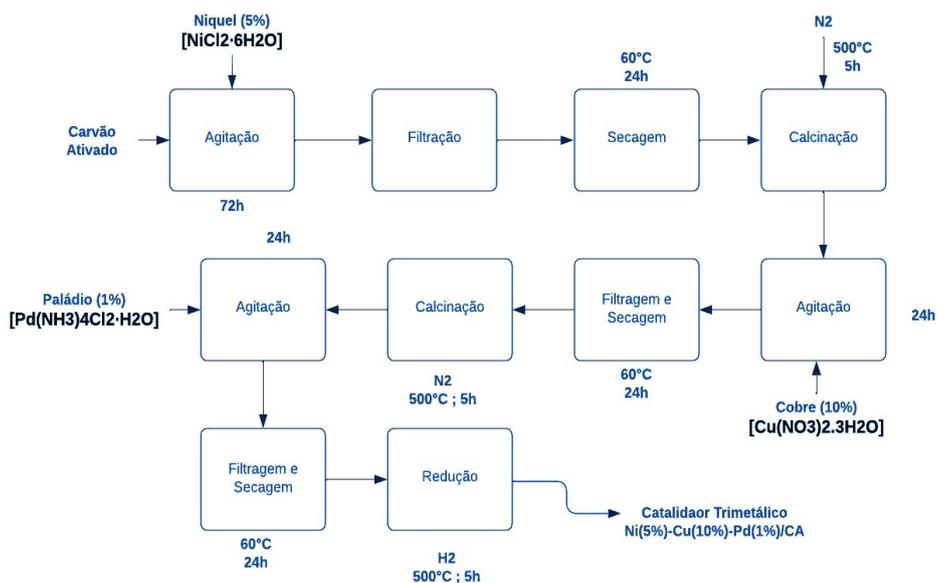
O catalisador foi preparado a base de nitrato de cobre trihidratado – $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$, como sal precursor, com pureza ~ 99% da marca Sigma, e com concentração nominal adequada de 5% de modo a obter-se a composição de metal na proporção desejada, mantida a relação massa de suporte/volume de solução igual a 1g/15 cm^3 , serão misturados ao suporte a partir de uma solução sob agitação por tempo 48 h a temperatura 28°C. Na sequência o solvente, em sua maioria, foi eliminado por filtração lenta, e o material foi transferido em vidro de relógio para estufa e mantido a 60°C para secar por 24 horas em estufa. Posteriormente, o material seco foi submetido a uma calcinação em presença de corrente de nitrogênio (90 cm^3/min) a 500°C por 4 horas. Em seguida foi reduzido na mesma temperatura de calcinação, mantendo um patamar isotérmico, durante a redução de 5 horas, em meio a uma corrente de hidrogênio na concentração volumétrica de 100% de H_2 , operando-se com 90 cm^3/min de H_2 .

A segunda etapa de impregnação do catalisador trimetálico preparado, foi submetido a uma solução aquosa com o sal precursor de cloreto de níquel hexahidratado $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$, com pureza $\sim 97\%$, e da marca VETEC com concentração nominal adequada de 10% de modo a obter-se a composição de metal na proporção desejada, que foi misturado ao catalisador que contém o cobre reduzido na superfície, sob agitação por tempo 24h a temperatura $28^\circ C$. Na sequência, usando o mesmo procedimento da primeira etapa de impregnação do cobre, mas, desta vez, sem a utilização da etapa de calcinação, devido ao sal precursor de cloreto.

Já a terceira etapa de impregnação do catalisador preparado, foi submetido a uma solução aquosa com o sal precursor de cloreto tetramina de paládio monohidratado – $[Pd((NO_3)_4Cl_2 \cdot H_2O)]$, com pureza $\sim 97\%$, e da marca Sigma com concentração nominal adequada de 1% de modo a obter-se a composição de metal na proporção desejada, mantida a relação massa de suporte/volume de solução igual a $1g/15\text{ cm}^3$, que foi misturado ao catalisador que contém o cobre e o níquel na superfície, a solução de cloreto tetramina paládio monohidratado sob agitação por tempo 24h a temperatura $28^\circ C$. Na sequência usando o mesmo procedimento da primeira etapa de impregnação do cobre, mas desta vez sem a utilização da etapa de calcinação, devido ao sal precursor de cloreto.

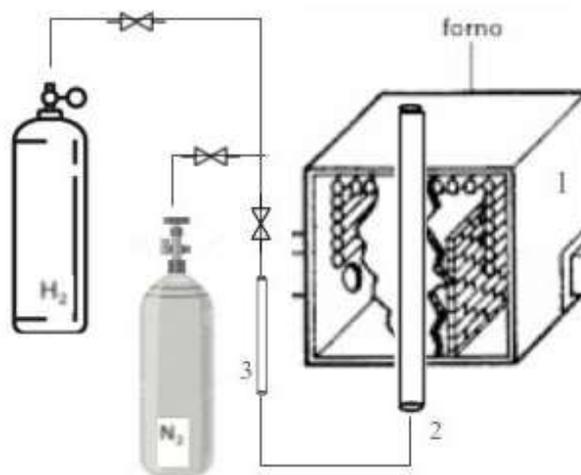
A Figura 12 e a Figura 13 mostram o sistema de preparação do catalisador.

Figura 12 - Fluxograma da síntese do catalisador.



Fonte: autora (2024)

Figura 13 - Forno de calcinação/redução: 1. Forno; 2. Reator de redução/calцинаção; 3. Rotômetro para gás.



Fonte: autora (2024)

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Os materiais preparados foram analisados em termos de suas características físico-químicas e morfológicas, e a relação entre suas propriedades catalíticas. As técnicas de caracterização utilizadas neste estudo incluíram: difração de raios X (DRX); análise de porosidade e área superficial (BET); e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

4.3.1. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X envolve a incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra cristalina com um comprimento de onda específico. Os efeitos de interferência gerados pelo espalhamento das radiações eletromagnéticas fornecem informações sobre as estruturas superficiais e o tamanho das partículas do material. Esta técnica permite avaliar a estrutura cristalina e as fases de óxidos presentes nos materiais, comparando os difratogramas obtidos com dados da literatura e da Base de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica (ICSD). As análises foram realizadas no Laboratório de

Refino e Tecnologias Limpas (LABREFINO-LATECLIM/LITPEG/UFPE), utilizando um difratômetro Rigaku SmartLab SE. A fonte de radiação usada foi $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), variação do ângulo 2θ entre 10° e 80° , incremento de $0,02^\circ$ e velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

4.3.2. Porosidade e área superficial (BET)

A técnica BET (Brunauer-Emmet-Teller), baseada na adsorção física de moléculas de gás sobre a superfície de uma amostra, é empregada para determinar a área superficial específica de materiais porosos. As análises foram realizadas através da adsorção de N_2 a 77K em um equipamento ASAP 2020 PLUS da MICROMERITICS no Laboratório de Refino do LITPEG da UFPE. Para a análise, uma pequena quantidade da amostra foi submetida a uma degaseificação prévia sob vácuo em torno de 300°C por 90 minutos, visando a remoção de possíveis impurezas adsorvidas na superfície e umidade. As isotermas de adsorção e dessorção foram medidas a 77K , com intervalo de pressão relativa entre 0,015 e 0,989, usando N_2 com 99,99% de pureza. Os valores de área superficial, volume e diâmetro dos poros foram calculados pelo método de (BET) no intervalo de pressão relativa (P/P_0) de 0,05-0,35.

