



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSÉ DE RIBAMAR MACEDO COSTA

**CONVERSÃO DE GLICEROL SOBRE CaO/SiO_2 DOPADO COM PRATA E
PLATINA**

FORTALEZA
2019

JOSÉ DE RIBAMAR MACEDO COSTA

CONVERSÃO DE GLICEROL SOBRE CaO/SiO_2 DOPADO COM PRATA E PLATINA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- C873c Costa, José de Ribamar Macedo.
Conversão de glicerol sobre CaO/SiO₂ dopado com prata e platina / José de Ribamar Macedo Costa. –
2019.
116 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em
Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.
1. Glicerol. 2. Óxido de cálcio. 3. Sílica. 4. Acetol. 5. Metanol. I. Título.

CDD 540

JOSÉ DE RIBAMAR MACEDO COSTA

CONVERSÃO DE GLICEROL SOBRE CaO/SiO₂ DOPADO COM PRATA E PLATINA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Aprovada em: 22/_03_/_2019_.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antoninho Valentini (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jackson Rodrigues de Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

A Deus.

Aos meus pais Domingos e Candida, o
inquebrantável suporte de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Antoninho, por sua acolhida em seu laboratório, pelos anos de orientação, e pelos momentos agradáveis e conversas instrutivas nos fins de tarde.

A todos os integrantes do Lagmuir, que proporcionaram momentos únicos de aprendizado, amizade, alegria e descobertas nessa minha passagem pela Universidade Federal do Ceará.

Aos professores Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, com quem eu tive o primeiro contato na Universidade Federal do Ceará, e aos professores Dra. Elisane Longhinotti, Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha e Dr. Pedro de Lima Neto, que nos inspiram e motivam com seu exemplo de competência, cordialidade e respeito a todos. Pessoas a quem aprendi a admirar cada dia mais.

Aos professores Dr. Alan Bezerra Ribeiro, Dr. Júlio César Freitas Rosas, Dr. Daniel Duarte Costa, da Universidade Federal do Maranhão e às professoras Dra. Elisabeth Nunes Fernandes, da Universidade Estadual do Maranhão, Dra. Marta Célia Dantas, da Universidade Federal da Paraíba, que além dos anos de amizade, me ofereceram todo a orientação e apoio dentro das instituições, para a realização dessa etapa da minha vida.

À minha esposa Ana Cristina Pereira de Jesus Costa, que com seu amor, apoio e energia, me impulsiona sempre para as maiores conquistas. E às nossas filhas Alice e Catarina, razão de nossa alegria a cada novo dia. Amo vocês.

Hoje entendo bem meu pai. Um homem precisa viajar. Precisa viajar por si, com seus olhos e pés, para entender o que é seu. Para um dia plantar as suas próprias árvores e lhes dar valor. Conhecer o frio para desfrutar do calor. E o oposto. Um homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como imaginamos e não simplesmente como é ou pode ser. Que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos e simplesmente ir ver.

Mar sem fim – Amyr Klink

RESUMO

A crescente preocupação ambiental associada à expectativa de diminuição das reservas de petróleo em um futuro próximo, intensificou a necessidade de alteração da matriz energética mundial, que hoje caminha em direção a fontes e processos de geração/uso de energia renováveis. Neste contexto, a produção de biocombustíveis como o biodiesel, apresenta crescentes esforços em pesquisas tanto para otimização dos processos produtivos do biodiesel, como para o aproveitamento do seu subproduto, glicerol, apontado como excelente matéria prima para obtenção de uma grande variedade de produtos químicos oxigenados de alto valor agregado, úteis na indústria química, petroquímica, farmacêutica, cosmética, polímeros e alimentos. Sendo esses produtos, em geral, obtidos via catálise heterogênea com uso de catalisadores óxidos multicomponentes, este estudo visou avaliar a atividade catalítica de CaO/SiO_2 dopado com platina e prata, para a reação de desidratação/hidrogenólise de glicerol para produção de metanol e hidroxiacetona (acetol). Os catalisadores foram obtidos via método de precursores poliméricos e caracterizados por DRX, MEV-EDS, Adsorção- N_2 , TPR, TPD- CO_2 e DTG. Os catalisadores são constituídos basicamente por CaO/SiO_2 , com partículas não porosas de diâmetro médio de $0,177 \mu\text{m}$ que sofrem aglomeração, resultando em amostras com área superficial média de $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro de poro superior a 1000 \AA , termicamente estável em temperatura até 700°C para atmosferas oxidantes. Nos testes catalíticos realizados em reatores tubulares isotérmicos, operado de modo contínuo, de forma diferencial, foram obtidas conversões médias de glicerol superiores a 50%, tendo como principais produtos metanol (11%) e hidroxacetona (40%). Produtos como 1,2 propanodiol, 1,3 propanodiol, 1-propanol, isopropanol, acetona, foram observados em menores quantidades, com seletividade na faixa de 1% a 4%. A atividade dos catalisadores foi considerada alta, apresentando energias de ativação (E_a) para o $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$ de 21 kJmol^{-1} , $26,68 \text{ kJmol}^{-1}$ e $36,39 \text{ kJmol}^{-1}$ para atmosferas de N_2 , H_2 e CO_2 , respectivamente, na faixa de temperatura de 250°C a 316°C .

Palavras-chave: Glicerol. Óxido de cálcio. Sílica. Acetol, Metanol.

ABSTRACT

The growing environmental concern associated with the expectation of a decrease in oil reserves in the near future has intensified the need to change the world energy matrix, which is now moving towards sources and processes for the generation / use of renewable energy. In this context, the production of biofuels, such as biodiesel, has increased research efforts both to optimize the production processes of biodiesel and to take advantage of its by-products, especially glycerol, which is an excellent raw material for obtaining a great variety of high value-added oxygenated chemicals, useful in the chemical, petrochemical, pharmaceutical, cosmetic, polymer and food industries. These products were generally obtained through heterogeneous catalysis using multicomponent oxide catalysts. This study aimed to evaluate the catalytic activity of CaO/SiO₂ doped with platinum and silver for the glycerol dehydration /hydrogenolysis reaction for the production of acrylaldehyde (acrolein) and hydroxyketone (acetol). The catalysts were obtained by polymer precursor method and characterized by DRX, MEV-EDS, Adsorption-N₂, TPR, TPD-CO₂ and DTG. The catalysts are composed mainly of CaO/SiO₂, with non-porous particles with a mean diameter of 0.177 μm that undergo agglomeration, resulting in a mesoporous structure, with an average surface area of 45 m² g⁻¹ and a pore diameter greater than 1000Å , thermally stable at temperatures up to 700°C for oxidizing atmospheres. In the catalytic tests performed on continuously operated, isothermal tubular reactors, the catalysts were stable in the reaction medium, with glycerol conversions of more than 50%, and the reaction temperature was as main products methanol (11%) and hydroxyketone (50%). Products such as 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1-propanol, isopropanol, acetone were observed in smaller amounts with selectivity ranging from 1% to 4%. The activity of the catalysts was considered to be high, presenting activation energies (E_a) for the Pt_{0.2}Ag_{0.2}CaO/SiO₂ of 21 kJmol⁻¹, 26,68 kJmol⁻¹ and 36,39 kJmol⁻¹ for atmospheres of N₂, H₂ and CO₂, respectively, in the temperature range of 250°C to 316°C.

Keywords: Glycerol. calcium oxide. Silica. Acetol. Methanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões brasileiras – 2008-2018.....	19
Figura 2 – Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais	20
Figura 3 – Principais setores industriais de utilização da glicerina	20
Figura 4 – Rede de reações de oxidação do glicerol	21
Figura 5 – Processos químicos para conversão de glicerol em diferentes produtos de valor agregado	22
Figura 6 – Mecanismo para obtenção de acroleína e acetol sobre sítios ácidos de Brønsted	23
Figura 7 – Obtenção de combustíveis com catalisadores bifuncionais	23
Figura 8 – Principais produtos de hidrogenólise do glicerol	24
Figura 9 – Etapas de preparação de sólidos PtAgCaO/SiO ₂ por Pechini modificado e impregnação úmida	30
Figura 10 – Sistema reacional	32
Figura 11 – Processos difusionais em sistemas heterogêneos	35
Figura 12 – Isoterma de adsorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros (método BJH dessorção) de PtAgCaO/SiO ₂	48
Figura 13 – Isoterma de adsorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros (método BJH dessorção) de PtAgCaO/SiO ₂	49
Figura 14 – Mapeamento da superfície de CaO/SiO ₂	50
Figura 15 – Difração de raios X de amostra de CaO/SiO ₂	51
Figura 16 – Análise termogravimétrica de CaO/SiO ₂ . Curvas de TG e DTA	53
Figura 17 – Análise termogravimétrica de Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	54
Figura 18 – Redução à temperatura programada	55
Figura 19 – Dessorção de CO ₂ à temperatura programa de CaO/SiO ₂	57

Figura 20 – Dessorção de CO ₂ à temperatura programa de Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	57
Figura 21 – Dessorção de CO ₂ à temperatura programa de Pt _{0,2} CaO/SiO ₂	58
Figura 22 – Conversão média de glicerol sobre CaOSiO ₂ dopado com prata e platina para oxidação de glicerol	60
Figura 23 – Atividade de CaO/SiO ₂ promovido com prata e platina para oxidação de glicerol	61
Figura 24 – Atividade de CaO para conversão de glicerol. Massa de catalisador = 0,1000 g; vazão de alimentação de solução de glicerol (5% m/m) = 3,6 cm ³ h ⁻¹ ; T _{reação} = 300°C; pressão manométrica, P = 1,0 atm; vazão de gás de arraste (N ₂) = 26,7 cm ³ min ⁻¹	62
Figura 25 – Efeito da temperatura sobre a conversão de glicerol sobre Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ . Massa de catalisador = 0,1000 g; vazão de alimentação de solução de glicerol (5% m/m) = 3,6 cm ³ h ⁻¹ . Vazão de gás de arraste (N ₂) = 25 cm ³ min ⁻¹ . Temperatura de reação = 210°C – 360°C	62
Figura 26 – Efeito da vazão de reagente sobre a conversão de glicerol sobre Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ . T _{reação} = 316°C, vazão de gás de arraste: 8,33 – 58,33 cm ³ min ⁻¹ , massa = 0,066 g – 0,166 g. Vazão de alimentação de solução de glicerol (5% m/m) = 0,93 – 4,68 cm ³ h ⁻¹ . Tempo de contato = 2,03 s. Tempo de reação = 60 min. A) Aumento de volume do leito catalítico. B) Conversão de glicerol	63
Figura 27 – Taxa de reação de glicerol sobre Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ . T _{reação} = 250°C - 316°C, massa = 0,1330g, solução de glicerol a 5% (m/m), vazão de solução de glicerol: 3,74 cm ³ h ⁻¹ gás de arraste: vazão de gás de arraste = 33,33 cm ³ min ⁻¹ . (A) gás de arraste nitrogênio; (B) hidrogênio (C) dióxido de carbono .	65
Figura 28 – Taxa de reação de glicerol sobre Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ . T _{reação} = 250°C - 316°C, massa = 0,1330g, solução de glicerol a 5% (m/m), vazão de solução de glicerol: 3,74 cm ³ h ⁻¹ gás de arraste: vazão de gás de arraste = 33,33 cm ³ min ⁻¹ . (A) gás de arraste nitrogênio; (B) hidrogênio (C) dióxido de carbono .	65
Figura 29 – Produtos principais em reação de conversão de vapor de glicerol sobre catalisadores de PtAgCaO/Si ₂ à 316°C	65

Figura 30 – Seletividade a produtos de desidratação/oxidação de glicerol sobre Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ . T _{reação} = 316°C, massa = 0,133 g, vazão de solução de glicerol (5%, m/m): 3,74 cm ³ h ⁻¹ , vazão de gás de arraste = 33,33 cm ³ min ⁻¹	62
Figura 31 – Sistema de equações concorrentes de consumo de glicerol sobre catalisadores de CaO/SiO ₂	68
Figura 32 – Conversão e taxa de reação de glicerol sobre Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ em função da concentração de glicerol na corrente de alimentação. T reação = 315°C, vazão gás de arraste = 25 cm ³ min ⁻¹ , massa = 100 mg, vazão de alimentação de solução de glicerol = 3,6 cm ³ h ⁻¹	69
Figura 33 – Taxa inicial de reação de glicerol sobre Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ em função da pressão de vapor de glicerol na corrente de alimentação. T _{reação} = 315°C, vazão gás de arraste = 25 cm ³ min ⁻¹ , massa = 100 mg, vazão de alimentação de solução = 3,6 cm ³ h ⁻¹	70
Figura 34 – Desativação e reuso de Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ na conversão de glicerol. T _{reação} = 316°C, massa = 0,1330g, vazão de solução de glicerol (5% (m/m)) = 3,74 cm ³ h ⁻¹ , vazão de gás de arraste (N ₂) = 33,33 cm ³ min ⁻¹	75
Figura 35 – Seletividades para reação de glicerol sobre Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ em N ₂ . T _{reação} = 316°C, massa = 0,1330g, vazão de solução de glicerol (5% m/m) = 3,74 cm ³ h ⁻¹ , vazão de gás de arraste = 33,33 cm ³ min ⁻¹	76
Figura 36 – Seletividades para reação de glicerol sobre Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ em CO ₂ . T _{reação} = 316°C, massa = 0,1334g, vazão de solução de glicerol (5% m/m) = 3,74 cm ³ h ⁻¹ , vazão de gás de arraste = 32,75 cm ³ min ⁻¹	76
Figura 37 – Difração de raios X de amostra de CaO/SiO ₂ após teste de reação de glicerol. T _{reação} = 316°C, massa = 0,1003g, vazão de solução de glicerol (5% (m/m)) = 2,80 cm ³ h ⁻¹ , vazão de gás de arraste (N ₂) = 25,6 cm ³ min ⁻¹	78
Figura 38 – Redução à temperatura programada pós teste reacional. Mistura padrão redutora H ₂ -N ₂ 8% (v/v), vazão de 15 cm ³ min ⁻¹ , de taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹ , massa da amostra: CaO/SiO ₂ (38 mg), Pt _{0,2} CaO/SiO ₂ (38 mg), Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ (50 mg), Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ (38 mg)	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Preço anual do glicerol no mercado internacional de 2006 a 2018	18
Tabela 2 – Teores nominais de metal em catalisadores de PtAgCaO/SiO ₂	30
Tabela 3 – Parâmetros de operação do cromatógrafo Simple Chrom II	34
Tabela 4 – Propriedades texturais de silicatos de cálcio obtidos por método de Pechini	48
Tabela 5 – Fases cristalinas identificadas em amostras de catalisadores PtAgCaO/SiO ₂	52
Tabela 6 – Composição elementar. (Equipamento de Fluorescência de Raios-X, modelo ZSX miniII, da marca Rigaku, condições de operação 40KV e 1,2 mA, tubo de Pd)	52
Tabela 7 – Constantes de adsorção de glicerol e constante de taxa de reação de glicerol	71
Tabela 8 – Constantes de taxa de reação e energias de ativação para conversão de glicerol sobre Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	72
Tabela 9 – Taxa de reação específica (r_i), constante de taxa de reação específica (k_i) (fator pre-exponencial específicos (k^i_0) e energias de ativação para conversão de glicerol a produtos (E_a^i) sobre Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	73
Tabela 10 – Parâmetros de cinética de desativação de Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂ na conversão de glicerol à hidroxiacetona, à 316°C	77
Tabela 11 – Fases cristalinas identificadas em amostras de catalisadores PtAgCaO/SiO ₂ após reação de oxidação de glicerol a 316°C	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Isotermas de adsorção física de N ₂ pela técnica de BET
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectrômetro de espalhamento de raios X
TPR	Reação de redução à temperatura programada
TPD	Dessorção à temperatura programada
DRX.	Espectroscopia de difração de raios – X
FRX	Espectroscopia de fluorescência de raios – X
TEOS	Tetraetil ortosilicato
USP	United State Pharmacopea

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Área interfacial por unidade de volume (cm^{-1})
C_a	Concentração de reagente na fase gás (<i>bulk</i>) (mol L^{-1})
C_s	Concentração de reagente na superfície catalítica (mol L^{-1})
E_a	Energia de ativação observada na conversão de glicerol (Jmol^{-1})
$E_{a i}$	Energia de ativação de formação do produto “i” (Jmol^{-1})
ECN	Número de carbonos efetivos
$F_{(R-wt)}$	Fator de resposta relativa (mássico)
F_{gly}	Vazão molar de alimentação de glicerol (mol min^{-1})
g_{cat}	Massa de catalisador (g)
h	Coefficiente de transferência de calor ($\text{cal cm}^{-2}\text{K}^{-1}$)
k_g	Coefficiente de transferência de massa gás-sólido (cm s^{-1})
k_i	Taxa de reação de formação do produto “i” ($\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$)
k_0	Frequência de choque efetivos para reação química
k_{obs}	Constante de taxa de reação observada (aparente) ($(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})^{1-n} \text{s}^{-1}$)
n	Ordem de reação
$-r_{Glic}$	Taxa de consumo de glicerol ($\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}$)
S_i	Seletividade relativa ao produto “i” (u. a.)
T_0	Temperatura da corrente de alimentação de reagente (K)
T_s	Temperatura da superfície catalítica (K)
T_{evap}	Temperatura da câmara de evaporação do glicerol ($^{\circ}\text{C}$)
T_{reac}	Temperatura de reação do glicerol em leito fixo ($^{\circ}\text{C}$)
T_{eflu}	Temperatura de saída da linha de efluentes do reator de leito fixo ($^{\circ}\text{C}$)
T_{cond}	Temperatura de condensador na saída do reator de leito fixo ($^{\circ}\text{C}$)
T_{inj}	Temperatura da câmara de injeção do sistema cromatográfico ($^{\circ}\text{C}$)
T_{forno}	Temperatura da coluna capilar em sistema cromatográfico ($^{\circ}\text{C}$)
$V_{gás r}$	Vazão de gás de arraste no sistema reacional ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)
$V_{gás a}$	Vazão de gás de arraste no sistema cromatográfico ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)
v_{al}	Vazão de alimentação de glicerol líquido ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)
X_{gly}	Conversão de glicerol ($\text{mol min}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}$) (u. a.)
W_{cat}	Massa de catalisador (kg)
ΔH	Entalpia de reação ($\text{cal g}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

$[C_3H_8O_3]_0$ Concentração inicial de glicerol na corrente fluído de alimentação do reator (mol L^{-1})

$[C_3H_8O_3]$ Concentração de glicerol na corrente efluente do reator, no instante $t = t$ (min)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Glicerol	19
1.2	Hidroxiacetona	22
1.3	Justificativa	24
2	OBJETIVOS	26
2.1	Objetivo geral	26
2.2	Objetivo específicos	26
3	MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1	Reagentes e gases	27
3.2	Síntese de catalisadores de AgPtCaO/SiO₂	27
3.2.1	<i>Síntese de CaO/SiO₂</i>	28
3.2.2	<i>Impregnação de CaO/SiO₂ de sais de platina e de prata</i>	29
3.3	Caracterização de catalisadores AgPtCaO/SiO₂	31
3.4	Instalação experimental e testes catalíticos	32
3.4.1	<i>Sistemas de detecção de reagentes e produtos</i>	34
3.4.2	<i>Teste de limitações difusionais</i>	35
3.4.3	<i>Metodologia de cálculo de conversões e seletividades</i>	37
3.5	Cinética de reação	38
3.5.1	<i>Cinética de desativação catalítica</i>	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	Adsorção de nitrogênio	47
4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por energia dispersiva (EDS)	49
4.3	Difração de Raios X	51
4.3.1	<i>Análise de fluorescência de raios X</i>	52
4.4	Análise térmica	53
4.4.1	<i>Termogravimetria</i>	53
4.4.2	<i>Redução à temperatura programada</i>	55
4.4.3	<i>Dessorção de CO₂ à temperatura programada</i>	56
4.5	Teste reacional de oxidação parcial de glicerol sobre PtAgCaO/SiO₂	59
4.5.1	<i>Atividade catalítica</i>	59

4.5.2	<i>Efeito das condições operacionais sobre a conversão do glicerol: Teste de limitações difusionais</i>	62
4.6	Avaliação cinética da conversão de glicerol	64
4.6.1	<i>Taxa de conversão de glicerol</i>	64
4.6.2	<i>Seletividades</i>	65
4.6.3	<i>Parâmetros cinéticos</i>	69
4.6.3.1	<i>Parâmetros globais</i>	69
4.6.3.2	Constantes de taxa de reação específica (k_i) de formação de produtos	72
4.7	Teste de reuso	74
4.8	Caracterizações pós teste	77
4.8.1	<i>Difração de raios-X</i>	78
4.8.2	<i>Redução à temperatura programada</i>	79
5	CONCLUSÕES	80
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A – DETERMINAÇÃO DAS MASSAS DOS COMPOSTOS PRECURSORES METÁLICOS PARA DOPAGEM DE CaO/SiO₂ POR IMPREGNAÇÃO VIA ÚMIDA	94
	APÊNDICE B – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DE AMOSTRAS DE SILICATO DE CÁLCIO E SILICATO DE CÁLCIO DOPADO COM PRATA E COM PLATINA	95
	APÊNDICE C – IDENTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALINAS EM CATALISADORES PtAgCaO/SiO₂ COM USO DE PROGRAMA X’PERT HIGHT SCORE	104
	APÊNDICE D – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTICA DE PtAgCaO/SiO₂.	108
	APÊNDICE E – IDENTIFICAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE PRODUTOS DE REAÇÃO DE VAPOR DE GLICEROL SOBRE Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂	110
	APÊNDICE F – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS DE PtAgCaO/SiO₂.	114
	APÊNDICE G – EFEITO DA PRESSÃO DE VAPOR DE GLYCEROL SOBRE A TAXA DE REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE GLICEROL. .	115
	APÊNDICE H – SELETIVIDADE DE PRODUTOS DE REAÇÃO DE	

1 INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir os combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia, a exemplo das células a combustível (PETROU, 2009). O etanol extraído da cana de açúcar e o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais são os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil. Este último apresenta escala crescente de produção, sendo adicionado ao diesel de petróleo em proporções crescentes (FIUZA JUNIOR, 2012), derrubando o preço do glicerol no mercado internacional, obtido principalmente como subproduto da fabricação de biodiesel, como se pode acompanhar pela variação do preço do glicerol nos últimos anos (Tabela 1).

Tabela 1 - Preço anual do glicerol no mercado internacional de 2006 a 2018

Tipo de glicerol	Preço do glicerol (R\$/kg)*												
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Refinado	1,81	3,64	2,84	2,12	1,96	1,91	1,76	2,00	1,90	1,00	0,40	1,30	2,90
Bruto	0,10	0,52	0,26	0,31	0,36	0,10	0,21	0,26	0,33	0,40	0,80	1,00	1,65

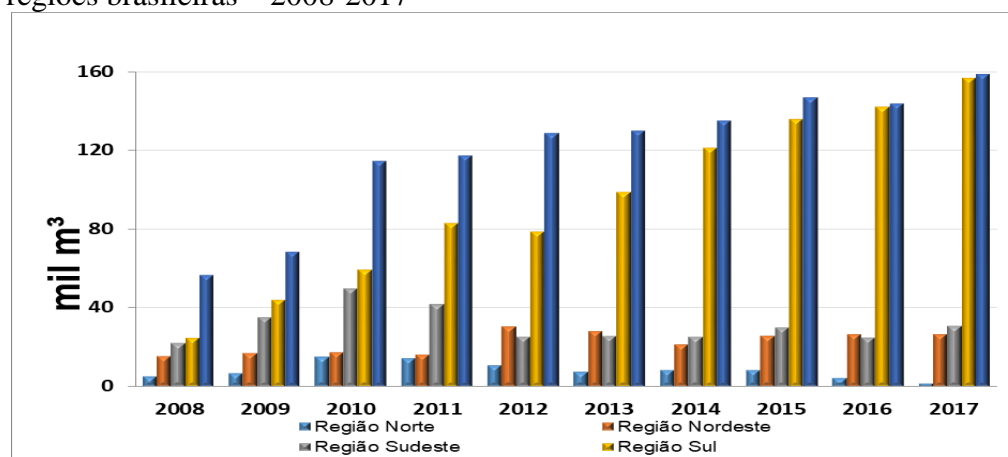
Fonte: Ayoub (2014), Amin (2014), Biomercado (2018), Dutra (2014).

* (convertido a partir de U\$/lb). Cotação do dólar (2012) - R\$/U\$. = 2,345.

Com o aumento da produção de biodiesel a quantidade de glicerol no mercado (Figura 1), tornou-se muito maior que a demanda fazendo com que o preço do glicerol tenha apresentado uma desvalorização de mais de 50% ao longo da década de 2010 (MOTA, 2009, PEITER, 2016). Com uma expectativa de crescimento de 10% ao ano, a quantidade de glicerol oriundo do biodiesel rapidamente atingirá níveis além da capacidade de absorção do mercado internacional, tornando essencial, o desenvolvimento de alternativas tecnológica para aproveitamento do glicerol excedente (GARGALO, 2016, GONZALEZ-GARAY, 2017, VALÉRIO, 2018).

Nos últimos anos tem crescido o interesse na indústria química por desenvolvimento de novas rotas sintéticas baseada em fontes renováveis de matéria prima. Glicerol é um dos principais candidatos para o uso como material de construção em sínteses químicas. Este é obtido como coproduto na indústria do biodiesel, na qual a sua produção anual triplicou de 2008 para 2017, passando de 124410 m³ para 374528 m³ (ANP, 2018).

Figura 1 – Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões brasileiras – 2008-2017



Fonte: ANP (2018).

De fato, glicerol tem sido indicado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (U.S.D.E.) como um dos 12 produtos químicos principais utilizados como matéria de partida (*building block chemicals*) que podem ser produzidos a partir da biomassa e posteriormente convertido em um grande número de produtos químicos com alto valor agregado (PAGLIARO, 2008, LAO, 2013, WU, 2016 CALMANTE, 2018).

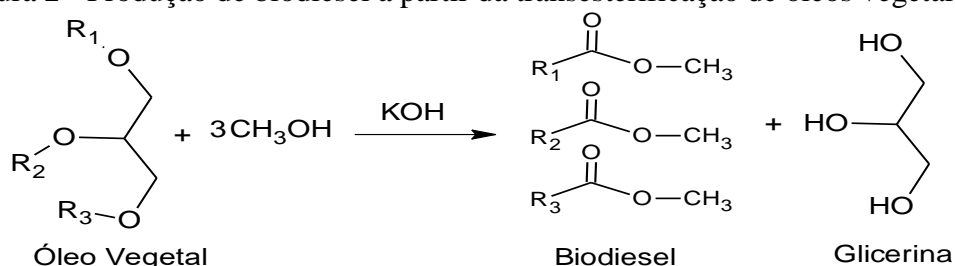
1.1 Glicerol

Glicerina é um dos principais coprodutos obtidos na produção do biodiesel, resultado da transesterificação de triglicerídeos, em proporções que chegam a 10% da massa do óleo vegetal utilizado como matéria prima do biodiesel (CHEN, 2014).

