



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

EDUARDO MENDONÇA MAGALHÃES VITAL

**UTILIZAÇÃO DE UM CATALISADOR TRIMETÁLICO EM CARVÃO ATIVADO
PARA AVALIAR A OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL NA PRODUÇÃO
SELETIVA DE ÁCIDO GLICÉRICO**

Recife

2024

EDUARDO MENDONÇA MAGALHÃES VITAL

**UTILIZAÇÃO DE UM CATALISADOR TRIMETÁLICO EM CARVÃO ATIVADO
PARA AVALIAR A OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL NA PRODUÇÃO
SELETIVA DE ÁCIDO GLICÉRICO**

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.

Orientador: Nelson Medeiros de Lima Filho

Recife

2024

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

Vital, Eduardo Mendonça Magalhães .

Utilização de um catalisador trimetálico em carvão ativado para avaliar a oxidação catalítica do glicerol na produção seletiva de ácido glicérico / Eduardo Mendonça Magalhães Vital. - Recife, 2024.

65 p. : il., tab.

Orientador(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. Catálise. 2. Oxidação. 3. Biodiesel. 4. Gliceroquímica. 5. Ácido glicérico.
I. Lima Filho, Nelson Medeiros de . (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

EDUARDO MENDONÇA MAGALHÃES VITAL

**UTILIZAÇÃO DE UM CATALISADOR TRIMETÁLICO EM CARVÃO ATIVADO
PARA AVALIAR A OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL NA PRODUÇÃO
SELETIVA DE ÁCIDO GLICÉRICO**

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: 29/08/2024

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Texto Eliane Bezerra de Moraes Medeiros (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Chesque Cavassano Galvão (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho aos que gentilmente me incentivaram e prestaram auxílio, reconhecendo que sem o suporte deles, não haveria concluído tal trabalho. Em especial, manifesto minha profunda gratidão ao meu orientador, o Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho, à Prof. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa, ao Mestre Paulo Henrique Miranda de Farias e a todos os demais colaboradores do Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Pernambuco. Suas contribuições foram fundamentais para a conclusão deste projeto.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer imensamente a todos que estiveram ao meu lado durante esta etapa da minha jornada acadêmica. Primeiramente, à minha família: Marcelo Vital, Ana Fischer, Mayara Fischer e Guilherme Vital por todo apoio e paciência durante os anos da graduação, me promoveram calma e resiliência para continuar a seguir meu sonho, sem vocês não sou nada, e eu juro de mermo! Aos meus avós, avôs, tias, tios, primas e primos por todo incentivo e experiências que obtive ao ouvir suas histórias de vida.

À minha companheira Lara Luciana por estar ao meu lado em todos os momentos, sua presença, apoio e celebração de cada pequena etapa conquistada foram essenciais para mim.

Aos meus amigos: André Borges; Arthur Aragão; Arthur Novaes; Beatriz Barros; Carla Castro; Davi Rocha; Emilly Miranda; Felipe Barreto; Gabriel Santos; George Falcão; Guilherme Vital; Henrique Guimarães; Humberto Menezes; João Mesquita; João Seabra; José Victor Nogueira; Lara Aragão; Maria Júlia Leão; Petrus Vital; Rafael Freire; Raissa Albertim; Sean Crasto; Thiago Spínola; Thayná Moraes; Victor Chagas; Vinícius Amaral, que sempre estiveram e estarão comigo na minha jornada.

Um agradecimento especial ao meu orientador, o Prof. Dr. Nelson Medeiros, à Prof. Dra. Celmy Barbosa e ao mestre Paulo Farias por todas as orientações e ensinamentos durante todo o período de produção deste trabalho, sem a ajuda de vocês não seria possível sua realização.

A todos do Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Pernambuco por estarem sempre dispostos a ajudar e a contribuir na minha formação como engenheiro químico, em especial: Professora Eliane, Chesque, Dayane, Elerson, Emilly, Michael e Beatriz.

A todos os Professores da graduação que me ajudaram imensamente e à Universidade Federal de Pernambuco por proporcionar toda a base material para que esse sonho se tornasse concreto.

E assim nós somos lembrados a cada passo que, de forma alguma, dominamos a natureza como um conquistador domina um povo estrangeiro, como alguém que se encontra fora da natureza. Nós dependemos dela com carne, sangue e cérebro, estamos situados dentro dela e toda nossa dominação sobre ela, com a vantagem diante de todas outras criaturas, consiste em podermos conhecer suas leis e usá-las de forma adequada (ENGELS, 1973, 453).

RESUMO

O biodiesel, um combustível renovável derivado de óleos vegetais, tem experimentado uma rápida expansão, o que resultou em um acúmulo significativo de glicerol, seu principal subproduto, representando cerca de 10% em massa do combustível produzido. Esse excesso de glicerol impulsionou a pesquisa de métodos para sua conversão em moléculas de maior valor agregado. Entre as estratégias mais promissoras está a oxidação catalítica, uma vez que o glicerol é uma molécula altamente funcionalizada, capaz de originar diversos compostos valiosos. Um dos produtos de maior interesse é o ácido glicérico, que possui aplicações em diversas áreas, incluindo a medicina e a cosmética. A produção seletiva de ácido glicérico é tradicionalmente alcançada utilizando catalisadores à base de metais nobres, como paládio (Pd), platina (Pt) e ouro (Au). Recentemente, a utilização de catalisadores trimetálicos têm sido destacadas, pois a união entre metais promotores e metais nobres aumentam tanto a conversão quanto a seletividade na conversão do glicerol para produtos pré-definidos. Diante disso, o presente trabalho estudou a influência do Ni na oxidação catalítica do glicerol à ácido glicérico, uma escolha diferenciada, visto que é um metal especialmente escolhido para reações de hidrogenação. Portanto, foi sintetizado um catalisador 10%Ni – 5%Cu – 1%Pt suportado em carvão ativado, além disso, foi preparado um planejamento fatorial para estudar os parâmetros reacionais, bem como encontrar os parâmetros cinéticos da reação. A conversão máxima atingida ao longo dos experimentos foi sob as condições de 60 °C, 60 g/L de NaOH e uma vazão de 150 L/h de gás oxigênio, alcançando 60% de conversão do glicerol e uma seletividade à ácido glicérico de 73%. Sob essas condições, também foi determinado os parâmetros cinéticos, os valores foram de $K_1 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, $K_2 = 7,64 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, $K_3 = 2,11 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, $K_4 \approx 0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$. Já para a energia de ativação, o valor encontrado foi de 36,7 KJ/mol·K. Todos os valores cinéticos estão dentro da faixa esperada e a modelagem baseada no mecanismo pseudohomogêneo se mostrou viável para essa reação, visto que o erro médio foi inferior a 5%.

Palavras-chave: catálise; oxidação; biodiesel; gliceroquímica; ácido glicérico

ABSTRACT

Biodiesel, a renewable fuel derived from vegetable oils, has seen rapid growth, leading to significant accumulation of glycerol, its primary byproduct, which constitutes about 10% of the mass of the produced fuel. This surplus of glycerol has driven research into methods for its conversion into higher value molecules. Catalytic oxidation emerges as a promising strategy, given glycerol's highly functionalized nature, which allows for the production of various valuable compounds. One of the most sought-after products is glyceric acid, with applications in medicine and cosmetics. Selective production of glyceric acid is traditionally achieved using noble metal catalysts such as palladium (Pd), platinum (Pt), and gold (Au). Recently, the use of trimetallic catalysts has been highlighted, as the combination of promoter and noble metals enhances both conversion and selectivity in the glycerol-to-product transformation. This study investigates the influence of nickel (Ni) in the catalytic oxidation of glycerol to glyceric acid, a unique choice given its typical application in hydrogenation reactions. A 10% Ni – 5% Cu – 1% Pt catalyst supported on activated carbon was synthesized, and factorial planning was employed to study reaction parameters and determine kinetic parameters. The maximum conversion achieved was 60% under conditions of 60°C, 60 g/L NaOH, and 150 L/h oxygen flow, with a glyceric acid selectivity of 73%. Kinetic parameters were determined as $K_1 = 3.1 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, $K_2 = 7.64 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, $K_3 = 2.11 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, and $K_4 \approx 0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$, with an activation energy of 36.7 kJ/mol·K. All kinetic values were within the expected range, and modeling based on a pseudo homogeneous mechanism proved feasible for this reaction, with an average error of less than 5%.

Keywords: catalysis; oxidation; biodiesel; glycerchemistry; glyceric acid

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de oxidação do glicerol.....	18
Figura 2 - Reação de esterificação	21
Figura 3 - Produção nacional de Biodiesel em metros cúbicos.	22
Figura 4 - Mecanismo de esterificação de Fischer.....	23
Figura 5 - Mecanismos de hidrogenólise do glicerol	25
Figura 6 - Crescente importância da oxidação do glicerol (palavras-chave: Glicerol e Oxidação no “Scopus”)	27
Figura 7 - Mecanismo reacional geral de produção dos derivados oxidados do glicerol	28
Figura 8 - Sistema reacional	35
Figura 9 - Equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	36
Figura 10 - Difratoformas de raios-x do suporte e do catalisador	39
Figura 11 - Espectro do catalisador 10%Ni-5%Cu-1%Pt/C	40
Figura 12 - Gráfico cubo em relação à conversão	42
Figura 13 - Gráfico de efeitos principais na conversão oxidativa do glicerol	43
Figura 14 - Diagrama de Pareto na conversão do glicerol	44
Figura 15 - Gráfico normal dos efeitos na conversão do glicerol.	45
Figura 16 - Diagrama de Pareto na seletividade para ácido glicérico.....	46
Figura 17 - Diagrama de Pareto no rendimento da reação.....	46
Figura 18 - Mecanismo proposto para a oxidação catalítica do glicerol.....	47
Figura 19 - Modelo pseudohomogêneo para a reação a 60°C	51
Figura 20 - Modelo pseudohomogêneo para a reação a 40°C	51
Figura 21 - Equação de Arrhenius linearizada	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento fatorial	34
Tabela 2 - Valores da área superficial, diâmetro e volume de poros dos materiais.....	39
Tabela 3 - Condições operacionais dos ensaios e seus respectivos resultados.....	41
Tabela 4 - Valores das constantes cinéticas de acordo com a temperatura.....	52
Tabela 5 - Valores da precisão do ajuste com os dados experimentais para cada componente.	52

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
CAT	Catalisador
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia
Ea	Energia de ativação
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FCC	Cúbica de Face Centrada
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
FGV	Fundação Getúlio Vargas
GLICE	Ácido glicérico
GLIO	Ácido glicólico
GLI	Glicerol
GEE	Gases do Efeito Estufa
LPC	Laboratório de Processos Catalíticos
MARS	Reator Mecanicamente Agitado
MIT	Massachusetts Institute of Technology
NPs	Nanopartículas
P.A.	Produto Analítico
PTT	Polietileno Tereftalato de Trimetileno
RWGS	Reação de Gaseificação de Água Reversa
STEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
WGS	Reação de Gaseificação de Água

LISTA DE SÍMBOLOS

CO ₂	Gás Carbônico
CH ₄	Gás Metano
O ₂	Gás oxigênio
Pt	Platina
Pd	Paládio
Au	Ouro
Ni	Níquel
Cu	Cobre
C119	Carvão Ativado (Utilizado na Preparação do Catalisador)
NaOH	Hidróxido de Sódio
Co	Cobalto
Mg	Magnésio
Ca	Cálcio
Ba	Bário
Sr	Estrôncio
ZnO	Óxido de Zinco
CuO	Óxido de Cobre
OH	Hidroxila
C	Carvão Ativado
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	Nitrato de Níquel Hexahidratado
Cu(CH ₃ COO) ₂ H ₂ O	Acetato de Cobre Monoidratado
PtCl ₂	Cloreto de Platina
%	Porcentagem
K	Graus Kelvin
mL	Mililitros
min	Minutos
US\$	Dólares
g	Gramas
L	Litros
kV	Kilovolts
mA	Miliampères

s	Segundos
h	Horas
mM	Milimol
cm ³ /g	Centímetros Cúbicos por Grama
nm	Nanômetros
Å	Angstrom
m ² /g	Metros Quadrados por Grama
L/h	Litros por Hora
g/L	Gramas por Litro
mol/L	Mol por Litro
°C	Graus Celsius
K ₁	Constante Cinética de Produção do Ácido Glicérico
K ₂	Constante Cinética de Produção do Ácido Glicólico
K ₃	Constante Cinética de Produção do Ácido Tartrônico
K ₄	Constante Cinética de Produção do Ácido Glicólico a partir do Glicérico
R ²	Coeficiente de Determinação
R	Constante dos Gases Ideais
J	Joules
KJ	Quilojoule
θ _{O₂}	Fração de Cobertura do Gás oxigênio
θ _{GLI}	Fração de Cobertura do Glicerol
θ _{GLICE}	Fração de Cobertura do Ácido Glicérico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.2. GLICEROQUÍMICA.....	22
2.2.1. Esterificação do glicerol	23
2.2.2. Hidrogenólise do glicerol.....	24
2.2.3. Outras rotas possíveis para o glicerol.....	25
2.2.4. Oxidação do glicerol	26
2.2.5. Ácido glicérico	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 MATERIAIS.....	32
3.2 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR.....	32
3.3. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	33
3.3.1. Difração de raios-X (DRX).....	33
3.3.2. Ensaio superficial de área (BET)	33
3.3.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	33
3.4. PLANEJAMENTO FATORIAL	33
3.5. ENSAIOS OXIDATIVOS	34
3.6. ANÁLISE DOS ENSAIOS.....	36
3.7. MODELAGEM CINÉTICA.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.1. RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	38
4.1.1. Difractogramas de raios-x.....	38
4.1.2. Fisissorção de Nitrogênio	39
4.1.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40
5 CONCLUSÕES.....	54

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
APÊNDICE A.....	60

1 INTRODUÇÃO

Em 1972, um relatório científico organizado e construído pelo clube Roma com apoio de uma equipe de cientistas do Massachusetts Institute of Technology (MIT), intitulado: “Os limites do crescimento” divulgou, através de métodos de simulação, os limites físicos do crescimento econômico e se concluíra que a manutenção do modelo atual de sociedade baseada na exploração dos recursos naturais acarretaria em um esgotamento destes recursos e, por conseguinte, um cenário de colapso da humanidade poderia se desencadear. Este documento tornou-se um estopim para que as mudanças climáticas, a poluição e suas implicações passassem a ser consideradas em uma escala global (dos Santos, 2018).

Ainda hoje, este modelo persiste e a queima de combustíveis fósseis, incluindo o carvão, permanece sendo a principal fonte de energia na matriz global. Segundo uma revisão de dados estatísticos realizada pela Fundação Getúlio Vargas (FGV) em 2020, essa prática representa aproximadamente 60% do total de energia consumida em escala mundial. Essa constatação ressalta a persistente dependência em fontes não renováveis de energia.

É sabido que a queima desses combustíveis é responsável pelo lançamento de gases como o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) na atmosfera. Esses gases são denominados de Gases do Efeito Estufa (GEE), principais colaboradores para o aumento da temperatura do planeta, prejudicando a biodiversidade e os ecossistemas como um todo (Dalcin; Mangini; Godoi, 2021). No estudo conduzido por Zhang *et al.* (2023), foi examinado o impacto da queima de combustíveis fósseis na saúde de crianças e na associação com a perda de capital humano. Revelou-se que tais poluentes têm diversos efeitos adversos na saúde das crianças, que vão desde doenças associadas ao neurodesenvolvimento até doenças respiratórias e de desnutrição. Ainda, destacou-se a preocupação com esses efeitos a longo prazo, apontando para desafios socioeconômicos e relacionados à perda de capital humano.

Diante desse panorama, torna-se imperativo abordar iniciativas voltadas para a sustentabilidade, onde a transição energética se torne pauta permanente no debate internacional e nacional. No Brasil, há perspectivas positivas para a transição energética, a Empresa de Pesquisa Energética (EPE) relatou que, em 2020, o Brasil obteve 48,8% de sua energia proveniente de fontes renováveis. Isso demonstra, portanto, a capacidade considerável de geração de energia, além de possuir uma matriz energética bastante diversificada (Mesquita, 2022). Portanto, há a responsabilidade de combinar seus recursos potenciais com políticas e práticas que sustentem o estímulo e a aceitação contínua de novas fontes de energia limpas.

Mello e Mesquita (2022) ainda destacam a biomassa como predominante na matriz energética renovável do país, representando 19%.