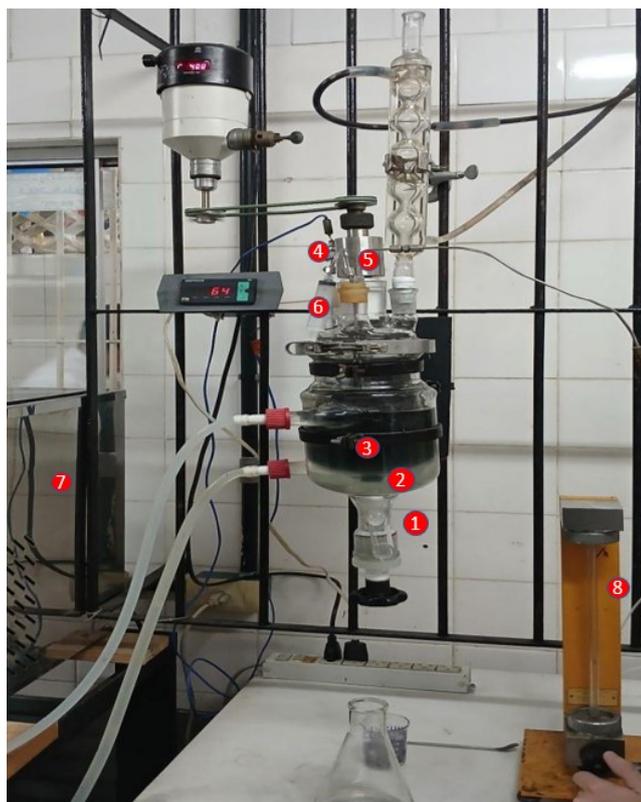
4.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica amplamente utilizada na química. Ela se baseia na interação da radiação infravermelha com as moléculas da amostra, que vibram em frequências específicas. O resultado é um espectro que representa as vibrações únicas de uma substância, permitindo a identificação de compostos e a análise de suas estruturas. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer (Spectrum 400) através da técnica de Refletância Total Atenuada. Os experimentos foram conduzidos na faixa do infravermelho, abrangendo de 4000 a 500 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . Para o tratamento dos dados, foi escolhido o software Origin (Versão 2024).

4.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os experimentos foram realizados em um reator de vidro borossilicato encamisado do tipo de leito de lama, representado na Figura 14, processando-se soluções aquosas de glicerol, com concentração inicial de 100g/L em presença de uma suspensão de catalisador a 5% em peso relativo à massa do glicerol e velocidade de agitação de 500 rpm. O reator foi aquecido a partir da circulação de água pré-aquecida num banho termostaticado. O sistema operou em batelada para as fases sólida e líquida (solução de hidróxido de sódio) e contínuo para a fase gasosa (vazão volumétrica de 150 L/h). O oxigênio foi introduzido através de uma válvula agulha no topo do reator, mantendo-se a pressão do mesmo constante (1 atm). A temperatura de reação foi medida através de termopares e regulada segundo controladores específicos do banho termostaticado. As condições das reações foram variadas por meio do parâmetro temperatura. Observamos a influência da temperatura pela variação nas medidas de 50, 60 e 70°C. Já em relação aos parâmetros de vazão de O_2 e razão molar NaOH:Glicerol de 1,1 foram mantidos constantes. O Sistema de reação está representado na Figura 14. Então, amostras de $\pm 3,0$ mL foram coletadas de forma manual, no tempo 0 e 15 min e depois a cada 30 minutos até aproximadamente 180 minutos, a partir de um difusor poroso imerso no seio do líquido. Em seguida, as amostras foram esfriadas, diluídas e filtradas para sua posterior análise em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por índice de refração e UV-VIS.

Figura 14 - Reator de vidro borossilicato encamisado do tipo de leito de lama



1. Reator;
2. Distribuidor de gás;
3. Impelidor para agitação;
4. Termopar;
5. Agitador mecânico;
6. Coleta de amostra;
7. Banho termostático;
8. Rotâmetro para o gás.

Fonte: autora (2024)

Os cálculos de Conversão, Seletividade e Rendimento seguem o modelo proposto por Hagen (2015), com as respectivas fórmulas apresentadas nas Equações (1), (2) e (3):

$$\text{Para a conversão: } X\% \text{ Glicerol} = \frac{(CG_0 - CG_f)}{CG_0} \quad (1)$$

$$\text{Para a Seletividade: } S\% \text{ ÁCIDO} = \frac{CAC}{(CG_0 - CG_f)} \quad (2)$$

$$\text{Para o Rendimento: } R\% \text{ ÁCIDO} = \frac{CAC}{CG_0} \quad (3)$$

Sendo:

CG_0 – Concentração de Glicerol inicial; CG_f – Concentração de Glicerol final; CAC – Concentração de Ácido. [mol. L⁻¹].

4.4.1. Análise dos Produtos de Reação

No monitoramento do processo reacional foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) por detecção por índice de refração e/ou UV-VIS, permitindo a quantificação de reagentes e dos produtos provenientes da reação de oxidação catalítica do glicerol. O método cromatográfico utiliza uma coluna AMINEX HPX – 87H, tendo-se solução de ácido sulfúrico a 4 mM preparada em água permutada como fase móvel, com fluxo de 0,8 mL/min, e temperatura da coluna mantida em $50 \pm 1^\circ \text{C}$. A Figura 15 mostra o cromatógrafo utilizado.

Figura 15 - Cromatógrafo líquido de alta eficiência do LPC



Fonte: autora (2024)

4.4.2. Modelagem Cinética da Reação

A modelagem matemática foi realizada com base no mecanismo reacional proposto para a reação, considerando o comportamento cinético ao longo do processo. Foram formulados balanços de massa correspondentes ao mecanismo proposto por meio de equações diferenciais. Foram avaliados modelos cinéticos tanto para reações heterogêneas.

Os cálculos foram efetuados utilizando-se como ferramenta computacional o software Visual Fortran versão 8.0, proporcionando a resolução do sistema de equações diferenciais elaboradas. Os valores das constantes de velocidade foram estimados a partir da comparação entre os valores das soluções das equações dos modelos implementados e os valores experimentais das concentrações dos componentes envolvidos nas etapas de reação do processo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

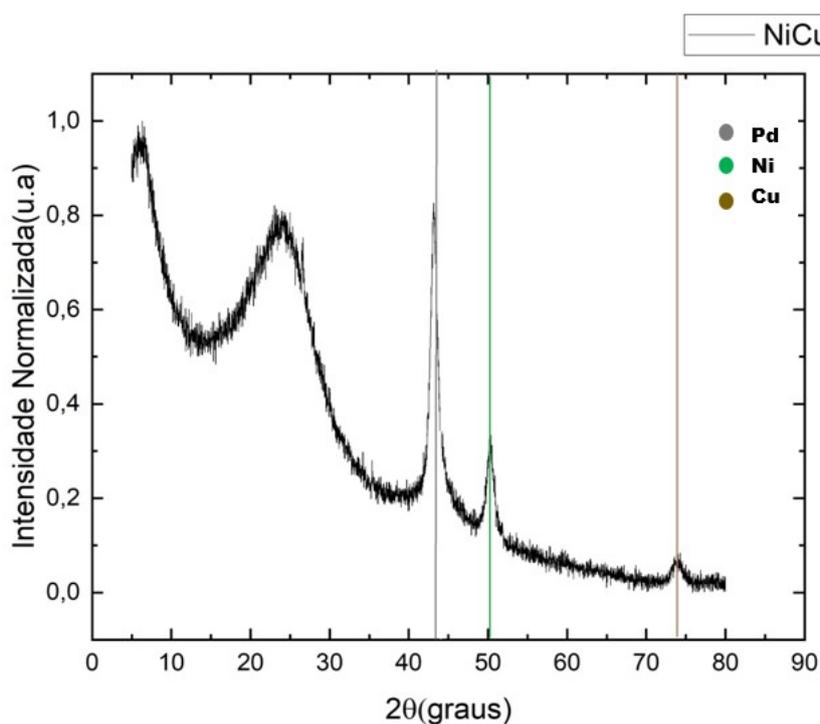
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Foram separadas duas amostras do mesmo catalisador para a realização das análises de caracterização.

5.1.1. Difração de raios X (DRX)

O difratograma de raio-X para o catalisador utilizado está ilustrado na Figura 16.

Figura 16 - Difratograma de Raio-X para o catalisador Ni-Pd-Cu/CA.