A reação de produção de biodiesel poder ser entendida como descrito na Figura 2.

Glicerol, $C_3H_8O_3$, de massa molar $92,09 \text{ g mol}^{-1}$, também chamado 1,2,3-propanotriol, comumente conhecido como glicerina, é um simples triol. O glicerol é usado em uma larga gama de aplicações, o que é possibilitado especialmente por suas propriedades físicas (ponto de ebulição 290°C , ponto de fusão 18°C , solubilidade em água, massa específica $1,261 \text{ g/cm}^3$, viscosidade dinâmica $1,410 \text{ Pa.s}$) e químicas, tendo alta reatividade e participando de todas as reações comuns ao grupo álcool (OH) e por ser fisiologicamente inócuo (ULLMANN, 2010, DODEKATOS, 2018).

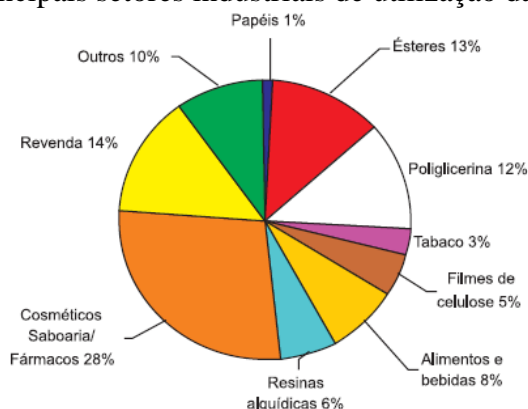
Figura 2 - Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais



Fonte: elaborado pelo autor.

A glicerina purificada (grau USP ou glicerina farmacêutica) tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo. Em termos de transformação química ela ainda apresenta aplicações limitadas, sendo os principais usos na produção de explosivos, como a nitroglicerina e na formação de resinas alquídicas. (PAGLIARO *et al*, 2007) A Figura 3 mostra uma distribuição percentual de aplicações mais usuais da glicerina (MOTA, 2009).

Figura 3 - Principais setores industriais de utilização da glicerina

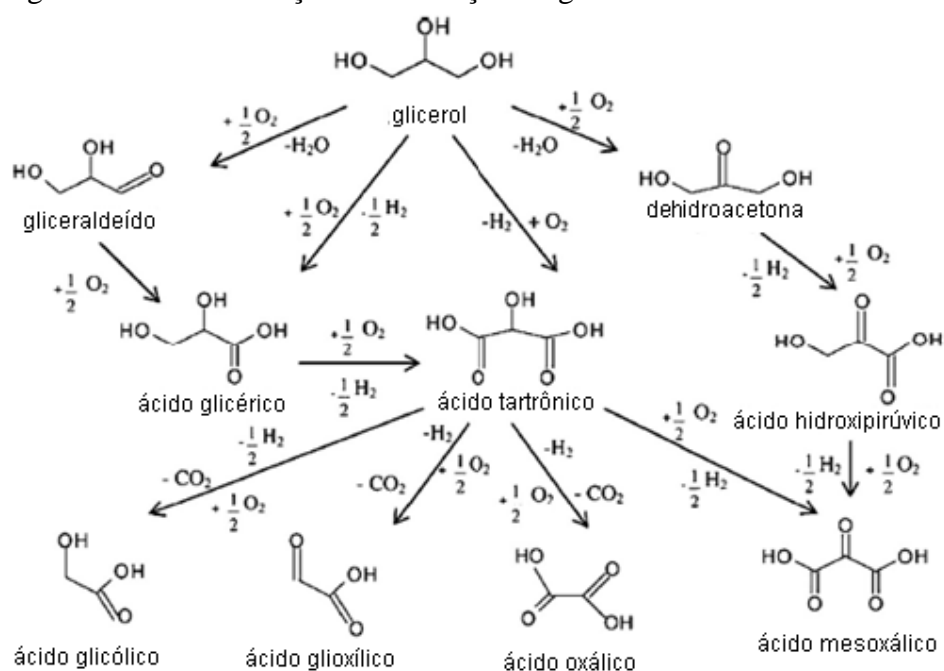


Fonte: Mota (2009).

Dentre as possibilidades de conversão química do glicerol, reações como hidrogenólise, oxidação parcial, reforma a vapor, receberam nos últimos anos especial atenção, por possibilitar desenvolvimento e/ou entendimento de rotas sintéticas para matérias primas de processos industrialmente importantes ou ainda para obtenção direta de produtos de alto valor agregado (KOROLEV, 2010; WEST, 2010; MANFRO, 2013; TEIXEIRA, 2012, FIUZA JUNIOR, 2012, MIZUGAKI, 2014, YANG, 2016, KONDAWAR, 2017, SUN, 2017).

Na Figura 4, podemos observar reações de oxidação parcial aplicadas ao glicerol.

Figura 4 – Rede de reações de oxidação do glicerol

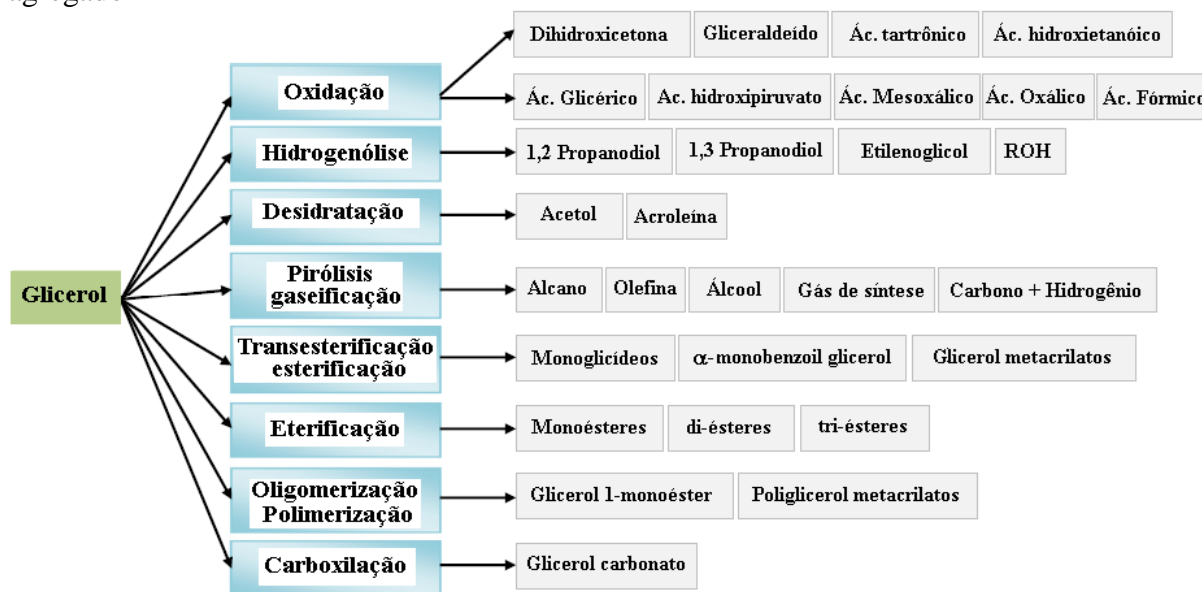


Fonte: Gil (2011).

Segundo Pagliario (2007), todos os derivados oxigenados do glicerol são de valor prático. Entretanto, a extensiva funcionalização da molécula do triol com similar reatividade dos grupos $-OH$ tornam difícil sua oxidação parcial seletiva. A oxidação do grupo primário produz ácido glicérico e ácido tartrônico, ambos com alto valor agregado. O grupo OH secundário fornece por oxidação dihidroxiacetato (DHA), enquanto a oxidação de todos os grupos hidroxila resulta em molécula do ácido cetomalônico (ou mesoxálico), altamente funcionalizado. Na Figura 5, podemos ver opções de processos que utilizam o glicerol como material de partida para obtenção de produtos funcionais.

A pesquisa de processos catalíticos para conversão do glicerol em compostos de alto valor agregado tem empregado catalisadores metálicos suportados e dentre os produtos de desidratação, podemos destacar a hidroxiacetona (acetol), de grande demanda na indústria mundial (MEHER, 2009, CHAUDHARI, 2013, HU, 2013, KATRYNIOK, 2013, MÄKI-ARVELA, 2014, WANG, 2014, ZHANG, 2016, JIANG, 2018).

Figura 5 - Processos químicos para conversão de glicerol em diferentes produtos de valor agregado



Fonte: Talebian-Kiakalaieh (2014).

1.2 Hidroxiacetona

O acetol é uma cetona e também conhecida como hidroxí-acetona. Sua nomenclatura IUPAC é 1-hidroxí-2-propanona. O acetol é extremamente reativo, pois contém tanto grupos funcionais hidroxila como carbonila. É higroscópico e miscível em etanol e éter etílico.

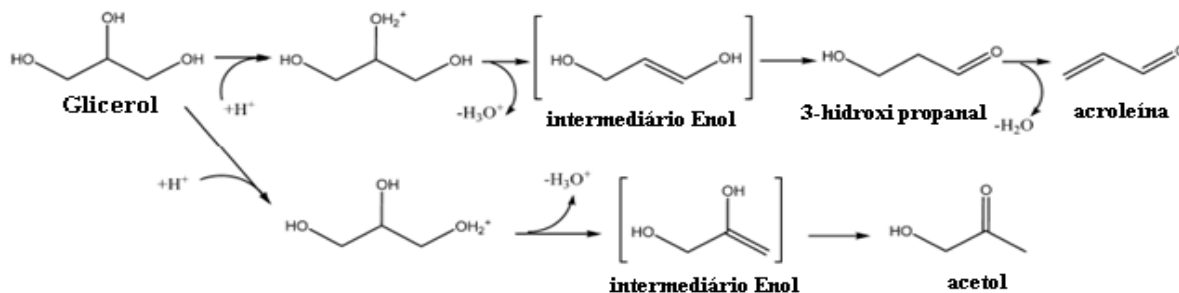
O acetol desempenha um papel fundamental como intermediário em síntese orgânica e também como material de partida em algumas reações químicas. É vastamente utilizado na indústria, pois pode sofrer uma variedade de reações incluindo desidratação, desidrogenação, hidrogenação, oxidação e polimerização. O acetol é principalmente usado para gerar produtos como o propileno glicol através de reações de hidrogenólise e a acroleína por meio de processos de desidratação. É também utilizado na síntese de compostos tais como propanaldeído, acetona e derivados do furano. Adicionalmente, o acetol é também aplicado como principal constituinte dos agentes de bronzamento da pele na indústria de cosmético assim como permite o apropriado acesso de carboidratos naturais e compostos poli-hidroxilados não naturais com aplicação na medicina (DASSARI, 2005).

A primeira síntese do acetol foi feita reagindo a bromo-acetona e o formiato ou acetato de sódio ou potássio, seguido da hidrólise do éster pelo álcool metílico. O tratamento do glicerol ou propileno glicol de 200°C a 300°C com um catalisador desidrogenante leva a

formação do acetol, enquanto que a direta oxidação da acetona com os reagentes de Bayer e Villager (acetona-peróxido) produz o acetol junto com o ácido pirúvico (BRAGA, 2012).

Segundo Katryniok (2013), em processos catalíticos heterogêneo, a ação dos sítios ácidos de Brønsted pode converter glicerol em acetol e acroleína, como visto na Figura 6.

Figura 6 - Mecanismo para obtenção de acroleína e acetol sobre sítios ácidos de Brønsted



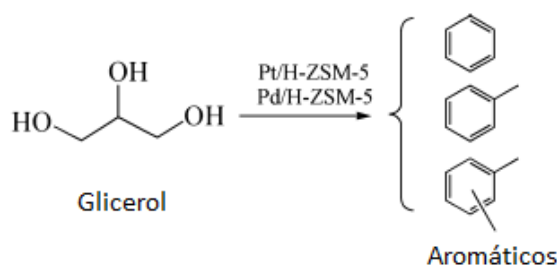
Fonte: Katryniok, (2013).

São empregados catalisadores como zeólitas ZSM-23, nano ZSM-11, $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{W-SBA-15}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Si}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_x$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MgO}$, $\text{CsSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$, $\text{RbSiW}_{12}\text{O}_{40}$ além de muitos outros catalisadores ácidos, com metais de terras raras e/ou metais de transição, que levam a altos níveis de conversão e seletividade a acetol.

A produção do acetol a partir do glicerol é fortemente influenciada pela presença de catalisadores sólidos contendo sítios metálicos acompanhado de um suporte ácido. Estes sítios ácidos favorecerem reações de eliminação, enquanto que o metal de transição propicia a reação de carboxilação (KATRYNIOK, 2013, SOTTO, 2016).

A conversão de glicerol sobre catalisadores com metais de transição como a platina e/ou a prata permite a obtenção de grande variedade de produtos (LEI, 2016, SHOZI, 2016, WO, 2016, KIM, 2017, FINN, 2018, TANG, 2018). Xiau (2016) reporta a transformação de glicerol em hidrocarbonetos combustível com uso de Pt-H-ZSM5 com conversões próximas a 90% e rendimento em hidrocarbonetos aromáticos de 60% à 400°C.

Figura 7 - Obtenção de combustíveis com catalisadores bifuncionais



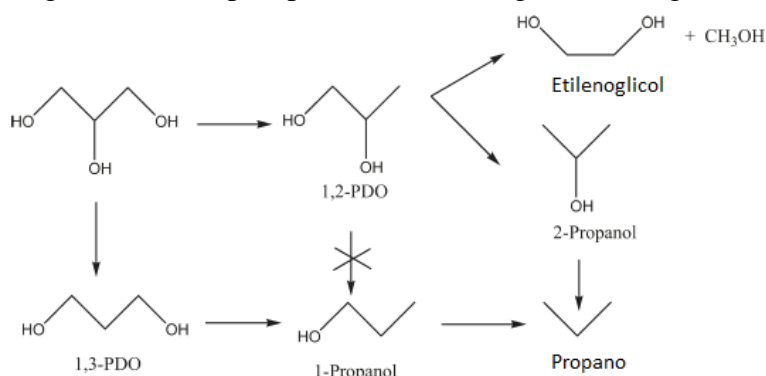
Fonte: Xiau (2016).

O 1,3 propanodiol pode ser obtido a partir do glicerol com emprego de platina e

cobre suportado em mordenita (Pt-Cu/MOR) via reação de hidrogenólise à 210°C, em fluxo de H₂ de 80 cm³ min⁻¹ e concentração de 10% (m/m) de glicerol. A conversão e seletividade obtida atingem 90% e 85% respectivamente (PRIYA, 2016). O uso de Pt-WO₃/SBA-15 com 3% de Pt, permite a conversão de 80% do glicerol em 1,3-propanodiol, atingindo seletividade de 42% a 350°C em fluxo de 60 cm³ min⁻¹, em um período de 20 horas (PRIYA, 2015).

A prata foi utilizada nos estudos de Yadav (2012) para obtenção do 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol, reportados na literatura como os principais produtos de hidrogenólise do glicerol (Figura 8). Estes produtos foram obtidos sobre peneira moleculares OMS-2 impregnada com prata 3%, com conversão de 65% - 70% e seletividade próximo a 90% para 1,2-propanodiol, em temperatura de 250°C, sendo um processo estável em testes de mais de 150 h de reação. Garcia-Muerda (2016) reporta a conversão do glicerol em piruvaldeído em catalisadores de Ag/Al₂O₃ com rendimento 80% a 350°C em atmosferas inertes.

Figura 8 - Principais produtos de hidrogenólise do glicerol



Fonte: Yadav (2012).

Os catalisadores básicos a base de cálcio são bastante empregados para obtenção de carbonato de glicerol, como reportado por Kondarwar (2017), onde a conversão de glicerol atinge patamares de 80%, em temperatura de 160°C. Outros produtos como a acroleína, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, isopropanol, acetona, hidroxiacetona também são obtidos em processos catalíticos empregando materiais a base de cálcio.

1.3 Justificativa

O aumento da produção de combustíveis renováveis tem a prerrogativa de diminuir os impactos ambientais inerentes ao consumo de combustíveis fósseis. Associado a

isso, cresce a obtenção de coprodutos como a glicerina, com imenso potencial como matéria prima para síntese de compostos químicos de grande demanda e alto valor agregado, hoje, em sua maioria, obtidos via catálise homogênea e/ou heterogênea em fase líquida.

Assim, o desenvolvimento de novos processos catalíticos de desidratação do glicerol em fase vapor sobre óxido de cálcio disperso em óxido de silício promovidos com metais nobres surge como alternativa, sendo operada em temperaturas baixas (250°C – 350°C), com maior produtividade, e minimização da geração de subprodutos, reduzindo drasticamente a necessidade de operações unitárias de aquecimento, agitação, aquecimento/resfriamento de meios reacionais e também de separação, purificação do produto desejado, além de facilitar o tratamento dos resíduos gerados, com diminuição direta dos custos de produção e redução do impacto ambiental associado à obtenção industrial de compostos químicos a partir do glicerol por via fermentativa e/ou por catálise homogênea.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a atividade catalítica de materiais contendo CaO disperso em SiO₂, dopado com prata e/ou platina para reação de desidratação do glicerol em fase gasosa.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores de CaO-SiO₂ na conversão do glicerol e o efeito da adição de prata e platina sobre essa atividade;

Avaliar a influência das condições operacionais de temperatura, composição de mistura reacional de alimentação sobre reação de desidratação do glicerol;

Realizar o estudo cinético do processo de desidratação do glicerol conduzido em fase gasosa;

Avaliar a reativação e o reuso dos catalisadores para a conversão de glicerol

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e gases

Para a síntese e avaliação da atividade catalítica dos materiais, foram empregados os reagentes carbonato de cálcio P.A., (CaCO_3) (Synth), tetraetilortosilicato P.A., ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (Sigma - Aldrich), ácido cítrico P.A., ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (Reagen), etilenoglicol P.A., ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) (Vetec), ácido nítrico, (HNO_3) (Reagen), nitrato de prata P.A., AgNO_3 (Merck), ácido hexacloroplatínico (IV), $\text{H}_2\text{Pt}(\text{Cl})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth), glicerol P.A., $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (Vetec), ácido láctico P.A. ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OHCOOH}$) (Synth), 1,2 propanodiol P.A. ($\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$) (Vetec), ácido glicérico P.A. ($\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH}$) (Vetec), ácido oxálico P.A. (HOCCOOH) (Synth), formaldeído (HCHO) P.A. (Synth), metanol P.A. (CH_3OH) (Synth), hidroxiacetona, P.A. ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$) (Synth), acetona. P. A. (CH_3COCH_3) (Synth).

Os gases utilizados durante o estudo foram o nitrogênio 4.6 (White Martins, pureza mínima de 99,996%), hidrogênio 4.0 (White Martins, pureza mínima de 99,99%), dióxido de carbono 4.5 (White Martins, pureza mínima de 99,995%), mistura padrão redutora $\text{H}_2\text{-N}_2$ (8% v/v) (White Martins, pureza mínima de 99,99%).

A síntese e testes dos catalisadores foram desenvolvidos no Laboratório de Adsorção e Catálise – LANGMUIR, do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.

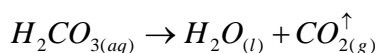
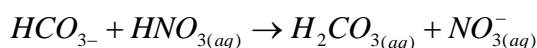
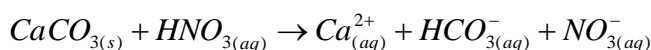
3.2 Síntese de sólidos de AgPtCaO/SiO_2

Os materiais avaliados neste estudo foram sintetizados via metodologias de precursores poliméricos, denominado Método de Pechini, por resultar em material pulverizado com estrutura de poros controlada, como indicado nos estudos de Almeida *et al* (2011). A opção da introdução dos promotores Pt e Ag por impregnação por via úmida foi adotada em função da boa dispersão dos sais precursores nos materiais porosos e fixação destes sais ao suporte em condições brandas de temperatura.

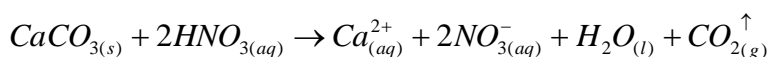
A síntese de óxido de cálcio/óxido de silício impregnados é descrita nos parágrafos seguintes.

3.2.1 Síntese de CaO/SiO₂

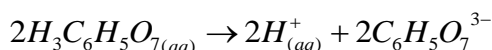
O CaO/SiO₂ foi obtido pelo método de precursores poliméricos, o método de Pechini modificado, por adaptação das metodologias descrita por Almeida (2001) e Voicu (2012). A uma solução aquosa de ácido cítrico (77,63 g/100 mL), é adicionado carbonato de cálcio, sendo adicionado também ácido nítrico para auxiliar na dissolução do carbonato de cálcio.



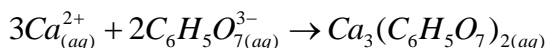
Portanto



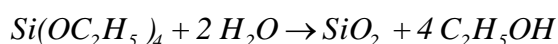
E com a adição de ácido cítrico e sua dissociação



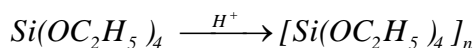
Há a formação do complexo Ca-Citrato (MALAGONI, 2009)



A adição do tetraetilortossilicato, (Si(OC₂H₅)₄ - TEOS) ao meio aquoso, favorece a sua hidrólise no meio ácido,

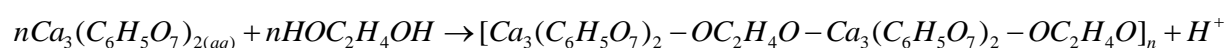


mas a sílica produzida resulta em sílica hidratada, constituindo o processo sol-gel observado no método Pechini. Essa reação deve processar-se via uma série de reações de condensação que converte o TEOS em uma molécula semelhante ao mineral SiO₂, com uma série de ligações Si-O-Si (BODAY, 2015, KICKLEBICK, 2015, BERG, 2009).



As proporções molares entre os componentes da mistura foram de 2 mol Ca:1mol Si: 1mol ácido cítrico. A mistura é então mantida sob aquecimento (90°C – 110°C) e agitação magnética até que seja removido o excesso de umidade.

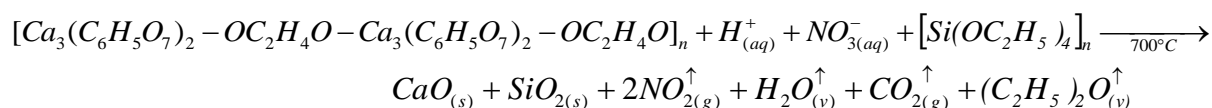
Adiciona-se então etilenoglicol, na proporção de 4 mol etilenoglicol : 1 mol ácido cítrico. O complexo Ca-Citrato obtido, reage com o etilenoglicol levando ao polímero cálcio-citrato-etilenoglicol (BERNARDES, 2013)



O aquecimento e agitação são mantidos até o aumento excessivo da viscosidade, que é característico do processo de polimerização entre o complexo de cálcio-ácido cítrico e o etilenoglicol.

O material obtido, um líquido viscoso de coloração branca - amarelada, é então submetido ao aquecimento em mufla, à 350°C por 3 (três) horas e então resfriado. É obtido um sólido marrom escuro e aspecto esponjoso, também denominado “*puff*”, que é recolhido, moído em grau de ágata e então reaquecido à 700°C por 2 (duas) horas, em atmosfera de ar estático. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min.

Em elevadas temperaturas (700°C), a reação de decomposição dos materiais presentes no meio reacional, leva à formação do CaO/SiO₂



com evolução de vapores de dietiléter (C₂H₅)₂O e dióxido de nitrogênio (NO₂), dióxido de carbono (CO₂) e água, durante a etapa de calcinação.

O sólido branco obtido sob estas condições, que segundo indicações dos estudos de Chen (2014) e Long (2011) trata-se de CaO/SiO₂, é então resfriado e armazenado até a etapa de impregnação.

3.2.2 Impregnação de CaO/SiO₂ com sais de platina e de prata

Para o preparo dos sólidos CaO/SiO₂ dopados, foram usadas soluções aquosas do composto precursor de platina e do composto precursor da prata (K₂Pt(Cl)₆.6H₂O e AgNO₃, respectivamente) para a impregnação via úmida. A suspensão obtida com a solução do composto precursor e o CaO/SiO₂ é então colocada em rotoevaporador por 30 minutos e aquecida sob vácuo (temperatura de 80°C) até *secura*. O sólido é raspado do balão e então submetido à secagem em estufa a 105°C/8 h. A escolha destes metais é baseada na sua reconhecida ação catalítica para reações de oxidação de compostos orgânicos (PRATT, 1985; FIGUEREDO, 1987; HWANG, 1999; MARIS, 2007; ULLMANN, 2010).

As quantidades nominais de platina metálica e de prata metálica nos sólidos após a impregnação/calcinação/redução são de 0,2% (m/m). Foram preparados de 10,000 g de cada sólido e as diversas combinações de teores de platina e prata nos sólidos propostos para o emprego em testes catalíticos são indicadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Teores nominais de metal em catalisadores de PtAgCaO/SiO₂

Pt (%)*	Ag (%)*	Sólido	Denominação
0	0	CaO/SiO ₂	CaO/SiO ₂
0,2	0	Pt _{0,2%} CaO/SiO ₂	Pt _{0,2} CaO/SiO ₂
0	0,2	Ag _{0,2%} CaO/SiO ₂	Ag _{0,2} CaO/SiO ₂
0,2	0,2	Pt _{0,2%} Ag _{0,2%} CaO/SiO ₂	Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂

* Percentagem massa/massa (m/m)

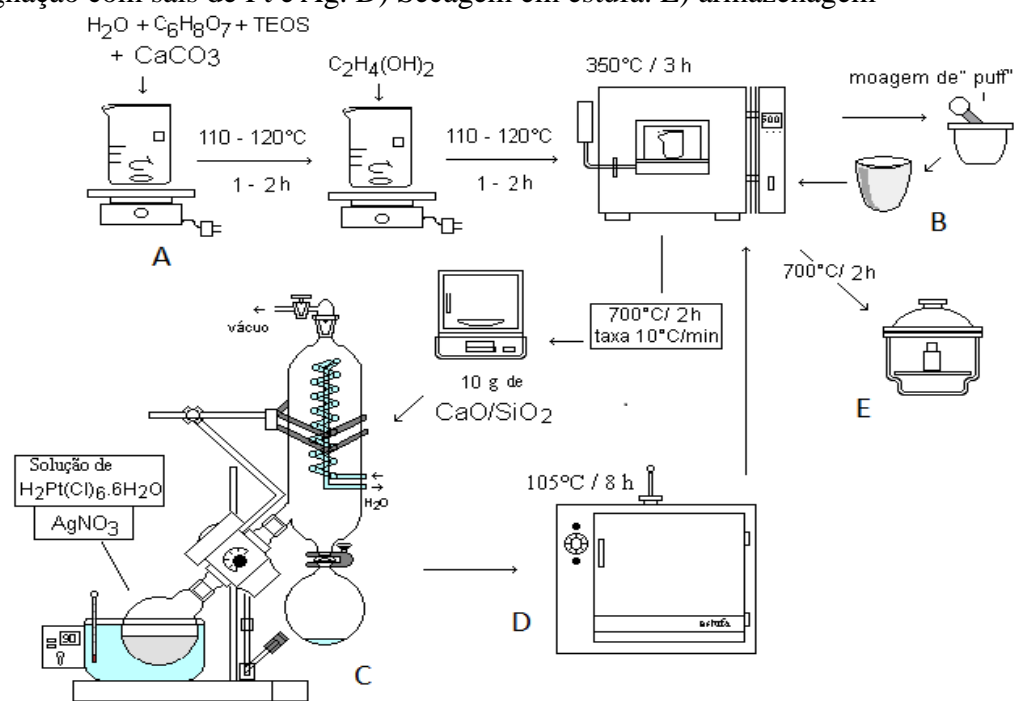
Fonte: elaborado pelo autor.