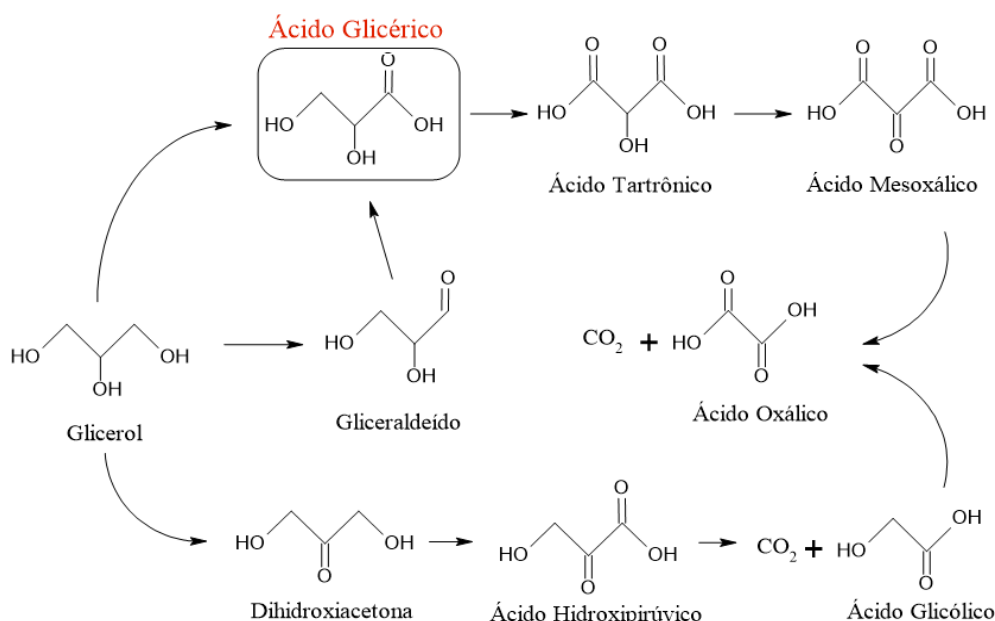
“Define-se biomassa como massa de autótrofos ou qualquer planta colhida com fins de conversão energética (fitomassa), ou ainda resíduos animais e humanos conversíveis a combustíveis sólidos ou gasosos” (Batista, 2023 *apud Smil*, 1983, p. 14). Os biocombustíveis mais comuns obtidos através da biomassa são: álcool, biogás e o biodiesel (Azevedo, Lima, 2016). Como afirma Suarez *et al.* (2007), o biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos com mono-alcoóis de cadeia curta, como metanol e etanol. Esta mistura é obtida pelos processos de transesterificação ou esterificação e este combustível pode ser utilizado em motores de combustão interna reproduzindo o ciclo do diesel.

Em 2022, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a produção nacional de biodiesel atingiu 675 milhões de metros cúbicos (Painel Dinâmico de Produtores de Biodiesel). Este número evidencia o potencial do Brasil em se destacar como um dos líderes da transição energética global. No entanto, é importante considerar que a produção de biodiesel gera coprodutos, sendo o glicerol o principal deles. Em média, 10% do volume total de biodiesel produzido consiste em glicerol (Dasari *et al.*, 2005).

A magnitude dessa produção de glicerol destaca a necessidade premente de explorar estratégias que o transformem em um propulsor para políticas de industrialização. Tornar esse coproduto uma peça central no desenvolvimento industrial é crucial para alcançar a plena sustentabilidade do ciclo de produção do biodiesel. Dessa forma, ao integrar o glicerol como componente estratégico, não apenas se atende à demanda por combustíveis mais verdes, mas também se promove a eficiência e a resolução integral desse ciclo produtivo, reforçando os alicerces de uma abordagem ambientalmente consciente e economicamente viável (Umpierre; Machado, 2013).

A glicerina, uma designação para soluções aquosas de glicerol (1, 2, 3-propanotriol), é caracterizada como um líquido transparente, inodoro, ligeiramente mais denso que a água e consideravelmente viscoso. Este composto possui a capacidade de ser quimicamente convertido em produtos com alto valor agregado (Umpierre; Machado, 2013). A rota da oxidação catalítica heterogênea do glicerol, utilizando oxigênio como oxidante, é particularmente atrativa, uma vez que produz compostos (aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos) amplamente empregados nas indústrias alimentícia, médica e cosmética (He *et al.*, 2021). Os principais produtos resultantes das reações de oxidação catalítica do glicerol estão detalhados na Figura 1.

Figura 1 - Mecanismo de oxidação do glicerol.



Fonte: adaptado de Talebian-Kiakalaieh *et al.*, 2018.

Segundo Talebian-Kiakalaieh *et al.* (2018), as reações de oxidação catalítica do glicerol podem apresentar várias rotas. O caminho reacional adotado está diretamente relacionado às condições específicas da reação. Os metais catalisadores empregados, a temperatura de reação, a vazão de oxigênio e o valor do pH do meio são fatores cruciais que influenciam o mecanismo da reação. Esses parâmetros desempenham papéis fundamentais na determinação da seletividade dos produtos, na eficiência da conversão do glicerol e na natureza dos compostos.

A platina (Pt), o paládio (Pd) e o ouro (Au) são os metais mais frequentemente utilizados para a oxidação do glicerol, com destaque para o ácido glicérico (GLICE). A platina e o paládio são mais seletivos em meios básicos. Outrossim, a utilização de catalisadores com mais de um metal têm sido relatadas como uma melhoria significativa, resultando em uma estabilização termodinâmica favorável à reação (He *et al.*, 2021).

Além disso, o suporte na qual os metais do catalisador estarão presentes influenciam também na seletividade do catalisador, por exemplo, em Yan *et al.*, (2021), relatou que há uma correlação entre o sítio ativo básico e o desempenho catalítico, onde a atividade catalítica aumenta quase linearmente com a força dos sítios básicos. No entanto, sítios básicos excessivamente fortes não são propícios para melhorar a seletividade para o ácido glicérico.

Com isso, diante dessas diversas variáveis da catálise heterogênea e baseado no trabalho de Farias (2023), o presente trabalho objetiva estudar a influência de um catalisador dopado

com Níquel (Ni), Cobre (Cu) e Platina (Pt), suportados em carvão ativado (C119) para a oxidação do glicerol na produção seletiva do ácido glicérico. Os objetivos específicos são:

- Sintetizar o catalisador (CAT) composto por: Ni 10% - Cu 5% - Pt 1% / C119;
- Realizar a caracterização do catalisador;
- Realizar os ensaios de oxidação em um reator batelada aquecido e agitado, e avaliar os parâmetros da conversão do glicerol em ácido glicérico, como o rendimento e a seletividade;
- Realizar a modelagem matemática, determinar as constantes cinéticas e a energia de ativação para a produção do GLICE;

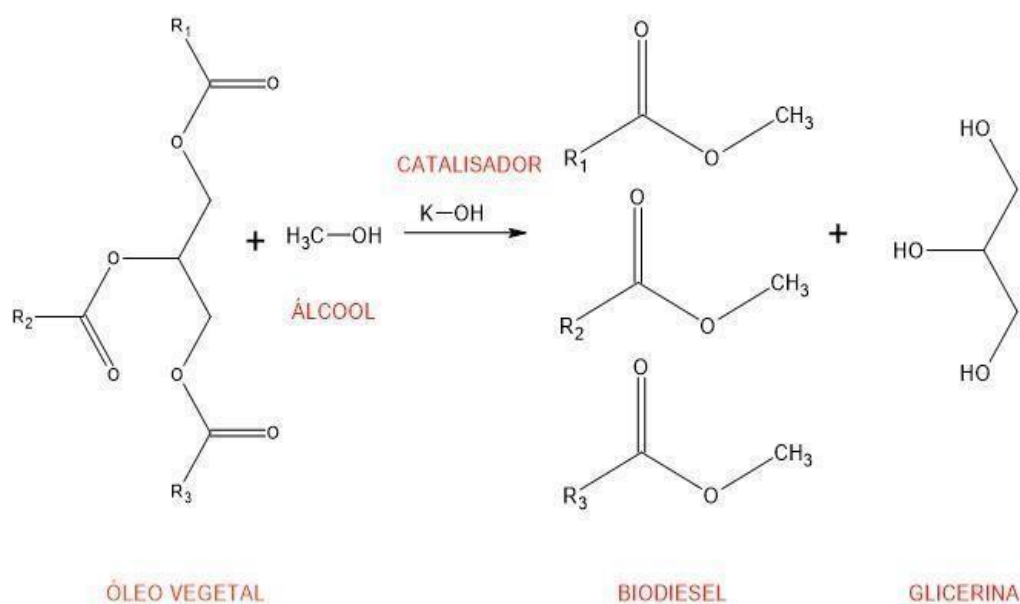
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIODIESEL

Nos últimos anos, o biodiesel tem emergido como um combustível renovável de importância crucial tanto socioeconômica quanto ambiental. Em resposta à crescente demanda global por energia e aos impactos adversos das mudanças climáticas, tem havido um esforço significativo para utilizar os biocombustíveis de forma mais eficiente, visando a longo prazo substituir os combustíveis fósseis e reduzir as emissões de gases poluentes na atmosfera (Lima & Hamzagic, 2022). Em meio à busca por soluções para a transição energética global, o biodiesel se destaca como uma alternativa viável, beneficiando-se principalmente do fato de que suas emissões de CO₂ podem ser contabilizadas como créditos de carbono. Como resultado, os níveis de emissão ao utilizar esse biocombustível, devido à sua captura pela fotossíntese, são reduzidos em até 78,45% em comparação com o diesel convencional (Coronado, Carvalho Jr. & Silveira, 2009).

De acordo com a Empresa Brasileira de pesquisa agropecuária (EMBRAPA, 2021), o biodiesel é produzido através de uma reação química entre gordura (animal ou vegetal) com álcool, reação essa chamada de transesterificação. Nesse processo, triglicerídeos presentes nos óleos reagem, em meio alcalino, com álcoois primários, como etanol ou metanol, formando ésteres monoalquílicos, como os ésteres de etila e metila, o mecanismo reacional está descrito na Figura 2. Além disso, é possível obter esses ésteres a partir de ácidos graxos livres, porém, nesse caso, a reação é de esterificação e deve ser realizada em meio ácido. As principais matérias-primas utilizadas para a produção brasileira de biodiesel incluem: soja, milho, girassol, amendoim, algodão, canola, mamona, babaçu, palma (dendê) e macaúba, juntamente com óleos residuais e gorduras animais (EMBRAPA, 2021).

Figura 2 - Reação de esterificação.

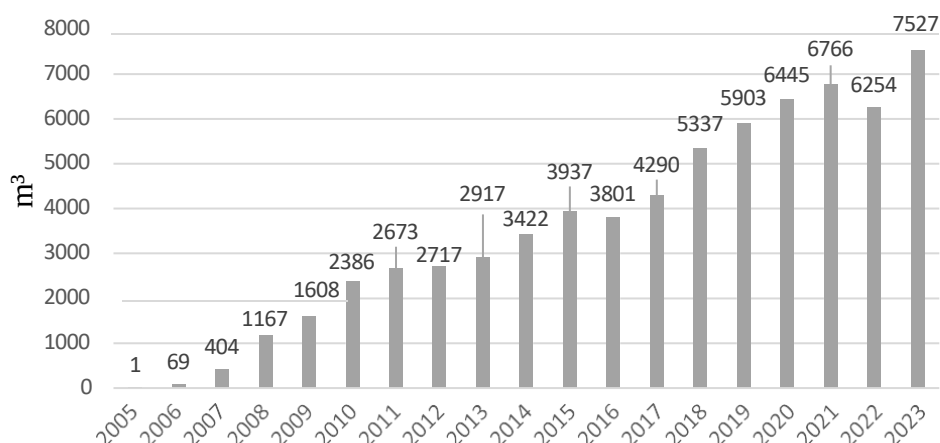


Fonte: Adaptado de Mota, 2009.

Em 2008, o biodiesel entrou na matriz energética brasileira a partir do artigo 2º da lei nº 11.097/2005, que introduziu a mistura B2, ou seja, 2% de biodiesel no diesel convencional em escala nacional. A resolução CNPE nº 3/2023 aumentou, no ano de 2024, para uma porcentagem de biodiesel de 13% no diesel convencional, ou seja, B13. E para os próximos anos, as projeções são para aumentos sucessivos desta porcentagem (Brasil, Ministério de Minas e Energia, 2020).

Nas últimas duas décadas, houve uma tendência mundial pela demanda do biodiesel, esse fator desencadeou um aumento significativo na escala de produção desse combustível. O Brasil é, de acordo com Torroba (2021) o terceiro tanto em produção quanto em consumo, atrás apenas dos Estados Unidos e Indonésia. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o País produziu, no ano de 2023, cerca de 7,527 milhões de metros cúbicos de biodiesel, a Figura 3, a seguir, mostra o histórico do País no aumento constante de sua produção.

Figura 3 - Produção nacional de Biodiesel em metros cúbicos.



Fonte: Elaboração própria, a partir dos dados da ANP (2023).

Devido à essa alta capacidade produtiva, tem-se o acúmulo do seu subproduto, a glicerina, que não é um item facilmente comercializável quando comparado ao biocombustível. Em média, 10% da massa convertida durante as reações de transesterificação são dessa substância (Sivasankaran *et al.*, 2019). Esse excedente de difícil escoamento suscita uma necessidade material de se conceber rotas de beneficiamento para que o ciclo de produção do biodiesel seja cumprido em sua totalidade. E isto é devidamente possível, visto que a glicerina é uma molécula que pode passar por diversas reações cujos produtos possuem um alto valor agregado, tais rotas incluem a hidrogenação, hidrogenólise, eterificação, esterificação e a oxidação. Tudo isso é abarcado em uma área da química chamada de gliceroquímica (Checa *et al.*, 2020).

2.2. GLICEROQUÍMICA

O “doce princípio das gorduras” foi como batizou Scheele, em 1779, após a descoberta dessa molécula. A primeira síntese do glicerol envolveu uma mistura entre azeite de oliva com óxido de chumbo sob aquecimento. Hoje, a produção da glicerina, termo utilizado para produtos comerciais purificados contendo no mínimo 95% de glicerol (1,2,3-propanotriol), no Brasil, advém em sua maioria, da produção de biodiesel, sendo comumente chamada de glicerina loira (Mota, 2009). No entanto, essa glicerina precisa passar por uma etapa de purificação antes de ser utilizada na indústria de transformação. Habaki *et al.* (2019) descrevem esse processo em quatro etapas principais. A primeira é a neutralização, onde um ácido forte é usado para remover

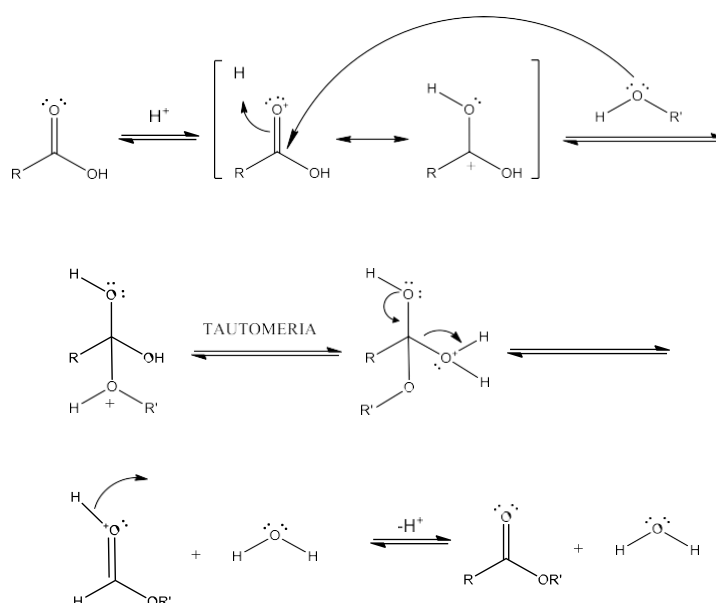
sais e ácidos graxos residuais. Em seguida, ocorre uma evaporação a vácuo para eliminar metanol e água. A terceira etapa envolve a remoção de cor e pequenas partículas por meio de destilação a vácuo, troca iônica ou adsorção com carvão. Finalmente, a separação por membrana é realizada, resultando em uma solução de glicerol com 99% de pureza.

Tal glicerina possui grandes aplicações industriais, principalmente na indústria de cosméticos, alimentícia, medicamentos, higiene pessoal e fumo, contemplando 40% de utilização desse composto. Contudo, na indústria de transformação, a utilização da glicerina vem sendo aumentada ano após ano (Mota, 2006). Devido à sua versatilidade, é possível a elaboração de diversos outros compostos por várias rotas químicas diferentes que serão abordadas adiante.

2.2.1. Esterificação do glicerol

A glicerina pode reagir com ácidos para a formação de ésteres, seguindo o mecanismo de esterificação de Fischer, onde a adição de um próton ou um ácido de Lewis leva a um eletrófilo mais reativo. O ataque nucleofílico do álcool forma um intermediário tetraédrico no qual há dois grupos hidroxila equivalentes. Um desses grupos hidroxila é eliminado após um deslocamento de próton (tautomeria) para formar água e o éster. O mecanismo descrito acima está melhor descrito na Figura 4.