Fonte: autora (2024)

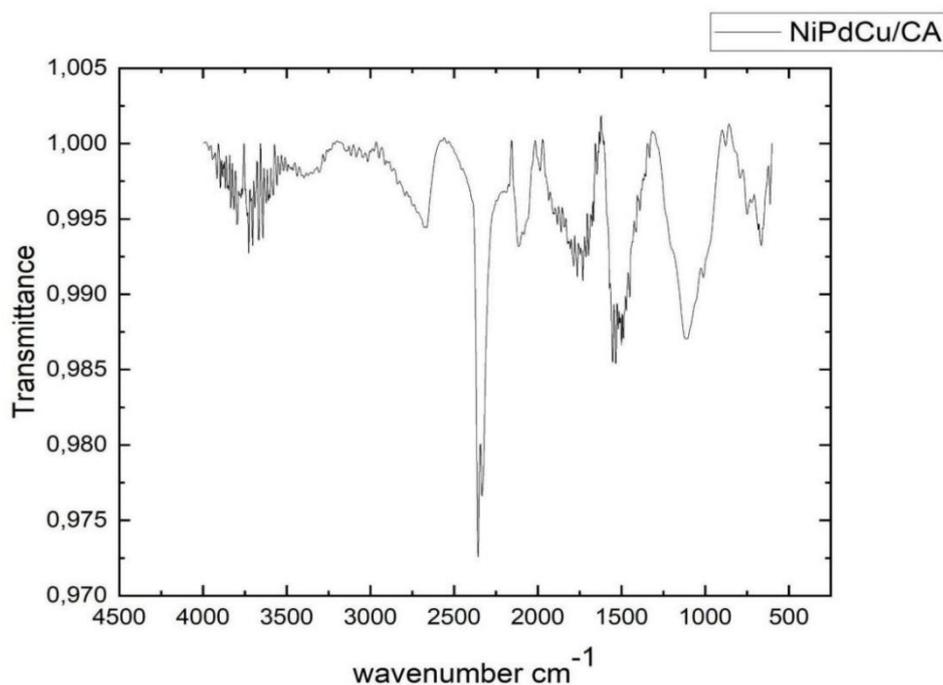
A análise da difração de raios-X (DRX) do catalisador trimetálico Ni-Cu-Pd suportado em carvão ativado, fornecida pela Figura 16, mostra a intensidade normalizada (u.a.) em função do ângulo 2θ (graus), onde é possível observar que há picos de difração em $\sim 20^\circ$. Este pico pode estar relacionado ao suporte de carvão ativado, que muitas vezes exibe uma ampla banda de difração devido à sua natureza amorfa (MENG et al., 2022) e

(MACHADO et al. 2011). Picos agudos e bem definidos no padrão de DRX indicam a presença de fases cristalinas. A presença de vários picos no padrão sugere que o material pode ser composto de mais de uma fase cristalina. O pico em torno de $2\theta = 40^\circ$ pode ser atribuído ao plano cristalográfico (111) do paládio (Pd). Tais observações foram constatadas por Campa et al. (2023), Jerome et al. (2024) e (GÖZETEN; TUNÇ, 2021). O pico principal (cerca de $2\theta = 44-45$ graus) é bastante intenso, sugerindo que é uma fase dominante no material. Para metais, este pico geralmente corresponde ao plano (111) de uma estrutura cúbica de face centrada (FCC), que é comum em metais como Ni e Cu e ao plano (200) do paládio. O que corrobora com o estudo de Bakkar, Alattas e Alshabanat (2021). Nota-se, ainda, em $2\theta = 50^\circ$, um pico secundário que pode corresponder ao plano (200) Cobre. Pode-se observar, ainda, um pico de difração em $2\theta = 74^\circ$, que está relacionado ao plano cristalográfico do cobre, conforme visto por Wang, Lin e Zhun (2007).

5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

O espectro do catalisador Ni-Pd-Cu/CA obtido da FTIR é mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Espectro do catalisador utilizado.



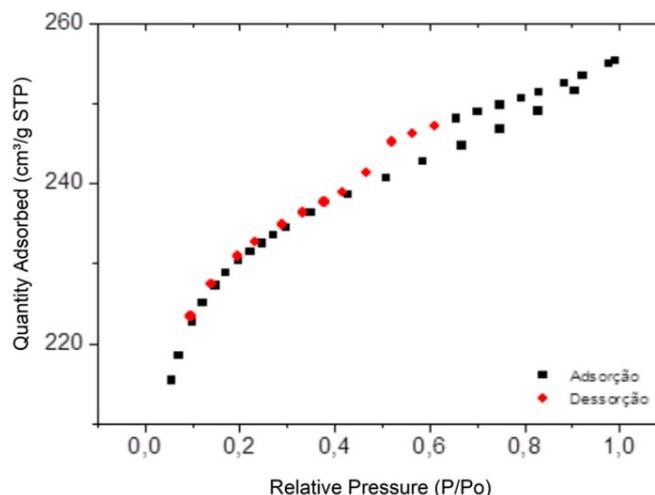
Fonte: autora (2024)

A banda localizada na região de 3800 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de alongamento e flexão dos grupos hidroxilas (O-H) adsorvidos na superfície do catalisador ou água. Em torno de 600 cm^{-1} , a banda pode estar relacionada à vibração δ -OH, como destacam Kaviani et al. (2022) e Wang et al. (2018). O pico próximo de 1600 cm^{-1} pode estar relacionado ao estiramento C=O de grupos carbonila, possivelmente devido a compostos oxigenados presentes no carvão ativado. Também, podem ser atribuídos a várias vibrações de grupos funcionais no suporte de carvão ativado e/ou interações com os metais Ni, Pd e Cu. o paládio pode estar presente na forma de espécies de PdO altamente dispersas. A redução dessas espécies com H_2 em temperaturas tão altas quanto 500°C pode ter levado à formação de pequenos e amplamente isolados aglomerados de Pd. Tal discussão foi argumentada por Alexeev et al. (2007). O uso de um catalisador trimetálico como Ni-Pd-Cu pode oferecer vantagens em termos de atividade catalítica, seletividade devido às sinergias entre os metais e viabilidade econômica, como é possível comparar no estudo de Flores-Lopes et al. (2024) com catalisador monometálico de Cu e na pesquisa de Yan et al. (2020) com catalisador bimetálico de Ni-Co.

5.1.3. Porosidade e área superficial (BET)

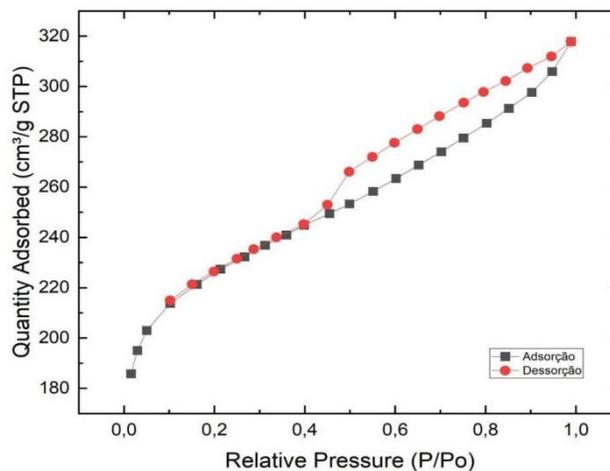
Foram realizadas medições e comparações dos valores de área superficial, diâmetros e volumes dos poros. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 estão representadas nas Figuras 18 e 19 para o suporte e o catalisador, respectivamente.

Figura 18 - Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para o suporte.



Fonte: autora (2024)

Figura 19 - Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para o catalisador.



Fonte: autora (2024)

Ao analisar a Figura 18 e a Figura 19, observam-se características típicas das isotermas do tipo IV, segundo a classificação de isotermas BET da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). A isoterma do tipo IV apresenta dois padrões distintos, ambos relacionados à largura dos poros. Quando a largura dos poros é superior à largura crítica, que está associada às características do material e à temperatura de adsorção, observa-se um padrão do tipo IV característico da Figura 19. Esse padrão reflete uma interação específica entre o gás adsorvido e a superfície do material devido à sua estrutura porosa (AMBROZ et al. 2018).

Nota-se que, com o aumento gradual da pressão relativa, ocorre uma transição da microporosidade para a mesoporosidade. Esse fenômeno pode ser atribuído à histerese, onde a evaporação segue um caminho diferente da condensação, tais observações foram feitas por Meng et al. (2022). O ciclo de histerese é observado em todas as isotermas de adsorção de N_2 devido ao efeito de condensação capilar. O loop de histerese e a estrutura do poro estão estreitamente ligados; a forma do nanoporo pode ser aproximadamente avaliada com base no formato do "loop de histerese". Na Figura 19 fica evidente o loop de histerese do tipo H_3 que assim como H_4 correspondem a poros desordenados em forma de placa ou fenda (WANG et al. 2015).

Com base nos dados da Tabela 2, que apresenta os valores de área superficial, volume e diâmetro dos poros do catalisador e do suporte, observa-se que o carvão ativado tem maior área específica, volume de poros e diâmetro de poros, enquanto o catalisador Ni-Cu-Pd/CA apresenta valores menores, essa diminuição pode ser devido a poros bloqueados, sugerindo a

adsorção de metais nos poros do suporte. Além disso, os diâmetros médios dos poros indicam uma estrutura predominantemente microporosa, com diâmetros inferiores a 20 Å. Tais análises também foram observadas por Soares (2022).

Tabela 2 - Valores da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros.