As equações utilizadas para o cálculo das quantidades dos sais precursores de platina e sais precursores de prata, K₂Pt(Cl)₆.6H₂O e AgNO₃, respectivamente, são descritas no Apêndice A

O sólido impregnado, após secagem em estufa a 105°C por 8h, é levado à mufla e então aquecido à 700°C por 2 h, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, em ar estático, objetivando eliminar contaminantes como carbono e a água adsorvida; para decomposição dos sais precursores dos metais e sua fixação na forma de óxidos.

Após a calcinação, o material é resfriado, identificado e novamente armazenado em dessecador até a etapa de ativação. A Figura 9 resume as operações realizadas para síntese de sólidos usados nos testes catalíticos.

Figura 9 - Etapas de preparação de sólidos PtAgCaO/SiO₂ por Pechini modificado e impregnação úmida. A) síntese de CaO/SiO₂ por Pechini. B) Etapas de calcinação. C) Impregnação com sais de Pt e Ag. D) Secagem em estufa. E) armazenagem



Fonte: elaborado pelo autor.

3.3 Caracterização de catalisadores PtAgCaO/SiO₂

Os sólidos sintetizados foram submetidos à caracterização física para elucidação de sua estrutura física por difração de Raios-X em difratômetro PanAnalytical®, modelo X'Pert Pro MPD com tubo de cobre ($K\alpha_1=1,541 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 45 mA, passo de $0,02^\circ\text{s}^{-1}$.

A área superficial e estrutura de poros (fisissorção de N₂) foi determinada em equipamento Autosorb-1 Quantachrome Instruments. Temperatura 77 K. As amostras de 100 mg, foram degasificadas à 100°C/24 h previamente à análise.

As características texturais e a dispersão de espécies química na superfície dos catalisadores (análise de varredura) foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por análise por energia dispersiva (EDS), respectivamente, em microscópio Quanta FEG 450, voltagem de 20,00 kV, pressão $2,27 \times 10^{-7}$ Pa.

A composição química foi analisada por fluorescência de raio-X (FRX) em equipamento de Fluorescência de Raios-X, modelo ZSX miniII, da marca Rigaku, condições de operação 40KV e 1,2 mA, tubo de Pd.

A força dos sítios básicos na superfície catalítica foi avaliada por dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD de CO₂). Amostras de 200 mg, foram pré-tratadas em N₂, vazão de $5 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, aquecidas com taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ de 35°C a 800°C. Após resfriamento, a análise foi realizada em atmosfera de He, vazão de $12,5 \text{ ml min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ no intervalo de 35°C a 800°C.

A redução à temperatura programada (TPR) visou examinar a existência de espécies redutíveis na superfície catalítica. As amostras foram previamente tratadas à 700°C/30 min, em fluxo de N₂ para eliminar espécies adsorvidas. Foi usada uma mistura padrão redutora H₂-N₂ 8% (v/v), com vazão de 15 ml min^{-1} , de taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa da amostra de 70 mg para a análise.

Ambas as análises foram efetuadas em equipamentos de construção no próprio laboratório.

A estabilidade térmica dos catalisadores foi avaliada por análise termogravimétrica (TG/DTG), em termobalança ThermoAnalyst 2100, com vazão de ar sintética $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 40°C a 1000°C.

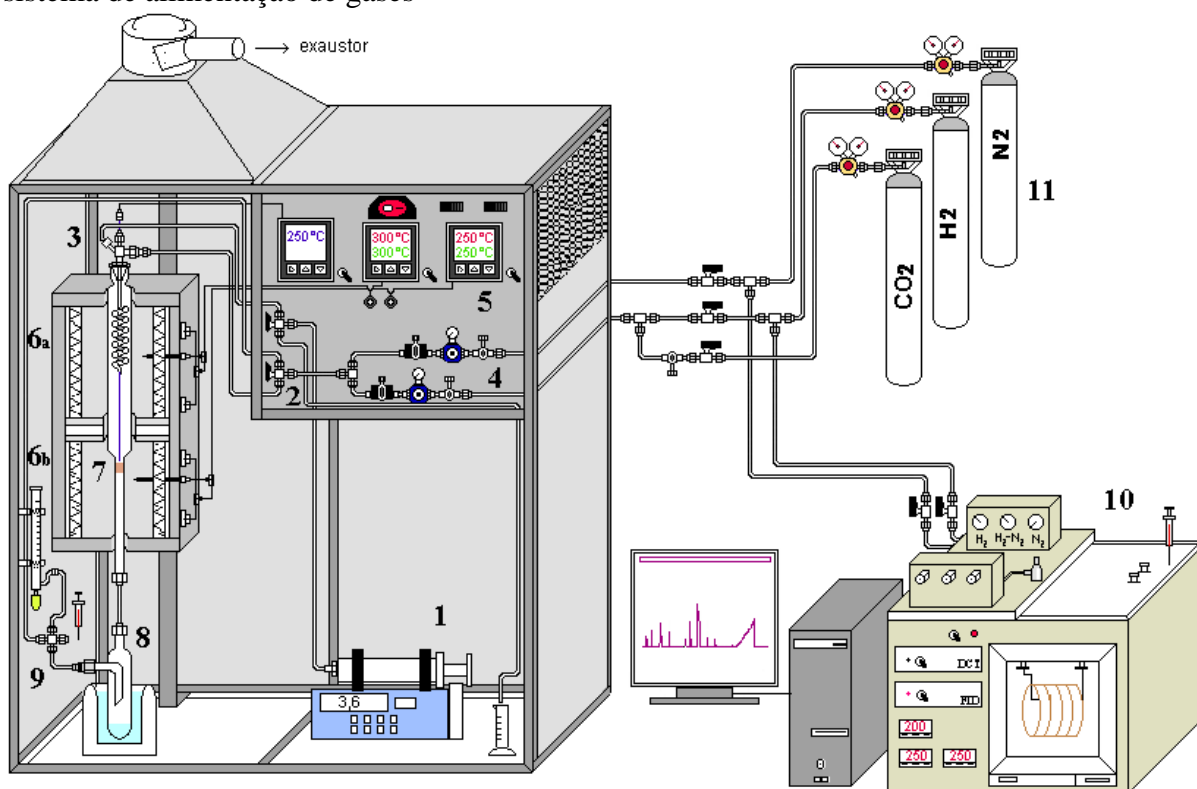
A caracterização pós-teste reacional visou, principalmente, verificar a existência de alterações estruturais dos sólidos sob as condições reacionais, quimissorção de

reagentes/produtos e correlacionar tais alterações estruturais, quando existentes, com modificações da conversão de glicerol e/ou seletividade para produtos específicos. Análises de DRX e TPR foram realizadas com esse intuito.

3.4 Instalação experimental e testes catalíticos

O sistema reacional construído no Laboratório de Adsorção e Catálise – LANGMUIR, empregado em testes catalíticos para reações do glicerol, é representado pela Figura 10 a seguir.

Figura 10 - Sistema reacional. 1 – Bomba dosadora com reservatório; 2 – válvula de 3 vias; 3 – união de 4 vias para admissão de gases e mistura reacional; 4 – sistema de válvulas agulha, válvula de diafragma e válvula globo, 5- controladores do forno vaporização/reação; 6 – forno (6a – câmara de vaporização; 6b – câmara de reação); 7 – reator com leito catalítico, 8 – sistema de condensação de efluentes; 9 – fluxímetro de bolhas, 10 – cromatógrafo a gás, 11- sistema de alimentação de gases



Fonte: elaborado pelo autor.

Uma solução de glicerol em água (5%, m/m) é introduzida na câmara de vaporização (6.a), por meio de uma bomba infusora (1) (Samtronic- bomba de infusão modelo 670) a uma vazão constante de $3,6 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. A temperatura da câmara de vaporização foi de 250°C , conforme trabalho de Fiuza Junior (2012) que indica ocorrência de total vaporização da mistura reagente nessa temperatura. O N_2 foi utilizado como gás de arraste, o que conforme

estudos de Auneau (2011), aumenta a seletividade para produtos de oxidação quando do uso de atmosfera inerte em reação de glicerol sobre catalisadores de irídio. Vazões de 8,33 – 41,67 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ foram empregadas. Foram empregados ainda o dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio (H_2) como gases de arraste, nas mesmas condições indicadas acima.

No sistema reacional, a tubulação de gases é construída com tubos de cobre de 1/8 e de aço inox de 1/18 in e 1/4 in. O conjunto de válvulas (4) é constituído por uma válvula agulha e válvulas de diafragma que possibilitam o ajuste da vazão e da pressão do gás de arraste (N_2), respectivamente. Este conjunto possibilita ainda controlar o grau de diluição da mistura de alimentação na linha reacional.

O reator (7) empregado consiste de um tubo em quartzo, com duas câmaras, uma com diâmetro interno de $\frac{3}{4}$ de polegadas para vaporização da solução de glicerol, na secção (6a) do forno e outra de $\frac{1}{4}$ de polegada, na secção (6b), onde se deposita o catalisador.

Foi realizada a redução “*in situ*” dos metais impregnados, por meio de adaptação do método proposto por Villacampa *et al* (2003). Os sólidos são inicialmente aquecidos em corrente N_2 , vazão de 25 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, pressão de 1 atm, desde a temperatura ambiente até 700°C, a uma taxa de 10°C min^{-1} , permanecendo por 30 minutos nesta temperatura para eliminar água adsorvida e degradação de carbonatos formados durante o período de armazenamento dos catalisadores. O material é então tratado com mistura H_2 com vazão de 25 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, pressão de 1 atm, à 400°C por 30 minutos, quando então é purgado em corrente de nitrogênio com vazão de 25 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$.

Os testes catalíticos foram operados de maneira diferencial (FROMETT, 2011), com massa de catalisador de 0,033g – 0,1660 g, vazão de gás de arraste (N_2 ; H_2 ; CO_2) de 8,33 – 41,67 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, pressão manométrica, P, de 1 atm e vazão de solução aquosa de glicerol (0,54 M) de 2,94 g h^{-1} , introduzida no reator por bomba de infusão Samtronic ST670. A reação foi conduzida por 6 horas.

O catalisador foi depositado no reator tubular de quartzo, diâmetro de 0,6 cm, entre duas camadas de lã de quartzo, com função de dar suporte ao catalisador e servir como placa difusora para espalhamento do fluxo de gás pelo leito catalítico.

Tanto a temperatura de vaporização quanto a de reação foram controladas por meio de controladores P.I.D. (5), sendo a segunda, variada entre 210°C e 360°C para o estudo de limitações difusionais e testes catalíticos para estudo cinético.

Os efluentes do reator são encaminhados a um *trapping* (8) imerso em banho de gelo, sal (NaCl) e álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), a -15,0°C (gelo:sal:etanol – na proporção 4:1:0,2). (BARROS, 2013) para condensação de vapores oriundos do reator. Em intervalos de 30 min,

os condensadores são substituídos e aquele retirado é rapidamente pesado para determinação da massa de condensado recolhida no período de tempo estipulado.

A vazão total de gases e da mistura reacional é monitorada por meio de um fluxímetro de bolhas (9) acoplado à saída de gases do condensador.

3.4.1 Sistemas de detecção de reagentes e produtos

O material condensado é analisado em cromatógrafo a gás (10), modelo Simple Chrom II, da Chromacom. O volume injetado é de 0,4 mL. A separação dos reagentes e produtos é realizada em coluna cromatográfica capilar modelo Supelco DB5 (comprimento: 20 m, diâmetro: 0,18 mm, espessura da fase estacionária de 0,4 mm, $T_{\max} = 235^{\circ}\text{C}$), temperatura do forno: 35°C a 230°C , taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. tempo de corrida: 20 min.

O detector empregado foi o de ionização em chama (FID). Os valores iniciais para parâmetros de operação do cromatógrafo encontram-se especificados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Parâmetros de operação do cromatógrafo Simple Chrom II

Parâmetro	Valor
Gás de arraste	N ₂ 4.5
Pressão do gás de arraste, N ₂	2 Kg _f /cm ²
Vazão do gás de arraste, N ₂	1 cm ³ min ⁻¹
Pressão de gás H ₂	4 Kg _f /cm ²
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detector	250°C
Temperatura do forno	35°C - 230°C
Taxa de aquecimento	10°C min ⁻¹
Volume de injeção	0,4 mL
Tempo por cromatograma	20 min

Fonte: elaborado pelo autor.

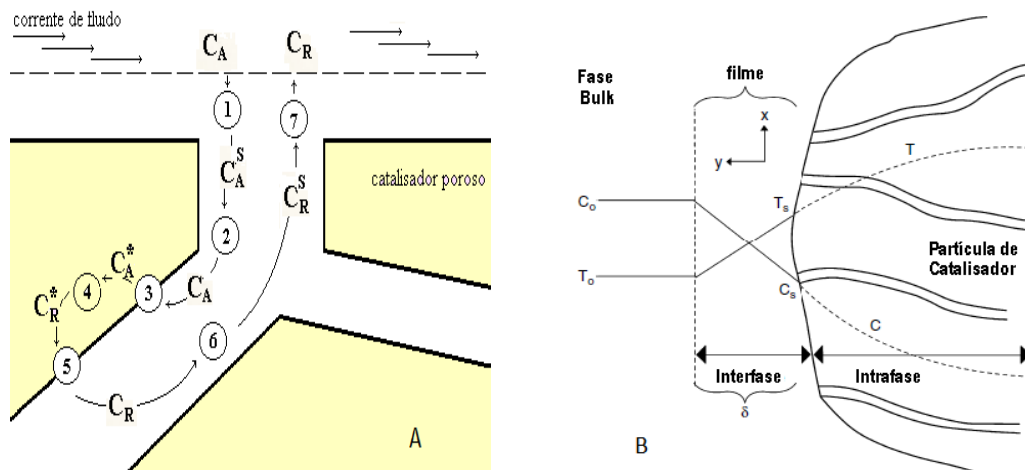
Para a identificação dos componentes da mistura efluente do reator, foram realizadas injeções dos padrões de acetaldeído, metanol, acroleína, etanol, 1-propanol, acetona, isopropanol, álcool alílico, hidroxiketona (acetol), 1,2 – propanodiol, 1,3 – propanodiol, glicerol, além de injeção de gás metano, para confirmação dos tempos de

retenção, t_r , de cada componente, dispostos na Tabela F.1, do Apêndice F, confirmando sua presença e possibilitando a sua quantificação.

3.4.2 Teste de limitações difusionais

Como podemos observar na Figura 11 a seguir, antes de uma molécula poder reagir, esta deve ser transportada do interior da fase gasosa homogênea (fase *bulk*) até a superfície da partícula de catalisador e então, para materiais porosos contendo sítios ativos distribuídos em sua estrutura, esta molécula deve difundir para o interior de seus poros onde será adsorvida/quimissorvida e então reagirá. Os processos de dessorção dos produtos formados e sua difusão do interior dos poros até a superfície do grão, e migração para fase *bulk* do fluido, completa a sequência de eventos do processo catalítico (Figura 11A).

Figura 11 – Processos difusionais em sistemas heterogêneos. A) etapas envolvidas nas reações sobre catalisadores sólidos porosos. B) Mudança de concentração e temperatura entre a fase *bulk* e o filme estagnado, d , na superfície da partícula e através dos poros da partícula de catalisador, assumindo a ocorrência de uma reação exotérmica



Fonte: Figueredo (1987) e Vanice (2005).

Gradientes de concentração devem existir entre o gás e a superfície sólida, isto é, processos de transporte difusivo-convectivo devem ligar a fonte de reagentes (fase *bulk*) ao local de reação (superfície da partícula de catalisador) (Figura 11B). Conseqüentemente, convecção e difusão ocorrem em série com a reação. A difusão nos poros ocorre simultaneamente com a reação (FOGLER, 2002, SMITH, 1981).

Em condições estacionárias, o balanço de massa mostra que a taxa de transporte

dos reagentes através do filme estacionário próximo à partícula de catalisador será igual à taxa de reação (SMITH, 1981), isto é

$$k_g a(C_0 - C_s) = R = kC_s^n \quad (1)$$

onde k_g é o coeficiente de transferência de massa gás-sólido (cm s^{-1}), a é a área interfacial por unidade de volume (cm^{-1}), C_0 e C_s são as concentrações na fase *bulk* e na superfície, respectivamente (mol cm^{-3}), R é a taxa de reação global ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$), k é a constante de taxa de reação ($(\text{mol cm}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1}$). De forma análoga, o balanço de energia no filme sob condições estacionárias para transferência de calor resulta em

$$ha(T_0 - T_s) = -\Delta HR \quad (2)$$

onde h é o coeficiente de transferência de calor gás-sólido ($\text{cal cm}^{-2} \text{K}^{-1}$), T_0 e T_s são as respectivas temperaturas (K) na fase *bulk* e na superfície e ΔH é a entalpia da reação (cal g.mol^{-1}), que é negativa para uma reação exotérmica (VANNICE, 2005).

Os efeitos de difusão no filme podem ser testados experimentalmente em um reator diferencial variando a velocidade de alimentação (fluxo mássico) e a massa do catalisador ao mesmo tempo, mantendo o tempo de contato, t ($t = W/F$) constante, onde W é a massa do catalisador e F é a vazão de alimentação do reagente. Se a curva obtida para conversão em função da vazão de alimentação é uma reta paralela ao eixo das abscissas, ou seja, os valores de conversão permanecem constantes, a atividade do catalisador não é afetada pelo transporte convectivo de massa da fase *bulk* para a interface gás-sólido e o efeito de difusão é desprezível (FIUZA JUNIOR, 2012).

A existência de limitações de transferência de calor é testada variando-se a temperatura reacional em modo de operação diferencial. Quando há limitações de transferência de calor, a conversão dos reagentes sofrerá variação com a temperatura (VANNICE, 2005). Quando estas limitações deixam de existir, a conversão, considerados os erros experimentais, torna-se insensível à variação de temperatura (PRATT, 1985, SMITH 1981, CIOLA, 1981).

Para avaliar a condição de alimentação de glicerol isenta de limitações difusionais externas sobre a velocidade de reação, foi determinada a conversão de glicerol em função do fluxo mássico de alimentação do glicerol, G , variando simultaneamente a massa de catalisador (W) de 0,03 g a 0,16 g e o volume de glicerol na alimentação ($0,5 \text{ L h}^{-1}$ a $2,0 \text{ L h}^{-1}$), mantendo-se constante o tempo de contato (W/G) (Figueiredo, 1989). As limitações externas de transferência de calor foram avaliadas pela variação da temperatura de reação na faixa de 210°C a 360°C .

3.4.3 Metodologia de cálculo de conversões e seletividades

A partir das áreas dos picos cromatográficos referentes a cada um dos compostos envolvidos nesta reação, pode-se quantificar os produtos obtidos no decorrer de cada teste reacional.

Para quantificação do glicerol, foi usada uma curva de calibração de glicerol, utilizando solução de solução 0,25% a 10% (m/m), (HARRIS, 2008 E HOLLER, 2008).

$$A_{Glic} = 79836 * C_{Glicerol} \quad (3)$$

A conversão de glicerol, X_{Glic} , é determinada utilizando a seguinte equação:

$$X_{Glic} = \frac{C_{C_3H_8O_3}^o - C_{C_3H_8O_3}}{C_{C_3H_8O_3}^o} \quad (4)$$

onde $C_{C_3H_8O_3}^o$ - concentração de glicerol na corrente de alimentação do reator.

A taxa de reação de glicerol pode ser calculada considerando-se a equação de taxa para reatores tubulares de leito fixo, operado de forma diferencial apresentada por Fogler (2002).

$$-r_{Glic} = \frac{(F_{Glic}^0 X_{Glic})}{W_{cat}} \quad (5)$$

em que F_{Glic}^0 é a vazão molar de glicerol (mols^{-1}), calculada considerando-se o comportamento ideal para o vapor de glicerol nas condições de alimentação ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 250^\circ\text{C}$, $R = 0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e nas condições reacionais ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 210^\circ\text{C} - 360^\circ\text{C}$) para obtenção do número de mols por segundo; X_{Glic} é a conversão de glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) obtida conforme a equação (4) e W_{cat} é igual a massa de catalisador usada.

As seletividades, S_i , para os produtos presentes no efluente do reator são obtidas segundo a equação 6.

$$S_i = \frac{A_i * F(R - wt)_i}{\sum_{i=1}^j A_i * F(R - wt)_i} \quad (6)$$

Onde: A_i é a área do pico cromatográfico do produto “i”, no efluente de reação;

j é o número total de produtos na corrente gasosa efluente.

$F(R - wt)_i$ é o fator de resposta relativa mássica do produto “i” .

Os fatores de resposta relativa de compostos, $F(R-wt)$, quantificados em detector

de ionização em chama de hidrogênio, foram utilizados para normalização da área dos picos cromatográficos de cada produto de reação. Estes fatores foram estimados, com emprego do conceito de número de carbonos efetivos (*ECN*), descrito por Scalon (1985) e são apresentados na Tabela E3, do Apêndice E.

3.5 Cinética de reação

A reação de oxidação parcial do glicerol sobre catalisadores PtAg-CaO/SiO₂, apresenta como produtos principais: hidroxiketona (acetol) (CH_3COCH_2OH) e metanol (CH_3OH) (MARIS, 2007), e como subprodutos o etilenoglicol (CH_2OHCH_2OH) (CHAUDHARI, 2013), a acetona (CH_3COCH_3) (ULLMANN, 2010), o álcool 1,2 propanodiol ($CH_3CH_2(OH)CH_2OH$) (MIYAZAWA et al, 2007), 1,3 propanodiol ($HOCH_2CH_2CH_2OH$) (FENG, 2017), 1-propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$), isopropanol ($CH_3CH_2(OH)CH_3$), como esperado e indicado pelos trabalhos de Ramirez-Lopez (2010), Long (2011), Shen (2014) e Purushothaman (2014).

Neste contexto, assumindo que o glicerol é consumido por meio de reações concorrentes e não consecutivas para formação de metanol e etilenoglicol (equação 7), 1-propanol (equação 8), acetona (equação 9), isopropanol (equações 10), hidroxiketona (equação 11), 1,2 propanodiol (equação 12), 1,3 propanodiol (equação 13) como:



A velocidade de consumo de glicerol para esta sequência de reações é a soma das velocidades de formação dos produtos

$$-r_{Glic} = \frac{d[C_3H_8O_3]}{dt} = r_{metanol+etileng} + r_{1-propanol} + r_{acetona} + r_{iso-propanol} + r_{hidroxiketona} + r_{1,2-propanodiol} + r_{1,3-propanodiol} \quad (15)$$

que pode ser escrita como

$$-r_{Glic} = k_1[C_3H_8O_3]^{\alpha_1} + k_2[C_3H_8O_3]^{\alpha_2} + k_3[C_3H_8O_3]^{\alpha_3} + k_4[C_3H_8O_3]^{\alpha_4} + k_5[C_3H_8O_3]^{\alpha_5} + k_6[C_3H_8O_3]^{\alpha_6} + k_7[C_3H_8O_3]^{\alpha_7} \quad (16)$$

Considerando a ordem de reação do glicerol (a_i) para formação dos produtos igual a 1 nas reações descritas, podemos escrever

$$-r_{Glic} = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6 + k_7)[C_3H_8O_3]^{\alpha} = \left(\sum_{i=1}^7 k_i\right)[C_3H_8O_3]^{\alpha} = k_{obs}[C_3H_8O_3]^{\alpha} \quad (17)$$

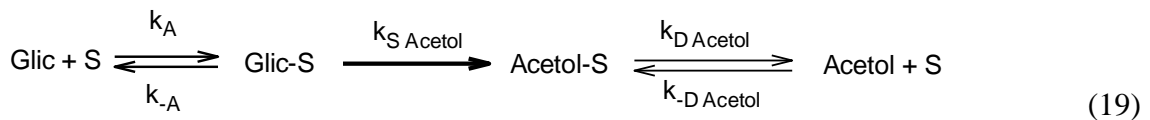
Onde $-r_{Glic}$ é a taxa de consumo de glicerol; $[C_3H_8O_3]$ é a concentração de glicerol (mol L^{-1}); no tempo t (min); $k_{obs} = \sum_{i=1}^n k_i$ é a constante de taxa de reação global observada para a oxidação do glicerol ($(\text{mol L}^{-1})^{1-n} \text{s}^{-1}$); k_i é a corresponde constante de taxa de reação para a reação concorrente de formação do produto “ i ” e a_i é ordem de reação de formação do produto “ i ” a partir do glicerol.

Da equação (18), a vazão de glicerol é obtida das condições operacionais e a conversão de glicerol ao longo do tempo de reação é obtida por meio da análise cromatográfica. O $-r_{Glic}$ pode então ser obtido.

$$-r_{Glic} = \frac{(F_{Glic}^0 X_{Glic})}{W_{cat}} \quad (18)$$

Sendo a catálise heterogênea um processo governado por eventos na superfície catalítica, assumindo a inexistência de limitações difusionais inter ou intra-partículas, a expressão da taxa de reação pode ser expressa em função da pressão de vapor do reagente.

Considerando a uma adaptação da hipótese do estado pseudo-estacionário, assumindo a irreversibilidade da reação de formação dos produtos na superfície catalítica, como por exemplo, da hidroxiacetona (Acetol), a partir do glicerol sobre o catalisador CaO/SiO_2 , podemos considerar a sequência de processos superficiais indicados na equação 19 para o consumo de glicerol.



Sendo S – o sitio ativo na superfície catalítica.