Figura 4 - Mecanismo de esterificação de Fischer.



Fonte: Adaptado de Mota, 2006.

Zappaterra *et al.* (2020) realizou a esterificação do glicerol com ácido sórbico, utilizando uma enzima comercial imobilizada, a lipase tipo B *Candida antartica* afim de aumentar a solubilidade em água do éster resultante e testar sua atividade antimicrobiana quando comparado ao ácido sórbico puro sob a contaminação de microrganismos. Os resultados evidenciaram que houve uma melhora nas propriedades antimicrobianas contra a *Saccharomyces cerevisiae* e que, portanto, pode ser utilizada como um aprimoramento no processo de preservação de bebidas.

Já em Krutarth *et al.* (2023) explorou-se a esterificação do glicerol utilizando ácido acético para a produção de acetinas, enfatizando a versatilidade dos produtos obtidos: monoacetina, diacetina e triacetina. A monoacetina encontra aplicação como solvente para tintas, agente anticongelante, umectante em cosméticos e na síntese de poliésteres biodegradáveis. A diacetina, por sua vez, é utilizada como plastificante e também na produção de poliésteres biodegradáveis. Por fim, a triacetina se destaca como aditivo em biocombustíveis, além de atuar como agente antimicrobiano, emulsificante e na fabricação de filtros de cigarro. Além disso, é estudado também a aplicabilidade industrial e a viabilidade econômica dos produtos mencionados acima através de uma modelagem de uma planta industrial.

2.2.2. Hidrogenólise do glicerol

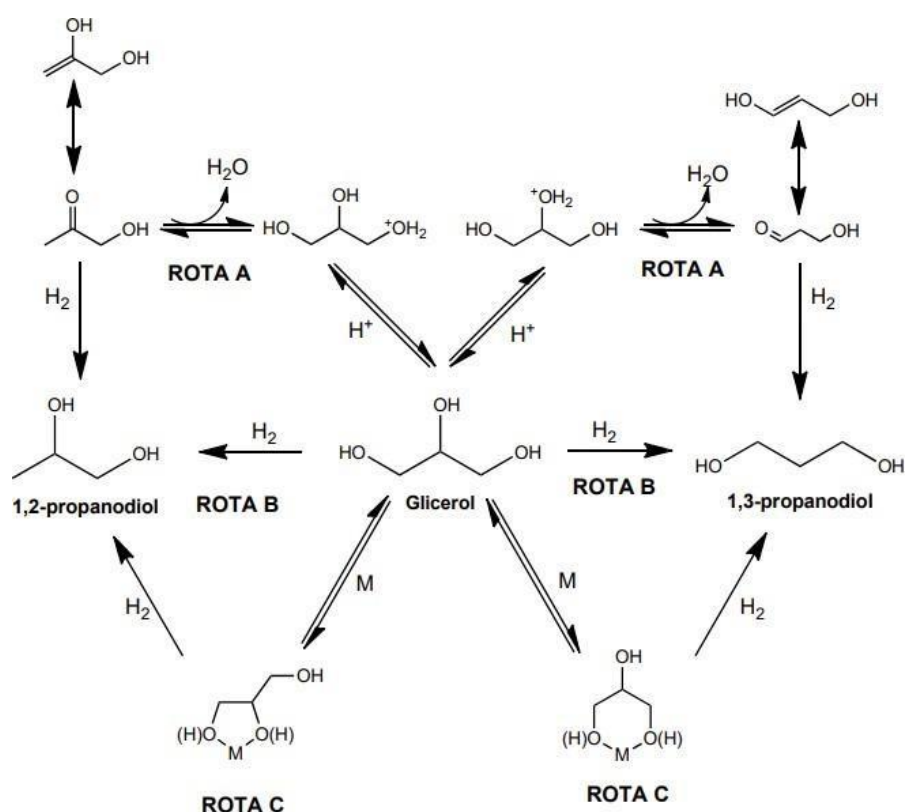
Há algumas décadas, foi desenvolvida uma nova rota para a produção de propanodióis, que envolvem a hidrogenólise da glicerina. Esses avanços foram essenciais para consolidar uma via mais sustentável e economicamente competitiva para a produção desses compostos. Posto que a rota tradicional envolvia a oxidação seletiva do propileno seguida de uma hidrólise, o que torna esse processo pouco viável, visto que o suprimento de propileno derivado do petróleo bruto tem sido restringido (Wang, Zhou, Guo, 2015).

Os propanodióis são produtos químicos de grande relevância comercial. O 1,2-propanodiol é amplamente utilizado como uma alternativa menos tóxica na indústria de tintas, de produtos de higiene, como detergentes líquidos, além de possuírem alta relevância na indústria farmacêutica e na de tabaco. Outrossim, pode ser empregado como fluido de refrigeração anticongelante e agente de descongelamento. Além disso, também serve como matéria-prima na produção de resinas de poliéster para filmes, na fabricação de fibras e na indústria farmacêutica. Já o 1,3-propanodiol é principalmente utilizado como monômero na produção de polímeros, como o polietileno tereftalato de trimetileno (PTT), um poliéster

biodegradável com grande potencial para aplicações na fabricação de carpetes e têxteis, além de poliésteres e poliuretanos (Martin *et al.*, 2013).

Há, para as reações de hidrogenólise visando os propanodíóis destacados acima, a preponderância de 3 rotas, são elas: Rota A – composta por desidratação seguida de hidrogenação; Rota B – denominada de rota de hidrogenólise direta; Rota C – envolve um mecanismo de quelação seguida por uma hidrogenólise. A rota que um dado processo tomará depende intrinsecamente dos metais presentes no catalisador, bem como suas propriedades, no que diz respeito a acidez ou basicidade dos sítios ativos e das condições do sistema reacional (Sun *et al.*, 2016). A Figura 5 ilustra tais mecanismos.

Figura 5 - Mecanismos de hidrogenólise do glicerol.



Fonte: Adaptado de Chaminand *et al.*, 2004.

2.2.3. Outras rotas possíveis para o glicerol

Além dessas rotas citadas acima, por serem as mais comuns, o glicerol ainda pode percorrer outros caminhos reacionais, são eles: Formação de acetais de glicerina – reações de álcoois com aldeídos (acetais) ou cetonas (cetais) sob catalisadores com propriedades ácidas.

Os produtos dessas reações são utilizados como aditivos para combustíveis, solventes e na indústria médica (Mota, 2009).

Formação de éteres de glicerina – Onde o glicerol reagirá com alquenos. Na revisão de Palanychamy *et al.* (2022), foram realizadas diversas eterificações, sob catálise, com os álcoois tert-butílico, n-butanol e benzílico. Os resultados demonstraram que os produtos da reação, como o éter tri-butil glicerol e o éter mono-terc-butil glicerol, podem ser obtidos de maneira eficaz sob condições reacionais específicas. Esses compostos são de grande interesse, pois têm aplicação como solventes e aditivos para combustíveis.

Formação de acroleína ou acetol – Nesta reação, acontece a desidratação da molécula do glicerol, onde a presença sítios ácidos fortes no catalisador é fundante para que este tipo de reação aconteça, a acroleína é utilizada principalmente como intermediário químico na produção de outros compostos, como o metionina, um aminoácido essencial, e resinas. Além disso, a acroleína é usada como herbicida, biocida e para o controle de algas em sistemas de água industrial. Contudo, devido à sua alta toxicidade, seu manuseio e utilização requerem rigorosidade metodológica e de precauções, para evitar acidentes (Chai *et al.*, 2007).

Por fim, o glicerol pode ser utilizado na produção de gás de síntese por meio de um processo conhecido como reforma a vapor. Nesse processo, o glicerol passa por pirólise, seguida de uma reação de deslocamento gás-água (WGS), resultando na formação de gás de síntese e hidrogênio. No entanto, além da decomposição do glicerol, várias reações secundárias, como metanação, reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS) e formação de carbono, também ocorrem no sistema de reforma a vapor. Normalmente, essa reação acontece na fase gasosa, sob pressão ambiente, exigindo uma quantidade substancial de calor para a vaporização dos reagentes e um considerável aporte térmico para o processo (Lin, 2013).

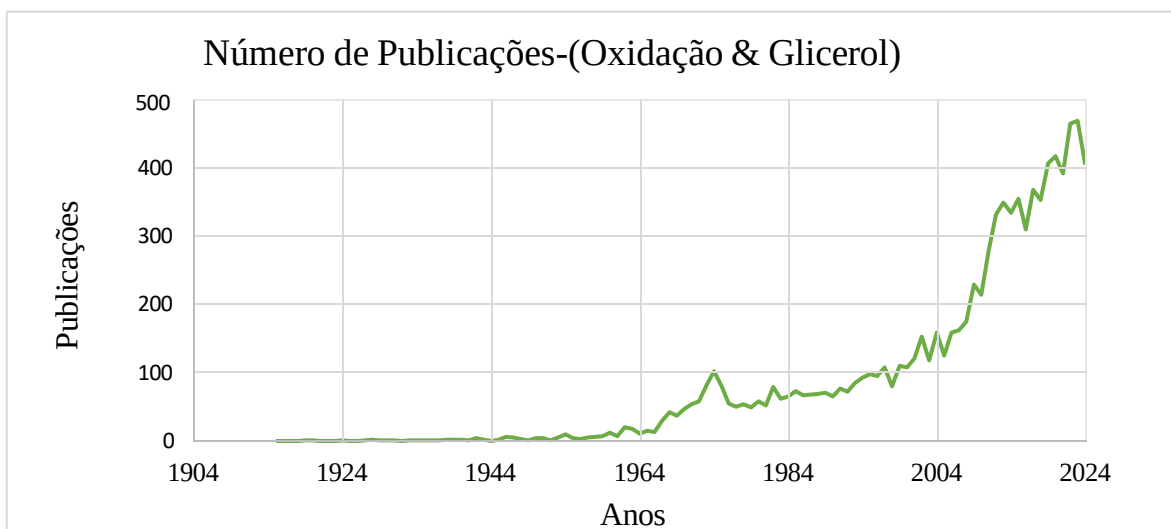
2.2.4. Oxidação do glicerol

A oxidação catalítica heterogênea do glicerol é considerada um dos métodos mais atrativos para a produção dos derivados dessa molécula, principalmente por estar ancorado no fato de que os produtos formados são considerados moléculas da “química fina”, ou seja, está atrelado a elas um alto valor comercial, muito utilizado em diversos tipos de indústrias, com destaque para as indústrias farmacêutica, cosmética e de polímeros (Wolski, 2020).

A Figura 6 revela a crescente importância do tema ao analisar o número de publicações a cada duas décadas. Fica evidente um crescimento exponencial, onde o início começa em torno da década de 70, já a utilização de metais nobres para esta reação, um dos objetivos do presente

trabalho, só começou a ser estudada na década de 90, onde o trabalho de Kimura e colaboradores (1993) foram fundamentais para a evolução desta área da catálise química.

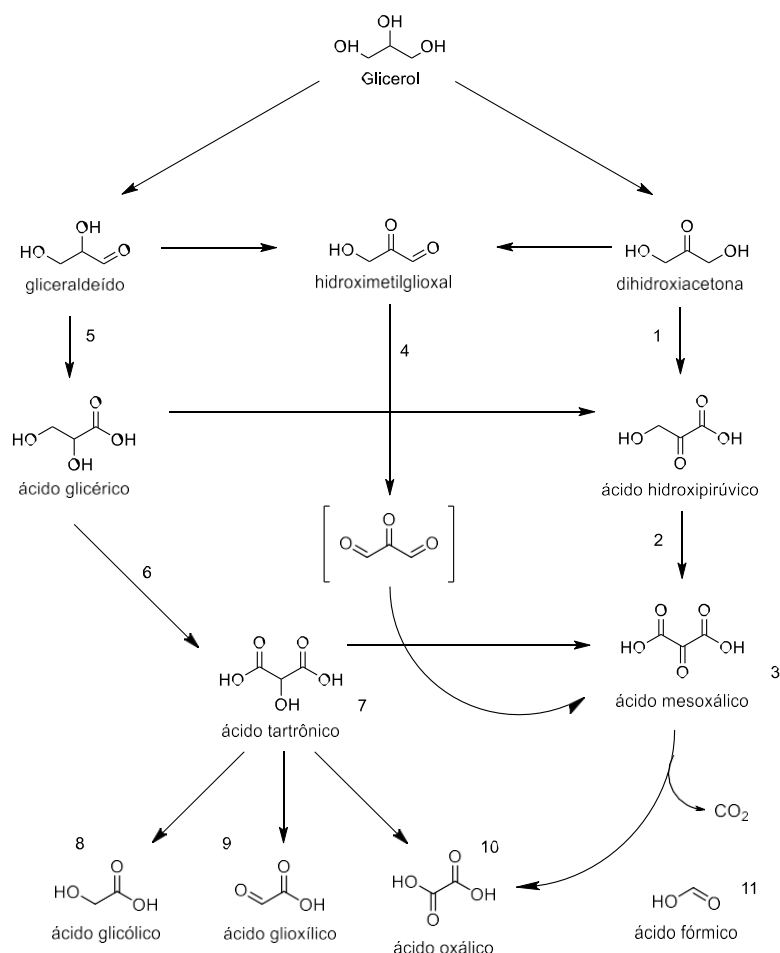
Figura 6 - Crescente importância da oxidação do glicerol (palavras-chave: Glicerol e Oxidação no “Scopus”).



Fonte: O autor (2024).

Neste processo, o oxigênio molecular é adicionado como um reagente e o caminho reacional pode começar através de dois mecanismos, a desidratação ou a desidrogenação. Contudo, o objetivo da adição deste reagente é o mesmo, aumentar a valência da molécula, sendo assim, os produtos formados possuem uma alta razão oxigênio/carbono (Checa, 2020). Aqui, vale ser mostrada a Figura 7, que descreve o mecanismo geral para a produção dos derivados da oxidação do glicerol.

Figura 7 - Mecanismo reacional geral de produção dos derivados oxidados do glicerol.



Fonte: adaptado de Talebian-Kiakalaieh *et al.*, 2018.

Talebian-Kiakalaieh e colaboradores (2018) identificaram vários fatores que afetam significativamente a conversão da reação de oxidação do glicerol, a distribuição dos produtos, a seletividade dos produtos e a durabilidade do catalisador. Esses fatores incluem: (1) a presença de NaOH no meio reacional, (2) os diferentes métodos de preparação dos catalisadores, como impregnação úmida, impregnação incipiente e precipitação por deposição, que influenciam o tamanho das nanopartículas metálicas (NPs), (3) as características básicas ou ácidas do suporte, (4) a influência da estrutura da amostra na modificação das NPs metálicas, (5) a presença de agentes estabilizadores e, finalmente, (6) o uso de NPs bi e multimetálicas em comparação com as monometálicas.

Yuan e colaboradores (2017) reportaram que a atividade catalítica e a seletividade de um catalisador de ouro (Au) são fortemente dependentes da presença de uma base, geralmente NaOH. Esta base promove a reação por meio da desprotonação das hidroxilas dos polióis ou

até mesmo pela remoção de uma hidroxila da molécula. A presença de um meio alcalino não só afeta a atividade, mas também a seletividade dos catalisadores na oxidação aeróbica. Portanto, é crucial entender os efeitos do NaOH isoladamente nas reações de oxidação do glicerol. Os resultados mostraram que a velocidade de consumo de glicerol utilizando apenas NaOH (sem o catalisador de ouro) é de 5 a 70 vezes menor do que as velocidades observadas na presença simultânea de catalisadores de ouro e NaOH. No entanto, a velocidade de consumo de glicerol usando apenas o catalisador de ouro em uma solução sem NaOH foi mais lenta do que quando se usa apenas NaOH.

Já no trabalho de Pu *et al.* (2024), foram sintetizadas nano-ligas de paládio e cobalto (PdCo) confinadas em catalisadores de líquidos iônicos poliméricos mesoporosos funcionalizados com grupos carboxila e reticulados, para a oxidação seletiva de glicerol a ácido glicérico. Foi observado que uma razão molar de NaOH/Glicerol de 2:1 proporcionou uma conversão de aproximadamente 95%, enquanto a conversão sem a base foi de apenas 30%. No entanto, a seletividade para ácido glicérico diminuiu com o aumento dessa razão molar, para NaOH/Glicerol igual 4:1, é favorecida uma reação consecutiva onde o ácido glicérico é oxidado à ácido tartrônico.

Em Porta & Prati (2004), o glicerol foi oxidado com oxigênio na presença de um catalisador de ouro suportado em carbono. Dois tipos de catalisadores foram observados: o primeiro, com nanopartículas bem dispersas e um diâmetro médio de 6 nm, que não conseguiu manter a seletividade inicial da oxidação até a conversão total; o segundo, com partículas maiores (>20 nm), que, em contraste, manteve uma seletividade constante do começo ao fim da reação. Isso evidenciou que não apenas o tamanho das partículas é crucial, mas também o método de preparação, sendo a imobilização em solução aparentemente mais eficaz do que os métodos de impregnação ou umidade incipiente.