Materiais	Área superficial (m^2/g)	Volume dos poros (cm^3/g)	Diâmetro dos poros (Å)
CA (suporte)	710	0,39	19,9
Ni-Cu-Pd/CA (catalisador)	242	0,23	16,7

Fonte: autora (2024)

5.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os ensaios de oxidação foram realizados para avaliar a conversão e seletividade na reação catalítica do glicerol utilizando um catalisador trimetálico suportado em carvão ativado. As condições das reações foram estabelecidas com base nos estudos de Farias (2023), Medeiros (2022) e Brainer (2012), pesquisadores do laboratório LPC onde o presente estudo foi realizado.

Portanto, utilizou-se os parâmetros já otimizados como a vazão de oxigênio de 150 L/h, razão molar NaOH:Glicerol de 1,4 e massa de catalisador de 7g. O presente estudo focou na variação da temperatura 50, 60 e 70°C com um catalisador trimetálico, Ni-Cu-Pd/CA. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

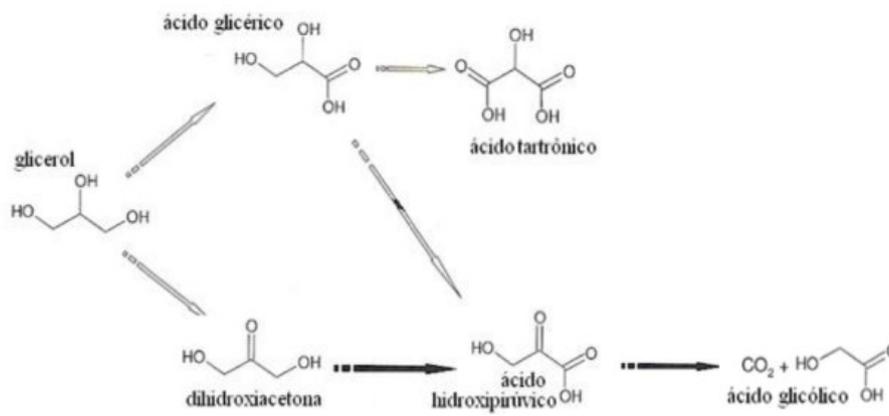
Tabela 3 - Valores de conversão e seletividade

PARÂMETROS						
ENSAIO	NaOH/Glicerol (M/M)	Vazão de O ₂ (L/h)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)
1	1,4	150	50	2,5	58,67	88,12
2	1,4	150	60	2	87,4	82,3
3	1,4	150	70	1,25	92,77	83,07

Fonte: autora (2024)

Na tabela, observa-se que a combinação mais eficaz foi alcançada no ensaio 3, isso resultou em uma conversão do glicerol de 92,77 % e uma seletividade para ácido glicérico de 83,07%. O aumento da temperatura favoreceu a cinética da reação, e, também, a seletividade do ácido glicérico, conforme observado na comparação entre os ensaios. O estudo da temperatura é importante, pois dependendo desse parâmetro, mesmo tendo uma alta conversão pode-se ter uma redução na seletividade do produto desejado, tendo um favorecimento da reação resultando na formação de outros subprodutos além do ácido glicérico, conforme o mecanismo da reação representado na Figura 20.

Figura 20 - Mecanismo Simplificado Proposto para a Reação de Oxidação do Glicerol em Presença do Catalisador de Ni-Cu-Pd/CA em Meio Reacional.

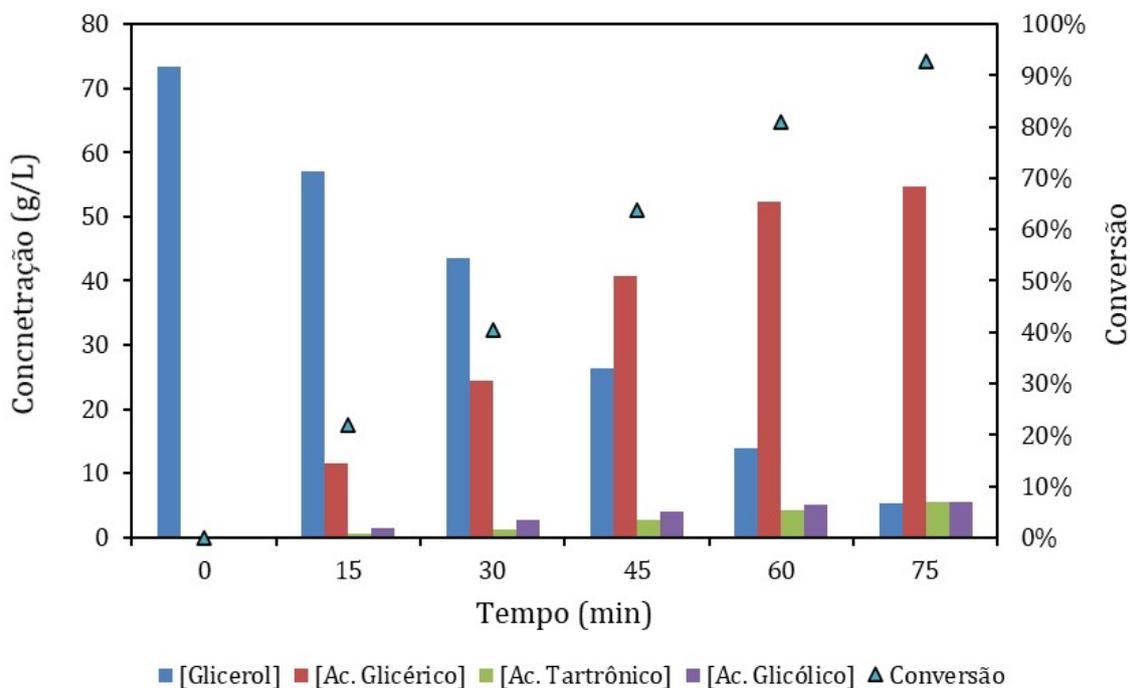


Fonte: adaptado de Centi (2007) e criado a partir de dados experimentais obtidos da reação.

Para as temperaturas mais baixas, de 50 e 60°C, constatou-se uma diminuição na velocidade de reação e a necessidade do aumento do tempo de reação para se obter os resultados próximos aos da temperatura de 70°C.

Sabendo-se que a temperatura de 70°C teve melhor performance, na Figura 21 está detalhado a formação de produtos dessa reação ao longo do tempo.

Figura 21 - Evolução cinética da oxidação do glicerol na presença do catalisador de Ni-Cu-Pd/CA. Condições operacionais: T= 70°C, P= 1 atm, N= 500 rpm, NaOH/Glicerol=1,4 e $QO_2= 150$ L/h.



Fonte: Autora (2024)

Em meio alcalino, com hidróxido de sódio, os ácidos formados são convertidos em seus carboxilatos correspondentes e analisados por cromatografia com fase móvel ácida, como estudado por Gomes e Tremilios-Filho (2011). Os ensaios de oxidação foram realizados no intuito de avaliar a conversão e seletividade na reação utilizando o catalisador Ni-Cu-Pd/CA.

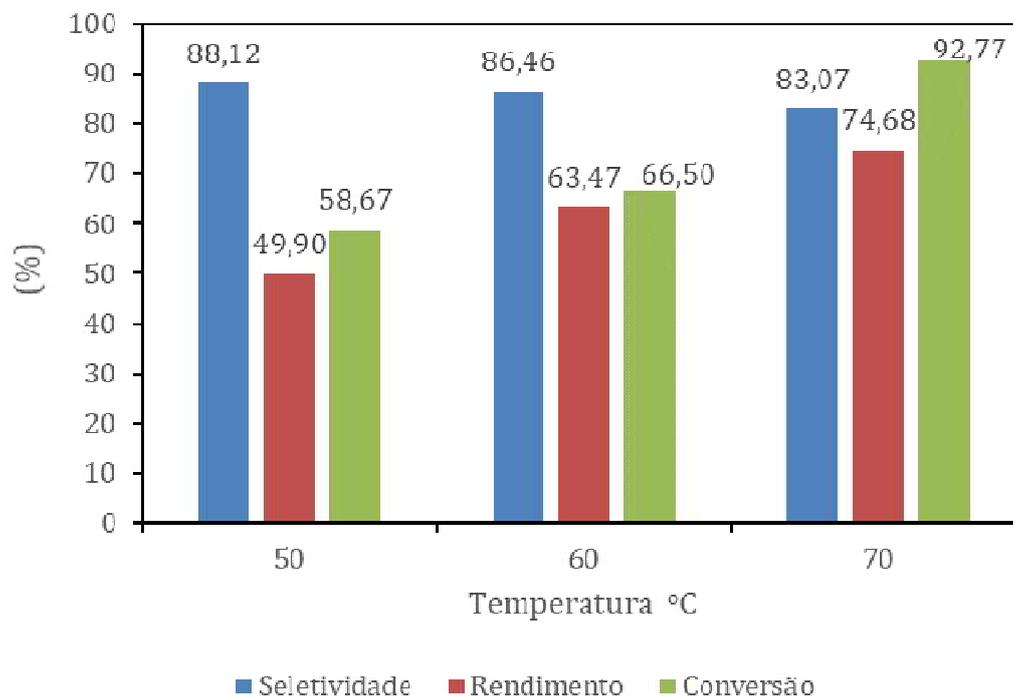
As condições das reações foram estabelecidas com base nos estudos de Farias (2023) e Brainer (2014). Para a reação realizada na temperatura de 70°C, constatou-se um aumento da velocidade de reação, com a liberação de calor devido a boa atividade catalítica, confirmada a partir da conversão do glicerol de 85% e excelente seletividade em ácido glicérico de 90% nos primeiros 60 minutos de reação, além da formação de outros componentes, como ácido tartrônico e glicólico em menor quantidade.