As equações de taxa de cada etapa elementar do processo na superfície catalítica são escritas como:

Adsorção do glicerol

$$-r_{AGlic} = k_{AGlic} P_{Glic} C_v - k_{-AGlic} C_{Glic-S} \Rightarrow -r_{AGlic} = k_{AGlic} \left(P_{Glic} C_v - \frac{C_{Glic-S}}{K_{AGlic}} \right) \quad (20)$$

Onde:

$-r_{AGlic}$ – taxa de adsorção de glicerol na superfície do catalisador;

k_{AGlic} – constante de taxa de adsorção de glicerol na superfície do catalisador;

$-k_{AGlic}$ – constante de taxa de dessorção de glicerol na superfície do catalisador;

P_{Glic} – pressão de vapor de glicerol no sistema reacional;

C_v – concentração de sítios vazios na superfície do catalisador;

C_{Glic-S} – concentração de glicerol adsorvido nos sítios ativos na superfície do catalisador

K_{AGlic} – constante de equilíbrio de adsorção de glicerol na superfície do catalisador;

Reação na superfície

$$-r_{SGly} = k_{SGly} C_{Gly-S} \quad (21)$$

Onde:

$-r_{SGlic}$ – taxa de reação de glicerol na superfície do catalisador;

k_{SGlic} – constante de taxa de reação de glicerol na superfície;

C_{Glic-S} – concentração de glicerol adsorvido no sítios ativos na superfície do catalisador

Dessorção de acetol

$$-r_{D_{Acetol}} = k_{D_{Acetol}} C_{Acetol-S} - k_{-D_{Acetol}} P_{Acetol} C_v \Rightarrow -r_{D_{Acetol}} = k_{D_{Acetol}} \left(C_{Acetol-S} - \frac{P_{Acetol} C_v}{K_{D_{Acetol}}} \right) \quad (22)$$

Onde:

$-r_{D_{Acetol}}$ – taxa de dessorção de acetol na superfície do catalisador;

$k_{D_{Acetol}}$ – constante de taxa de dessorção de acetol;

$-k_{D_{Acetol}}$ – constante de taxa de adsorção de acetol na superfície do catalisador;

P_{Acetol} – pressão de vapor de acetol no sistema reacional;

C_v – concentração de sítios vazios na superfície do catalisador;

$C_{Acetol-S}$ – concentração de acetol adsorvido no sítios ativos na superfície do catalisador

K_{AGlic} – constante de equilíbrio de adsorção de acetol na superfície do catalisador;

Considerando a reação na superfície (equação 21)

$$-r_{SGlic} = k_{SGlic} C_{Glic-S}$$

como sendo a etapa limitante da reação, isto é, $-r_{AGlic}/k_{AGlic} \approx 0$ e $-r_{D_{Acetol}}/k_{D_{Acetol}} \approx 0$, para elevados valores de k_{AGlic} e $k_{D_{Acetol}}$, e que esta ocorre de forma irreversível, podemos chegar à

concentração de glicerol adsorvido na superfície dividindo a equação de taxa de adsorção por k_{AGly} . Assim, temos

$$C_{Glic-S} = P_{Glic} K_{AGlic} C_v \quad (23)$$

E aplicando a equação 23 na equação de taxa de reação na superfície (equação 21), resulta em

$$-r_{S_{Glic}} = k_{S_{Glic}} P_{Glic} K_{AGlic} C_v \quad (24)$$

Realizando o balanço de sítios no catalisador, podemos escrever

$$C_t = C_v + C_{Glic-S} + C_{Acetol-S} \quad (25)$$

Onde:

C_t a concentração total de sítios na superfície do catalisador.

A concentração de sítios ocupados pelo acetol, $C_{Acetol-S}$, pode ser obtida da equação de taxa de dessorção. Considerando $-r_{D_{acetol}}/k_{D_{acetol}} \approx 0$, chegamos a

$$C_{Acetol-S} = \frac{P_{Acetol}}{K_{D_{Acetol}}} C_v \Rightarrow C_{Acetol-S} = P_{Acetol} K_{A_{Acetol}} C_v \quad (26)$$

Considerando que a constante de dessorção do acetol é o inverso da sua constante de adsorção e substituindo os valores de C_{Glic-S} e $C_{Acetol-S}$ no balanço de sítios, (equação 25), a concentração de sítios vazios é dada por

$$C_v = \frac{C_t}{1 + P_{Glic} K_{AGlic} + P_{Acetol} K_{A_{Acetol}}} \quad (27)$$

que aplicada à equação de taxa de reação na superfície (equação 24), leva a

$$-r_{S_{Glic}} = k_{S_{Glic}} K_{AGlic} C_t \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic} K_{AGlic} + P_{Acetol} K_{A_{Acetol}}} \quad (28)$$

e fazendo $k_{S_{Glic}} K_{AGlic} C_t = k_{Acetol}$ – constante de taxa de reação observada, a equação de taxa de reação do glicerol na superfície do catalisador para a formação do acetol é dada por

$$-r_{S_{Glic}} = k_{acetol} \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic} K_{AGlic} + P_{Acetol} K_{A_{Acetol}}} \quad (29)$$

Onde: K_{AGlic} – constante equilíbrio de adsorção do glicerol, $K_{A_{Acetol}}$ – constante equilíbrio de adsorção do Acetol, k_{Acetol} – constante de taxa de reação do glicerol para formação do acetol, P_{Glic} – pressão de vapor de glicerol, P_{Acetol} – pressão de vapor do acetol.

Assumindo as mesmas hipóteses da cinética de Langmuir-Hinshelwood para todos os produtos, segundo Flogler (2002), podemos escrever, para o sistema de reações

concorrentes, a taxa de consumo de glicerol como

$$-r_{S_{Glic}} = r_{S_{metanol+etilenoglicol}} + r_{S_{1-propanol}} + r_{S_{Acetona}} + r_{S_{Isopropanol}} + r_{S_{Acetol}} + r_{S_{1,2-propanol}} + r_{S_{1,3-propanol}} \quad (30)$$

Assim, a equação da taxa de reação do glicerol na superfície é escrita como

$$\begin{aligned} -r_{S_{Glic}} = & k_{Metanol-etilen} \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic} K_{A_{Glic}} + P_{Metanol} K_{Metanol} + P_{Etilenoglicol} K_{Etilenoglicol}} + k_{1-prop} \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic} K_{A_{Glic}} + P_{1-prop} K_{A_{1-prop}}} \\ & + k_{Acetona} \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic} K_{A_{Glic}} + P_{Acetona} K_{Acetona}} + k_{Isopropanol} \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic} K_{A_{Glic}} + P_{Isopropanol} K_{Isopropanol}} \\ & + k_{Acetol} \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic} K_{A_{Glic}} + P_{Acetol} K_{A_{Acetol}}} + k_{1,2-prop} \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic} K_{A_{Glic}} + P_{Acetol} K_{A_{1,2-prop}}} \\ & + k_{1,3-prop} \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic} K_{A_{Glic}} + P_{1,3-prop} K_{A_{1,3-prop}}} \end{aligned} \quad (31)$$

Considerando que o sistema é operado em modo contínuo, em regime estacionário, quando os produtos dessorvidos são arrastados pela corrente efluente do reator, as pressões de vapor dos produtos tendem a zero, $P_i \rightarrow 0$, então, a equação da taxa de reação se reduz a

$$-r_{S_{Glic}} = k_{obs} \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic} K_{A_{Glic}}} \quad (32)$$

Sendo

$$k_{obs} = k_{metanol+etilenoglicol} + k_{1-propanol} + k_{Acetona} + k_{Isopropanol} + k_{Acetol} + k_{1,2-propanol} + k_{1,3-propanol}, \quad a$$

constante de taxa de reação observada.

Constantes de taxa de reação

A constante de taxa de reação pode ainda ser obtida em função das condições operacionais do reator catalítico. Considerando um elemento de massa do reator de leito de recheio (dW), a aplicação do balanço geral de massa origina, em relação ao reagente (glicerol)

$$0 = F_{Glic}(W) - F_{Glic}(\Delta W) + (-r_{Glic})\Delta W_R \Rightarrow -dF_{Glic} = (-r_{Glic})dW_R \quad (33)$$

$$\text{Sabendo que } F_{Glic} = F_{Glic}^0 (1 - X_{Glic}), \text{ então } dF_{Glic} = -F_{Glic}^0 dX_{Glic} \rightarrow \frac{dW_R}{F_{Glic}^0} = \frac{dX_{Glic}}{(-r_{Glic})}$$

Sendo que $F_{Glic}^0 = (v_0 P_{Glic}^0)$ é o fluxo molar de glicerol e n_0 vazão volumétrica de entrada, P_{Glic}^0 é a pressão de vapor do glicerol na alimentação. E integrando essa equação

$$\frac{W_R}{F_{Glic}^0} = \int_{X_{Glic}^0}^{X_{Glic}^f} \frac{dX_{Glic}}{(-r_{Glic})} \quad (34)$$

onde X_{Glic}^0 e X_{Glic}^f são os graus de conversão à entrada e à saída do leito catalítico, respectivamente (SANTOS, 1990).

Considerando a equação de taxa de reação para o consumo de glicerol (32), sendo $P_{Glic} = P_{Glic}^0(1 - X_{Glic})$, podemos escrever

$$-r_{Glic} = \frac{k_{obs} P_{Glic}}{1 + K_{Glic} P_{Glic}} = \frac{k_{obs} P_{Glic}^0 (1 - X_{Glic})}{1 + K_{Glic} P_{Glic}^0 (1 - X_{Glic})} \quad (35)$$

E considerado reator tubular, em sistema contínuo, estado estacionário, supondo que $a = 1$ (reação de 1ª ordem) e aplicando a equação (35) em (34), chegamos a

$$\frac{W}{F_{Glic}} = \int_{X_{Glic}^0}^{X_{Glic}^f} \frac{dX_{Glic}}{\left[\frac{k_{obs} P_{Glic}^0 (1 - X_{Glic})}{1 + K_{Glic} P_{Glic}^0 (1 - X_{Glic})} \right]} = \int_{X_{Glic}^0=0}^{X_{Glic}^f} \frac{1 + K_{Glic} P_{Glic}^0 (1 - X_{Glic})}{k_{obs} P_{Glic}^0 (1 - X_{Glic})} dX_{Glic} \quad (36)$$

Resolvendo a equação pelo método de integração por partes, nos limites $X_{Glic}^f = X_{Glic}$ e $X_{Glic}^0 = 0$, chegamos a

$$k_{obs} = \frac{v}{W_{Cat}} \left(\ln \left(\frac{1}{1 - X_{Glic}} \right) + K_{Glic} P_{Glic}^0 X_{Glic} \right) \quad (37)$$

Onde a constante de taxa de reação é determinada em função da conversão de glicerol, a uma vazão de gás de arraste, n , constante, em reator tubular empacotado com massa de catalisador, W_{Cat} .

Os valores de k_{obs} determinados, para diferentes temperaturas de reação, sendo $DT \geq 20^\circ\text{C}$, conforme regra de Van't Hoff (FIGUEIREDO, 1987), são empregados para determinar as energias de ativação para reação desidratação/oxidação do glicerol sobre os catalisadores testados, por meio da equação de Arrhenius (27), como proposto em Vannice (2005).

$$k_{obs} = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (38)$$

Sendo: k_0 o fator de frequência de choques efetivos para reação;

E_a = a energia de ativação aparente (J/mol)

- Constantes taxa de reação específicas

As constantes de taxa de reação específicas para cada produto (k_i) podem ser determinadas em função da quantidade de glicerol consumida para formação do produto “i”. Assim, a partir da equação 3, podemos obter a área do pico cromatográfico correspondente ao glicerol para $t = 0$ min, isto é, antes de entrar no sistema reacional, considerada a diluição pela adição da solução padrão de etilenoglicol (padrão interno)

$$\text{Área}_{Glic}^0 = \frac{F(R - wt)_{Glic} \times C_{Glic} \times \text{Área}_{C_2H_6O_2 \text{ padrão}}}{C_{C_2H_6O_2 \text{ padrão}}} \quad (39)$$

A diferença entre a área calculada para $t = 0$ min e a área corrigida do pico cromatográfico relativo ao glicerol no tempo de reação, $t = t$ min, equivale à área total do glicerol consumido.

$$\text{Área}_{Glic \text{ consumido}} = \text{Área}_{Glic}^0 - (\text{Área}_{Glic} \times F(R - wt)_{Glic}) \quad (40)$$

A área de glicerol consumido correspondente ao produto “i” é obtida considerando-se a seletividade ao produto “i”. Assim,

$$\text{Área}_{Glic}^i = \text{Área}_{Glic \text{ consumido}} \times S_i \quad (41)$$

E a conversão específica pode ser calcular por

$$X_{Glic}^i = 1 - \frac{\text{Área}_{Glic}^0 - \text{Área}_{Glic}^i}{\text{Área}_{Glic}^0} \quad (42)$$

Aplicando-se os valores de X_{Glic}^i à equação (37), podemos então calcular os valores de constante de taxa de reação específica ao produto “i” (k_i) nas condições de operação do teste reacional em reatores tubulares.

$$k_i = \frac{v}{W_{Cat}} \left(\ln \left(\frac{1}{1 - X_{Glic}^i} \right) + KP_{Glic}^0 X_{Glic}^i \right) \quad (43)$$

A equação (44) é então usada para obtenção das energias de ativação e a frequência de choques efetivos para formação do produto “i”

$$k_i = k_0^i e^{\frac{-E_a^i}{RT}} \quad (44)$$

3.5.1 Cinética de desativação catalítica

A velocidade de desativação do catalisador em processos lentos, pode ser associada à perda de atividade de catalisador por envelhecimento, associado a coalescência de partículas metálicas, perda de área catalítica por sinterização e bloqueio de poros, alterações irreversíveis de grupos superficiais (sítios ativos), dentre outros processos.

A taxa de reação de consumo de glicerol será uma função de concentração de reagentes e da taxa de decaimento de atividade.

$$-r_{Glic} = a(t)f(P_{Glic}) \quad (45)$$

A conversão de glicerol em função do tempo pode ser obtida considerando-se, a equação de projeto para reatores de leito fixo (18)

$$-r_{Glic} = \frac{(F_{Glic}^0 X_{Glic})}{W_{cat}} \quad (18)$$

Observa-se ainda que essa desativação pode ocorrer segundo uma cinética de 1ª ordem ou de 2ª ordem. Considerando uma cinética de desativação do catalisador de 1ª ordem, teríamos

$$-r_d = k_d a = -\frac{da}{dt} \quad (46)$$

Resolvendo a equação diferencial, teremos

$$\ln a \Big|_{a_0}^a = k_d t \Rightarrow a(t) = a_0 e^{-k_d t} \quad (47)$$

Onde

$$a(t) = \frac{-r_{Gly}(t)}{r'_{Gly}(t=0)} \Rightarrow a(t=0) = \frac{-r_{Gly}(t=0)}{r'_{Gly}(t=0)} = 1$$

Assim, o catalisador deve apresentar perda de atividade de forma exponencial com o tempo de reação.

$$a(t) = e^{-k_d t} \quad (48)$$

sendo k_d a constante de velocidade de desativação. Para a lei cinética para reação do glicerol definida anteriormente (equação 32)

$$-r_{Glic} = k_{obs} \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic} K_{AGlic}} \quad (32)$$

Combinando as equações anteriores (32 e 48) na equação de projeto para reator

catalítico empacotado

$$\frac{dX_{Glic}}{dW} = \frac{1}{F_{Glic}^0} e^{-k_d t} \frac{kP_{Glic}}{(1 + P_{Glic}K_{Glic})} = \left(\frac{k}{F_{Glic}^0} \right) e^{-k_d t} \frac{P_{Glic}}{(1 + P_{Glic}K_{Glic})} \quad (49)$$

E resolvendo a equação diferencial, obtemos a equação para a conversão de glicerol em função do tempo de reação (equação 50) para uma cinética de reação de 1ª ordem com cinética de desativação de 1ª ordem, associada ao bloqueio e/ou envenenamento de sítios catalíticos.

$$X = \frac{kW}{F_{Glic}^0} \frac{P_{Glic}}{(1 + P_{Glic}K_{Glic})} e^{-k_d t} \Rightarrow X = k' \frac{P_{Glic}}{(1 + P_{Glic}K_{Glic})} e^{-k_d t} \quad (50)$$

A linearização da equação descreve o comportamento da conversão de glicerol com o tempo de reação e permite o cálculo do k_d . Assim, teremos:

$$\ln(X) = \ln\left(\frac{k'}{(1 + P_{Glic}K_{Glic})}\right) - k_d t \quad (51)$$

Para envelhecimento catalítico, a lei de velocidade de decaimento em geral segue uma cinética de 2ª ordem, como modelo dado por

$$-r_d = k_d a^2 = -\frac{da}{dt} \quad (52)$$

Onde a solução da equação diferencial fornece

$$a(t) = \frac{1}{1 + k_d t} \quad (53)$$

A lei cinética para reação do glicerol definida anteriormente (32)

$$-r_{Glic} = k_{obs} \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic}K_{Glic}} \quad (32)$$

Combinando as equações (31 e 53) anteriores com a equação de projeto para reatores empacotados (18) operados em regime diferencial, obtemos

$$\frac{dX_{Gly}}{dW} = \frac{1}{F_{Gly}^0} \frac{1}{(1 + k_d t)} \frac{kP_{Gly}}{(1 + P_{Gly}K_{Gly})}$$

$$dX_{Glic} = \frac{k}{F_{Glic}^0} \frac{P_{Glic}}{(1 + P_{Glic}K_{Glic})} \frac{1}{(1 + k_d t)} dW \quad (54)$$

E resolvendo a equação diferencial, temos

$$X_{Glic} = \left(\frac{kW}{F_{Glic}^0} \right) \frac{P_{Glic}}{(1 + P_{Glic}K_{Glic})} \frac{1}{(1 + k_d t)} \quad (55)$$

Invertendo a equação e com trabalho algébrico,

$$\frac{1}{X} = \left(\frac{F_{Glic}^0 (1 + P_{Glic} K_{Glic})}{kW P_{Glic}} \right) + \left(\frac{F_{Glic}^0 (1 + P_{Glic} K_{Glic})}{kW P_{Glic}} k_d \right) t \quad (56)$$

chega-se à equação que descreve a conversão de glicerol como uma função linear do tempo, para uma cinética de reação de 1ª ordem, com uma cinética de desativação catalítica de 2ª ordem.

O estudo de desativação foi realizado conduzindo-se testes de 10 horas de reação, com massa de catalisador 0,133g, vazão de gás de arraste de 33 ml/min e temperatura de 316°C. Foram monitoradas a conversão de glicerol e a seletividade à produtos para o catalisador de Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂. Nitrogênio, hidrogênio e dióxido de carbono foram empregados como gás de arraste.

A possibilidade de reuso do catalisador foi avaliada por 3 (três) testes catalíticos sequenciais de 3 horas, alternando-se ciclos de reação e ativação. O teste de reuso foi efetuado nas mesmas condições operacionais descritas para o teste de desativação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Adsorção de nitrogênio

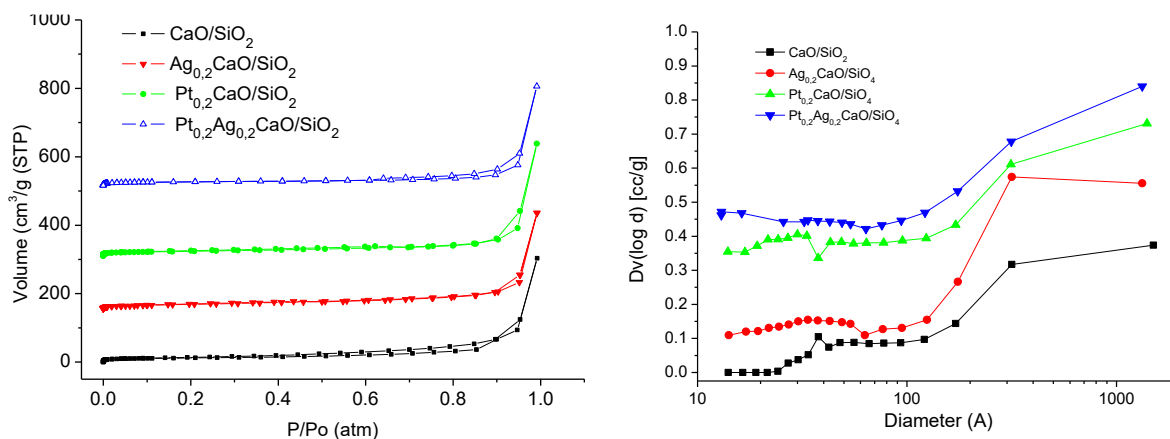
As amostras de CaO/SiO₂ apresentam isotermas com perfis bem semelhantes entre si, classificadas como isotermas do tipo II, características de materiais não porosos ou macroporosos (Figura 12). A curva de distribuição de diâmetro de poros evidencia ainda a presença de mesoporos, com diâmetro entre 200 Å e 500 Å (SONWANE, 2000, AMGARTEN, 2006). A existência de histereses tipo H3, está relacionada à formação de agregados não rígidos de partículas (IUPAC, 1985, FIGUEREDO, 1987), cuja morfologia pode ser observado por análise de MEV, exposto na Figura 13 e Apêndice B.

Os valores de área superficial e volume de poro são apresentados na Tabela 04. Conforme sugerem as isotermas (Figura 12), os valores de área não são altos, porém se encontram acima da média obtidos para amostras contendo Ca em outros estudos (YAN, 2017).

O volume de poros obtido é relativamente elevado, porém esse valor é calculado considerando a pressão relativa de 0,99, correspondente a uma condensação capilar em

macroporos.

Figura 12 – Isoterma de adsorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros (método BJH dessorção) de PtAgCaO/SiO₂. Deslocamentos verticais das isotermas: $d_{yCaO/SiO_2} = 0$ u.a., $d_{yAg_{0.2}CaO/SiO_2} = 101$ u.a., $d_{yPt_{0.2}CaO/SiO_2} = 190$ u.a., $d_{yPt_{0.2}Ag_{0.2}CaO/SiO_2} = 300$ u.a.



Fonte: elaborado pelo autor.

O processo de impregnação e as sucessivas etapas de secagem e calcinação à 120°C e 700°C, respectivamente, não afetaram significativamente as características texturais dos catalisadores (Tabela 4), exceto para a área superficial da amostra Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂.

Tabela 4 – Propriedades texturais de catalisadores de CaO/SiO₂

Sólido	Área superficial total (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)*
CaO/SiO ₂	41	0,470
Pt _{0,2} CaO/SiO ₂	50	0,350
Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	48	0,508
Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	36	0,449

* Volume de poros determinado a $P/P_0 = 0,99$

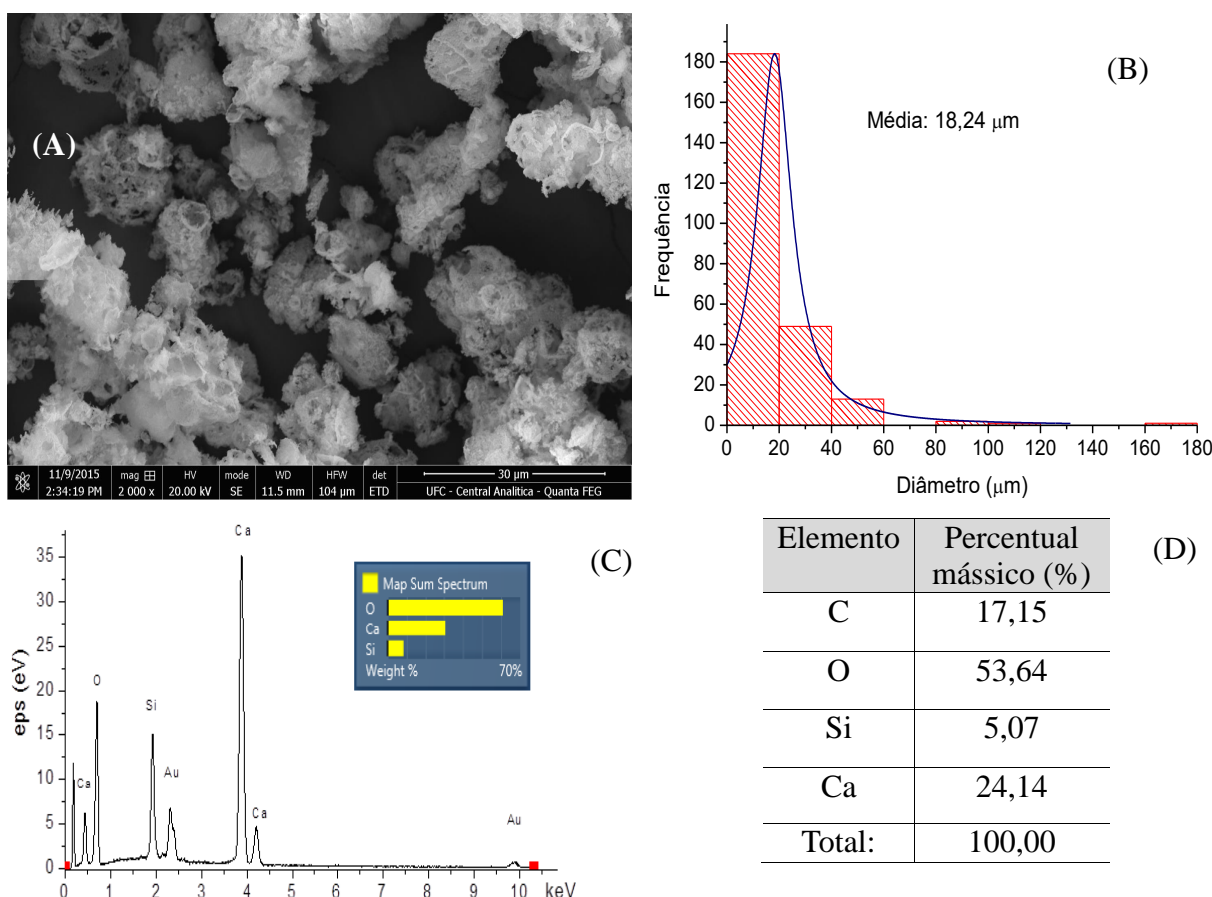
Fonte: elaborado pelo autor.

As áreas superficiais observadas são compatíveis com valores encontrados na literatura para catalisadores de processamento de glicerol, como no trabalho de Dam *et al* (2011), que reportam áreas superficiais de 8 m²/g para PtCaCO₃, aplicado à conversão de glicerol em ácidos láctico; Gao-Yuan, (2016) emprega catalisadores de ZrO₂-CuO, com área 48,7 m²g⁻¹ para converter glicerol em ácido glicólico; γ -alumina com área de 250 m²g⁻¹, empregada por Pathak (2005) para produção de acroleína na faixa de temperatura de 380°C – 425°C; catalisadores de níquel suportado em “clinker”, com área superficial de 18 m²g⁻¹ usado na reforma a seco do glicerol, dentre outras várias aplicações.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por energia dispersiva (EDS)

A análise por microscopia eletrônica de varredura revela um processo de aglomeração (Figura 13(A)) das partículas obtidas pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) que segundo a literatura, resulta em partículas de dimensões nanométricas (KRIVTSOV, 2014; ALMEIDA, 2011). As partículas não porosas, considerando a escala da microscopia, têm diâmetro médio de $0,177 \pm 0,07$ nm, e sofrem aglomeração, dando origem a aglomerados de tamanhos de 50 nm a 200 nm. Tais aglomerados são responsáveis pelos macroporos indicados pelas isoterma obtidas para esses catalisadores (Figura 12).