Com o estudo realizado por Yan *et al.* (2021), foi evidenciada a relevância dos sítios ativos básicos no suporte do catalisador, assim como sua força, para reações de oxidação do glicerol em um meio sem adição de base. Para isso, foram sintetizados catalisadores de Pt/MMCM-41 (M = Mg, Ca, Sr e Ba) e avaliados em termos de desempenho catalítico. O catalisador Pt/Ca-MCM-41 (70), que possuía força básica ideal e uma quantidade adequada de sítios básicos, demonstrou excelente atividade catalítica, com 79,5% de conversão, e alta seletividade para ácido glicérico (81,6%) na oxidação de glicerol em fase aquosa.

As análises de superfície relatadas indicaram que os sítios básicos fortes podem facilitar a transferência de elétrons, modificar as propriedades redutoras do Pt e aumentar as vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador. Além disso, a cinética da reação revelou que a

introdução de cálcio pode favorecer a ativação das ligações O-H e C-H do glicerol, melhorando o desempenho catalítico. O catalisador Pt/Ca-MCM-41 também demonstrou ser eficaz na oxidação de glicose e xilose em meio isento de base.

Segundo a literatura, a atividade dos catalisadores de ouro na oxidação do glicerol aumenta à medida que o tamanho dos cristais de ouro diminui. Entretanto, vale destacar que essa conclusão foi obtida com base na análise de um conjunto de catalisadores cujas partículas de ouro apresentam uma ampla variação de tamanhos. No trabalho realizado por Demirel-Gülen, Lucas e Claus (2005), foram avaliadas amostras de Au/C com partículas de ouro de tamanhos médios variando de 2 a 45 nm. Sob condições experimentais semelhantes, os catalisadores com partículas menores de ouro (2,3–3,7 nm) demonstraram alta atividade (100% de conversão do glicerol), enquanto aqueles com partículas maiores (20–40 nm) apresentaram menor atividade. Neste estudo, os catalisadores Au-ZnO e AuCu-ZnO possuem partículas de ouro de tamanhos semelhantes (2,5 e 3,3 nm, respectivamente).

Finalmente, diversos trabalhos relatam o aumento da conversão e seletividade do processo de oxidação do glicerol ao empregar mais de um metal na composição do catalisador, de modo geral, a adição de um promotor metálico ajuda na dispersão e estabilização do metal nobre sobre o suporte, aumentando a sinergia “suporte-metal” e favorecendo os mecanismos de desidrogenação ou desidratação já mencionados acima. Pode-se destacar aqui os trabalhos de Liang *et al.* (2011), que investigaram a oxidação catalítica do glicerol em solução aquosa sem a presença de hidróxidos, utilizando um catalisador bimetálico de Pt-Cu. Os resultados mostraram um aumento na conversão do glicerol de 61,6% para 81,6% e uma leve melhoria na seletividade para o ácido glicérico em comparação com um catalisador monometálico de platina.

Em Brainer Neto *et al.* (2014) a oxidação do glicerol foi conduzida com catalisadores monometálicos e trimetálicos em um reator MASR, resultando na formação de ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico, ácido oxálico e dihidroxiacetona. A seletividade para o ácido glicérico foi significativamente melhorada com o uso do catalisador trimetálico Pd(0,2%)-Pt(1,0%)-Bi(2,0%)/C, que promoveu a oxidação do grupo OH primário de forma mais eficaz do que o catalisador que continha apenas platina no suporte.

Já em Zhang *et al.* (2017), foi explorada a oxidação do glicerol utilizando catalisadores bimetálicos de Pt(9%)-Co(1%) suportados em óxido de grafite reduzido. Eles observaram que, em comparação com um catalisador monometálico de platina com a mesma concentração, o bimetálico aumentou a seletividade para o ácido glicérico de 72% para 85,9% e a conversão do glicerol de 57% para 70%. Além disso, o uso do catalisador bimetálico evitou a oxidação

adicional dos intermediários ácidos, garantindo uma oxidação mais estável do glicerol até ácido glicérico.

Mais recentemente, em Mimura *et al.* (2021) foi desenvolvido e caracterizado um catalisador bimetálico de Au–Pt para a conversão de glicerol em ácido láctico e ácido glicérico em um reator de fluxo líquido. A presença de metais nobres permitiu a operação a temperaturas relativamente baixas (343–358 K). Durante um teste prolongado (>1000 min) a 358 K, o catalisador mostrou conversões acima de 90% e rendimentos de ácido láctico e ácido glicérico de 40% e 20%–25%, respectivamente. A análise por STEM e EDS indicou que o Au e o Pt estavam bem distribuídos no suporte, em forma atômica ou de aglomerados.

2.2.5. Ácido glicérico

O ácido glicérico, ou ácido 2,3-diidroxipropanoico, foi inicialmente identificado como um fitoquímico nas folhas de tabaco e, subsequentemente, encontrado em diversas outras espécies. Hoje, é um derivado do glicerol de grande relevância devido à sua alta funcionalização molecular. Sua produção pode ser realizada por oxidação catalítica do glicerol, utilizando metais nobres como Pt, Pd e Au, como demonstra a seção anterior, ou por fermentação, por exemplo, com bactérias da família *Acetobacteraceae*, que são eficientes na produção de um dos isômeros da molécula (Sato, 2021).

Atualmente, o ácido glicérico é amplamente utilizado na indústria como precursor na fabricação de esfoliantes químicos que removem células mortas da pele, promovendo um aspecto rejuvenescido. Os alfa-hidroxiácidos, como o ácido glicérico, são a única classe de compostos empregada com essa finalidade, justificando sua inclusão na categoria de "química fina". Isso contribui para o setor cosmético no Brasil, que é o quarto maior mercado global, movimentando aproximadamente US\$ 22,9 bilhões, de acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (Farias, 2023).

A utilização de níquel e cobre como promotores na produção de ácido glicérico ainda é pouco explorada na literatura, dado que o níquel é mais comumente empregado em reações de hidrogenação do glicerol. Portanto, investigar a influência desses metais no processo oxidativo do glicerol pode ser promissor, especialmente a nível mercadológico se for evidenciado um aumento em relação à conversão e seletividade para o ácido glicérico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados: reagentes, equipamentos, bem como o planejamento e condições experimentais e, por fim, a metodologia de análise dos resultados obtidos no que diz respeito a conversão e seletividade reacional.

3.1 MATERIAIS

Os materiais e reagentes utilizados foram: Carvão ativado C-119 (Carbomafra), glicerina P.A. ACS (Anidrol), hidróxido de sódio (NaOH) P.A. em pérolas (Química Moderna), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), acetato de cobre monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e cloreto de platina (PtCl_2) (Sigma-Aldrich), além de água destilada de produção do Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Pernambuco (LPC-UFPE).

Para a análise dos componentes reacionais, utilizou-se água milli-q acidificada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Química Nova).

3.2 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador foi preparado utilizando o método de impregnação úmida. De início, pesou-se 20 gramas de carvão ativado C-119 e 9,91 gramas do nitrato de níquel hexahidratado, essa massa de sal foi diluída em 200 mL de água destilada e adicionada ao carvão. O material impregnado ficou sob agitação por 72 horas para garantir a impregnação do metal, após esta etapa, o material foi filtrado e seco por 48 horas em uma estufa a 60°C. Em seguida, o carvão foi calcinado a 500°C por 4 horas sob um fluxo de gás nitrogênio de 2 mL/min em um reator tubular acoplado a um forno vertical. O processo acima foi repetido para o sal de cobre, onde foi pesado 3,1 gramas e para o cloreto de platina, utilizando uma massa de 0,28 gramas, com a consideração de que após a impregnação e secagem do cloreto de platina, deve ser realizada a redução do catalisador a 500°C por 4 horas com um fluxo de gás hidrogênio (2 mL/min) ao invés do nitrogênio utilizado na calcinação.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

3.3.1. Difração de raios-X (DRX)

Método responsável por avaliar os planos cristalográficos dos metais presentes, bem como avaliar, de forma geral, a sua cristalinidade. Para isso, utilizou-se o equipamento Rigaku SmartLabSE, com uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 30 mA. A análise foi conduzida na faixa de 2θ de 5° a 80° , com um passo de 0,01 e um intervalo de aquisição de 2 segundos. Esta caracterização foi realizada no Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM), parte do LITPEG-UFPE.

3.3.2. Ensaio superficial de área (BET)

A caracterização da área superficial específica e da porosidade do catalisador foi conduzida através do método de fisissorção de Nitrogênio a 77K. Os parâmetros de área superficial, volume e diâmetro dos poros foram determinados utilizando o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Este método envolve a adsorção física de N_2 , permitindo a estimativa do volume e do diâmetro médio dos poros.

3.3.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica analítica que envolve a interação de moléculas com radiação infravermelha. Essa interação gera um espectro característico que pode ser utilizado para identificar grupos funcionais específicos em moléculas orgânicas e inorgânicas. Ao analisar o espectro de infravermelho de uma substância, é possível obter informações sobre sua estrutura molecular, composição química e algumas propriedades físicas.

3.4. PLANEJAMENTO FATORIAL

Para a construção do planejamento fatorial (2^3) foram escolhidos três parâmetros reacionais que influenciam diretamente na conversão e na seletividade da reação, são eles: Temperatura; Concentração de hidróxido de sódio (NaOH) e a vazão de gás oxigênio (O_2).

A concentração do glicerol e a massa de catalisador permaneceram constantes em todos os ensaios, sendo a concentração de 1,095 mol/L e a massa de catalisador de 7,0 g. As variações

dos parâmetros, bem como as combinações das reações foram desenvolvidas utilizando o Software MINITAB® em sua função de planejamento fatorial e estão organizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento fatorial.

-1	1	ENSAIOS	TEMPERATURA	CONC. DE BASE	VAZÃO DE O ₂
		6	1	-1	1
40°C	60°C	7	-1	1	1
		2	1	-1	-1
		1	-1	-1	-1
40 g/L	60 g/L	8	1	1	1
		5	-1	-1	1
		3	-1	1	-1
50 L/h	150 L/h	4	1	1	-1

Fonte: O autor (2024).

O “-1” representa o nível reduzido do parâmetro selecionado, ou seja, 40°C, 40 g/L ou 50 L/h, ao passo que o “1” representa o maior valor pré-determinado, ou seja, 60°C, 60 g/L ou 150 L/h. E a ordem dos ensaios foi organizada aleatoriamente de acordo com o Software.

3.5. ENSAIOS OXIDATIVOS

As reações de oxidação catalítica do glicerol foram conduzidas em um reator de mistura perfeita, agitado mecanicamente e com a capacidade de 1 litro, conforme ilustrado na Figura 8. A temperatura na camisa do reator foi controlada utilizando um banho termostático modelo MA-184, e a temperatura foi medida por um termopar posicionado em um poço de vidro dentro da fase líquida do reator. Adicionalmente, foram utilizados acessórios como um condensador refrigerado com água corrente, para evitar o arraste da fase gasosa, e um sistema difusor poroso, imerso no líquido, para a distribuição da fase gasosa (O₂), bem como um difusor poroso para a coleta de amostras da fase líquida reativa dentro do reator.

Figura 8 - Sistema reacional.



Fonte: O autor (2024).

Em que:

1 – Banho termostático;

2 – Rotâmetro;

3 – Cilindro de O₂;

4 – Termopar;

5 – Agitador mecânico;

6 – Condensador;

7 – Reator, composto por: camisa de aquecimento, difusor poroso de O₂, válvula de descarga e coletor de amostras com poroso;

O procedimento de funcionamento do reator deve seguir: preparação da solução de hidróxido de sódio e a adição de 500 mL no reator, em seguida, deve-se adicionar uma solução de glicerol composta por 60 mL de glicerol diluída em 40 mL da solução de NaOH preparada anteriormente e, posteriormente, lavar com mais 100 mL dessa mesma solução. Ligar o banho termostático e esperar atingir a temperatura desejada. Adicionar 7 gramas do catalisador, em seguida deve-se abrir o cilindro de oxigênio e selecionar a vazão no rotâmetro de acordo com o ensaio que será realizado. Coletar a primeira amostra (0-zero), realizar coletas sucessivas em:

15, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos, totalizando 5 horas de reação. De acordo com Farias (2023) três horas é o tempo ótimo para que não haja a oxidação do produto, no entanto, como a concentração do metal nobre é apenas de 1%, foi necessário o aumento do tempo reacional.

Para cada amostra coletada deve se fazer uma diluição, onde 1 mL da amostra é diluída em 4 mL de água destilada e é adicionado 1 mL de um padrão interno de 1,3-propanodiol preparado previamente. Seguindo para a injeção no cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE).

3.6. ANÁLISE DOS ENSAIOS

Para a análise da produção da reação, foi empregada a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por índice de refração, utilizando um equipamento da empresa Variant, modelo ProStar Model 350 RI Detector, conforme mostrado na Figura 9. Foi selecionada uma coluna Aminex HPX87-H, mantida a uma temperatura de 60°C, com uma vazão de 0,8 mL/min de água acidificada com H₂SO₄ a uma concentração de 4 mM, que é específica para a análise de reagentes e ácidos formados durante a reação.

Figura 9 - Equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).



Fonte: O autor (2024).

Para cada ensaio realizou-se os cálculos da conversão, seletividade para o ácido glicérico e rendimento, seguindo as Equações 1, 2, 3, respectivamente.

$$C = \frac{C_t}{C_0} \cdot 100(\%) \quad (1)$$

Em que:

C – Conversão percentual do glicerol;

C_t – Concentração do reagente no meio (g/L);

C_0 – Concentração inicial do reagente (g/L);

$$S = \frac{C_t}{\sum_i^n C_{i_t}} \cdot 100(\%) \quad (2)$$

Em que:

S – Seletividade da reação para o ácido glicérico (%);

C_t – Concentração do ácido glicérico (g/L);

$\sum_i^n C_{i_t}$ – Somatório das concentrações dos produtos formados na reação (g/L);

$$R = \frac{C \cdot S}{100} \quad (3)$$

Em que:

R – Rendimento da produção de ácido glicérico (%);

C – Conversão percentual do glicerol;

S – Seletividade da reação para o ácido glicérico;

3.7. MODELAGEM CINÉTICA

Para modelar a cinética da reação, considerou-se os efeitos de superfície da fase metálica usando a hipótese pseudohomogênea para simplificar a modelagem de Langmuir-Hinshelwood. As equações diferenciais foram resolvidas no GOOGLE COLAB com um código específico, usando a rotina "odeint" baseada na fórmula de Runge-Kutta de quarta ordem. As constantes de velocidade foram estimadas comparando os resultados do modelo com dados experimentais das concentrações dos componentes envolvidos na reação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

4.1.1. Difratogramas de raios-x

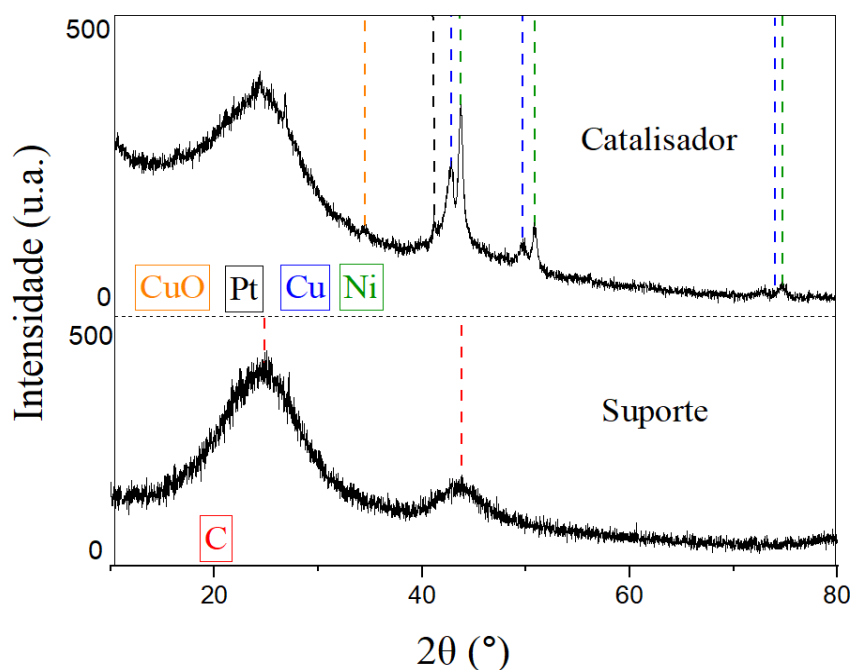
A Figura 10, refere-se aos difratogramas de raios-x do carvão ativado, utilizado como suporte do catalisador, e do próprio catalisador. É notável, no DRX do suporte, a existência de dois picos largos, em $2\theta = 24^\circ$ e em $2\theta = 43^\circ$. O primeiro pico está atrelado à presença de carvão amorfo na estrutura (002) enquanto o segundo e menor pico é causado pelo eixo α das estruturas de grafite presentes no carvão (101) (Chen, 2018).