Como observado anteriormente no mecanismo, há diversos produtos que podem ser formados, tornando necessário o controle desses produtos secundários para otimizar o rendimento reacional.

É notório que o ácido glicérico foi o produto mais favorecido nessa reação. O catalisador de Ni-Cu-Pd/CA, mostrou-se seletivo na produção de ácido glicérico, mas com a limitação do tempo de reação dependendo da temperatura utilizada para a oxidação (50, 60 e 70°C), quando comparadas nas condições operacionais idênticas, como a massa de catalisador, velocidade de agitação, razão molar [NaOH]/[glicerol] em pressão atmosférica.

Sendo assim, na Figura 22, os rendimentos na produção de ácido glicérico são detalhados, destacando-o como o produto com maior seletividade, principalmente na temperatura a 70° C. Esse comportamento foi semelhantemente observado por Yan et al. (2021) em seu estudo sobre a oxidação de glicerol utilizando catalisadores de platina.

Figura 22 - Conversão do glicerol, Seletividade e Rendimento do ácido glicérico nas temperaturas de 50°C, 60°C e 70°C. Efeito da temperatura na formação do ácido glicérico.



Fonte: autora (2024)

Como esperado, a conversão do glicerol é melhorada com o aumento da temperatura de reação, especialmente para temperaturas menores que 80°C (YAN et al. 2020). De posse dos valores encontrados para a conversão do glicerol e seletividade em ácido glicérico, uma comparação foi feita com alguns trabalhos descritos na literatura (Tabela 4).

Tabela 4 - Comparação de estudos da literatura para a oxidação de glicerol (G) em ácido glicérico (AG) em meio alcalino.

Catalisador	Tempo de Reação (h)	Conversão do G (%)	Seletividade de AG (%)	Autor
Ni-Co	4-20	20	75	Yan et al. (2020)
Au-Nb ₂ O ₅	5	49	92,7	Wolski (2020)
Ni-Cu-Pt/CA	3	81	83	Farias (2023)*
Cu-Pd/CA	4	86	93	Freitas (2022)*
Pd-Pt-Bi/CA	4	98	46,3	Brainer et al. (2014)*
Ni-Pt/CA	4	70	60	Soares (2018)*
Ni-Pd-Cu/CA	1,25	92,77	83,07	Presente trabalho

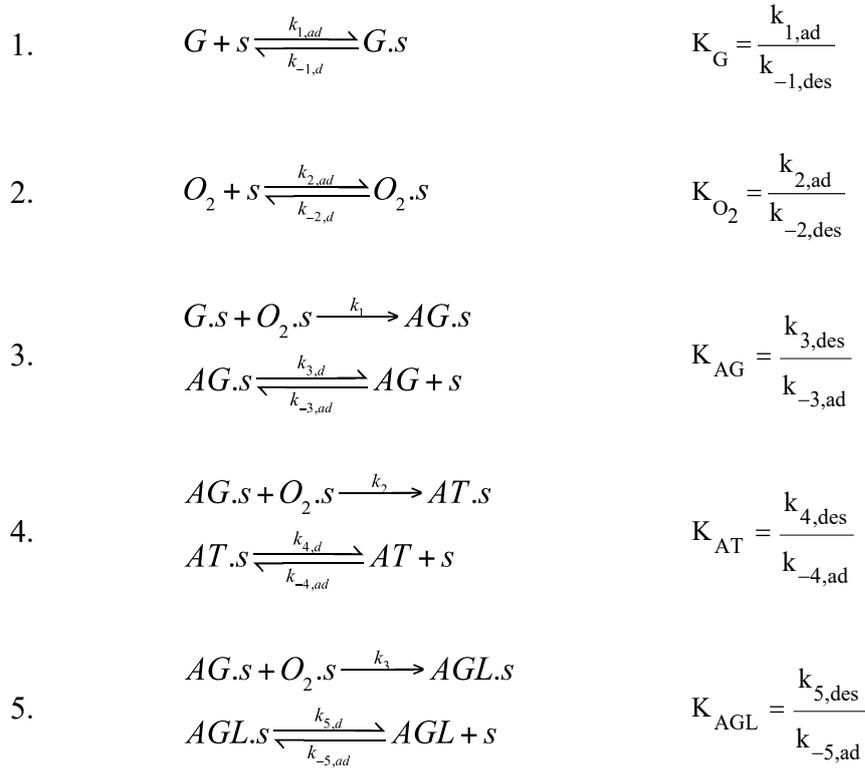
*Trabalhos realizados no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da UFPE.

Fonte: autora (2024)

No presente trabalho, foram alcançados notáveis índices de conversão de glicerol e seletividade para o ácido glicérico, a partir do catalisador trimetálico Ni-Pd-Cu/CA, que superaram alguns resultados de conversão e seletividade encontrados na literatura utilizando catalisadores com metais mais caros como os de ouro estudados por Wolski (2020).

5.3. MODELAGEM CINÉTICA ASSOCIADA AOS EFEITOS DE SUPERFÍCIE

Os resultados obtidos para a evolução cinética mostraram que partindo-se da proposição de que toda a superfície do catalisador Ni-Pd-Cu/CA empregado na reação de oxidação possua a mesma atividade para adsorção, e todos os sítios ativos da superfície apresentem a mesma entalpia de adsorção, e que exista interação entre as moléculas de



Admitindo-se rápidos equilíbrios de adsorção seguidos de interações reativas, adota-se $K_G = k_{1,ad}/k_{-1,des}$, $K_{O_2} = k_{2,ad}/k_{-2,des}$, $K_{AG} = k_{3,ad}/k_{-3,des}$, $K_{AT} = k_{4,des}/k_{-4,ad}$, $K_{AGL} = k_{5,des}/k_{-5,ad}$.

Para fins de quantificação das evoluções cinéticas dos diferentes componentes são expressas as taxas de reações segundo abordagem de Langmuir-Hinshelwood, considerando sítios ativos distintos para o oxigênio e o glicerol, através dos balanços de massa para os componentes da fase líquida, tem -se a equação 4.1.

$$r_i = \frac{k_i \omega C_i^{ni} \cdot C_{base}^{nbi}}{[1 + \sum K_j \cdot C_j]} \quad (4.1)$$

Com os respectivos parâmetros e unidades indicados abaixo.

- r_i = Taxa de Reação ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$)
- C_i = Concentração dos componentes ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- ω = Proporção do peso do catalisador para o volume do reator ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- C_{base} = Concentração das bases ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- K_j = Constante de equilíbrio ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

- k_i = Constante da taxa de reação ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

Considerando a velocidade de adsorção tomada a partir da hipótese postulada, segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood aplicado para sítios ativos distintos, levando em conta os efeitos de superfície, e que as quantidades adsorvidas, são proporcionais as suas respectivas velocidades de recobrimentos, associada à reação química na superfície do catalisador. Obtém as equações 4.2 a 4.5:

$$\frac{dC_G}{dt} = - \frac{k_1 w C_{base} K_G C_G K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL})(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (4.2)$$

$$\frac{dC_{AG}}{dt} = \frac{k'_1 w C_{base} K_G C_G - k'_2 w C_{base} K_{AG} C_{AG} - k'_3 w C_{base} K_{AT} C_{AT}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL})(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (4.3)$$

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = \frac{k_2 w C_{base} K_{AG} C_{AG} K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL})(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (4.4)$$

$$\frac{dC_{AGL}}{dt} = \frac{k_3 w C_{base} K_{AT} C_{AT} K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL})(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (4.5)$$

Onde, k_1 , k_2 , k_3 são as constantes de velocidades. Sendo C_G , C_{O_2} , C_{AG} , C_{AT} e C_{AGL} as respectivas concentrações de reagente e produtos da reação.