Figura 13 – Análise de Microscopia Eletrônica de varredura de CaO/SiO₂. A) Fotomicrografia com Aumento 2000 X. B) distribuição de tamanho de partícula. C) Espectro de dispersão de energia (EDS). D) Composição química determinada por microanálise de energia dispersiva (EDS)



Fonte: elaborado pelo autor.

A análise detalhada destes aglomerados de partículas observada na Figura 13(A) e no Apêndice B, revela uma distribuição de tamanho de partículas com diâmetro médio de 18,24 nm, 9,26 nm, 32,32 nm, e 16,08 nm para o CaO/SiO₂, Pt_{0,2}CaO/SiO₂, Ag_{0,2}CaO/SiO₂,

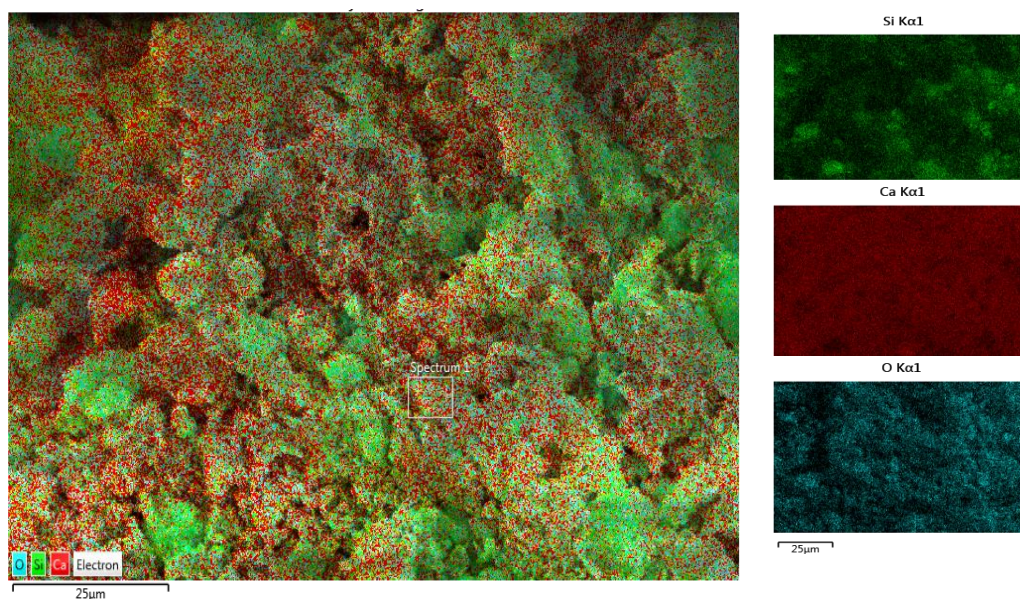
$\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$, respectivamente. Esse caráter mais granular, pode ser observado com mais evidência na Figura B.9, do Apêndice B, para o catalisador $\text{Pt}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$, reafirmando o caráter macroporoso já indicado pelas isotermas de adsorção de N_2 destes sólidos.

O espectro de dispersão de energia (EDS) pôde confirmar a presença do silício e do cálcio (bandas próximas a 2 keV e 4 keV, respectivamente) na amostra de sólido para o CaO/SiO_2 , como visto na Figura 13(C). A presença de carbono, possivelmente na forma de carbonato, como indicado por outras técnicas analíticas, como o termogravimetria diferencial (DTG) e redução à temperatura programada (TPR), tem seu sinal intensificado possivelmente pela fita de fixação da amostra ao suporte, não sendo em geral, considerado no espectro da amostra. Para as amostras de $\text{Pt}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$ e $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$, nota-se ainda, a presença do cloreto nos espectros de energia (Tabela B3 e Tabela B4, do Apêndice B), oriundo do sal precursor $\text{K}_2\text{Pt}[\text{Cl}]_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo que seus valores de concentração situam-se abaixo do erro experimental da técnica analítica, se confundindo com o ruído da linha de base do espectro (MANNHEIMER, 2002).

A composição dos sólidos obtida por análise de energia dispersiva para CaO/SiO_2 (Figura 13 (D)) confirma a presença de Si, Ca, O, esperados a partir do método de síntese empregado.

A natureza mássica do catalisador obtido pôde ser confirmada pelo mapeamento de superfície obtido por análise energia dispersiva e exposto na Figura 14.

Figura 14 – Mapeamento da superfície de CaO/SiO_2



Fonte: elaborado pelo autor.

Tanto o silício (em verde) quanto o cálcio (em vermelho) encontram-se dispersos

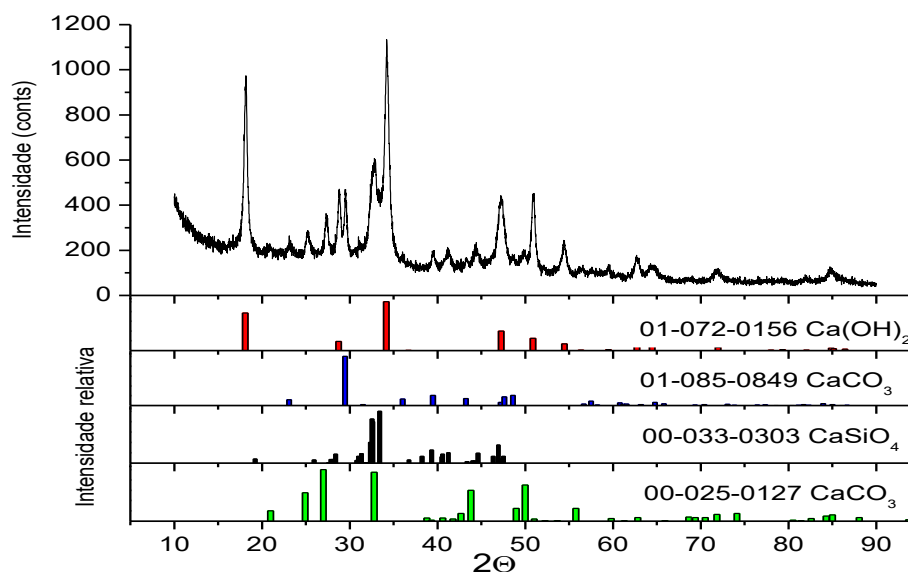
por toda a superfície, disponíveis para adsorção dos reagentes, e conversão de glicerol. Este mesmo tipo de dispersão está presente nos catalisadores $\text{Pt}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$, $\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$, $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$, como visto no Apêndice B.

A natureza mássica do catalisador apresenta-se como vantagem para o processo o pelo fato de toda a massa do composto ser ativa para o processo em estudo (FIGUEIREDO, 1980).

4.3 Difração de Raios X

A análise de raios-X para as amostras de silicato de cálcio CaO/SiO_2 indicam a presença de fases cristalinas de CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Ca_2SiO_4 no material obtido após calcinação à 700°C , como visto na Figura 15 a seguir e no Apêndice C.

Figura 15 – Difração de raios X de amostra de CaO/SiO_2



Fonte: elaborado pelo autor.

Estas mesmas fases cristalinas estão presentes nos materiais obtidos por impregnação do CaO/SiO_2 com sais de platina e/ou com sais de prata. A Tabela 5 resume as fases cristalinas identificadas nos sólidos obtidos.

Não foram detectadas fases cristalinas relativas aos íons Pt e Ag, um resultado esperado, devido ao baixo teor destes metais nos catalisadores sintetizados.

Tabela 5 – Fases cristalinas identificadas em amostras de catalisadores PtAgCaO/SiO₂

Catalisador	Fase	Fórmula	Sistema cristalino
CaO/SiO ₂	Portlandite (Hidróxido de cálcio)	Ca(OH) ₂	Hexagonal
	Carbonato de cálcio	CaCO ₃	Romboédrico
	Silicato de cálcio	Ca ₂ SiO ₄	Ortorrômbico
	Vaterite (carbonato de cálcio)	CaCO ₃	Hexagonal
Pt _{0,2} CaO/SiO ₂	Portlandite (Hidróxido de cálcio)	Ca(OH) ₂	Hexagonal
	Carbonato de cálcio	CaCO ₃	Romboédrico
	Silicato de cálcio	Ca ₂ SiO ₄	Ortorrômbico
	Vaterite (carbonato de cálcio)	CaCO ₃	Hexagonal
Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	Carbonato de cálcio	CaCO ₃	Romboédrico
	Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	Hexagonal
	Vaterite (carbonato de cálcio)	CaCO ₃	Hexagonal
	Silicato de cálcio	Ca ₂ SiO ₄	Ortorrômbico
Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	Carbonato de cálcio	CaCO ₃	Romboédrico
	Silicato de cálcio	Ca ₂ SiO ₄	Ortorrômbico

Fonte: elaborado pelo autor.

4.3.1 Análise de Fluorescência de raios –X

As composições elementares das amostras estudadas estão dispostas na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6 – Composição elementar de catalisadores

Elemento	Composição percentual (%) m/m			
	CaO/SiO ₂	Pt _{0,2} CaO/SiO ₂	Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂
Cálcio (Ca)	85,28	84,00	82,17	83,12
Silício (Si)	13,97	15,04	16,46	15,96
Prata (Ag)	--	--	0,15	0,16
Platina (Pt)	--	0,36	--	0,10
Cloro (Cl)	0,03	0,36	0,35	0,36
Potássio (K)	0,07	--	--	0,15

Fonte: elaborado pelo autor.

Nota-se que a composição dos catalisadores (razão molar entre Ca:Si) não sofre grandes alterações em função do processo de impregnação por via úmida, com média de 3,81.

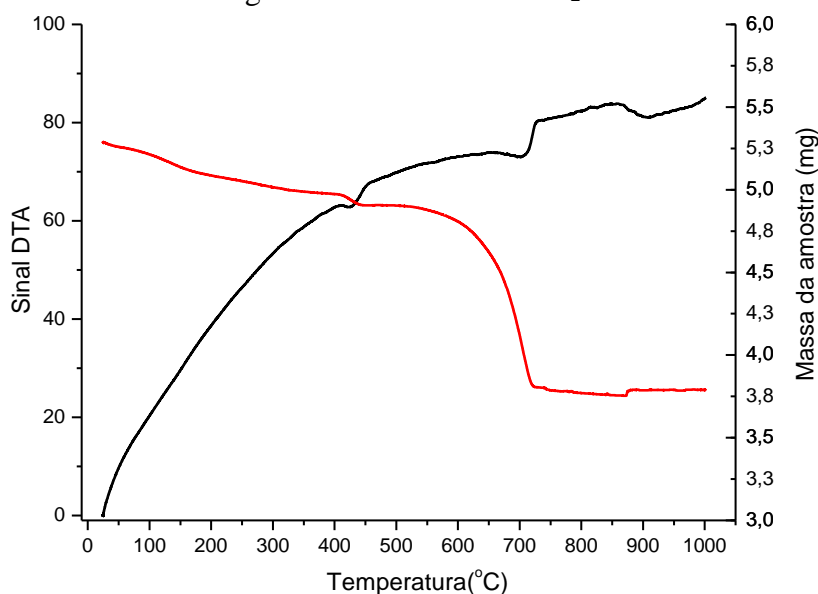
A prata e a platina apresentam valores próximos àqueles projetados para os catalisadores. O cloreto presente, é originário do sal precursor usado, mas tanto os teores de cloreto quanto potássio, estão em níveis inferiores ao erro experimental inerente à técnica empregada.

4.4 Análise térmica

4.4.1 Termogravimetria

As amostras de CaO/SiO₂, pura ou impregnadas com sais de platina e/ou prata, submetida à DTG apresentam curvas de perda de massa características, com um evento de perda de massa próximo à 110-120°C, relativo à perda de umidade adsorvida em materiais mesoporosos (OH, 2003), como pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 – Análise termogravimétrica de CaO/SiO₂. Curvas de TG e DTA



Fonte: elaborado pelo autor.

Para Fugimori (2016), a fase CaO exposta ao vapor d'água leva à hidroxilação da superfície catalítica. O aquecimento acima de 380°C, inicia um processo de dehidroxilação da superfície, associado ao evento endotérmico observado a partir de 400°C. A total conversão de CaCO₃ em CaO só é completa em temperaturas acima de 720°C.

O CaO/SiO₂ em contato com o CO₂ atmosférico origina CaCO₃, fenômeno responsável pela capacidade de adsorção desse gás (Yan, 2016, Yan, 2017). Tan, *et al* (2014) indicam para DTG de amostras de ortossilicato de cálcio (Ca₂SiO₄) um pico exotérmico a 479°C e uma perda de massa total de 79,2%, e que neste estudo, observa-se também de forma semelhante para amostras de CaO/SiO₂, um pico endotérmico de perda de massa próximo à 450°C, com perda de massa de 2%, que pode ser atribuído a essa espécie no catalisador. O pico observado na região 650°C – 710°C, pode ser atribuído à decomposição térmica do

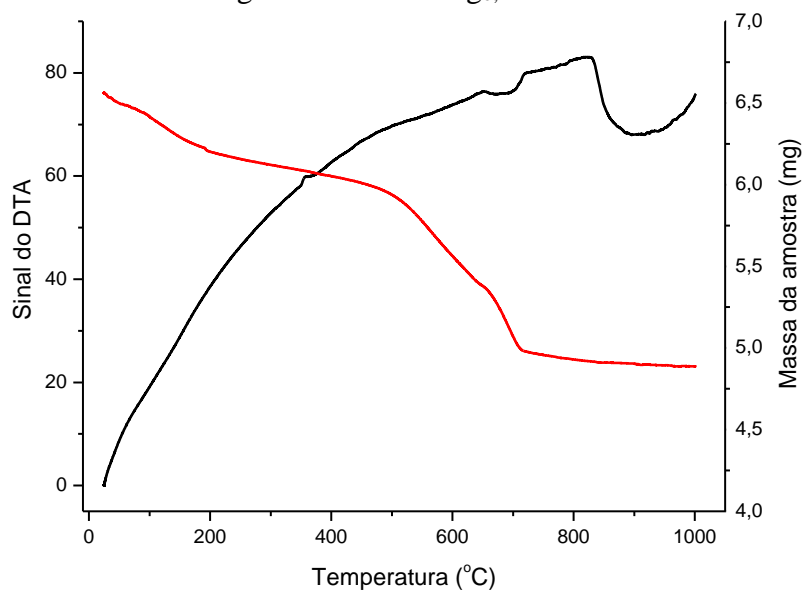
carbonato de cálcio presente na amostra (IONASHIRO 2004, LYSIKOV 2007), associação essa que é reforçada pela presença dessa fase cristalina nos difratogramas dos catalisadores e pelos picos de consumos de hidrogênio nesta faixa de temperatura, também observado nos gráficos de TPR das amostras de CaO/SiO₂ obtidas neste estudo. A perda de massa que acompanha esse evento é da ordem de 20% da massa da amostra inicial.

O evento observado acima de 850°C é associado à mudança de fase do porta-amostra de alumina, empregado durante a análise.

Assume-se que a semelhança de comportamentos observados para as amostras de Pt_{0,2}CaO/SiO₂, expostos no Apêndice D, é indício da pouca influência do processo de impregnação dos sais de platina sobre o catalisador mássico, nos níveis de concentração (0,2% m/m) empregados no estudo.

Já o sólido após impregnação com prata, apresenta um comportamento diferenciado (Figura 17), onde o evento de decomposição do Ca(OH)₂ à 430°C já não é tão evidente.

Figura 17 – Análise termogravimétrica de Ag_{0,2}CaO/SiO₂. Curvas de TG e DTA



Fonte: elaborado pelo autor.

Observa-se que a decomposição do carbonato nessa amostra apresenta um desdobramento, com um ponto de inflexão em 570°C (baixo calor envolvido) e outro em aproximadamente 680°C. Koga (2012) indica que a decomposição do carbonato de prata segundo uma sequência de eventos e dentre eles lista a formação de uma camada superficial de Ag₂O, a partir da decomposição do Ag₂CO₃, próximo a 250°C, com aumento da pressão de vapor de CO₂, no interior dos poros do material. Posteriormente, a decomposição da Ag₂O,

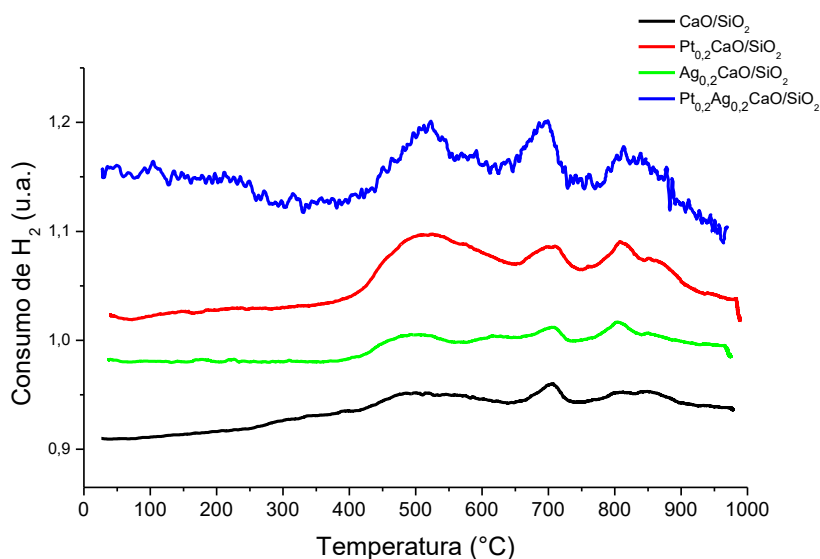
ocorre a temperaturas mais altas, cerca de 380°C. O recobrimento da prata pelo carbonato de cálcio pode deslocar a ocorrência destes dois fenômenos para temperaturas mais altas, correspondendo aos eventos observados na Figura 17.

O catalisador contendo prata e platina apresenta comportamento semelhante àquele exibido pelo sólido contendo apenas prata (Apêndice D), como esperado, haja visto que a introdução da platina na amostra não imprime alterações significativas no perfil de degradação térmica da amostra CaO/SiO₂.

4.4.2 Redução à temperatura programada

O perfil de redução das amostras, exposto na Figura 18, permite a distinção de pelo menos três espécies superficiais ou ambientes químicos correspondentes aos picos de consumo de hidrogênio presente nas medidas.

Figura 18 – Redução à temperatura programada das amostras: CaO/SiO₂ (60 mg), Pt_{0,2}CaO/SiO₂ (71,3 mg), Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂ (70 mg), Ag_{0,2}CaO/SiO₂ (70 mg)



Fonte: elaborado pelo autor.

Os eventos observados nas diferentes amostras, contendo ou não Pt e Ag são essencialmente os mesmos. Portanto não são decorrentes dos óxidos de Pt ou Ag. O consumo de H₂ detectado pode ser associado a reação do carbonato de cálcio com H₂, que pode ser expressa como a inversa da reação gás/água (equação 56)



A persistência da fase carbonato na amostra, mesmo após tratamento a 700°C/N₂, é possível se considerarmos a presença da sílica. Visto que certa fração de carbonato de cálcio estaria recoberta pelo óxido de silício.

O metassilicato de cálcio é estável nessa faixa de temperatura e não sendo redutível, não deve apresentar picos de consumo de hidrogênio (STILES, 1987).

É esperado um pico de redução para os catalisadores com platina próximo à 50°C, correspondente ao PtO (HWANG, 1999) e na faixa de 100°C - 120°C relativo à espécie PtO₂ (HWANG, 1996).

Nos sólidos sintetizados, o teor de 0,2% (m/m) não permitiu a distinção do sinal da platina e o ruído da linha de base. Os sais de prata, tem pico de redução próximo a 50°C e a 100°C, além de sofrer redução fotocatalisada, a prata, com baixo teor presente nos materiais, deve ser totalmente reduzido durante o período de ajuste dos fluxos de mistura redutora H₂-N₂, usada na análise de redução à temperatura programada, não sendo, portanto, detectada durante a análise.

Podemos deduzir que os catalisadores sintetizados devem ser ativados (redução de óxidos metálicos) em temperaturas acima de 150°C e devem apresentar estabilidade de fases cristalinas (óxidos) em aplicações abaixo de 500°C.

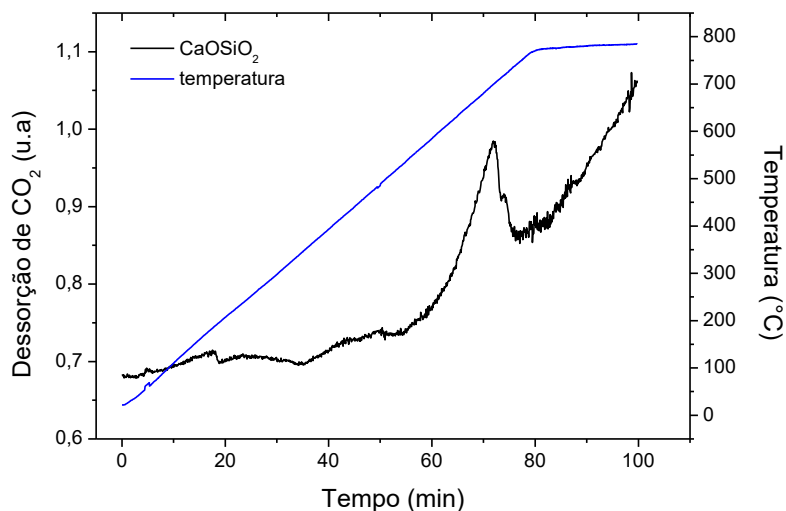
Os testes catalíticos para conversão de glicerol foram conduzidos na faixa de temperatura de 200°C a 360°C como descrito a seguir.

4.4.3 Dessorção de CO₂ à temperatura programa

A força dos sítios básicos superficiais foi avaliada pelos perfis de dessorção de CO₂ exibidos pelos catalisadores em estudos.

Para amostras de CaO/SiO₂, descrito na Figura 19, são observados dois picos de dessorção de CO₂ mais intensos, à 700°C e 725°C, correspondentes aos grupos superficiais de interação muito forte (HAKIN, 2004, BO, 2007, BUSCA, 2009, MOLLETI, 2017). Esse pico de dessorção segundo Zang (2015) relaciona-se aos sítios básicos CaO superficiais (REDDY 2004, ZANG, 2015). Também podemos observação um pico de dessorção para sítios básicos fracos por volta de 170°C (KWON, 2014), associado com grupos HO⁻ superficiais (SHEN, 2017). Para Xu (2012), esse pico de dessorção recebe também contribuição de CO₂ fisicamente adsorvidos nos mesoporos do catalisador. A banda larga em 500°C está associado com grupos básicos de força média, associados a espécies como carbonato.

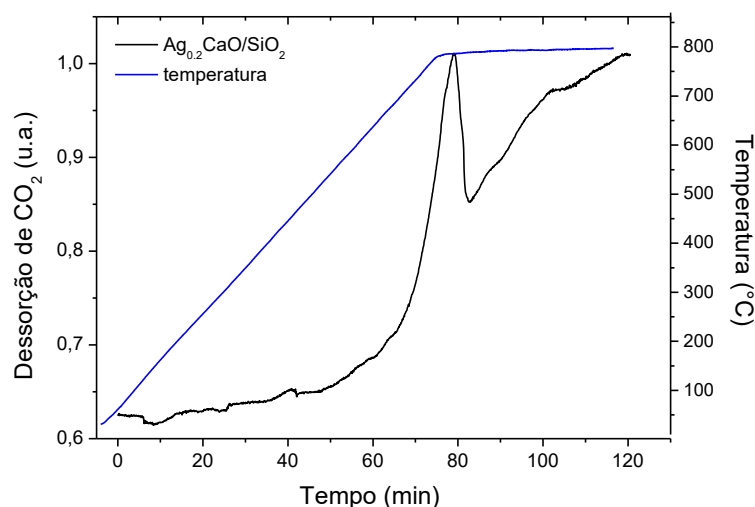
Figura 19 – Dessorção de CO₂ à temperatura programa de CaO/SiO₂



Fonte: elaborado pelo autor.

Com adição de prata ao catalisador (Figura 20), podemos observar um pico de dessorção à 780°C.

Figura 20 – Dessorção de CO₂ à temperatura programa de Ag_{0,2}CaO/SiO₂.



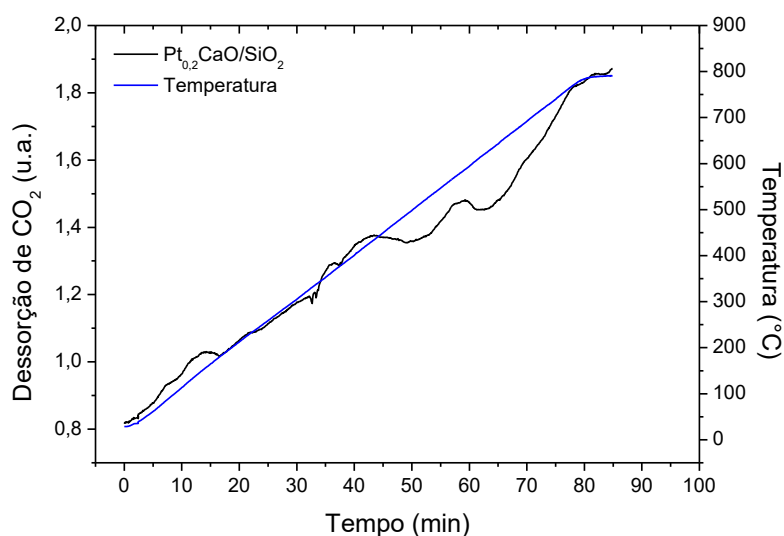
Fonte: elaborado pelo autor.

Esse deslocamento relativo ao observado para o CaO/SiO₂ é devido ao aumento da força de interação dos grupos superficiais com o CO₂. A formação de espécies superficiais Ag-O e Ag-Ag (YAN, 2008, KORHONEN, 2011) e a interação destes com o CaO deve aumentar a capacidade de ativação de ligação C-O e O-H do glicerol (LIM, 2009). Como observado na Figura 23, a ação da prata leva ao crescimento de até 60% na conversão de glicerol, reflexo direto desse aumento da força dos sítios básicos. O aumento do valor da constante de adsorção do glicerol K_{Aglic} , (Tabela 07) com a adição de prata ao CaO/SiO₂,

contribuiu para a aceitação desta hipótese.

O catalisador com platina apresenta picos de dessorção à 440°C, associado a grupos básicos de força média e picos a 525°C, com maior força de interação com a molécula prova. A interação dos *clusters* Pt-Pt (BUS, 2007) com as espécies superficiais do catalisador (CaO), favorece a ativação de ligações O-H, do glicerol, permitindo a abstração de prótons do reagente. Comparativa ao catalisador com prata, a força dos sítios básicos é diminuída (Figura 21).

Figura 21 – Dessorção de CO₂ à temperatura programa de Pt_{0,2}CaO/SiO₂.