Já, ao analisar o DRX do catalisador, nota-se quatro colorações diferentes, elas estão atreladas aos metais que foram impregnados. O primeiro e sutil pico, representado pela coloração laranja em torno de $2\theta = 35^\circ$ é correspondente ao plano de difração do óxido de cobre (CuO), mais especificamente o (-111), o que indica que a redução do catalisador foi incompleta, e, portanto, o óxido de cobre não foi convertido totalmente à cobre metálico (Lu *et al.*, 2024).

Ainda, o pico representado pela linha tracejada preta corresponde à platina metálica em $2\theta = 40^\circ$, característico do plano (111) de sua fase cúbica de face centrada (FCC). No entanto, devido ao baixo teor de platina, seu pequeno raio atômico e sua alta dispersão sobre a superfície do catalisador, o níquel pode ocupar os espaços intersticiais nos cristais de platina. Isso sugere que os demais picos da platina podem ter sido sobrepostos pelos picos do níquel, indicando a coexistência desses metais e a formação de um sistema bimetálico (Akin *et al.*, 2024).

Não obstante, os picos em azul e verde estão diretamente associados aos metais cobre e níquel, ambos com uma estrutura cristalina FCC. O cobre é visto nas posições angulares de: $2\theta = 43^\circ$, $2\theta = 49^\circ$ e $2\theta = 74^\circ$, que estão associados aos planos (111), (200), (220), respectivamente. Já as posições angulares em: $2\theta = 44^\circ$, $2\theta = 50^\circ$ e $2\theta = 75^\circ$ estão associadas aos planos (111), (200), (220) do níquel metálico (Faroldi *et al.*, 2022). Os resultados do DRX indicam, portanto, a presença dos três metais em sua forma metálica dispersas no suporte do catalisador, além disso, não exclui a possibilidade de sobreposição de picos, devido à alta dispersão da platina metálica.

Figura 10 - Difratoogramas de raios-x do suporte e do catalisador.



Fonte: O autor (2024).

4.1.2. Fisissorção de Nitrogênio

De acordo com a tabela 2, a seguir, tem-se os resultados dos volumes e diâmetros de poro, bem como o valor da área superficial, tanto do catalisador quanto do suporte.

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

Material	S_{BET} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)	D_P (Å)
Suporte	710	0,38	20,0
Catalisador	420	0,30	17,8

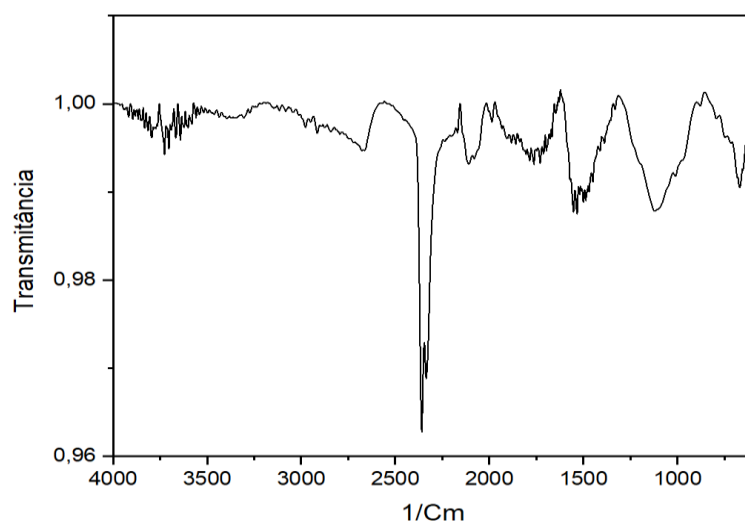
Fonte: O autor (2024).

Ainda, com o resultado desta caracterização foi possível identificar uma isoterma característica do tipo IV, em que há um estado transicional de micro para mesoporosidade. Fenômeno explicado pela condensação capilar e que, portanto, torna o caminho de evaporação diferente do de condensação, o que é traduzido pela histerese observada (Meng, 2022).

4.1.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 11 a seguir mostra o espectro do catalisador: 10%Ni-5%Cu-1%Pt/C.

Figura 11 - Espectro do catalisador 10%Ni-5%Cu-1%Pt/C.



Fonte: O autor (2024).

Kaviani *et al.* (2022) apontam que a banda localizada na região de 3800 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de alongamento e flexão dos grupos hidroxila (O-H) adsorvidos nas superfícies do catalisador ou da água. Já em torno de 600 cm^{-1} , a banda pode estar associada a vibrações δ -OH. O pico próximo de 1600 cm^{-1} é possivelmente relacionado ao estiramento C=O de grupos carbonila, o que pode indicar a presença de compostos oxigenados no carvão ativado. Além disso, essas bandas podem estar associadas a várias vibrações de grupos funcionais no suporte de carvão ativado e/ou às interações com os metais Ni, Cu e Pt, conforme descrito por Sivaiah *et al.* (2010).

Rategarpanah e colaboradores (2018) investigaram a conversão termocatalítica de metano em gás hidrogênio utilizando um catalisador de níquel e cobre suportado em alumina com óxido de magnésio. Eles também analisaram a influência de metais nobres, especificamente a platina (Pt) e o paládio (Pd), na atividade e estabilidade do catalisador, observando um aumento significativo em ambos os aspectos. Isso sugere que a utilização de catalisadores trimetálicos podem melhorar a conversão e a seletividade em reações catalíticas, principalmente devido à sinergia entre os metais e entre os metais e o suporte. No entanto, é importante destacar que cada tipo de reação exige uma abordagem personalizada para alcançar as condições ideais de operação, reduzindo custos e aumentando a produtividade (Fajín, 2024).

4.2. RESULTADOS DOS ENSAIOS OXIDATIVOS

A partir dos dados obtidos através do planejamento fatorial, e utilizando o Software Excel, pode-se construir a Tabela 3, que resume os parâmetros utilizados no experimento, bem como suas características, no que diz respeito à conversão, seletividade à ácido glicérico e rendimento.

Tabela 3 - Condições operacionais dos ensaios e seus respectivos resultados.

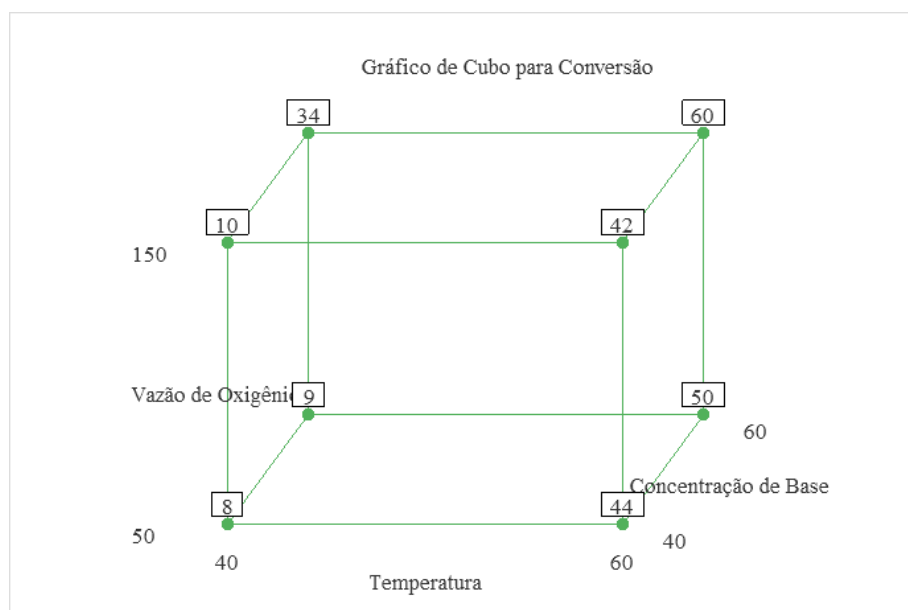
Ensaio	Temperatura (°C)	Vazão de O₂ (L/h)	Conc. de NaOH (g/L)	Conversão (%)	Seletividade (%)	Rendimento (%)
1	40	50	40	8	82	6
2	60	50	40	44	78	34
3	40	50	60	9	49	5
4	60	50	60	50	80	40
5	40	150	40	10	81	8
6	60	150	40	42	76	32
7	40	150	60	34	76	26
8	60	150	60	60	73	44

Fonte: O autor (2024).

Para melhor avaliar os valores de conversão obtidos e compreender a influência de cada parâmetro, foi construído um gráfico em cubo utilizando o Software comercial Minitab®, utilizado para análise de dados em diversos setores da indústria. A análise do gráfico em cubo requer atenção aos seus vértices, que apresentam o valor de conversão em cada experimento. Cada vértice corresponde a uma combinação dos três parâmetros, variando entre seus níveis alto e baixo.

Neste caso, o eixo X (horizontal) refere-se à mudança na temperatura (40 ou 60°C), o eixo Y (Vertical) refere-se à vazão de oxigênio (50 ou 150 L/h), por fim, o eixo Z (profundidade) refere-se à concentração de NaOH (40 ou 60 g/L). Ao examinar o gráfico em cubo, é possível perceber a influência de cada parâmetro simplesmente “navegando” entre os vértices e observando qual parâmetro permanece constante. A Figura 12 mostra o gráfico em cubo com seus níveis alto e baixo representados.

Figura 12 - Gráfico cubo em relação à conversão.



Fonte: O autor (2024).

A origem é representada pelo vértice onde todos os parâmetros estão em seus valores mínimos no planejamento fatorial, ou seja, (40°C, 50 L/h, 40 g/L). Neste ponto, a conversão obtida foi de apenas 8%. Ao seguir as arestas do gráfico, observa-se que os valores de conversão variam conforme os parâmetros são alterados. Por exemplo, ao percorrer a aresta da origem ao longo do eixo Y, é possível notar que a conversão do glicerol muda de acordo com a vazão de oxigênio. Nesse caso, houve um aumento de apenas 2% na conversão, sugerindo que a vazão de oxigênio não é o parâmetro mais significativo para a reação.

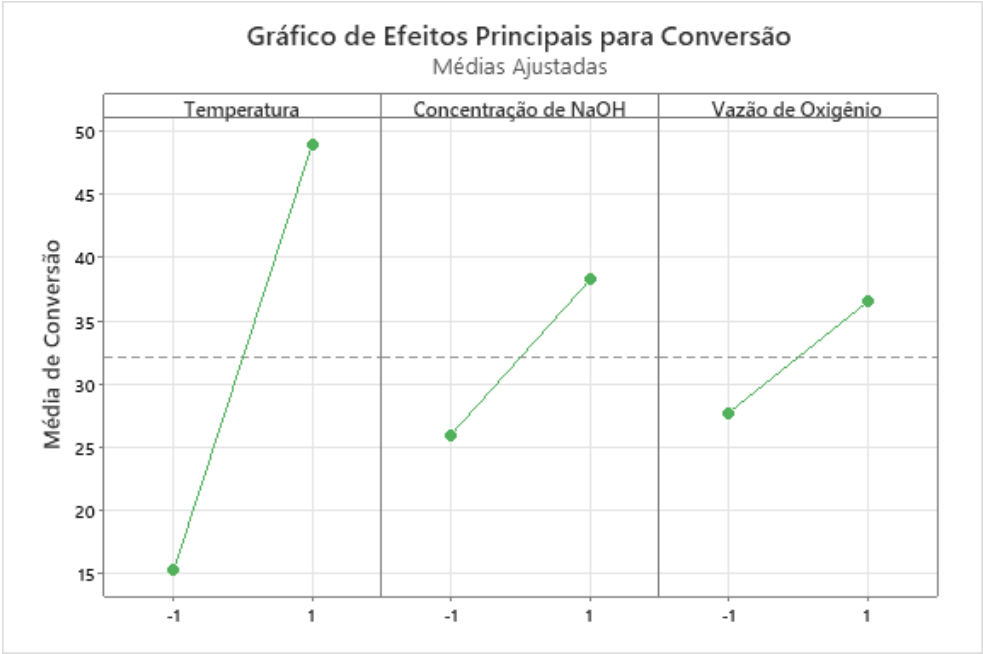
Por outro lado, a modificação na concentração de NaOH revelou um aumento relevante na conversão na maioria dos ensaios, especialmente quando combinada com uma vazão de oxigênio mais alta. Por exemplo, a conversão aumentou de 10% para 34% ao passar de (40°C, 150 L/h, 40 g/L) para (40°C, 150 L/h, 60 g/L) (plano superior do gráfico).

A temperatura, contudo, demonstrou ser o parâmetro mais crítico para a reação, então as variações de conversão ao longo do eixo X mostraram a maior relevância quantitativa. Entre os ensaios (40°C, 50 L/h, 40 g/L) e (60°C, 50 L/h, 40 g/L), a conversão aumentou de 8% para 44%. Finalmente, é importante observar a influência da combinação dos parâmetros: ao passar do ponto de origem (40°C, 50 L/h, 40 g/L) para o ponto onde todos os parâmetros estão em seus níveis máximos (60°C, 150 L/h, 60 g/L), a conversão atingiu 60%.

Além do gráfico de cubo, a criação de um gráfico de "efeitos principais" é uma abordagem útil para avaliar a influência de cada parâmetro na conversão. A inclinação das linhas no gráfico

reflete a importância de cada fator, facilitando a otimização das condições reacionais. Por exemplo, ao determinar a vazão ótima de oxigênio, observa-se que aumentos significativos nesse fator não alteram substancialmente a conversão. Isso permite economizar gás sem comprometer a cinética e a conversão. A Figura 13 ilustra o gráfico, proporcionando uma visão clara da importância relativa de cada parâmetro na conversão do glicerol. O gráfico revela que a temperatura é o parâmetro mais significativo, seguido pela concentração da base, e, por último, a vazão de oxigênio.

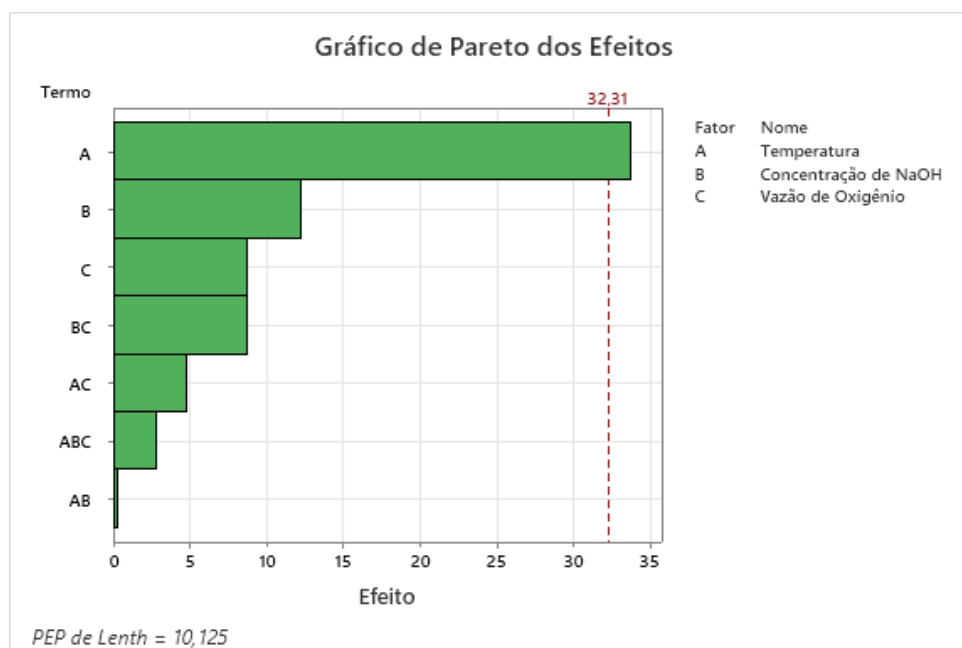
Figura 13 - Gráfico de efeitos principais na conversão oxidativa do glicerol.



Fonte: O autor (2024).

Já o diagrama de Pareto permite analisar, de uma forma completa, a influência dos fatores individuais, bem como o de suas combinações. Já a Figura 14 mostra elucidada o diagrama e revela qual a combinação de parâmetros mais adequada.

Figura 14 - Diagrama de Pareto na conversão do glicerol.



Fonte: O autor (2024).