Considerando o excesso de oxigênio na operação do processo de oxidação, os balanços de massa das quatro famílias de constituintes são escritos, conforme as Equações 4.6 a 4.9.

$$\frac{dC_G}{dt} = - \frac{k'_1 w C_{base} K_G C_G}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL})} \quad (4.6)$$

$$\frac{dC_{AG}}{dt} = \frac{k'_1 w C_{base} K_G C_G - k'_2 w C_{base} K_{AG} C_{AG} - k'_3 w C_{base} K_{AT} C_{AT}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL})} \quad (4.7)$$

$$\frac{dC_{AT}}{dt} = \frac{k_2' w C_{base} K_{AG} C_{AG}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL})} \quad (4.8)$$

$$\frac{dC_{AGL}}{dt} = \frac{k_3' w C_{base} K_{AT} C_{AT}}{(1 + K_G C_G + K_{AG} C_{AG} + K_{AT} C_{AT} + K_{AGL} C_{AGL})} \quad (4.9)$$

E as constantes globais de velocidade são expressas segundo as seguintes equações:

$$k_1' = \frac{k_1 K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{O_2} C_{O_2})}; \quad k_2' = \frac{k_2 K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{O_2} C_{O_2})}; \quad k_3' = \frac{k_3 K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (4.10)$$

Considerando as condições iniciais para os balanços molares, tem-se:

$$C_G = C_G(t_0); \quad C_{AG} = C_{AG}(t_0); \quad C_{AT} = C_{AT}(t_0); \quad C_{AGL} = C_{AGL}(t_0) \quad (4.11)$$

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

O sistema de equações diferenciais encontrados a partir da hipótese do modelo de Langmuir-Hinshelwood foi resolvido numericamente pelo método de integração Runge-Kutta de 4ª ordem, de forma a obter-se os valores das constantes envolvidas no processo. O procedimento de otimização recorre à minimização de uma função objetivo (f_0) definida como a diferença quadrática entre os valores experimentais e os calculados das concentrações dos componentes da reação, conforme equação 4.12.

$$(f_0 = \sum [C_{i,exp} - C_{i,cal}]^2) \quad (4.12)$$

Os cálculos foram efetuados utilizando-se como ferramenta computacional o software Visual Fortran versão 8.0, proporcionando a resolução do sistema de equações diferenciais elaboradas. Os valores calculados de C_G , C_{AG} , C_{AT} e C_{AGL} são comparados aos valores experimentais. Sendo utilizado o procedimento de minimização (método do complexo Box, 1956), procurando minimizar a função objetivo construtiva entre os valores experimentais e os calculados a partir do modelo proposto.

Os valores das constantes encontrados da modelagem matemática para o catalisador Cu-Ni-Pd/CA, em meio alcalino contendo NaOH, são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores das constantes de velocidade e equilíbrio para o catalisador Cu-Ni-Pd/CA, em meio alcalino contendo NaOH, na temperatura de 70°C.

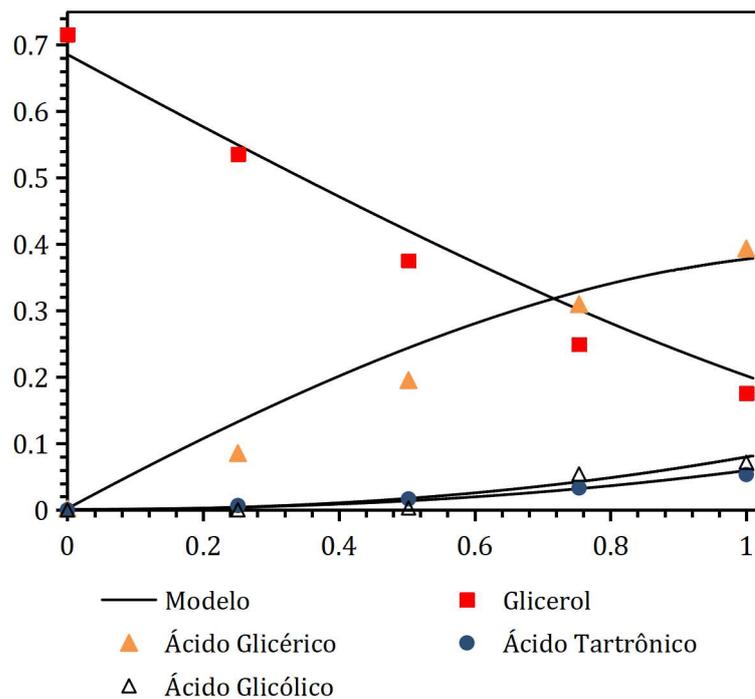
Constantes de Velocidade e Equilíbrio(min^{-1})	Valores a T=70°C
k_1'	$6,31 \times 10^{-2}$
k_2'	$2,77 \times 10^{-1}$
k_3'	$3,79 \times 10^{-1}$
K_G	$1,28 \times 10^{+1}$
K_{AG}	$5,59 \times 10^{-1}$
K_{AT}	8,96
K_{AGL}	$8,79 \times 10^{-1}$
Erro Médio (%)	4,10

Fonte: aturora(2024)

Os valores encontrados para as constantes cinéticas estão na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados por Brainer et al. (2014).

Da mesma maneira que a Figura 24 ilustra a comparação entre os valores teóricos e experimentais para as famílias de componentes C_G , C_{AG} , C_{AT} e C_{AG} , nas suas respectivas condições de operação.

Figura 24 – Comparação entre os valores experimentais e teóricos obtido a partir do modelo heterogêneo. Condições operacionais: $T = 70^{\circ}\text{C}$; $[\text{NaOH}]/[\text{Glicerol}] = 1,4$; Concentração inicial do glicerol = 100 g/dm^3 ; Massa de catalisador = 7g; Volume de solução = $0,7 \text{ dm}^3$.



Fonte: autora (2024)

Observa-se que o modelo proposto e o ajuste das constantes foram satisfatórios. Os valores modelados resultaram, em geral, em um erro percentual médio inferior a 5%, indicando um bom ajuste para a cinética heterogênea.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. CONCLUSÕES

A síntese dos materiais catalíticos foi realizada com êxito, resultando em uma incorporação efetiva dos metais no suporte de carvão ativado. Os difratogramas mostraram picos típicos dos óxidos metálicos presentes nas amostras. Além disso, as análises de área superficial mostraram a diferença da presença do catalisador no suporte.

Diante do exposto, conclui-se que a temperatura de 70°C mostrou-se a mais eficiente, considerando NaOH/Glicerol=1,4 (M/M) e uma vazão de oxigênio de 150 L/h, obtendo conversões da ordem de 92,77% e seletividade em ácido glicérico da ordem de 83,7%. Esse conjunto de condições favoreceu a seletividade do ácido glicérico, um produto de maior valor comercial em comparação aos outros produtos das reações consecutivas e/ou paralelas, como o ácido glicólico e o ácido tartrônico. Além disso, o estudo demonstrou a eficácia do catalisador trimetálico Ni-Pd-Cu/CA, que apresentou desempenho em termos de conversão e seletividade comparável a outros estudos da literatura utilizando metais mais nobres como platina e ouro.

Dentre os modelos cinéticos estudados, o modelo de Langmuir-Hinshelwood se adequou o que melhor às condições experimentais, pois leva em consideração transferência de massa e processo adsortivo. As constantes cinéticas encontradas para a reação em 70°C, com razão molar de 1,4, foram: $k_1 = 6,31 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, $k_2 = 2,77 \times 10^{-12} \text{min}^{-1}$, $k_3 = 3,79 \times 10^{-12} \text{min}^{-1}$.

6.2. SUGESTÕES

Para otimizações futuras, sugere-se estudos complementares visando melhorar a conversão e seletividade da reação:

- Aprimoramento da modelagem cinética em outras temperaturas (50 e 60°C) para definição da Energia de Ativação (E_a);
- Modificação da composição dos metais utilizados;
- Utilização de suporte diferente como alumina;
- Estudo de outras variações nas condições operacionais, tais como: agitação e massa de catalisador.