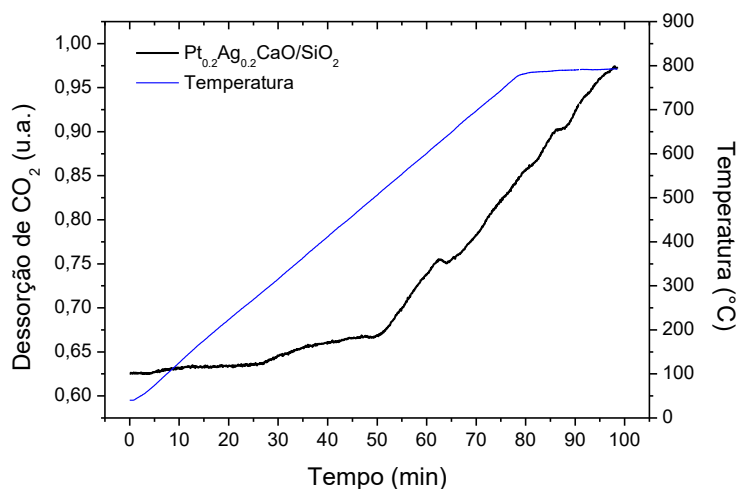


Fonte: elaborado pelo autor.

Catalisadores contendo platina e prata (Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂) exibem um perfil de dessorção de CO₂ semelhante àquele exibido pela Pt_{0,2}CaO/SiO₂, com deslocamento do pico de dessorção a partir dos sítios básicos fortes (CaO) para maior temperatura (625°C) (Figura 22).

Os sítios básicos do Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂ tem a basicidade em patamar intermediário entre o Ag_{0,2}CaO/SiO₂ e o Pt_{0,2}CaO/SiO₂, corroborando com a hipótese de formação de complexo de coordenação K₃[Ag-Pt(Cl₆)] (ALBINATI, 1993, FERNANDES-ANCA, 2008), levando à fixação do átomos de Pt e Ag em sítios vizinhos ou em agregados metálicos com uma menor área de influência sobre os sítios básicos CaO (forte) Ca(OH)₂ (médios) se comparada à área de influência atingida pelos mesmos átomos metálicos isoladamente.

Figura 22 – Dessorção de CO₂ à temperatura programa de Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 23 a seguir, observamos que a conversão de glicerol para o catalisador Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂ é superior àquelas obtidas para os outros catalisadores, mas não chega a duplicar, como esperado para o caso da atuação dos átomos metálicos platina e prata isoladamente no sistema catalítico.

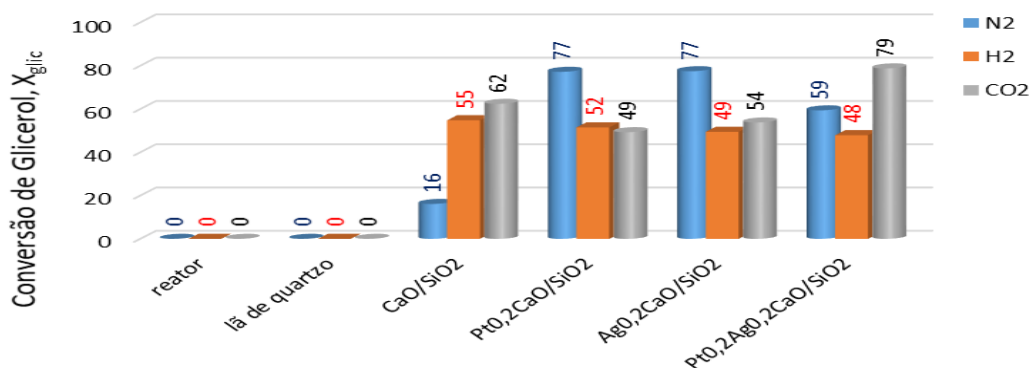
4.5 Teste reacional de glicerol sobre PtAgCaO/SiO₂

4.5.1 Atividade catalítica

Os testes de atividade catalítica, realizados demonstram que o sólido CaO/SiO₂ é capaz de converter o glicerol em hidroxiacetona, atuando como catalisador mássico. O teste em branco, com o reator vazio e a lã utilizada como suporte mecânico para o leito catalítico não indicou atividade catalítica para a lã ou decomposição térmica do glicerol na temperatura do estudo (LAINO, 2011), como pode ser visto na Figura 23 a seguir.

Nota-se que tanto a adição da prata, quanto da platina, ambos classificados por como catalisadores de oxidação (SATTERFIELD, 1980, BELL, 2007, APPLGATE, 2013, JANAMPELLI, 2018) melhoram a conversão de glicerol em relação ao observado para o CaO/SiO₂, em atmosfera de nitrogênio. A atividade catalítica da platina se deve à sua tendência de mudar de estado de oxidação (0, +2, +4, +5), fornecendo ou captando elétrons dos centros ativos durante o processo catalítico (FENG, 2017); à formação de intermediários com diferentes reagentes; ao paramagnetismo devido à elétrons desemparelhados e à forte tendência a formar complexos de coordenação (ULMANN'S, 2010).

Figura 23 – Conversão média de glicerol sobre CaOSiO_2 dopado com prata e platina para oxidação de glicerol. Massa = 0,1000 g. Vazão de alimentação de solução de glicerol (5% m/m) = $3,6 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, $T_{\text{reação}} = 300^\circ\text{C}$, vazão de gás de arraste, v , de $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



Fonte: elaborado pelo autor.

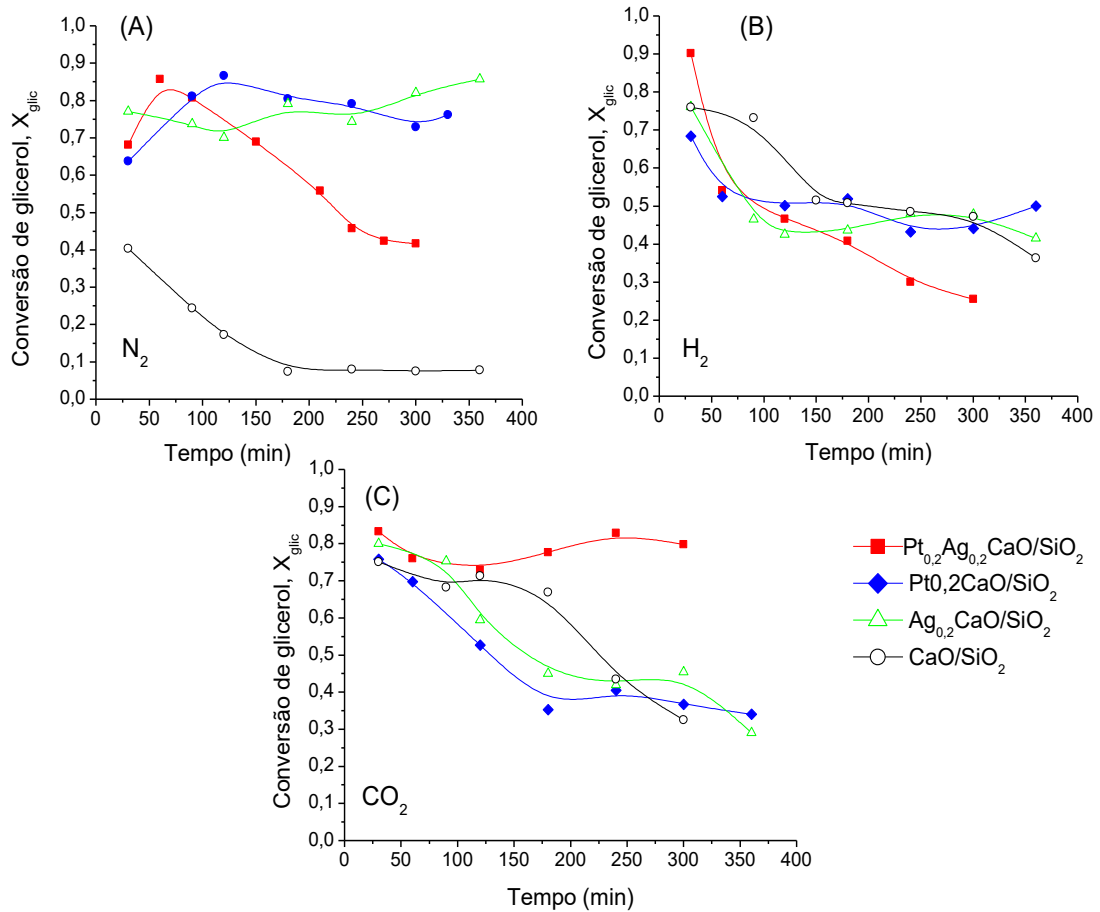
A semelhança de comportamento catalítico entre os metais do grupo da platina (Ru, Rh, Os, Pd, Ir, Pt) pode ser estendida aos seus vizinhos na tabela periódica, tendo a platina, semelhanças catalíticas, com o paládio (vertical), com o ródio (Rh) (diagonal) e com o ouro (Au) e irídio (Ir) (horizontal). A prata, por sua vez, apresenta semelhança catalítica com o Au (vertical), o que explica a semelhança com a platina, relativo ao comportamento catalítico para conversão do glicerol (RODRIGUES, 2013, GARCIA, 2016, LEI, 2016, LIU, 2019), em todas as atmosferas testadas neste estudo. Desta forma, a prata também constitui uma alternativa ao uso da platina, economicamente atraente como catalisador para oxidação do glicerol.

A estabilidade dos sólidos durante o processamento pode ser avaliada na Figura 24, onde percebe-se que de maneira geral, os catalisadores apresentam queda de conversão de glicerol ao longo do período estudado.

A exceção observada é para o CaO/SiO_2 , em atmosfera de N_2 que tem um tempo de estabilização próximo a 180 minutos, tendendo a conversão de 10%. O término desse período de regime transiente para conversão está associado possivelmente com modificações de fases cristalinas presentes nos materiais submetidos às condições hidrotérmicas da reação, o que pode ser indicado pela presença da fase Ca(OH)_2 nos materiais submetidos à análise de difração de DRX e redução à temperatura programada pós-testes reacionais (Figura 36).

Essas alterações, segundo Stiles (1987), são esperadas para a maioria das formas óxidos (cristalinas) do cálcio (metal alcalino), nas condições hidrotérmicas do teste reacional, originando Ca(OH)_2 , que também apresenta atividade catalítica para essa reação, mas em menor grau, como observado na Figura 25.

Figura 24 – Atividade de CaO/SiO_2 promovido com prata e platina para conversão de glicerol. Massa de catalisador = 0,1000 g; vazão de alimentação de solução de glicerol (5% m/m) = $3,6 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$; $T_{\text{reação}} = 300^\circ\text{C}$; vazão de gás de arraste = $25,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A) Nitrogênio (N_2); B) Hidrogênio (H_2); C) Dióxido de carbono (CO_2).

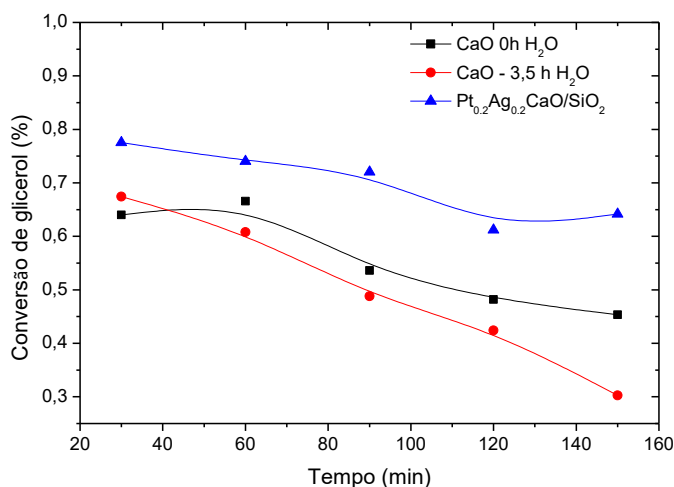


Fonte: Elaborado pelo Autor, 2019.

A submissão do óxido de cálcio ao vapor d'água por 3,5 h previamente ao teste catalítico (Figura 25), diminui sua atividade catalítica e induz a uma desativação mais intensa que a observada para o CaO . Em ambos os casos, a conversão de glicerol é menor que a apresentada pelo catalisador $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$, que também apresenta queda de atividade ao longo do teste reacional.

Os perfis de conversão glicerol sobre CaO/SiO_2 em função do tempo de reação, para todas as atmosferas avaliadas, atestam a sua aplicabilidade no processamento de glicerol, sanados os problemas de escala (*scale-up*) que devam surgir, para implementação industrial desse processo.

Figura 25 – Atividade de CaO para conversão de glicerol em N₂. Vazão de alimentação de solução de glicerol (5% m/m) = 3,6 cm³ h⁻¹. Massa de catalisador = 0,1000 g. T_{reação} = 300°C; vazão de gás de arraste = 25,0 cm³ min⁻¹

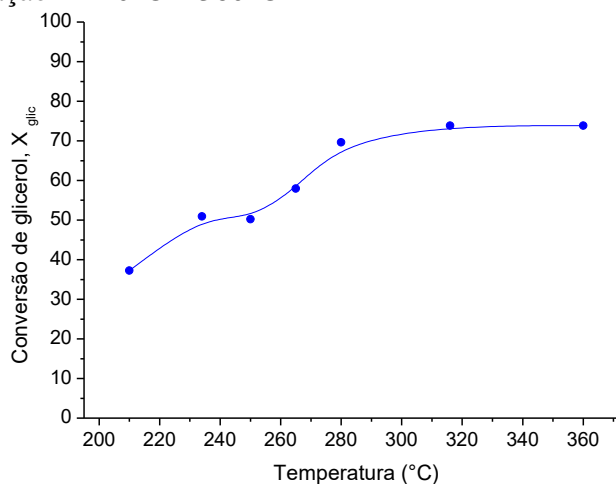


Fonte: elaborado pelo autor.

4.5.2 Efeito das condições operacionais sobre a conversão do glicerol: teste de limitações difusionais

Visando avaliar as limitações no transporte de calor para o processo reacional, a temperatura de reação foi variada de 210°C a 360°C, como exposto na Figura 26.

Figura 26 – Efeito da temperatura sobre a conversão de glicerol sobre Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂. Massa de catalisador = 0,1000 g; vazão de alimentação de solução de glicerol (5% m/m) = 3,6 cm³ h⁻¹. Vazão de gás de arraste (N₂) = 25 cm³ min⁻¹. Temperatura de reação = 210°C – 360°C



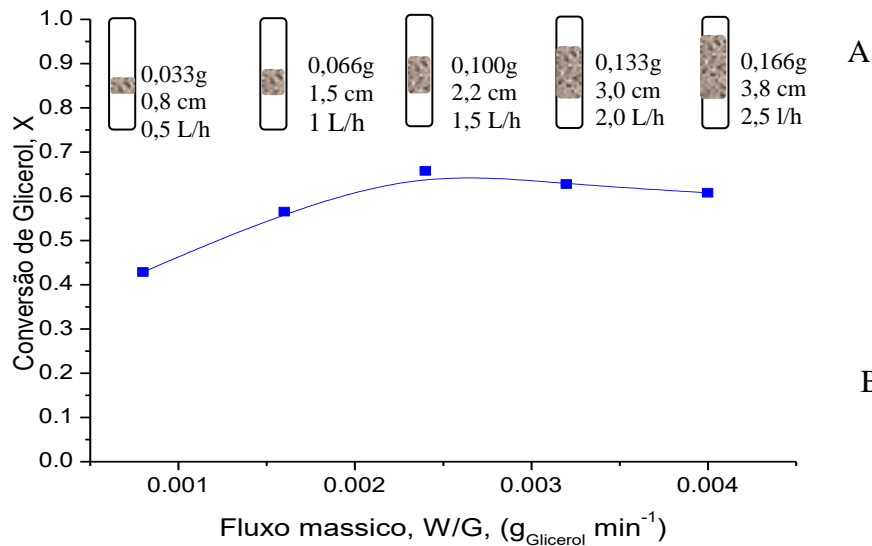
Fonte: elaborado pelo autor.

Nota-se que a taxa conversão de glicerol a partir de 280°C, considerando-se os erros experimentais, deixa de ser influenciada pela temperatura, indicação da inexistência de

limitações de transferência de calor da fase gás (*bulk*) até a superfície das partículas de catalisador (FIGUEIREDO, 1987, WALTER, 2005, SANTOS, 2012).

As limitações de transferência de massa através do filme na superfície das partículas do catalisador foram avaliadas por variação da velocidade alimentação de glicerol, como visto na Figura 27. Secção da curva paralela ao eixo das abcissas indica a região livre das limitações difusionais (BEDABEHERE, 2001, VANNICE, 2005, KORTUNOV, 2005).

Figura 27 – Efeito da vazão de reagente sobre a conversão de glicerol sobre $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$. $T_{\text{reação}} = 316^\circ\text{C}$, vazão de gás de arraste: $8,33 - 58,33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, massa = $0,066 \text{ g} - 0,166 \text{ g}$. Vazão de alimentação de solução de glicerol (5% m/m) = $0,93 - 4,68 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Tempo de contato = $2,03 \text{ s}$. Tempo de reação = 60 min . A) Aumento de volume do leito catalítico. B) Conversão de glicerol



Fonte: elaborado pelo autor.

Essas condições de ausência de limitações de transferência de massa e de calor são necessárias, para permitir o cálculo de parâmetros cinéticos para reação em estudo (SMITH, 1981, JONKEI, 1998, FROMET, 2011, MIURA, 2015, WALLENSTEIN, 2016). Sabendo-se que

$$k_{obs} = k_{intrínseco} + k_{difusional} \quad (56)$$

e na ausência de limitações difusionais, a contribuição difusional ($k_{difusional}$) na constante cinética observada tende a zero e desta forma, o k_{obs} é dito intrínseco ou cinético. Assim, as condições operacionais de temperatura de 250°C a 316°C e vazão de glicerol por massa de catalisador, G/W , de $19,55 \text{ mol}_{\text{glic}}/\text{k}_{\text{gcat}}\cdot\text{h}$ foram adotadas para realização dos testes reacionais para estudo cinético da reação de conversão do glicerol

4.6 Avaliação cinética da conversão de glicerol

Os catalisadores foram testados para avaliar sua atividade e eficiência na conversão de glicerol. As condições reacionais foram mantidas nas condições mais severas de temperatura ($T_{\text{reação}} = 316^{\circ}\text{C}$, Pressão = 1 atm) do intervalo explorado no estudo

4.6.1 Taxa de conversão de glicerol

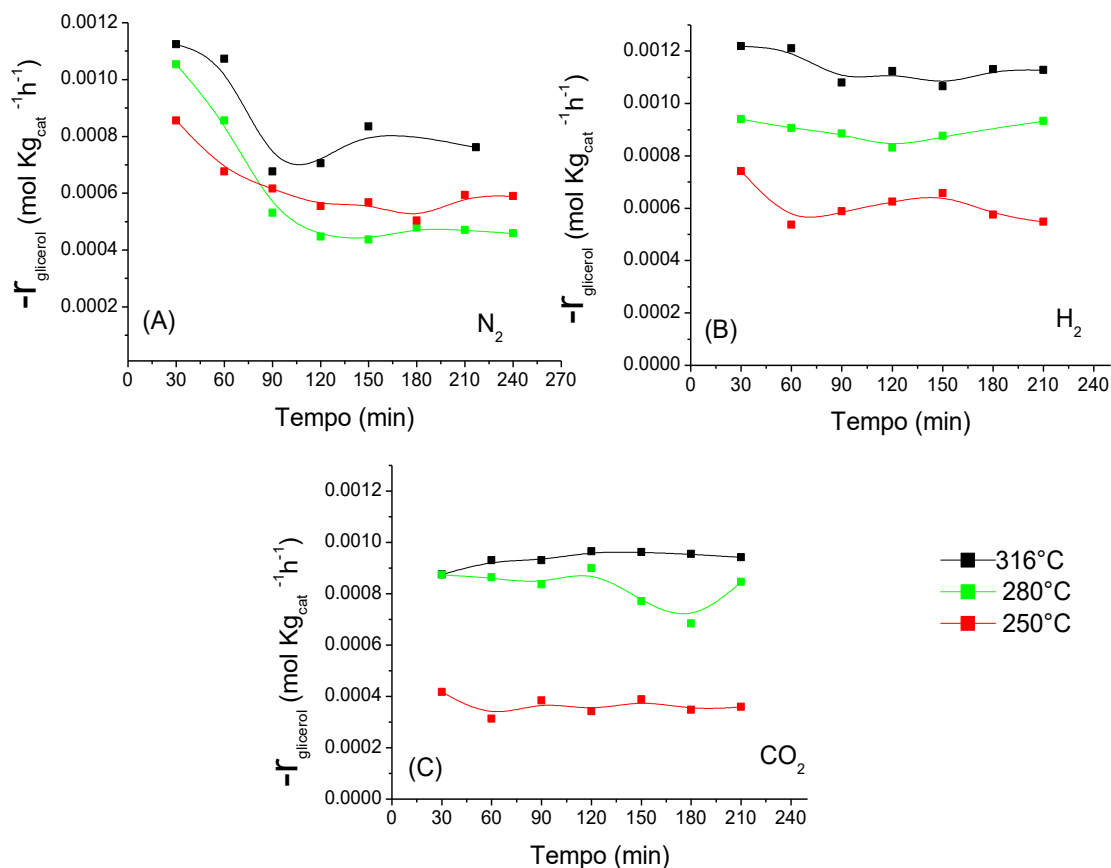
Na Figura 28, podemos observar o perfil de taxa de reação de glicerol em N_2 , H_2 e CO_2 durante testes reacionais de 3 horas.

Nota-se que em atmosfera redutora (Figura 28 (B)), a taxa de conversão do glicerol é fortemente influenciada pelo aumento da temperatura, crescendo cerca de 25% com aumento de 30°C e 98% para aumento de 60°C no intervalo de temperatura varrido. Acredita-se que para atmosfera redutora (H_2), o sistema ainda esteja no final da região transiente de transferência de calor (Figura 20), necessitando de mais energia para vencer as limitações do filme gasoso na superfície das partículas catalíticas e que o hidrogênio afete os sítios ativos, CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que são convertidos a CaO e conseqüentemente afetam os grupos $-\text{OH}$ superficiais, envolvidos no processo catalítico.

Para o N_2 e o CO_2 , (Figura 28 (A) e (C)), a influência da temperatura é menos marcante. A queda inicial da taxa de reação, é creditada à formação da camada de água (vapor) sobre os grupos superficiais de CaCO_3 que tem sua atividade catalítica afetada pelo grau de cobertura pelas moléculas de água (ADDARI, 2015), resultante do aumento da entalpia de adsorção com o grau de cobertura, como previsto por Forbes (2011).

Os catalisadores testados demonstram grande estabilidade em atmosfera de CO_2 , reforçando a hipótese da efetiva participação dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{C}=\text{O}$, $\text{Ca}-\text{O}^-$ do carbonato no mecanismo reacional do glicerol (STOSIC, 2014; WU, 2015), onde a ligação de hidrogênio entre a água e o íon carbonato superficial é responsável pela abstração do próton do grupo hidroxila primário do glicerol, com ativação das ligações do glicerol (KONDAWAR, 2017). De forma geral, o ininterrupto fluxo de reagentes para o interior dos poros e a saída de produtos e material não convertido, deve afetar a atividade do catalisador, pelo acúmulo destes materiais carbônicos nos sítios catalíticos (PARK, 2015), como observado nos gráficos de TPR para análise dos catalisadores após teste reacional (Figura 37).

Figura 28 – Taxa de reação de glicerol sobre $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$. $T_{\text{reação}} = 250^\circ\text{C} - 316^\circ\text{C}$, massa = 0,1330g, solução de glicerol a 5% (m/m), vazão de solução de glicerol: $3,74 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ gás de arraste: vazão de gás de arraste = $33,33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. (A) gás de arraste nitrogênio; (B) hidrogênio (C) dióxido de carbono

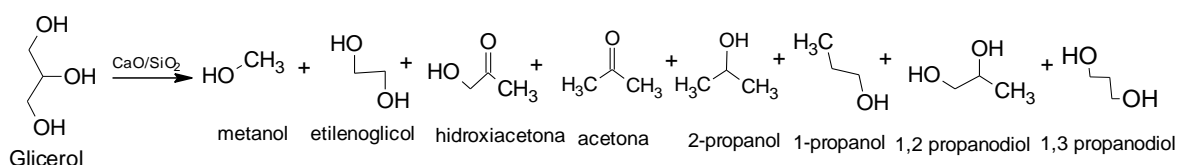


Fonte: elaborado pelo autor.

4.6.2 Seletividades

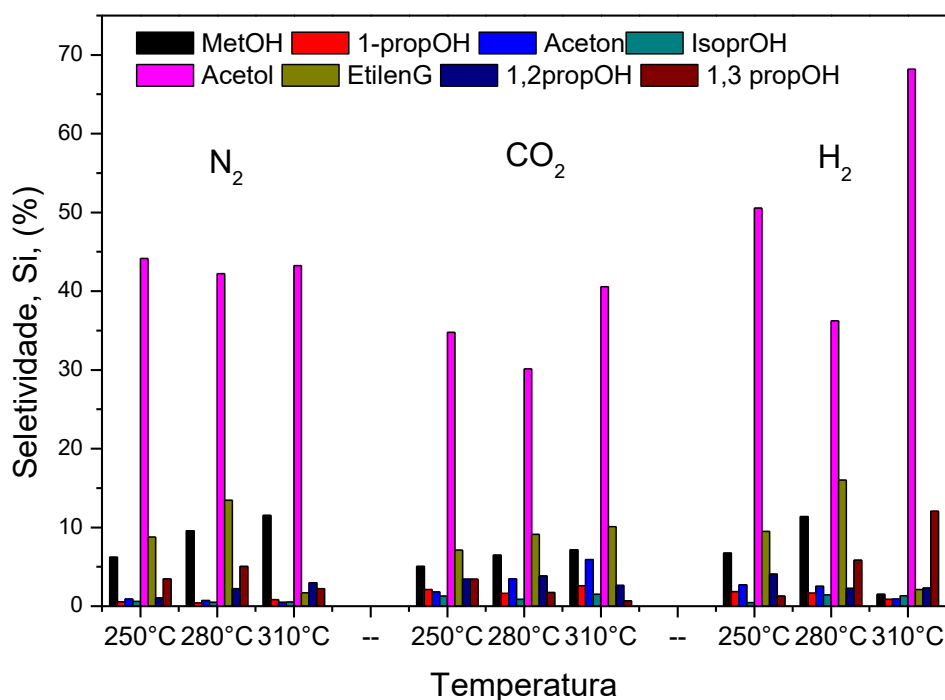
A conversão do glicerol sobre o PtAgCaO/SiO_2 apresentou grande seletividade para a hidroxicetona (acetol) e metanol. Em menores quantidades, são produzidos também a acetona, o 1-propanol, 2-propanol, 1,2 propanodiol, 1,3 propanodiol (Figura 29 e Apêndice H). As seletividades para produtos resultantes da reação de desidratação/hidrogenólise do glicerol podem ser observadas na Figura 30.