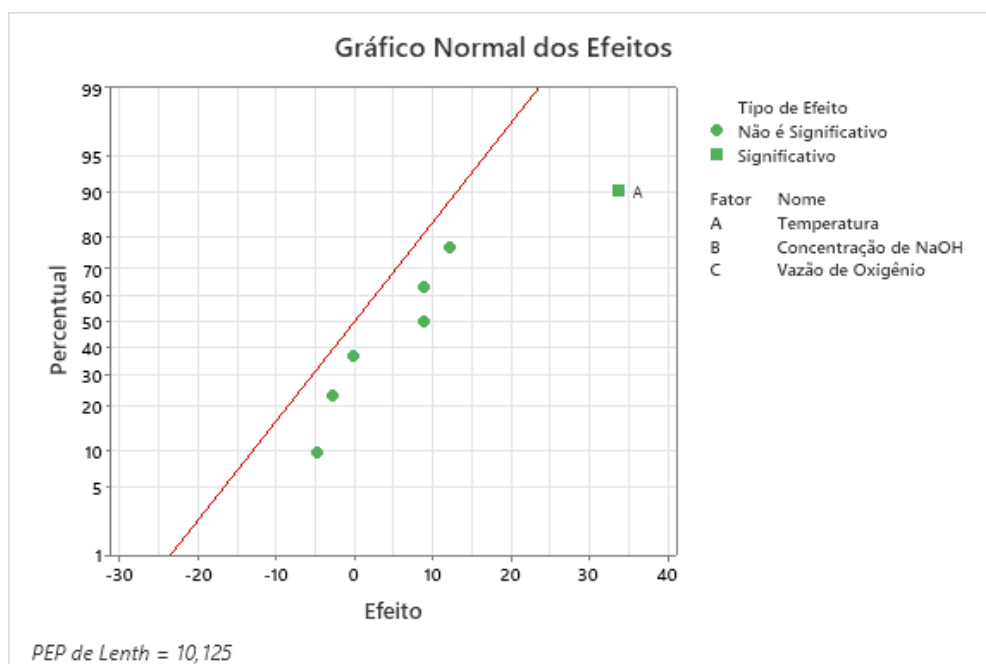
No eixo horizontal, são apresentados os valores dos efeitos padronizados, que correspondem a valores estatísticos T usados para testar a hipótese nula de que o efeito de um determinado parâmetro é zero. Quanto maior o valor do efeito padronizado, maior é a intensidade do impacto do respectivo parâmetro.

No diagrama, observa-se uma linha vermelha com valor de 32,31, conhecida como Linha de Referência. Os parâmetros cujos valores dos efeitos padronizados ultrapassam essa linha possuem significância estatística. A Linha de Referência é determinada pelo nível de significância adotado na análise, representado por Alpha. Um Alpha de 0,05 indica um nível de confiança de 95%, pois $\text{Alpha} = 1 - (\text{Nível de confiança da análise})$ (Farias, 2023).

O diagrama revela que os fatores combinados na conversão não foram tão relevantes quanto os efeitos individuais. No entanto, a temperatura continua sendo o único parâmetro com significância estatística.

Por fim, para verificar tal significância, pode ser construído um gráfico normal dos efeitos padronizados, todos os efeitos que se encontram à direita da linha de referência são responsáveis por um efeito positivo na reação ao passo que pontos que se encontram à esquerda, possuem efeitos negativos. No entanto, nem sempre o efeito positivo é importante o suficiente para se tornar significativo, o gráfico ilustrado na Figura 15 a seguir elucida tais efeitos através do gráfico normal.

Figura 15 - Gráfico normal dos efeitos na conversão do glicerol.

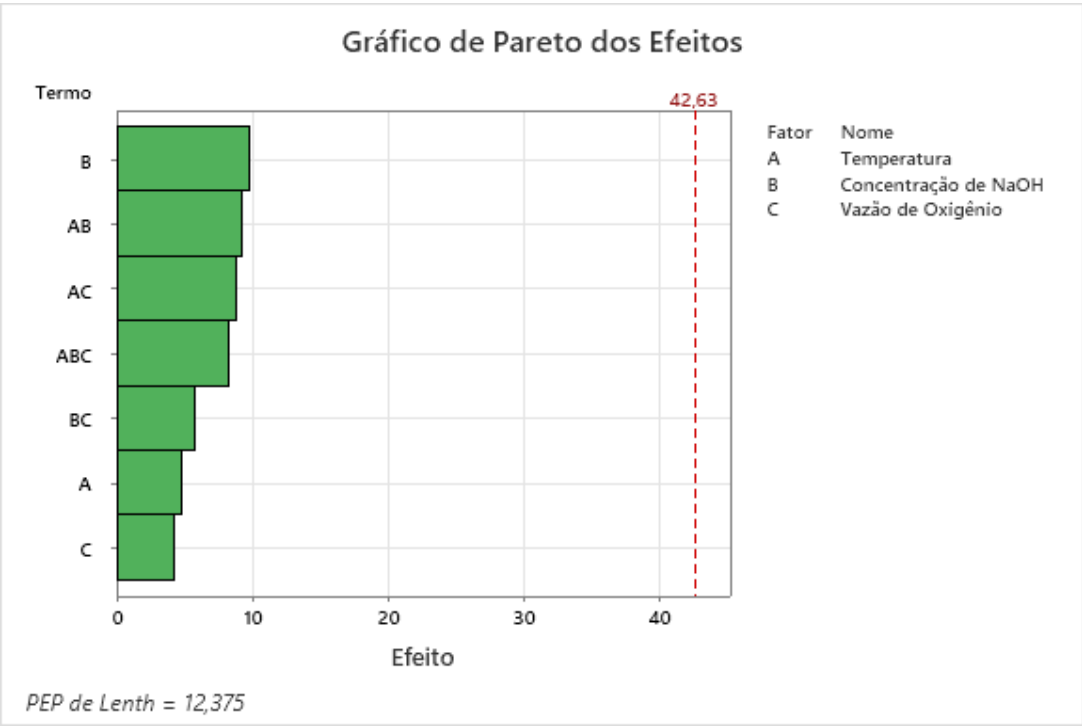


Fonte: O autor (2024).

Pode-se observar que todos os efeitos possuem valores positivos e, portanto, encontram-se à direita da linha de referência. No entanto, para confirmar o diagrama de Pareto, o diagrama normal elucida mais uma vez de que o único parâmetro relevante foi a temperatura. As outras variáveis e suas combinações não se mostraram estatisticamente significativas no aumento da conversão do glicerol.

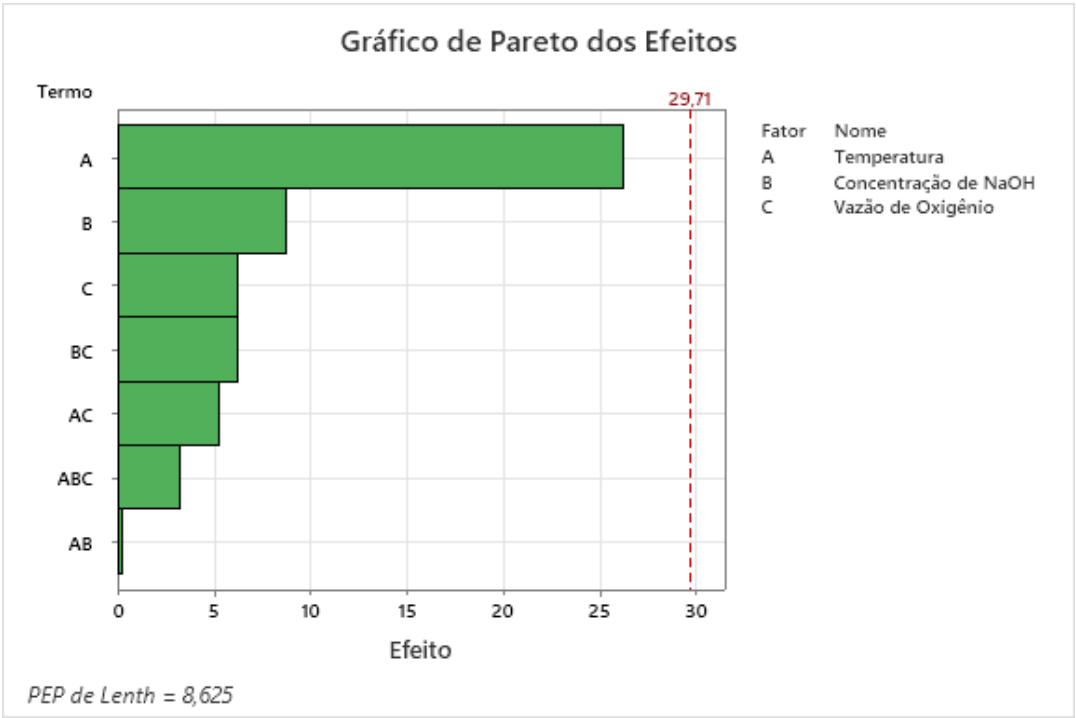
Ao elaborar o diagrama de Pareto para a seletividade e para o rendimento, ilustrados nas Figuras 16 e 17 a seguir, verifica-se que nenhum dos fatores influenciou significativamente em seus respectivos efeitos de seletividade e rendimento. Isso pode ser justificado pelo fato de que é inerente ao catalisador manter sua seletividade constante. A adição dos promotores (Cu e Ni) podem ter influenciado significativamente nessa manutenção, o que demonstra a estabilidade do material sintetizado.

Figura 16 - Diagrama de Pareto na seletividade para ácido glicérico.



Fonte: O autor (2024).

Figura 17 - Diagrama de Pareto no rendimento da reação.



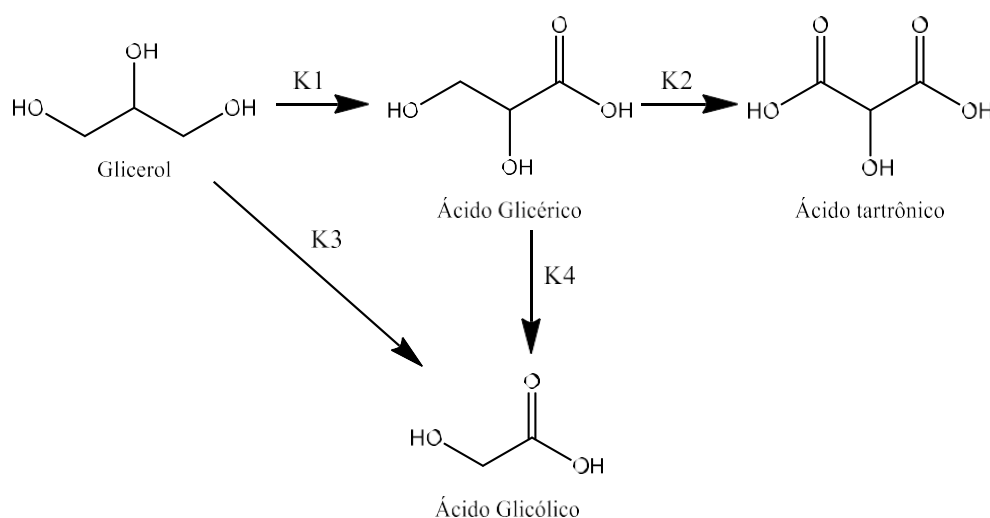
Fonte: O autor (2024).

4.3. PROPOSTA DE MECANISMO E MODELAGEM CINÉTICA

A modelagem cinética adotada se deu de acordo com os compostos que foram produzidos durante as reações, são eles: Ácido Glicérico (GLICE), Ácido Tartrônico (TART) e o Ácido Glicólico (GLIO), além obviamente dos reagentes, o Glicerol (GLI) e o gás oxigênio (O₂). Os parâmetros operacionais para encontrar as energias de ativação são aquelas em que a vazão de oxigênio e a concentração de base estão no seu valor máximo, ou seja, 150 L/h e 60g/L, respectivamente, variando-se apenas as temperaturas entre máximas e mínimas.

Conforme evidenciado por Brainer *et al.* (2014), as resistências à transferência de massa são desprezíveis, tanto na solubilização do oxigênio, devido à alta vazão empregada, quanto na difusão dos reagentes nos poros do catalisador, em função do tamanho adequado das partículas do suporte e da agitação eficiente. Assim, o processo opera em um regime cinético dominante, permitindo a modelagem matemática e a determinação precisa das constantes cinéticas a partir dos resultados dos ensaios oxidativos. Dito isso, o mecanismo proposto está ilustrado na Figura 18, a seguir.

Figura 18 - Mecanismo proposto para a oxidação catalítica do glicerol.



Fonte: Adaptado de Farias, 2023.

Para a modelagem, utilizou-se o modelo de Langmuir-Hinshelwood em que uma abordagem teórica é utilizada para descrever a cinética reacional. Ela assume que a reação química acontece em três etapas distintas: (1) – Adsorção dos reagentes nos sítios ativos do catalisador; (2) – Reação superficial, onde os reagentes interagem nos sítios formando os

produtos observados. Para este modelo, a etapa limitante da velocidade da reação é a reação entre as espécies adsorvidas, e não a adsorção ou dessorção, ou seja, os efeitos de transferência de massa não são levados em consideração; (3) – Dessorção dos produtos, o que libera o sítio ativo para que uma nova reação aconteça (Ohtani, 2011).

Como a presente reação química permite a ocorrência de reações consecutivas, o produto formado pode adsorver-se em um sítio ativo e promover uma nova reação de oxidação. As Equações 4, 5 e 6 são referentes as frações de cobertura de sítio (θ) para o oxigênio, glicerol, ácido glicérico, respectivamente.

Para o oxigênio:

$$\theta_{O_2} = \frac{K_{O_2} \cdot C_{O_2}}{1 + K_{O_2} \cdot C_{O_2}} \quad (4)$$

Para o glicerol:

$$\theta_{GLI} = \frac{K_{GLI} \cdot C_{GLI}}{(1 + K_{GLI} \cdot C_{GLI} + K_{GLICE} \cdot C_{GLICE} + K_{TART} \cdot C_{TART} + K_{GLIO} \cdot C_{GLIO})} \quad (5)$$

Para o ácido glicérico:

$$\theta_{GLICE} = \frac{K_{GLICE} \cdot C_{GLICE}}{(1 + K_{GLI} \cdot C_{GLI} + K_{GLICE} \cdot C_{GLICE} + K_{TART} \cdot C_{TART} + K_{GLIO} \cdot C_{GLIO})} \quad (6)$$

Já as equações cinéticas são descritas pelas Equações 7, 8, 9 e 10, referentes ao glicerol, ácido glicérico, ácido tartrônico e ácido glicólico, respectivamente.

Para o glicerol:

$$\frac{dC_{GLI}}{dt} = -K_1 \cdot \theta_{GLI} \cdot \theta_{O_2} \quad (7)$$

Para o ácido glicérico:

$$\frac{dC_{GLICE}}{dt} = K_1 \cdot \theta_{GLI} \cdot \theta_{O_2} - (K_2 + K_3) \cdot \theta_{GLICE} \cdot \theta_{O_2} \quad (8)$$

Para o ácido tartrônico:

$$\frac{dC_{TART}}{dt} = K_2 \cdot \theta_{GLICE} \cdot \theta_{O_2} \quad (9)$$

Para o ácido glicólico:

$$\frac{dC_{GLIO}}{dt} = K_3 \cdot \theta_{GLICE} \cdot \theta_{O_2} \quad (10)$$

Agora, deve-se realizar a substituição das frações de cobertura nas equações 7, 8, 9 e 10, para atingir a equação do modelo cinético para cada componente. No entanto, levando em consideração que a fração de cobertura do oxigênio é constante, pois, como já mostrado, esse gás está em excesso no sistema, podendo assim, haver uma simplificação das equações, onde $\theta_{O_2} = K'$, e, para facilitar a visualização, adota-se: $T = (1 + K_{GLI} \cdot C_{GLI} + K_{GLICE} \cdot C_{GLICE} + K_{TART} \cdot C_{TART} + K_{GLIO} \cdot C_{GLIO})$ de tal forma, as equações para o modelo cinético estão descritas pelas Equações 11, 12, 13 e 14, a seguir:

Para o glicerol:

$$\frac{dC_{GLI}}{dt} = -\frac{K'_1 K_{GLI} \cdot C_{GLI}}{T} - \frac{K'_3 K_{GLI} \cdot C_{GLI}}{T} \quad (11)$$

Para o ácido glicérico:

$$\frac{dC_{GLICE}}{dt} = \frac{K'_1 K_{GLI} \cdot C_{GLI}}{T} - \frac{(K'_1 + K'_3) \cdot K_{GLICE} \cdot C_{GLICE}}{T} \quad (12)$$

Para o ácido tartrônico:

$$\frac{dC_{TART}}{dt} = \frac{K_2 \cdot K_{GLICE} \cdot C_{GLICE}}{T} \quad (13)$$

Para o ácido glicólico:

$$\frac{dC_{GLIO}}{dt} = \frac{K'_3 K_{GLI} \cdot C_{GLI}}{T} + \frac{K'_4 \cdot K_{GLICE} \cdot C_{GLICE}}{T} \quad (14)$$

Contudo, devido à complexidade da reação, foi adotado um modelo simplificado, o pseudohomogêneo, incluindo uma modificação adicional onde o glicerol pode ser oxidado diretamente à ácido glicólico. Dessa forma, elimina-se a competição por sítios e torna a modelagem mais simplificada, as Equações 15, 16, 17 e 18, a seguir, elucidam essa nova modelagem.