REFERÊNCIA

ABOELAZAYEM O., El-Gendy N.S., Abdel-Rehim A.A., Ashour F., Sadek M.A. Biodiesel production from castor oil in Egypt: process optimisation, kinetic study, diesel engine performance and exhaust emissions analysis. *Energy*.v.157, p.843–852, 2018

ALEXEEV, O. S.; KRISHNAMOORTHY, S.; ZIEBARTH, M. S.; YALURIS, G.; ROBERIE, T. G.; AMIRIDIS, M. Caracterização de aditivos de controle de CO/NO x FCC baseados em Pd por FTIR in situ e espectroscopias de estrutura fina de absorção de raios X estendida. *Catáçise Hoje* , 127 (2007) , pp. 176 - 188 ,<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.016>

AMBROZ, Filip; MACDONALD, Thomas J.; MARTIS, Vladimir; PARKIN, Ivan P. Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. *Small Methods*, v. 2, n. 11, p. 1800173, ago. 2018. DOI: 10.1002/smt.201800173.

APOLINARIO, F.D.B; PEREIRA, G.F.; FERREIRA, J.P. Biodiesel e alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel. *Bolsista de valor*, v.2, 2012.Disponível em: <https://essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/view/2406>. Acesso em : 20/08/2024

BAKKAR, Houssam Eddine; ALATTAS, Mohammad; ALSHABANAT, Mohammed. Synthesis of Trimetallic NiCuPd Catalysts Supported on Activated Carbon and Their Application in Catalytic Hydrogenation. *Applied Sciences*, [s.l.],v.11, p.4822, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/11/4822>. Acesso em: 10 jul. 2024.

BAUER, R.; Hekmat, D.; *Biotechnol. Prog.* 2006, 22, 278.

BELTRÁN-PRIETO, J. C.; KOLOMAZNÍK, K.; PECHA, J. A Review of Catalytic Systems for Glycerol Oxidation: Alternatives for Waste Valorization. *Australian Journal of Chemistry*: v. 66, p. 511-521, Mar. 2013.

BIANCHI, C. L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, Nikolaos; 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.:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.003>

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*, Vol. 31, No 04, pp. 913-923, 2014.

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

CAMPA, M. C; FIERRO, Giuseppe; DOYLE, A M; TUTI, Simonetta; CARACCHIA, C ; PIETROGIACOMI, Daniela . Uso combinado de técnicas in situ e operando-FTIR, TPR e FESEM para investigar as espécies de superfície ao longo da redução simultânea de N₂O e NO em catalisadores de Pt, Pd, Rh/TiO₂-ZrO₂ e Pt, Pd, Rh/TiO₂ -ZrO₂ -CeO₂. *Surf. Interfaces*, 42 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103502>.

CARRETTIN, S., MCMORU, P., JOHNSTON, P., GRIFFIN, K., KIELY, C.J., and HUTCHINGS, G.J. Oxidation of glycerols using supported Pt, Pd, and Au catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, 2003. pp. 1329–1336.

CENTI, G., SANTEN, R. A. V., *Catalysis for renewables: from feedstock to energy production*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

COELHO, LUCAS C. D. ; NELSON M. L. FILHO; RUI P. V. FARIA; ALEXANDRE F. P. FERREIRA; ANA M. RIBEIRO; ALÍRIO E. RODRIGUES, Separation of Tartronic and Glyceric Acids by Simulated Moving Bed Chromatography, *Journal of Chromatography A.*, v.1563 p. 62-70, 2018.

DEMIREL, S., LUCAS, M., WARNA, J., SALMI, T., MURZIN, D. and Claus, P. Reaction kinetics and modeling of the gold catalysed glycerol oxidation. *Top. Catal.*, v. 44, p.299-305, 2005.

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

FAN, X.; BURTON, R.; ZHOU, Y. Glycerol (Byproduct of Biodiesel Production) as a Source for Fuels and Chemicals – Mini Review. *The Open Fuels & Energy Science Journal*,

v. 3, n. 1, 2010.

FARIAS, P. H. M. Conversão catalítica do glicerol para produção seletiva de ácido glicérico. Dissertação de mestrado, Recife: PE, UFPE, 2023.

FLORES-LÓPEZ, S. L; GONZÁLEZ, N. G; ARENILLAS, Ana; Cadus, L. E; MORALES, María R. Papel da química de superfície de suportes baseados em xerogel de carbono e catalisadores de Cu na reação de oxidação do glicerol. *J. Ind. Eng. Química*, 130 (2024), p. 657 – 672,[10.1016/j.jiec.2023.10.039](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.10.039).

FORDHAM, P., BESSON, M. AND GALLEZOT, P. Selective catalytic oxidation of glyceric acid to tartronic and hydroxypyruvic acids. *Appl. Catal. A: General*, 1v.33, p.179-184, 1995.

FREITAS, L. F. Oxidação do glicerol em reator de leito de lama laboratorial para produção seletiva de ácido glicérico e derivados empregando catalisadores de Pd/C, Cu-Pd/C e Ni-Pt/C. Tese de doutorado, Recife: PE, UFPE, 2018.

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

Gözeten, İ., Tunç, M. Nanopartículas de paládio suportadas em carvão ativado (C) para a redução catalítica de cromo hexavalente. *Poluição do solo, ar e água* 233 , 4 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05479-4>

HABE, Hiroshi; TOKUMA, Fukuoka; KITAMOTO, Dai; SAKAKI, Keiji. Biotechnological production of D-glyceric acid and its application. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 84, n. 3, p. 445-452, 2009

JEROME, Sabejeje Akindeji; ADEWUMI, Adebare Nurudeen; YI, Cheng Yi; SU, Huaneng; KHOTSENG, Lindiwe. Preparação e caracterização de nanopartículas de Pd suportadas em catalisadores de ânodo à base de grafeno para células de combustível de metanol direto,2024. DOI: 10.5772/intechopen.1005441.

KATRYNIOK, Benjamin; KIMURA, Hiroshi; SKRZYŃSKA, Elżbieta; GIRARDON, Jean-Sébastien; FONGARLAND, Pascal; CAPRON, Mickaël; DUCIOLOMBIER, Rémy; MIMURA, Naoki; PAUL, Sébastien; DUMEIGNIL, Franck. Selective catalytic oxidation of

glycerol: perspectives for high value chemicals. *Green Chemistry*, v. 13, n. 8, 2011, p. 2304-2317. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C1GC15320J>.

KAVIANI, M; REZAEI, M; ALAVI, S. M; AKBARI, E.. High coke resistance Ni-SiO₂@SiO₂ core-shell catalyst for biogas dry reforming: Effects of Ni loading and calcination temperature. *Fuel*, v. 330, n. 125609, p. 125609, 2022.

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.

KONG, Pei San; AROUA, Mohamed Kheireddine; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: a feasibility evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.63, p.533-555, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.054>

LAKSHMANAN, P.; UPARE, P. P.; LE, N. T.; HWANG, Y. K.; HWANG, D. W.; LEE, U. H.; KIM, H. R.; CHANG, J. S. Facile synthesis of CeO₂-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid. *Applied Catalysis A: General*, v. 468. p. 260-268, 2013.

LI, Difan; ZHAO, Xiuge; ZHOU, Qingqing; DING, Bingjie; ZHENG, Anna; PENG, Qingpo; HOU, Zhenshan. Vicinal hydroxyl group-inspired selective oxidation of glycerol to glyceric acid on hydroxyapatite supported Pd catalyst. ***Green Energy & Environment***, v. 7, n. 4, p. 691-703, 2022.

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

MACHADO, André da Silveira; MEXIAS, André Sampaio; VILELA, Antônio Cezar F.; OSÓRIO, Eduardo. Quantificação por DRX dos componentes carbonosos presentes no pó de balão do alto-forno. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 8, n. 4, p. 254-260, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2011.040>.

MEDEIROS, L. F. B. Influência de catalisadores suportados a base de níquel dopado com paládio para oxidação seletiva do glicerol para produção do ácido glicérico. Dissertação de

mestrado, Recife: PE, UFPE, 2022.

MENG, Fanyu; YAN, Hao; ZHOU, Xiaoqing; ZENG, Jie; ZHOU, Xin ;LIU, Yibin ; FENG, Xiang ; CHEN, De; YANG, Chaohe. Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Selective Oxidation of Glycerol to Glycolic Acid. *Chemical Engineering Science*, p.118394, 2022.