Figura 29 – Produtos principais em reação de conversão de vapor de glicerol sobre catalisadores de PtAgCaO/SiO_2 à 316°C



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 30 – Seletividade a produtos de desidratação/oxidação de glicerol sobre $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$. $T_{\text{reação}} = 316^\circ\text{C}$, massa = 0,133 g, vazão de solução de glicerol (5%, m/m): $3,74 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, vazão de gás de arraste = $33,33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



Fonte: elaborado pelo autor.

A seletividade para hidroxiacetona praticamente não sofre alteração nesta faixa de temperatura, para a reação em N₂, com valores próximos à 42%. Um significativo aumento na produção de acetol é observado em atmosfera redutora, quando a produção de acetol atinge valor de 68% a 316°C. Uma leve diminuição do rendimento acontece quando do uso da atmosfera de CO₂, com a produção de acetol tendo valor máximo de 40%.

A produção de metanol e etilenoglicol, se mantem estável nas condições experimentais estudadas na passagem de 250°C para 315°C em todas as atmosferas. A maior produção destes compostos acontece com o uso de H₂. Com a variação da temperatura tem pouco efeito sobre o rendimento em metanol e etilenoglicol, mantendo-se em nível próximo de 10% e 13%, respectivamente.

Como produto de hidrogenólise do glicerol, também foi observado o 1,2-propanodiol, com uma seletividade média de 3% a 316°C, e que decresce com a diminuição da temperatura em atmosfera inerte. Comportamento inverso ao observado para atmosferas de H₂ e CO₂, com valores médios de 3% e 3,5%, respectivamente, à 316°C.

O 1,3-propanodiol, apresenta maiores seletividades para atmosfera de H₂, chegando a 12% à 316°C. Sua produção apresenta certa estabilidade (5,5%) em temperaturas a partir de 280°C.

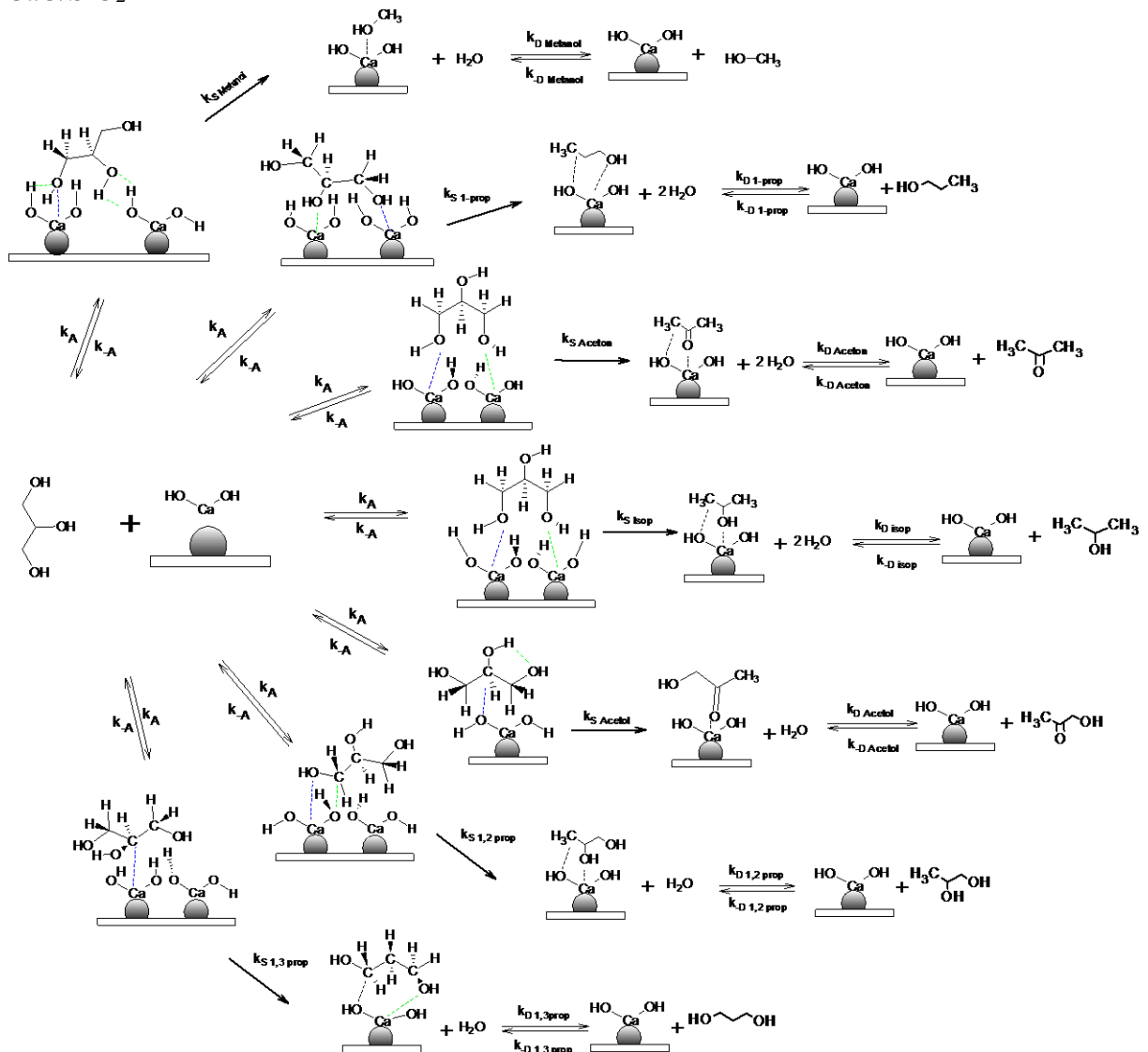
Esse comportamento pode ser associado a alterações dos grupos superficiais OH⁻, Ca, Ca-O, O⁻ envolvidos na produção destes compostos, indicados na Figura 29, sendo que a influência deste binômio temperatura-atmosfera, ainda se encontra sob investigação. A adsorção do glicerol é governada pelas forças de atração eletrostática entre as hidroxilas superficiais, os átomos de cálcio e os grupos siloxanos presentes no catalisador. A formação de ligações de hidrogênio entre os grupos OH⁻ e o glicerol também contribuem para adsorção do glicerol na superfície catalítica.

Devido à reatividade quase que equivalente dos grupos hidroxilas do glicerol, este, pode assumir diversos modos de adsorção (em hidroxilas adjacentes, em hidroxilas terminais, em um único grupo hidroxila, no carbono primário, no carbono secundário e/ou combinação destes modos de adsorção. Alguns destes modos são indicados na Figura 31, sendo considerado ainda a possibilidade de adsorção em 1 (um) ou 2 (sítios ativos), seguindo uma cinética de Langmuir-Hinshelwood (FOGLER, 2002, HOO, 2014, GÓMEZ-MARÍN, 2014, MIURA, 2015, NOSAKA, 2018).

A conversão do glicerol deve seguir mecanismo semelhante àquele indicado para desidratação de álcoois primários e secundários, onde há protonação da hidroxila do glicerol, resultando no complexo ativado superficial e posterior eliminação desta hidroxila via mecanismos E1. A diferença de eletronegatividade entre o Ca e O, aumenta a labilidade do H⁺ da hidroxila superficial, por efeito indutivo do cálcio para o oxigênio. Esse efeito é intensificado pela dopagem do catalisador com metais de transição, como a prata e a platina (FIGUEREDO, 1986, TERESHCHUK, 2014), que aumentam o fluxo de elétrons para os sítios ativos e conseqüentemente, aumenta a sua reatividade, como pôde ser observado neste estudo, pelo comportamento dos catalisadores dopados com Pt e Ag.

Em alguns casos, a exemplo do mecanismo de formação da hidroxiacetona (acetol), após a eliminação das hidroxilas, temos rearranjos com transferência de prótons entre o catalisador e a molécula, gerando complexo ativados superficiais mais estáveis, semelhante ao mecanismo de rearranjo de carbocátions (rearranjo de Wagner-Meerwein) (ALLINGER, 1986, LEBŒUF, 2012, WU, 2016, NISHIYAMA, 2017) observado para desidratação de álcoois.

Figura 31 - Sistema de equações concorrentes de consumo de glicerol sobre catalisadores de CaO/SiO₂



Fonte: elaborado pelo autor.

Além da hidroxiacetona (acetol) e do metanol, a formação de outros produtos com menor seletividade (acetona, 1-propanol, 2-propanol (isopropanol), 1,2 –propanodiol, 1,3-propanodiol) pode ser associada aos diversos modos de adsorção do glicerol que possibilitam ativação de diferentes partes da molécula de glicerol, com eliminação de grupos moleculares e/ou rearranjos, além de estarem associados a processos de adsorção em dois sítios ativos, que apresenta um maior efeito de impedimento estérico, diminuindo o número de choques efetivos para reação de desidratação, como indicado no cálculo dos parâmetros cinéticos para esses produtos (Tabela 09).

4.6.3 Parâmetros cinéticos

4.6.3.1 Parâmetros globais

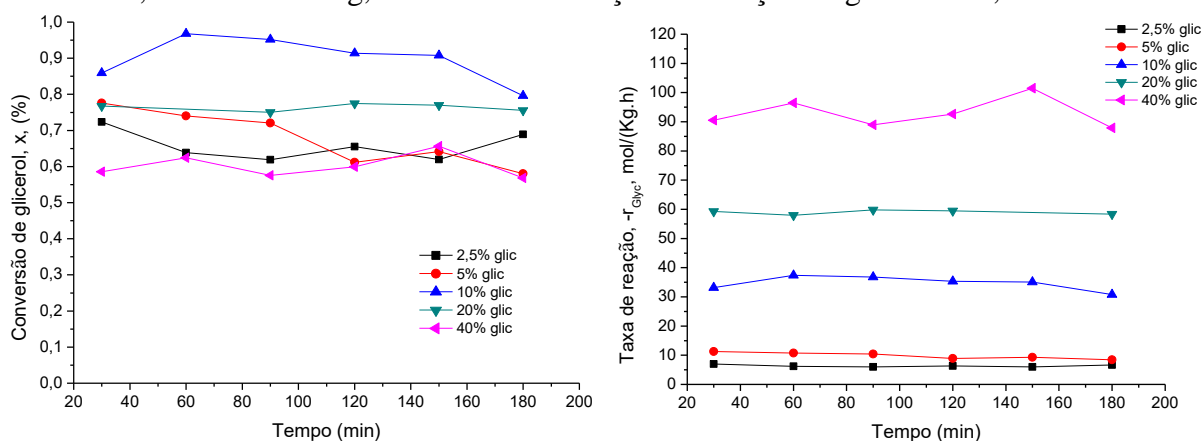
Neste estudo foi avaliado o efeito da pressão de vapor de glicerol na corrente de alimentação do reator sobre a conversão de glicerol e a taxa de reação, no intervalo de $5,0 \times 10^{-3}$ a $1,1 \times 10^{-1}$ mmHg (2,5% - 40% (m/m)) como pode ser observado na Figura 32 e Figura 33 a seguir.

No intervalo de concentração estudado, o catalisador apresenta comportamento estável relativo à capacidade de conversão do reagente ao longo do tempo de reação e aumento da conversão com aumento da pressão de vapor do glicerol. Este comportamento sugere que o catalisador ainda não teve toda a sua capacidade de processamento atingida, podendo ser utilizada com soluções de glicerol ainda mais concentradas.

Pelo comportamento da taxa de reação inicial em função da pressão de vapor de glicerol, podemos notar que a taxa de reação aumenta com P_{Glic} , para baixas pressões de vapor, como indicado na Figura 32.

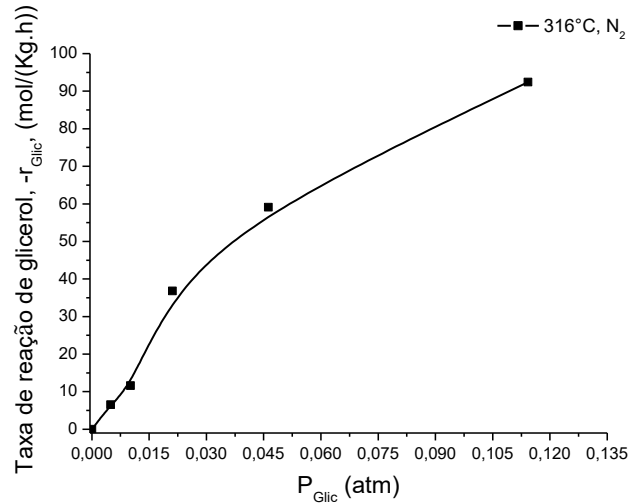
Em pressões mais elevadas, a taxa de reação sofre pouca influência de P_{Glic} , tendendo a um valor constante (Figura 33). Isto é característico de sistemas onde a taxa de reação é governada pela etapa de reação na superfície (WRÓBEL, 2006, RUDZINSKI, 2008, HESS, 2017). Esse comportamento corrobora com as hipóteses mecanísticas anteriormente apresentadas para conversão do glicerol.

Figura 32 - Conversão e taxa de reação de glicerol sobre $Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO_2$ em função da concentração de glicerol na corrente de alimentação. $T_{reacção} = 315^{\circ}C$, vazão gás de arraste = $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, massa = 100 mg, vazão de alimentação de solução de glicerol = $3,6 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 33 - Taxa inicial de reação de glicerol sobre $Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO_2$ em função da pressão de vapor de glicerol na corrente de alimentação. $T_{reação} = 315^{\circ}C$, vazão gás de arraste = $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, massa = 100 mg, vazão de alimentação de solução = $3,6 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$



Fonte: elaborado pelo autor.

No início do processo, quando as pressões de vapor dos produtos tendem a zero, $P_i \rightarrow 0$, a equação da taxa de reação é descrita como na equação 32.

$$-r_{S_{Glic}}^0 = k_{obs} \frac{P_{Glic}}{1 + P_{Glic} K_{A_{Glic}}} \quad (32)$$

sendo k_{obs} a constante de taxa de reação observada.

Para análise dos dados cinéticos, a linearização da equação de taxa permite a determinação da constante de taxa de reação e a constante de adsorção do glicerol. Assim, dividindo ambos os lados da equação por P_{Glic} , e invertendo a equação, chega-se a

$$\frac{P_{Glic}}{-r_{S_{Glic}}^0} = \frac{1}{k_{obs}} + \frac{K_{A_{Glic}}}{k_{obs}} P_{Glic} \quad (57)$$

Foram calculadas as constantes de adsorção e a constante de taxa de reação do glicerol nos testes catalíticos mostrados na Figura 24 e são apresentados na Tabela 07 a seguir. De forma geral, os catalisadores dopados com prata e com platina apresentam taxa de reação, constante de taxa de reação e constante de adsorção com valores muito próximos, confirmando a hipótese de semelhança de comportamento catalítico entre a prata e a platina para a conversão do glicerol em hidroxiacetona.

Tabela 7 - Constantes de adsorção de glicerol e constante de taxa de reação de glicerol

N ₂				
Catalisador	X _{Gly}	r _{Gly} (mol Kg ⁻¹ .h ⁻¹)	K _{A Gly}	k _{obs} (Kg _{cat} .mol ⁻¹ .h ⁻¹)
CaO/SiO ₂	0,108	1,3285	1,1764×10 ²	2,1918×10 ²
Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	0,7748	9,5447	2,2748 ×10 ²	2,6231×10 ³
Pt _{0,2} CaO/SiO ₂	0,7721	9,5206	2,3009×10 ²	2,6414×10 ³
Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	0,6395	9,7949	1,2908×10 ²	1,7281×10 ³
CO ₂				
Catalisador	X _{Gly}	r _{Gly} (mol Kg ⁻¹ .h ⁻¹)	K _{A Gly}	k _{obs} (Kg _{cat} .mol ⁻¹ .h ⁻¹)
CaO/SiO ₂	0,5962	7,3448	1,7508×10 ²	1,6337×10 ³
Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	0,5378	6,6323	1,5845 ×10 ²	1,3650×10 ³
Pt _{0,2} CaO/SiO ₂	0,4930	6,0730	1,5796×10 ²	1,2468×10 ³
Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	0,7880	12,1047	1,9287×10 ²	2,9077×10 ³
H ₂				
Catalisador	X _{Gly}	r _{Gly} (mol Kg ⁻¹ .h ⁻¹)	K _{A Gly}	k _{obs} (Kg _{cat} .mol ⁻¹ .h ⁻¹)
CaO/SiO ₂	0,5448	6,7464	1,6161×10 ²	1,4098×10 ³
Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	0,4947	6,0940	1,4974×10 ²	1,2011×10 ³
Pt _{0,2} CaO/SiO ₂	0,5150	6,3512	1,5619 ×10 ²	1,2927×10 ³
Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	0,4792	8,0242	0,936 ×10 ²	1,1050×10 ³

Fonte: elaborado pelo autor.

Durante etapa de síntese dos catalisadores, na etapa de impregnação do catalisador com prata e platina, na mistura das soluções de AgNO₃ e K₄[PtCl₆], há mudança de coloração da solução de platina, de amarelo ouro para caramelo, um indicativo de formação de complexos de coordenação bimetálicos (ALBINATI, 1993, BROWN, 2004, KENNEDY, 2013 CHICO, 2016), o que leva possivelmente à menor dispersão desses metais, com localização dos átomos da prata e da platina em sítios próximos, na superfície catalítica. Os sítios ativos sob influência simultânea da prata e platina devem apresentar maior reatividade, devido ao maior fluxo de elétrons a partir dos átomos metálicos. A taxa de reação nos catalisadores bimetálicos é maior em todas as atmosferas testadas (vide Tabela 7).

Foram calculadas as energias de ativação para o Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂, na faixa de temperatura 250°C - 316°C, para as diferentes atmosferas estudadas (Figura 28), como exposta na Tabela 8 a seguir

Podemos observar que a conversão de glicerol se inicia em patamares superiores quando empregamos N₂ como gás de arraste, sofrendo intensa desativação (Figura 28) nos primeiros instantes, apresentando uma conversão média estabilizada em patamares mais baixos se comparados aos encontrados para o catalisador em atmosfera de H₂ e CO₂.

Tabela 8 – Constantes de taxa de reação e energias de ativação para conversão de glicerol sobre Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂

Gás	250°C		280°C		316°C		k_0	E_a (kJ/mol)
	X_{med}	k_{obs} (min ⁻¹)	X_{med}	k_{obs} (min ⁻¹)	X_{med}	k_{obs} (min ⁻¹)		
N ₂	0,4103	9,308×10 ²	0,4237	9,713×10 ²	0,5949	1,593×10 ³	1,09×10 ⁵	21,03
H ₂	0,4103	7,345	0,5293	9,353	0,8373	1,482×10 ¹	3,45×10 ³	26,86
CO ₂	0,2515	4,483	0,5993	1,059×10 ¹	0,6464	1,143×10 ¹	2,20×10 ⁴	36,39

Fonte: elaborado pelo autor.

Apesar deste fato, nota-se, pelos valores da energia de ativação (E_a) determinados, que a temperatura tem menor efeito sobre a taxa de reação de glicerol para atmosfera inerte (21,03 kJ/mol). Neste caso, o controle de temperatura do reator torna-se um parâmetro operacional de grande importância para manutenção dos níveis de conversão do glicerol, quando do uso do H₂ (26,863 kJ/mol) ou do CO₂ (36,39 kJ/mol).

Estes valores de energia de ativação globais podem ser considerados baixos e estão em acordo com valores observados por Brainer *et al* (2014) para catalisadores de platina suportado em carvão ativo para conversão de glicerol a ácidos orgânicos em meio líquido

4.6.3.2 Constantes de taxa de reação específica (k_i) de formação de produtos.

O valor da constante de taxa de reação, constante de taxa de reação, de cada produto obtido da conversão do glicerol, foram obtidos empregando-se a equação 42 e os valores de energia de ativação por meio da equação 43, para as condições de operação diferencial, no estado estacionário, são listados na Tabela 9.

A taxa de reação para a hidroxiacetona (acetol) apresenta os maiores valores, como esperado devido as maiores seletividades observadas para esses produtos, em todas as condições de atmosfera estudadas. Na Figura 30, observa-se que a seletividade para a formação de acetol sofre pouca influência da temperatura na atmosfera inerte, com valor de 19 kJ/mol (Tabela 9).

Tabela 9 – Taxa de reação específica (r_i), constante de taxa de reação específica (k_i), fator pre-exponencial específico (k_0^i) e energias de ativação para conversão de glicerol a produtos (E_a^i) sobre Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂

Gás de arraste	Produto	$r_i^{*†}$	k_i^*	k_0^i	E_a^i (kJ/mol)
N ₂	Metanol	1,6706	$1,93 \times 10^3$	$6,67 \times 10^6$	42,49
	1-propanol	0,1183	$1,29 \times 10^2$	$2,16 \times 10^1$	34,60
	Acetona	0,0725	$7,92 \times 10^1$	$3,92 \times 10^2$	9,26
	Isopropanol	0,0738	$8,06 \times 10^1$	$8,83 \times 10^2$	14,48
	Hidroxiacetona	6,2721	$8,83 \times 10^3$	$2,08 \times 10^5$	18,76
	Etilenoglicol	0,2436	$2,67 \times 10^2$	$1,27 \times 10^4$	12,80
	1,2 propanodiol	0,4340	$4,79 \times 10^2$	$4,51 \times 10^7$	58,41
	1,3 propanodiol	0,3226	$3,55 \times 10^2$	$3,35 \times 10^4$	22,50
CO ₂	Metanol	1,0402	$1,11 \times 10^3$	$5,09 \times 10^7$	53,87
	1-propanol	0,3784	$3,94 \times 10^2$	$1,31 \times 10^4$	17,02
	Acetona	0,8589	$9,11 \times 10^2$	$3,88 \times 10^{10}$	87,21
	Isopropanol	0,2212	$2,29 \times 10^2$	$2,81 \times 10^4$	23,21
	Hidroxiacetona	5,8846	$7,76 \times 10^3$	$7,69 \times 10^4$	11,21
	Etilenoglicol	0,6476	$6,82 \times 10^2$	$9,75 \times 10^5$	31,36
	1,2 propanodiol	0,3477	$3,62 \times 10^2$	$6,46 \times 10^4$	22,31
	1,3 propanodiol	1,0608	$1,13 \times 10^3$	$5,06 \times 10^7$	52,46
H ₂	Metanol	0,2171	$2,26 \times 10^2$	1,94	22,79
	1-propanol	0,1257	$1,30 \times 10^2$	$1,31 \times 10^7$	55,51
	Acetona	0,1326	$1,37 \times 10^2$	$3,46 \times 10^6$	48,03
	Isopropanol	0,1924	$1,99 \times 10^2$	$1,36 \times 10^9$	78,49
	Hidroxiacetona	9,8686	$1,71 \times 10^4$	$3,10 \times 10^8$	52,28
	Etilenoglicol	0,3059	$3,19 \times 10^2$	$6,26 \times 10^4$	23,37
	1,2 propanodiol	0,3350	$3,50 \times 10^2$	$7,35 \times 10^9$	81,51
	1,3 propanodiol	1,7469	$1,92 \times 10^3$	$1,08 \times 10^{14}$	123,20

*valores determinados para reação à 316°C. † $mol\ kg_{cat}^{-1}h^{-1}$

Fonte: elaborado pelo autor.

Em CO₂ e H₂, as magnitudes da energia de ativação são diferentes (11 e 52 kJ/mol, respectivamente), denotando que o aumento de temperatura melhora significativamente a seletividade para esse produto em atmosfera redutora. O metanol, em N₂ e CO₂, apresenta energias de ativação superiores às aquelas observadas para a hidroxiacetona, indicando que o aumento de temperatura deve favorecer a sua produção.

Os outros produtos minoritários, apresentam número de choques efetivos (k_0^i) com menor magnitude se comparadas ao acetol e metanol, levando a uma menor produtividade. Os valores de energia de ativação indicam que o controle de temperatura reacional deve afetar a seletividade de velocidade, S_{ij} , em sistema de reações paralelas, como indicado por Fogler (2002).

O efeito da temperatura sobre o parâmetro de sensibilidade de velocidade, “S_{ij}” pode ser determinada a partir da razão de velocidade específicas de reação (seletividade de

velocidade), por exemplo, entre a hidroxiacetona (produto principal) e o metanol (subproduto), podemos escrever

$$S_{Hidroxi-metOH} = \frac{r_{Hidroxi}}{r_{Metanol}} = \frac{k_{Hidroxi}}{k_{Metanol}} = \frac{k_0^{Hidroxi}}{k_0^{Metanol}} e^{-[(E_A^{Hidroxi} - E_A^{Metanol}) / RT]} \quad (58)$$

A partir dos valores de energia de ativação na Tabela 9, a sensibilidade de velocidade entre a formação da hidroxiacetona e o metanol, $S_{Hidroxi-metOH}$, é de 4,58, indicando que a reação deve ser conduzida em temperaturas mais altas, em atmosfera inerte (N_2) para minimizar a formação de metanol, mas não deve ser tão alta que possibilite reações de decomposição térmica do glicerol. Quando a atmosfera muda para CO_2 ou H_2 , $S_{Hidroxi-metOH}$ apresenta valores de 6,99 e 75,77, respectivamente, indicando que temperaturas de reação mais altas devem diminuir a proporção de metanol formado, assim como de todos os outros subprodutos identificados.

4.7 Testes de reuso

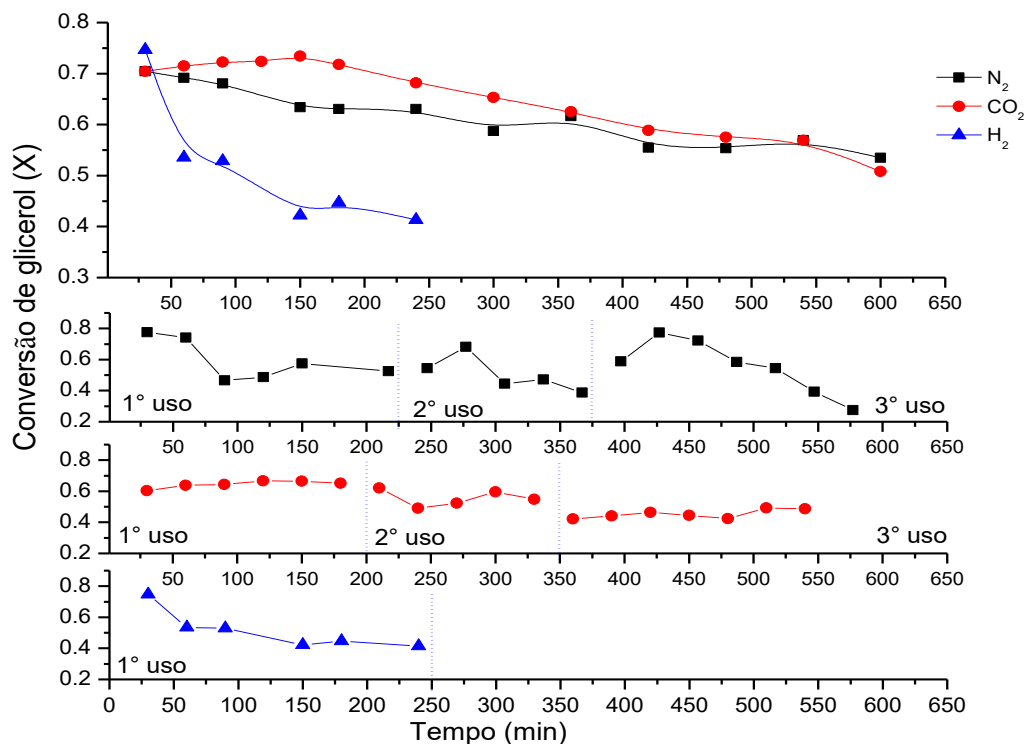
Na Figura 34, podemos acompanhar a conversão de glicerol ao longo do teste catalítico sobre $Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO_2$, onde para atmosfera de N_2 e CO_2 , há uma lenta desativação do catalisador, com uma redução média de 26% em sua atividade em aproximadamente 10 horas. Para atmosfera de H_2 , essa redução é mais drástica, com decréscimo de 45% na atividade em 3 horas de reação, sendo essa desativação associada especialmente à quimissorção de glicerol no catalisador, que bloqueia e/ou envenena progressivamente os sítios ativos, como indicado nos testes de TPR pós reação (Figura 38).