Para o glicerol:

$$\frac{dC_{GLI}}{dt} = -K_1 C_{GLI} - K_3 C_{GLI} \quad (15)$$

Para o ácido glicérico:

$$\frac{dC_{GLICE}}{dt} = K_1 C_{GLI} - (K_2 + K_4) C_{GLICE} \quad (16)$$

Para o ácido tartrônico:

$$\frac{dC_{TART}}{dt} = K_2 C_{GLICE} \quad (17)$$

Para o ácido glicólico:

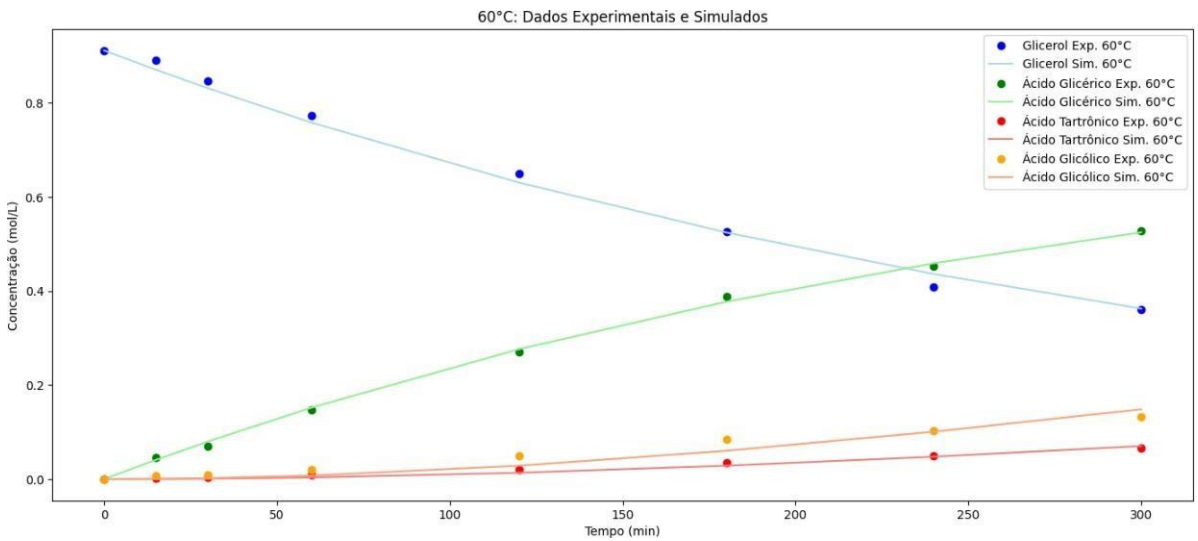
$$\frac{dC_{GLI}}{dt} = K_3 C_{GLI} + K_4 C_{GLICE} \quad (18)$$

Com o sistema de equações diferenciais em mãos, foi utilizado o GOOGLE COLAB, empregando a rotina “odeint”, que resolve o sistema pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. E, aliado ao método dos mínimos quadrados, ajusta-se os parâmetros do modelo para minimizar a soma dos quadrados desses resíduos. Isso é feito utilizando a função de otimização “leastsq” ou “curve_fit” do “scipy.optimize”.

Após a realização da modelagem e obtenção dos dados experimentais, foi possível realizar a modelagem cinética a fim de descobrir as constantes envolvidas bem como a energia

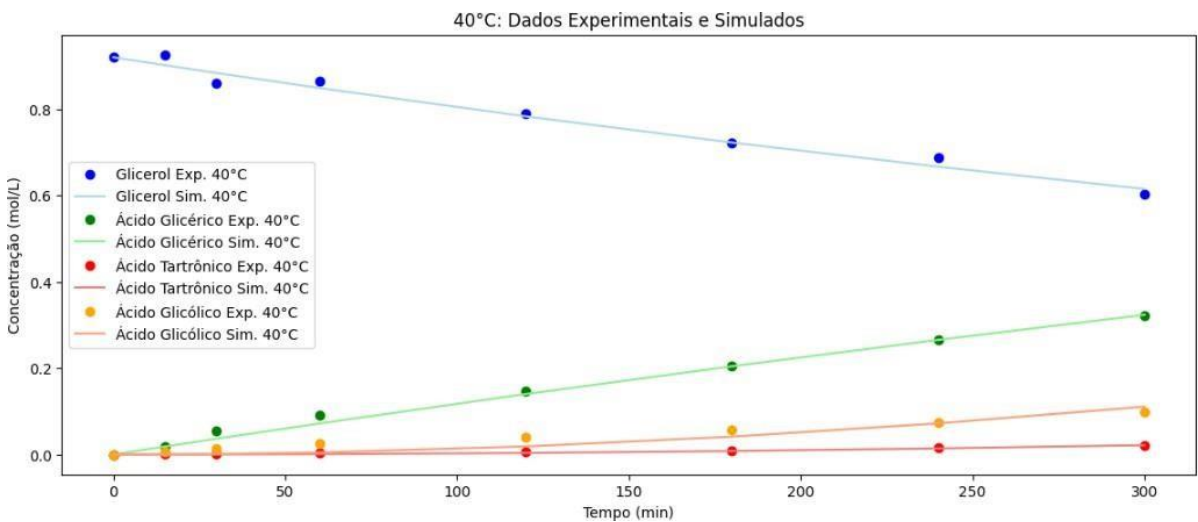
de ativação. As Figura 19 e 20, ilustradas a seguir evidenciam a modelagem para as temperaturas trabalhadas.

Figura 19 - Modelo pseudohomogêneo para a reação a 60°C.



Fonte: O autor (2024).

Figura 20 - Modelo pseudohomogêneo para a reação a 40°C.



Fonte: O autor (2024).

A tabelas 4 e 5, resumem os valores das constantes K_1 , K_2 , K_3 e K_4 para as temperaturas trabalhadas e mostra a precisão do ajuste dos valores através do R^2 para cada componente, respectivamente.

Tabela 4 - Valores das constantes cinéticas de acordo com a temperatura.

Temperatura	K ₁ (s ⁻¹)	K ₂ (s ⁻¹)	K ₃ (s ⁻¹)	K ₄ (s ⁻¹)
40°C	1,34 x 10 ⁻³	4,28 x 10 ⁻⁴	9,85 x 10 ⁻⁴	≈0
60°C	3,1 x 10 ⁻³	7,64 x 10 ⁻⁴	2,11 x 10 ⁻³	≈0

Fonte: O autor (2024).

Tabela 5 - Valores da precisão do ajuste com os dados experimentais para cada componente.

Temperatura	R ² Glicerol	R ² Ácido Glicérico	R ² Ácido Tartrônico	R ² Ácido Glicólico
40°C	0,978586	0.984415	0.916218	0.802419
60°C	0.994361	0.996422	0.956282	0.891453

Fonte: O autor (2024).

Os resultados obtidos corroboram o mecanismo proposto por Diaz *et al.* (2016), que sugere que o ácido tartrônico é majoritariamente produzido através de uma via não catalítica a partir do glicerol. Observamos que a taxa de reação para a formação de ácido glicérico é significativamente maior em comparação com os outros componentes detectados no meio reacional, confirmando os resultados de seletividade. Além disso, a constante associada à produção de ácido glicólico a partir de ácido glicérico (K₄) apresentou um valor quase nulo e foi, portanto, desconsiderada.

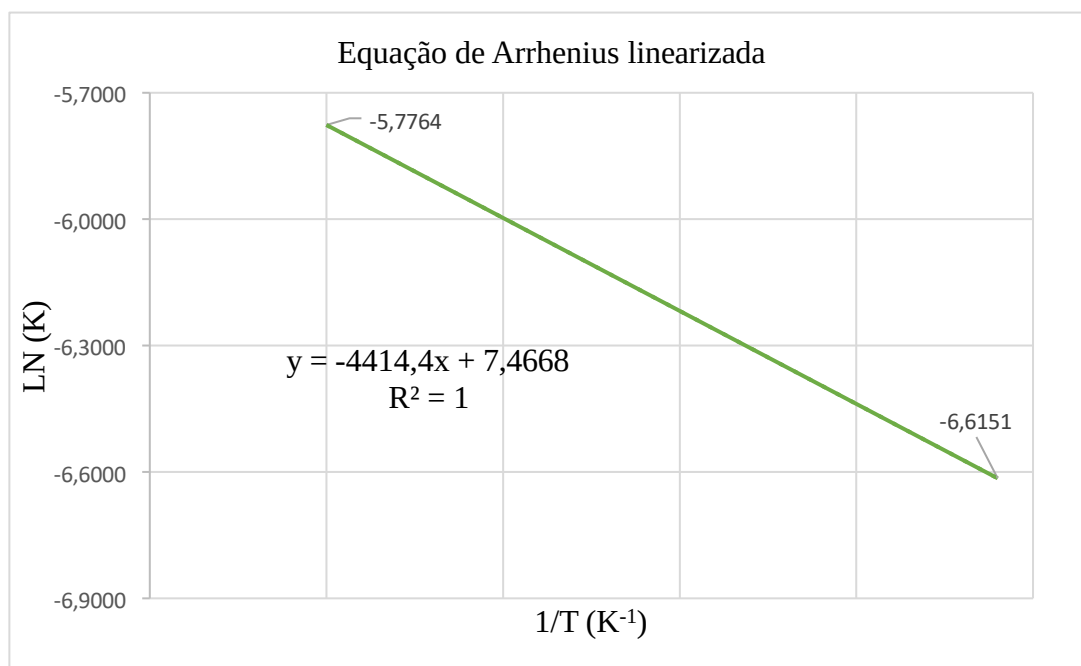
Para além disso, a Tabela 5 mostra a conformidade do modelo com os dados obtidos experimentalmente, verifica-se, no geral, um bom ajuste do modelo matemático, dado que os ajustes médios foram de: GLI = 98%, GLICE = 99%, TART = 94% e GLIO = 85%. O maior erro referente ao ácido glicólico pode estar diretamente ligado à sua pouca produção, o que dificulta a sua quantificação precisa, portanto, aumentando o erro associado.

Por fim, utilizou-se a Equação 19, que é a equação de Arrhenius linearizada, para determinar a energia de ativação da reação de conversão do glicerol para ácido glicérico.

$$K = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \& \quad \ln(K) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (19)$$

A Figura 21 representa a equação linearizada de Arrhenius, onde a energia de ativação (E_a) vai ser dada pela multiplicação da inclinação da reta (-4414,4) e pela constante dos gases ideais (R = 8,314 J/mol·K).

Figura 21 - Equação de Arrhenius linearizada.



Fonte: O autor (2024).

Dessa forma, temos que a energia de ativação para a reação do glicerol à ácido glicérico é de, aproximadamente: $E_a = 36.701,32 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ou $36,7 \text{ KJ/mol}\cdot\text{K}$. Tal valor está de acordo com a literatura, ao compararmos com Brainer Neto *et al.* (2014), a energia de ativação foi de $E_a = 38,5 \text{ KJ/mol}\cdot\text{K}$, ou seja, valores dentro da faixa esperada entre 30-40 $\text{KJ/mol}\cdot\text{K}$.

5 CONCLUSÕES

Portanto, na busca de alternativas para o consumo do glicerol excedente da produção do biodiesel, foi realizada a oxidação desse subproduto por meio da utilização de um catalisador trimetálico de Ni 10% - Cu 5% - Pt 1% / C119. A reação foi processada, sendo avaliada a influência do catalisador, dado uma atenção especial ao níquel, por ser pouco comum nesse tipo de reação. Isso foi feito através de um planejamento fatorial por meio de três fatores: temperatura, razão de hidróxido de sódio e glicerol e vazão de oxigênio, obtendo como resposta os parâmetros de conversão do reagente, rendimento e seletividade na síntese do ácido glicérico. Por fim, foi realizada a modelagem cinética da reação por meio do GOOGLE COLAB onde foi escrito um programa em Python capaz de resolver o sistema de equações ordinárias e determinar as constantes cinéticas de síntese do ácido glicérico, bem como a energia de ativação para esta reação, através da suposição um mecanismo pseudohomogêneo. De acordo com o planejamento fatorial e com a utilização do software estatístico MINITAB®, observou-se que o fator mais importante para a conversão do glicerol foi a temperatura, os outros efeitos, bem como os efeitos combinados não tiveram uma influência estatística relevante. Após a obtenção e tratamento dos dados, foi verificado que a conversão máxima do glicerol atingiu 60%, com uma seletividade à ácido glicérico de 73%, esses resultados são bastante promissores quando comparado a outros catalisadores na literatura utilizados para a mesma reação. Sob essas condições, também foi determinado os parâmetros cinéticos, os valores encontrados foram de: $K_1 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, $K_2 = 7,64 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, $K_3 = 2,11 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, $K_4 \approx 0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$. Já para a energia de ativação, o valor encontrado foi de 36,7 KJ/mol·K. Todos os valores cinéticos estão dentro da faixa esperada e a modelagem baseada no mecanismo pseudohomogêneo se mostrou viável para essa reação, visto que o erro médio foi inferior a 5%. Portanto, o presente trabalho mostra a possibilidade de criação de novas rotas químicas para a valoração do biodiesel, combustível emergente e que pode colocar o Brasil em destaque, dado sua capacidade e infraestrutura de produção, corroborando para uma alternativa mais verde e economicamente viável.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANUÁRIO ESTATÍSTICO 2022 - **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)**, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2022>. Acesso em: 15 de maio de 2024.

AKIN, Merve *et al.* Synthesis of platinum-nickel nanoparticles supported by carbon and titanium oxide structures for efficient and enhanced formic acid oxidation. **Fuel**, v. 373, p. 132258, 2024.

AZEVEDO, Adriana Neves Gomes de; LIMA, Bruna Gomes de Azevedo. **Biocombustíveis: desenvolvimento e inserção internacional**. 2016.

BALANÇO DE ENERGIA NACIONAL - **Empresa de pesquisa energética (EPE)**, 2020. Disponível em: <https://www.epe.gov.br>. Acesso em: 15 de maio de 2024.

BATISTA, Bárbara Nunes; SOARES, Carlos Emanuel Vieira Flores. Microrganismos produtores de lipases para uso na produção de biodiesel. **Revista owl (owl journal)-revista interdisciplinar de ensino e educação**, v. 1, n. 2, p. 413-427, 2023.

BRAINER, J. E. N. *et al.* Wet oxidation of glycerol into fine organic acids: catalyst selection and kinetic evaluation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, p. 913-923, 2014.

BRASIL. **Ministério de Minas e Energia. Biodiesel**. [S. l.]: Ministério de Minas e Energia, 13 jul. 2020. Atualizado em 9 jan. 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 15 de maio de 2024.

CHAI, Song-Hai *et al.* Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 1130-1136, 2007.

CHAMINAND, Julien *et al.* Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. **Green Chemistry**, v. 6, n. 8, p. 359-361, 2004.

CHECA, M. *et al.* Recent advances in glycerol catalytic valorization: A review. **Catalysts**, v. 10, n. 11, p. 1279, 2020.

CHEN, Xiaoping. **Biomass conversion and upgrading over carbon catalyst**. 2018. Tese de Doutorado.

CORONADO, Christian Rodriguez; DE CARVALHO JR, João Andrade; SILVEIRA, José Luz. Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market. **Fuel processing technology**, v. 90, n. 2, p. 204-211, 2009.

DADOS – Matriz Energética. **FGV Energia**, 2020. Disponível em: <https://fgvenergia.fgv.br/dados-matriz-energetica>. Acesso em: 15 de maio de 2024.

DALCIN, Gerson; MANGINI, Ligia Fernanda Kaefer; DE GODOI, Luciane. Química Ambiental e o impacto ambiental relacionado aos gases de Efeito Estufa. **Caderno Intersaberes**, v. 10, n. 27, p. 117-134, 2021.

DASARI, M. *et al.* Synthesis of Value-Added Chemicals from Crude Glycerol. aocs 96th annual meeting & expo, 2005. v. 12, 2005.-new uses of glycerol. **Anais**. Disponível em: <http://www.aocs.org>. Acesso em: 15 de maio de 2024.

DEMIREL-GÜLEN, Séval; LUCAS, Martin; CLAUS, Peter. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. **Catalysis Today**, v. 102, p. 166-172, 2005.

DÍAZ, José Antônio *et al.* Kinetic modeling of the quasi-homogeneous oxidation of glycerol over unsupported gold particles in the liquid phase. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 118, n. 1, p. 72-79, 2016.