MIMURA, Naoki; MURAMATSU, Natsumi; HIYOSHI, Norihito; SATO, Osamu; YAMAGUCHI, Aritomo. Continuous production of glyceric acid and lactic acid by catalytic oxidation of glycerol over an Au–Pt/Al₂O₃ bimetallic catalyst using a liquid-phase flow reactor. *Catalysis Today*, v. 375, p. 191-196, 2021.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. MME destaca políticas públicas de incentivo aos biocombustíveis em evento na Câmara dos Deputados. Governo Federal. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-destaca-politicas-publicas-de-incentivo-aos-biocombustiveis-em-evento-na-camara-dos-deputados#> . Acesso em: 12 ago. 2024.

MIRANDA, B.C., R.J. Chimentão, J.B.O. Santos, F. Gispert-guirado, J. Llorca, F. Medina, F.L. Bonillo, J.E. Sueiras, Conversion of glycerol over 10%Ni/γ-Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* V.147 p.464–480, 2014.

MOITA, R., Freches, A., Lemos P.C., Crude glycerol as feedstock for polyhydroxyalkanoates production by mixed microbial cultures. *Water Res.* v. 58, p. 9–20, 2014.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel. *Química Nova*: v. 32, n. 3, p. 639-648, Mar. 2009.

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

NING X, LI Y, YU H, PENG F, WANG H, YANG Y, Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. *J. of Catal.*, v. 335, p. 95-104, 2016.

OLIVEIRA, Viviane Gundes de. Obtenção de ácido láctico a partir do glicerol: uma revisão. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de São Paulo,

Campus Diadema, 2022.

PU, WEIJIA; YUEFENG WU; YIWEI ZHANG; YAHUI XIAO; YONG LIU. Carboxyl-functionalized mesoporous poly (ionic liquids) confined ultrafine PdCo nano-alloys to boost selective oxidation of glycerol. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 980, p. 173626, 2024.

RAHIM, Siti Aqilah Nadhirah; LEE, Ching Shya; ABNISA, Faisal; AROUA, Mohamed Kheireddine; WAN DAUD, Wan Ashri; COGNET, Patrick; PÉRÈS, Yolande. A review of recent developments on kinetics parameters for glycerol electrochemical conversion – A by-product of biodiesel. *Science of The Total Environment*, v. 705, 25 fev. 2020, p. 135137. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135137>.

RIBEIRO L, RODRIGUES EG, DELGADO JJ, CHEN X, PEREIRA MFR, ÓRFÃO JJM, Pd, Pt, and Pt–Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotube (CNT) for the Selective Oxidation of Glycerol in Alkaline and Base-Free Conditions. *Ind. & Eng. Chem. Research*, v. 55, n. 31, p. 8548-8556, 2016.

SATO, Shun. Application of Glyceric Acid to Bio-related Functional Materials and Improvement of Microbial Production, v. 70, p. 289-295 . DOI: <https://doi.org/10.5650/jos.ess20307>

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

SOARES, C.H.M. Oxidação catalítica do glicerol em reator de leito gotejante com produção contínua dos ácidos glicérico, tartrônico e glicólico, Dissertação de Mestrado, Recife-PE, UFPE, 2018.

SHEN, Y. LI, Y. LIU, H. Base-free aerobic oxidation of glycerol on TiO₂-supported bimetallic Au–Pt catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, v.24, p.669–673, 2015.

SINGHABHANDHU, Ampaitopin; TEZUKA, Tetsuo. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2493-2504, 2010.

TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N. A. S.; RAJAEI, K.; TARIGHI, S. Oxidation of bio-renewable glycerol to value-added chemicals through catalytic and electro-chemical

processes. *Applied Energy*, v. 230, p. 1347-1379, 2018.

TAN, H. W.; AZIZ, AR Abdul; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. ***Renewable and sustainable energy reviews***, v. 27, p. 118-127, 2013.

TAOA, M., LIA, Y. YURII V. GELETIIB, CRAIG L. HILLB, XIAOHONG WANG. Aerobic oxidation of glycerol catalyzed by M salts of $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -(M = K^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}). *Applied Catalysis A, General*. V. 579, p. 52-57, 2019.

THOAI, Dang Nguyen; Kumar, Anil ; Prasertsit , Kulchanat; Tongurai , Chakrit . Avaliação do Processo de Produção de Biodiesel pela Determinação do Teor de Glicerol Total no Biodiesel. *Processo Energético*, Volume 138, outubro de 2017, páginas 544-551. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.157>

VILLA A, DIMITRATOS N, CHAN-THAW CE, HAMMOND C, PRATI L, HUTCHINGS GJ, Glycerol oxidation using gold-containing catalysts. *A. C. Research*, v. 48, n. 5, p. 1403-1412, 2015.

WANG, S., LIN, W., ZHU, Y. Catalisadores bimetálicos baseados em Pd preparados por reações de substituição. *Catal Lett*, v.114 , p.169–173, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9064-2>.

WANG W., TAN S., WU K., ZHU K. G, LIU Y, TAN L, HUANG Y, YANG Y. Hydrodeoxygenation of p-cresol as a model compound for bio-oil on MoS_2 : Effects of water and benzothiophene on the activity and structure of catalyst. *Fuel* Volume 214, fevereiro de 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.067>

WOLSKI, L. Factors affecting the activity and selectivity of niobia-based gold catalysts in liquid phase glycerol oxidation. *Catalysis Today*, v.354, p.36–43, 2020.

X. MA, D.E. Ellis, Initial stages of hydration and Zn substitution/occupation on hydroxyapatite (0001) surfaces, *Biomaterials* 29 (2008) 257–265.

XIAO, Yonghao; WANG, Mengran; LIU, Dong; GAO, Jiajian. Selective photoelectrochemical oxidation of glycerol to glyceric acid on (002) facets exposed WO_3 nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, Research Article, 27 dez. 2023.

Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.202319685>.

XU, S., TIAN, Q., XIAO, Y., ZHANG, W. SHENGQI LIAO, JIANMEI LI, CHANGWEI HU. Regulating the competitive reaction pathway in glycerol conversion to lactic acid/glycolic acid selectively. *Journal of Catalysis*. v. 413, p. 407-416, 2022.

YAN, Hao; YAO, Shuang; LIANG, Wei; ZHAO, Siming; JIN, Xin; FENG, Xiang; LIU, Yibin; CHEN, Xiaobo; YANG, Chaohe. Catalisadores de óxido de Ni-Co com distorções de rede para oxidação aprimorada de glicerol em ácido glicérico. *J. Catal.*, v.381, p.248-260, 2020. [10.1016/j.jcat.2019.11.001](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.11.001)

YAN, Hao; YAO, Shuang; SIMING, Zhao; LIU, Mengyuan. Insight into the basic strength-dependent catalytic performance in aqueous phase oxidation of glycerol to glyceric acid. *Chemical Engineering Science*, v. 230, p. 116191, 2 fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116191>

ZHAO, Mingyue; SUN, Yinghao; YAN, Hao; LIU, Yibin. Reaction mechanism and kinetics for Pt/C and Au/C catalyzed aqueous phase glycerol oxidation to various carboxylic acids. *Chemical Engineering Science*, v. 296, 15 ago. 2024, p. 120237. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120237>.

Zhang, Junbo; Li, Xiaolin; Xu, Ming; Yang, Yusen; Li, Yinwen; Liu, Ning; Meng, Xiaoyu; Chen, Lifang; Shi, Shuxian; Wei, Min.. *Glycerol aerobic oxidation to glyceric acid over Pt/hydrotalcite catalysts at room temperature*. *Science Bulletin*, v. 64, n. 23, p. 1764-1772, 15 dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.10.003>.

ZHANG G, Zhao J, Jin X, Qian Y, Zhou M, Jia X, Sun F, Jiang J, Xu W e Sun B (2022) Desidrogenação combinada de glicerol com hidrogenação de transferência catalítica de aceitadores de H₂ para produtos químicos: Oportunidades e desafios. *Front. Chem.* 10:962579. doi: 10.3389/fchem.2022.962579.

ZITOUNI, A; BACHIR, R; BENDEDouche, W; BEDRANE, S.. Production of bio-jet fuel range hydrocarbons from catalytic HDO of biobased difurfurilydene acetone over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts. *Fuel*, v. 297, n. 120783, p. 120783, 2021.

APÊNDICE A - Curvas de Calibração do Glicerol e dos Ácidos Orgânicos