DOS SANTOS, Frederico Seifert. **Mudanças climáticas e Marx: o fetichismo do carbono e os sistemas de comercialização de emissões**. (2018)

D. BARROS, Talita; JARDINE, José Gilberto. Biodiesel. Parque Estação Biológica - PqEB, s/nº, Brasília, **DF. EMBRAPA**, 08 dez. 2021. Disponível em: [https://www.embrapa.br/agencia-deinformacaotecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel#:~:text=O%20uso%20do%20biodiesel%20está,%25%20\(B1%20a%20B5\)](https://www.embrapa.br/agencia-deinformacaotecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel#:~:text=O%20uso%20do%20biodiesel%20está,%25%20(B1%20a%20B5)). Acesso em: 15 mai. 2024.

FAJÍN, José LC; CORDEIRO, M. Natália DS. Renewable hydrogen production from biomass derivatives or water on trimetallic based catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 189, p. 113909, 2024.

FAROLDI, B. M. *et al.* Efficient nickel and copper-based catalysts supported on modified graphite materials for the hydrogen production from formic acid decomposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 629, p. 118419, 2022.

FARIAS, Paulo Henrique Miranda de. **Conversão catalítica do glicerol para produção seletiva de ácido glicérico**. 2023. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

HABAKI, Hiroaki *et al.* Purification of glycerol from transesterification using activated carbon prepared from Jatropha Shell for biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103303, 2019.

HE, Zhiyan *et al.* Selective oxidation of glycerol over supported noble metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 365, p. 162-171, 2021.

KAVIANI, Maryam *et al.* High coke resistance Ni-SiO₂@ SiO₂ core-shell catalyst for biogas dry reforming: Effects of Ni loading and calcination temperature. **Fuel**, v. 330, p. 125609, 2022.

KIMURA, Hiroshi *et al.* Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 96, n. 2, p. 217-228, 1993.

KRUTARTH, Pandit, Callum Jeffrey, John Keogh, Manishkumar S. Tiwari, Nancy Artioli, and Haresh G. Manyar. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 2023 62 (23), 9201-9210 DOI: 10.1021/acs.iecr.3c00964

LIANG, Dan *et al.* Bimetallic Pt—Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 12, p. 1059-1062, 2011.

LIMA, Leandro José Barbosa; HAMZAGIC, Miroslava. Estratégias para a transição energética: revisão de literatura. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, São Paulo, p. 96-120, 2022.

LIN, Yu-Chuan. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 6, p. 2678-2700, 2013.

LU, Zhiheng *et al.* Direct partial oxidation of low-concentration methane to methanol with copper-based clay catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 81, p. 535-547, 2024.

MARTIN, Andreas *et al.* Glycerol hydrogenolysis into propanediols using in situ generated hydrogen—A critical review. **European journal of lipid science and technology**, v. 115, n. 1, p. 9-27, 2013.

MENG, Fanyu *et al.* Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Selective Oxidation of Glycerol to Glycolic Acid. **Chemical Engineering Science**, p. 118394, 2022.

MESQUITA, Jean Charles de. **Estudo sobre a transição energética na matriz elétrica brasileira**. 2022.

MIMURA, Naoki *et al.* 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.

MOTA, Claudio JA. Gliceroquímica: a petroquímica renovável. **Tchê Química**, v. 3, n. 6, p. 26-31, 2006.

MOTA, Claudio JA; DA SILVA, Carolina XA; GONÇALVES, Valter LC. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009.

OHTANI, Bunsho. Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. In: **Advances in inorganic chemistry**. Academic Press, 2011. p. 395-430.

PALANYCHAMY, Prakas *et al.* Critical review of the various reaction mechanisms for glycerol etherification. **Catalysts**, v. 12, n. 11, p. 1487, 2022.

PORTA, Francesca; PRATI, Laura. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity. **Journal of Catalysis**, v. 224, n. 2, p. 397-403, 2004.

PU, Weijia *et al.* 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.

RATEGARPANAH, Ali *et al.* Thermocatalytic conversion of methane to highly pure hydrogen over Ni–Cu/MgO· Al₂O₃ catalysts: Influence of noble metals (Pt and Pd) on the catalytic activity and stability. **Energy Conversion and Management**, v. 166, p. 268-280, 2018.

SATO, Shun. Application of glyceric acid to bio-related functional materials and improvement of microbial production. **Journal of Oleo Science**, p. ess20307, 2021.

SIVAIAH, M. V. *et al.* CO₂ reforming of CH₄ over Ni-containing phyllosilicates as catalyst precursors. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1-4, p. 397-403, 2010.

SIVASANKARAN, Chozhavendhan *et al.* Recent progress on transforming crude glycerol into high value chemicals: a critical review. **Biofuels**, v. 10, n. 3, p. 309-314, 2019.

SUAREZ, Paulo AZ *et al.* Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

SUN, Daolai *et al.* Glycerol hydrogenolysis into useful C₃ chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 75-92, 2016.

TALEBIAN-KIAKALAEH, Amin *et al.* Oxidation of bio-renewable glycerol to value-added chemicals through catalytic and electro-chemical processes. **Applied Energy**, v. 230, p. 1347-1379, 2018.

TORROBA, Agustín. Atlas dos biocombustíveis líquidos 2020 - 2021, **Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura**. – São José, C.R.: IICA, 2021. 36 p.

TRANSESTERIFICAÇÃO - **Portal Embrapa (EMBRAPA)**, 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agenciadeinformacaotecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel/tecnologia/transesterificacao>. Acesso em: 15 de maio de 2024.

UMPIERRE, Alexandre; MACHADO, Fabricio. Gliceroquímica e valorização do glicerol. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 106-116, 2013.

VIEIRA, Sara Silveira. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 2011.

WANG, Yanli; ZHOU, Jinxia; GUO, Xinwen. Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propanediols: a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 91, p. 74611-74628, 2015.

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.

YAN, Hao *et al.* Insight into the basic strength-dependent catalytic performance in aqueous phase oxidation of glycerol to glyceric acid. **Chemical Engineering Science**, v. 230, p. 116191, 2021.

YUAN, Zi-Fei *et al.* NaOH alone can be a homogeneous catalyst for selective aerobic oxidation of alcohols in water. **Journal of Catalysis**, v. 353, p. 37-43, 2017.

ZAPPATERRA, Federico *et al.* Enzymatic esterification as potential strategy to enhance the sorbic acid behavior as food and beverage preservative. **Fermentation**, v. 6, n. 4, p. 96, 2020.

ZHANG, Mengyuan *et al.* Reduced graphene oxide decorated with PtCo bimetallic nanoparticles: facile fabrication and application for base-free oxidation of glycerol. **Catalysis Today**, v. 298, p. 234-240, 2017.

ZHANG, Yali *et al.* The impact of fossil fuel combustion on children's health and the associated losses of human capital. **Global Transitions**, v. 5, p. 117-124, 2023.

APÊNDICE A – CÓDIGO PYTHON PARA A MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO

```

import numpy as np
from scipy.integrate import odeint
from scipy.optimize import minimize
import matplotlib.pyplot as plt
import pandas as pd

# Dados experimentais para 40°C
tempo_40 = np.array([0, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300]) # minutos
glicerol_40 = np.array([84.7254, 85.2696, 79.2643, 79.5413, 72.6862, 66.5607, 63.2691,
55.5553]) # g/L
acido_glicerico_40 = np.array([0.0000, 1.9564, 5.6621, 9.5085, 15.3889, 21.3155, 27.6686,
33.5346]) # g/L
acido_tartronico_40 = np.array([0.0000, 0.0522, 0.3260, 0.5336, 1.0324, 1.4071, 2.2546,
2.9902]) # g/L
acido_glicolico_40 = np.array([0.0000, 0.4403, 1.0269, 2.0089, 3.0710, 4.4391, 5.6252,
7.5003]) # g/L

# Dados experimentais para 60°C
tempo_60 = np.array([0, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300]) # minutos
glicerol_60 = np.array([83.9229, 82.0885, 77.9949, 71.2075, 59.8721, 48.5292, 37.5348,
33.1626]) # g/L
acido_glicerico_60 = np.array([0.0000, 4.7065, 7.2482, 15.2220, 28.0596, 40.3662, 47.0761,
54.9450]) # g/L
acido_tartronico_60 = np.array([0.0000, 0.3319, 0.5705, 1.2641, 3.0234, 5.1193, 7.3367,
9.8477]) # g/L
acido_glicolico_60 = np.array([0.0000, 0.4855, 0.6840, 1.5183, 3.8093, 6.4601, 7.8133,
10.0505]) # g/L

# Sistema de EDOs com fração de cobertura
def modelo_edo(C, t, K1, K2, K3, K4):
    C_GLI, C_GLICE, C_TART, C_GLIO = C

```

```

T = (1 + K1 * C_GLI + K2 * C_GLICE + K3 * C_TART + K4 * C_GLIO)
dC_GLI_dt = -K1 * C_GLI / T
dC_GLICE_dt = K1 * C_GLI / T - (K2 + K4) * C_GLICE / T
dC_TART_dt = K2 * C_GLICE / T
dC_GLIO_dt = (K3 + K4) * C_GLICE / T
return [dC_GLI_dt, dC_GLICE_dt, dC_TART_dt, dC_GLIO_dt]

# Função de custo para minimizar
def funcao_custo(params, tempo, glicerol_exp, acido_glicerico_exp, acido_tartronico_exp,
acido_glicolico_exp):
    K1, K2, K3, K4 = params
    C0 = [glicerol_exp[0], acido_glicerico_exp[0], acido_tartronico_exp[0],
acido_glicolico_exp[0]]
    solucao = odeint(modelo_edo, C0, tempo, args=(K1, K2, K3, K4))
    C_GLI_sim, C_GLICE_sim, C_TART_sim, C_GLIO_sim = solucao.T
    erro = np.concatenate([
        glicerol_exp - C_GLI_sim,
        acido_glicerico_exp - C_GLICE_sim,
        acido_tartronico_exp - C_TART_sim,
        acido_glicolico_exp - C_GLIO_sim
    ])
    return np.sum(erro**2)

# Ajustar parâmetros para 40°C
params_iniciais_40 = [0.1, 0.1, 0.01, 0.1] # Valores iniciais para K1, K2, K3, K4
resultado_40 = minimize(funcao_custo, params_iniciais_40, args=(tempo_40, glicerol_40,
acido_glicerico_40, acido_tartronico_40, acido_glicolico_40))
params_otimizados_40 = resultado_40.x

# Ajustar parâmetros para 60°C
params_iniciais_60 = [0.1, 0.1, 0.01, 0.1] # Valores iniciais para K1, K2, K3, K4
resultado_60 = minimize(funcao_custo, params_iniciais_60, args=(tempo_60, glicerol_60,
acido_glicerico_60, acido_tartronico_60, acido_glicolico_60))
params_otimizados_60 = resultado_60.x

```

```
# Valores otimizados de K's
```

```
K1_40, K2_40, K3_40, K4_40 = params_otimizados_40
```

```
K1_60, K2_60, K3_60, K4_60 = params_otimizados_60
```

```
# Função para calcular R^2
```

```
def calcular_R2(y_obs, y_sim):
```

```
    ss_res = np.sum((y_obs - y_sim) ** 2)
```

```
    ss_tot = np.sum((y_obs - np.mean(y_obs)) ** 2)
```

```
    return 1 - (ss_res / ss_tot)
```

```
# Simulação para calcular R^2
```

```
solucao_40 = odeint(modelo_edo, [glicerol_40[0], acido_glicerico_40[0],  
acido_tartronico_40[0], acido_glicolico_40[0]], tempo_40, args=(K1_40, K2_40, K3_40,  
K4_40))
```

```
solucao_60 = odeint(modelo_edo, [glicerol_60[0], acido_glicerico_60[0],  
acido_tartronico_60[0], acido_glicolico_60[0]], tempo_60, args=(K1_60, K2_60, K3_60,  
K4_60))
```

```
R2_Glicerol_40 = calcular_R2(glicerol_40, solucao_40[:, 0])
```

```
R2_Acido_Glicerico_40 = calcular_R2(acido_glicerico_40, solucao_40[:, 1])
```

```
R2_Acido_Tartronico_40 = calcular_R2(acido_tartronico_40, solucao_40[:, 2])
```

```
R2_Acido_Glicolico_40 = calcular_R2(acido_glicolico_40, solucao_40[:, 3])
```

```
R2_Glicerol_60 = calcular_R2(glicerol_60, solucao_60[:, 0])
```

```
R2_Acido_Glicerico_60 = calcular_R2(acido_glicerico_60, solucao_60[:, 1])
```

```
R2_Acido_Tartronico_60 = calcular_R2(acido_tartronico_60, solucao_60[:, 2])
```

```
R2_Acido_Glicolico_60 = calcular_R2(acido_glicolico_60, solucao_60[:, 3])
```

```
# Plotagem dos resultados
```

```
plt.figure(figsize=(14, 12))
```

```
# Cores para as substâncias
```

```

cores_experimentais = {'Glicerol': 'blue', 'Ácido Glicérico': 'green', 'Ácido Tartrônico': 'red',
'Ácido Glicólico': 'orange'}
cores_simulados = {'Glicerol': 'lightblue', 'Ácido Glicérico': 'lightgreen', 'Ácido Tartrônico':
'lightcoral', 'Ácido Glicólico': 'lightsalmon'}

# Gráfico para 40°C
plt.subplot(2, 1, 1)
plt.plot(tempo_40, glicerol_40, 'o', color=cores_experimentais['Glicerol'], label='Glicerol Exp.
40°C')
plt.plot(tempo_40, solucao_40[:, 0], '-', color=cores_simulados['Glicerol'], label='Glicerol Sim.
40°C')
plt.plot(tempo_40, acido_glicerico_40, 'o', color=cores_experimentais['Ácido Glicérico'],
label='Ácido Glicérico Exp. 40°C')
plt.plot(tempo_40, solucao_40[:, 1], '-', color=cores_simulados['Ácido Glicérico'],
label='Ácido Glicérico Sim. 40°C')
plt.plot(tempo_40, acido_tartronico_40, 'o', color=cores_experimentais['Ácido Tartrônico'],
label='Ácido Tartrônico Exp. 40°C')
plt.plot(tempo_40, solucao_40[:, 2], '-', color=cores_simulados['Ácido Tartrônico'],
label='Ácido Tartrônico Sim. 40°C')
plt.plot(tempo_40, acido_glicolico_40, 'o', color=cores_experimentais['Ácido Glicólico'],
label='Ácido Glicólico Exp. 40°C')
plt.plot(tempo_40, solucao_40[:, 3], '-', color=cores_simulados['Ácido Glicólico'],
label='Ácido Glicólico Sim. 40°C')
plt.xlabel('Tempo (min)')
plt.ylabel('Concentração (mol/L)')
plt.title('40°C: Dados Experimentais e Simulados')
plt.legend(loc='best')

# Gráfico para 60°C
plt.subplot(2, 1, 2)
plt.plot(tempo_60, glicerol_60, 'o', color=cores_experimentais['Glicerol'], label='Glicerol Exp.
60°C')
plt.plot(tempo_60, solucao_60[:, 0], '-', color=cores_simulados['Glicerol'], label='Glicerol Sim.
60°C')

```



```

plt.plot(tempo_60, acido_glicerico_60, 'o', color=cores_experimentais['Ácido Glicérico'],
label='Ácido Glicérico Exp. 60°C')
plt.plot(tempo_60, solucao_60[:, 1], '-', color=cores_simulados['Ácido Glicérico'],
label='Ácido Glicérico Sim. 60°C')
plt.plot(tempo_60, acido_tartronico_60, 'o', color=cores_experimentais['Ácido Tartrônico'],
label='Ácido Tartrônico Exp. 60°C')
plt.plot(tempo_60, solucao_60[:, 2], '-', color=cores_simulados['Ácido Tartrônico'],
label='Ácido Tartrônico Sim. 60°C')
plt.plot(tempo_60, acido_glicolico_60, 'o', color=cores_experimentais['Ácido Glicólico'],
label='Ácido Glicólico Exp. 60°C')
plt.plot(tempo_60, solucao_60[:, 3], '-', color=cores_simulados['Ácido Glicólico'],
label='Ácido Glicólico Sim. 60°C')
plt.xlabel('Tempo (min)')
plt.ylabel('Concentração (mol/L)')
plt.title('60°C: Dados Experimentais e Simulados')
plt.legend(loc='best')
plt.tight_layout()
# Criar tabela com os parâmetros e R^2
tabela_parametros = pd.DataFrame({
    'Temperatura (°C)': [40, 60],
    'K1': [K1_40, K1_60],
    'K2': [K2_40, K2_60],
    'K3': [K3_40, K3_60],
    'K4': [K4_40, K4_60],
    'R² Glicerol': [R2_Glicerol_40, R2_Glicerol_60],
    'R² Ácido Glicérico': [R2_Acido_Glicerico_40, R2_Acido_Glicerico_60],
    'R² Ácido Tartrônico': [R2_Acido_Tartronico_40, R2_Acido_Tartronico_60],
    'R² Ácido Glicólico': [R2_Acido_Glicolico_40, R2_Acido_Glicolico_60]
})
# Mostrar a tabela
print(tabela_parametros)

plt.show()

```