Outra observação realizada quando do uso de H_2 , é relativa à pulverização das partículas e consequente perda de carga no leito catalítico, que chega a um bloqueio total do fluxo de gás de arraste, após 3 horas de reação.

O processo de reativação dos catalisadores em ciclos de reação e reativação (Figura 34), não regenera a atividade inicial do catalisador, exibida no início do 1º ciclo, ficando em valores semelhantes àquele apresentado no final do ciclo reacional anterior, no caso do N_2 e CO_2 . A reativação do catalisador em atmosfera inerte, semelhante ao procedimento realizado antes do teste catalítico, promove a gaseificação do glicerol e dos alcóoxidos adsorvidos na superfície catalítica. Causa ainda a formação de coque, levando ao

escurecimento do catalisador a cada ciclo de reativação e impedindo a retomada da atividade inicial do catalisador (LEI, 2016, MAHAMULKAR, 2016, CHE, 2017).

Figura 34 – Desativação e reuso de $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$ na conversão de glicerol. $T_{\text{reação}} = 316^\circ\text{C}$, massa = 0,1330g, vazão de solução de glicerol (5% (m/m)) = $3,74 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, vazão de gás de arraste (N_2) = $33,33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



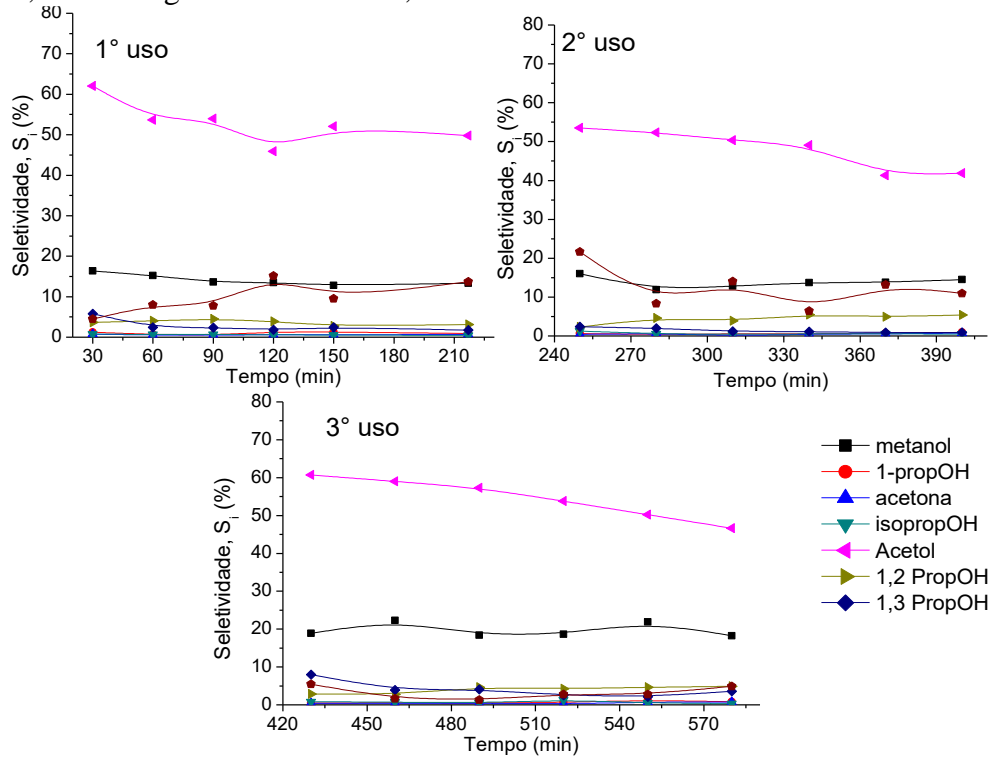
Fonte: elaborado pelo autor.

Quando do uso do H_2 , a reativação do catalisador não foi possível devido às alterações estruturais como diminuição do tamanho de partícula (pulverização), que resulta em entupimento do leito catalítico.

Foi monitorada a seletividade dos diversos produtos após cada ciclo de reação/ativação, como visto nas Figuras 35 e 36.

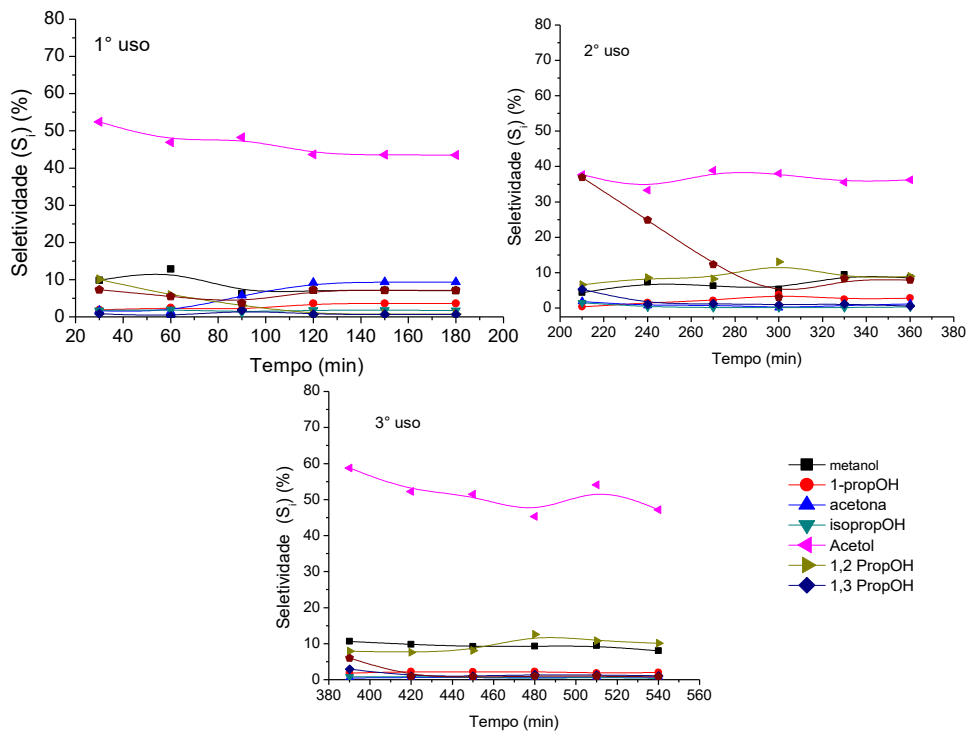
A composição do efluente do reator manteve-se estável ao longo do tempo de reação, com alguma flutuação para o teor de hidroxiacetona (acetol) e metanol, o que pode ser associado ao bloqueio dos sítios ativos pela quimisorção do reagente, ou por alterações dos grupos superficiais causadas pelas condições hidrotérmicas do teste. Devido à impossibilidade de regeneração do catalisador testado com H_2 , não foi possível avaliar o comportamento da seletividade após a reativação catalítica.

Figura 35 – Seletividades para reação de glicerol sobre $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$ em N_2 . $T_{\text{reação}} = 316^\circ\text{C}$, massa = 0,1330g, vazão de solução de glicerol (5% m/m) = $3,74 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, vazão de gás de arraste = $33,33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 36 – Seletividades para reação de glicerol sobre $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$ em CO_2 . $T_{\text{reação}} = 316^\circ\text{C}$, massa = 0,1334g, vazão de solução de glicerol (5% m/m) = $3,74 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, vazão de gás de arraste = $32,75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



Fonte: elaborado pelo autor.

Os testes catalíticos de 10 horas indicam a lenta desativação dos catalisadores, com queda média de 2,5% - 3% por hora na atividade catalítica para atmosfera de N₂ e CO₂. Esse comportamento associado ao lento bloqueio dos sítios ativos por grupos alcóoxidos oriundos da decomposição do reagente, como indicado Figura 38, onde a análise do gás efluente do sistema de redução à temperatura programada, indicou a presença de gás metano, resultante da gaseificação de compostos adsorvidos na superfície catalítica pós-teste reacional.

Para o catalisador testado em N₂ e CO₂, o processo de envelhecimento catalítico (bloqueio de poros e/ou coalescência de sítios metálicos), deve constituir o principal mecanismo de desativação catalítica. Quando do uso de H₂ como gás de arraste, a perda de atividade, está associada à adsorção irreversível de reagente e à pulverização das partículas do catalisador, com conseqüente aumento da perda de carga (aumento da pressão por entupimento do leito catalítico).

O ajuste dos modelos de cinética de desativação de 1ª e de 2ª ordem às curvas de X vs t para o catalisador Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂ e os valores de k_d são mostrados na Tabela 10.

TABELA 10 – Parâmetros de cinética de desativação de Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂ na conversão de glicerol à hidroxiacetona, à 316°C.

		Cinética de desativação		1ª ordem		2ª ordem	
Gás de arraste	X (%)	k_{obs} (Kg _{cat} .mol ⁻¹ .h ⁻¹)	$-r_{Gly}$ (mol/Kg.h)	k_d	R ²	k_d	R ²
N ₂	0,6155	1,70×10 ³	12,79	5,00×10 ⁻⁴	0,907	4,92×10 ⁻⁴	0,910
CO ₂	0,5150	1,29×10 ³	6,35	5,00×10 ⁻⁴	0,902	6,13×10 ⁻⁴	0,903
H ₂	0,4947	1,20×10 ³	6,09	2,70×10 ⁻³	0,898	3,75×10 ⁻³	0,941

Fonte: elaborado pelo autor.

Aqui, podemos destacar que a magnitude das constantes de taxa de reação do glicerol é 10⁶ ou 10⁷ vezes maior que a constante de taxa de desativação catalítica, caracterizando um sistema com lenta desativação, conforme podemos constatar pelas curvas de X vs t para os testes reacionais de 10 horas, conduzidos para o estudo da desativação catalítica mostrados na Figura 33. Essa desativação deve seguir uma cinética de 2ª ordem nas atmosferas testadas.

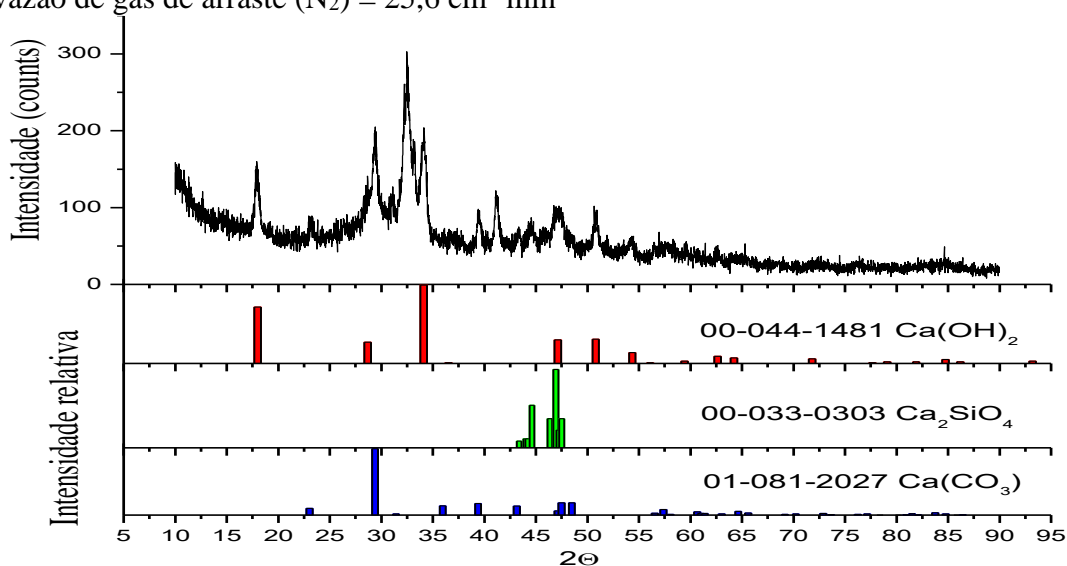
4.8 Caracterizações pós teste

Foram realizados testes de caracterização dos materiais catalíticos após os testes reacionais para avaliar alterações sofridas durante o processo reacional. As análises de difração de raios X e redução à temperatura programada são expostos a seguir.

4.8.1 Difração de raios-X

A Figura 37 indica que a fase $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ hexagonal (Vaterite) foi destruída durante o processo reacional, persistindo as fases $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hexagonal), CaCO_3 (romboédrico) e Ca_2SiO_4 (ortorrômbico).

Figura 37 – Difração de raios X de amostra de CaO/SiO_2 após teste de reação de glicerol. $T_{\text{reação}} = 316^\circ\text{C}$, massa = 0,1003g, vazão de solução de glicerol (5% (m/m)) = $2,80 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, vazão de gás de arraste (N_2) = $25,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



Fonte: elaborado pelo autor.

As fases cristalinas identificadas nos catalisadores após a reação de conversão de glicerol, a 316°C , estão indicadas na Tabela 11. O hidróxido de cálcio é uma fase recorrente nos catalisadores. Esta fase é originada nas condições hidrotérmicas de realização do teste catalítico. Acredita-se que esta fase tem ação catalítica por participação dos grupos superficiais hidroxilas (-OH), visto que os catalisadores se mantêm ativos, com conversões médias de até 50%, mesmo após término do período de desativação intenso, aqui relacionado, com a transformação dos óxidos e carbonatos de cálcio para forma de hidróxidos (Vide Figuras 25 e 34).

As alterações das fases cristalinas, em geral, cessam após meia hora de reação, coincidente com o final do período difusional transiente na conversão do glicerol, estabilizado após 30 minutos de reação (regime difusional estacionário), explicando o comportamento das curvas de conversão e de taxa de reação observado nas Figura 23.

Tabela 11 – Fases cristalinas identificadas em amostras de catalisadores PtAgCaO/SiO₂ após reação de oxidação de glicerol a 316°C

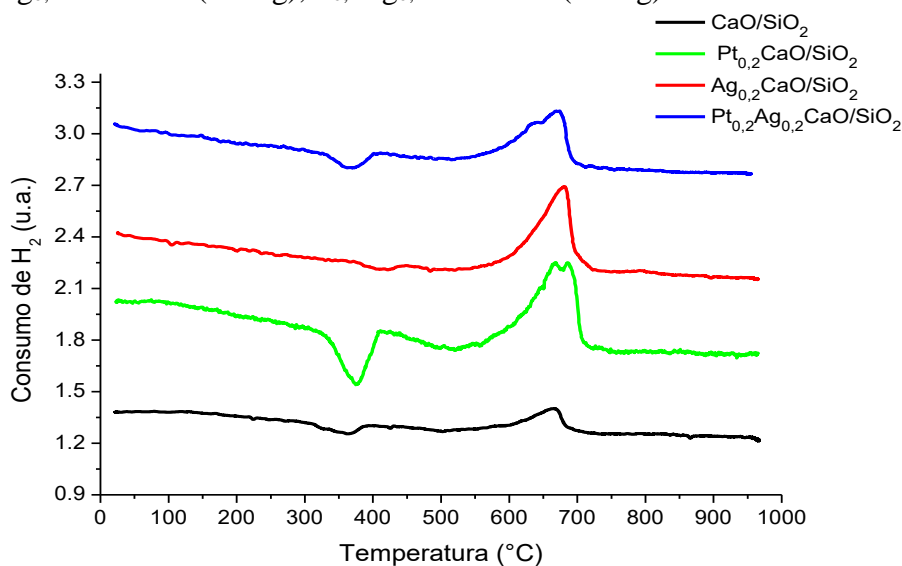
Catalisador	Fase	Fórmula	Sistema cristalino
CaO/SiO ₂	Portlandite (hidróxido de cálcio)	Ca(OH) ₂	Hexagonal
	Carbonato de cálcio	CaCO ₃	Romboédrico
	Silicato de cálcio	Ca ₂ SiO ₄	Ortorrômico
Pt _{0,2} CaO/SiO ₂	Carbonato de cálcio	CaCO ₃	Romboédrico
	Silicato de cálcio	Ca ₂ SiO ₄	Ortorrômico
Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	Hexagonal
	Silicato de cálcio	Ca ₂ SiO ₄	Ortorrômico
Pt _{0,2} Ag _{0,2} CaO/SiO ₂	Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	Hexagonal
	Carbonato de cálcio	CaCO ₃	Romboédrico
	Silicato de cálcio	Ca ₂ SiO ₄	Ortorrômico

Fonte: elaborado pelo autor.

4.8.2 Redução à temperatura programada

Após os testes catalíticos, as análises de redução à temperatura programada, mostrados na Figura 38, indica a fase CaCO₃ presentes nas amostras, como banda de consumo de H₂ a 690°C – 700°C (LEO, 2016), em correspondência ao esperado para compostos de cálcio (CaCO₃) submetidas a condições hidrotérmicas (STILES, 1987).

Figura 38 – Redução à temperatura programada pós teste reacional. Mistura padrão redutora H₂-N₂ 8% (v/v), vazão de 15 cm³min⁻¹, de taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, massa da amostra: CaO/SiO₂ (38 mg), Pt_{0,2}CaO/SiO₂ (38 mg), Ag_{0,2}CaO/SiO₂ (50 mg), Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂ (38 mg)



Fonte: elaborado pelo autor.

O pico invertido próximo a 400°C, presente nos gráficos de TPR em todas as amostras relaciona-se com a evolução de gases oriundo da decomposição de compostos orgânicos, como o glicerol e ou alcóoxidos gerado durante o teste catalítico e adsorvidos no catalisador durante o processo reacional (RODRIGUES, 2013, OPALKA, 2014, KUHN, 2015, LEI, 2016).

Os gases liberados à temperatura dos picos negativos foram recolhidos e injetado em sistema cromatográfico (Cromatógrafo modelo Simple Chrom II, coluna capilar Supelco DB5 de 20 m, $T_{\max} = 225^{\circ}\text{C}$, detector de ionização em chama, $T_{\text{coluna}} = 35^{\circ}\text{C}$), tendo tempo de retenção, t_R , de 1,81 min, correspondente ao gás metano, que corrobora com a hipótese de metanação dos compostos (reagentes e/ou produtos) adsorvidos nos catalisadores. Os catalisadores contendo platina tiveram uma tendência a reter uma maior quantidade de compostos (alcóoxidos) em sua estrutura (WATSON, 2000, HU, 2015, GARCIA, 2016, LEI, 2016).

5 CONCLUSÕES

O CaO/SiO₂ apresenta potencial catalítico para a conversão do vapor glicerol em hidroxiacetona. A dopagem do catalisador com Ag e/ou Pt, melhora seu desempenho para reação conversão catalítica de glicerol em atmosfera inerte (N₂). Já em atmosferas de H₂ e CO₂, os desempenhos de todos os sólidos foram semelhantes, com valores de conversão próximo a 50%, em tempo de contato de 3,2 s, à 316°C.

Os testes reacionais não demonstraram diferença significativa entre o comportamento catalítico observado para o sólido impregnado com platina (Pt_{0,2}CaO/SiO₂) e aquele obtido com prata (Ag_{0,2}CaO/SiO₂), o que qualifica a prata como alternativa economicamente mais viável para o processamento catalítico de glicerol, com conversões e estabilidade comparáveis ao Pt_{0,2}CaO/SiO₂, em todas as atmosferas (N₂, H₂ e CO₂) e faixa de temperatura estudada (210°C – 316°C).

A reação de desidratação/hidrogenólisis do glicerol é energeticamente favorecida em atmosfera de N₂, com energia de ativação de 21 kJ mol⁻¹. As velocidades de reação são comparáveis em atmosferas de H₂ e CO₂, com energias de ativação de 27 kJ mol⁻¹ e 36 kJ mol⁻¹, sendo que a seletividade para metanol e acetol na atmosfera oxidante de CO₂ é ligeiramente superior àquela observada em H₂.

A obtenção de subprodutos como o isopropanol, 1-propanol, 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol, pode ser minimizada pelo uso de temperaturas de reação mais baixas em

atmosfera inerte. Em atmosfera de CO_2 e H_2 , deve-se usar temperaturas mais altas para diminuir a proporção de subprodutos na conversão catalítica do glicerol.

A desativação catalítica é lenta e segue uma cinética de 2ª ordem em atmosfera inerte (N_2) e em atmosfera oxidante (CO_2), sendo possível a reativação “*in situ*” do catalisador, aumentando assim a eficiência do processo catalítico. A pulverização de parte do leito catalítico ocorre quando do uso de H_2 como gás de arraste, onde a perda de carga no leito catalítico dificulta a sua reativação.

A possibilidade de substituição dos processos catalíticos de conversão do glicerol em fase líquida por processo catalítico contínuo em fase vapor pode ser vislumbrada nesse contexto. Sendo vantajosa em termos energéticos para transporte, processamento de matéria prima, recuperação e purificação de produtos, tendo além do baixo tempo de reação (tempo de residência de 3,6 s), conversões e seletividades industrialmente aplicáveis, contribuindo para o aproveitamento do crescente volume de glicerol disponível no mercado.

REFERÊNCIAS

- ADDARI, D., SATTA, A. Influence of HCOO^- on calcite growth from first-principles. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 119, n.34, p. 19780-19788, 2015.
- ALBINATI, A. *et al.* Complexes with platinum-hydrogen-silver bonds. **Journal of American Chemical Society**. v. 115, n.1, p. 169–175, 1993.
- ALBUQUERQUE, E.M., BORGES, L. E. P., FRAGA, M. A. Lactic acid production from aqueous-phase selective oxidation of hidroxyacetone. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 400, p. 64-70. 2015.
- ALMEIDA, T. S., KOKOH, K. B., ANDRADE, A. R. Effect on Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by Pechini method. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.36, n.6 p. 3803-3810. 2011.
- AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. 2006. 80 f. Dissertação (mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2006.
- ANP. **Glicerina gerada na produção de biodiesel**. Disponível em: www.anp.br. Acesso: Ago/2018.
- APPLEGATE, J. R., *et al.* Platinum-nanoparticle-catalyzed combustion of a methanol–air mixture. **Energy Fuels**, v.27, n.7, p. 4014-4020, 2013.
- ARNAUT, L., FORMOSINHO, S., BURROWS, H. **Chemical kinetics: from molecular structure to chemical reactivity**. Netherlands: Elsevier, 2007. 563 p.
- AUNEAU, F., NOËL, S., AUBERT, G., BESSON, M., DJAKOVITCH, L., PINEL, C. On the role of the atmosphere in the catalytic glycerol transformation over iridium-based catalysts. **Catalysis Communications**. n.16, p. 144-149, 2011.
- AYOUB, M., ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.16, n.5, p. 2671-2686, 2012.
- BARROS, H. L. C., MAGALHÃES, W. F. Efeito crioscópico: experimentos simples e aspectos atômico-moleculares. **Química Nova na Escola** v. 35, n. 1, p. 41-47, 2013.
- BELL, C. J., LECLERC, A. C. Effect of relative bed lengths on a platinum/nickel stratified dual bed catalyst for the catalytic partial oxidation of methane at millisecond contact times. **Energy Fuels**, v. 21, n.6, p. 3548–3554, 2007.
- BERG, J C. "Colloidal Systems: Phenomenology and Characterization". **An Introduction to Interfaces and Colloids: The Bridge to Nanoscience**. World Scientific Publishing. 2009.
- BERNARDES, J. C. **Produção de nanopartículas de titanato de bário via método de Pechini**. 2013. 43 p. Monografia (Graduação). Departamento de Física - Universidade Estadual

de Maringá. Maringá, 2013.

BIDABEHRE, C. M., SEDRAN, U. Simultaneous diffusion, adsorption, and reaction in fluid catalytic cracking catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 40, n. 2, p. 530–535, 2001.

BRAGA, T. P. **Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em acetol**. 2012. 115 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2012.

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, n. 4, p. 913-923, 2014.

BIOMERCADO. Oferta de glicerina e produção de biodiesel. **Disponível em:** http://www.biomercado.com.br/not_detalhe.php?noticia=1248. Acesso em: ago/2018.

BODAY, D. J. *et al.* "Functionalization of Silica Nanoparticles for Corrosion Prevention of Underlying Metal". In Kong, Eric S. W. (ed.). **Nanomaterials, Polymers and Devices: Materials Functionalization and Device Fabrication**. John Wiley & Sons. 2015.

BUS, E., BOKHOVEN, J. A. Electronic and geometric structures of supported platinum, gold, and platinum-gold catalysts. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 111, n. 27, p. 9761-9768, 2007.

BUSCA, G. Bases and basic materials in industrial and environmental chemistry: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.48, n.14, p. 6486–6511, 2009.

CALMANTI, R., *et al.* High-temperature batch and continuous-flow transesterification of alkyl and enol esters with glycerol and its acetal derivatives. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v.6, n.3, p.3964–3973, 2018.

CHAUDHARI, R. V., *et al.* Multiphase catalytic hydrogenolysis/hydrodeoxygenation processes for chemicals from renewable feedstocks: kinetics, mechanism, and reaction engineering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 52, n. 44, p. 15226–15243, 2013.

CHE, F., *et al.* Reducing reaction temperature, steam requirements, and coke formation during methane steam reforming using electric fields: a microkinetic modeling and experimental study. **ACS Catal.** v. 7, n. 10, p. 6957–6968, 2017.

CHEN, L., REN, S., YE, X. P. Lactic acid production from glycerol using CaO as solid base catalysts. **Fuel Process Technology**. v.120, p. 40-47, 2014.

CHICO, R., *et al.* Isocyano-triphenylene complexes of gold, copper, silver, and platinum. coordination features and mesomorphic behavior. **Crystal Growth & Design**. v.16, n. 12, p. 6984–6991, 2016.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981. 377p.

CONSTANTINOU, D. A., FIERRO, J. L., EFSTATHIOU, A. M. A comparative study of the steam reforming of phenol towards H₂ production over natural calcite, dolomite and olivine materials. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 95, p. 255–269, 2010.

CORMA, A., GARCÍA, H. Lewis acids: from conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 11. p. 4307–4366, 2003.

KICKLEBICK, G. "Nanoparticles and Composites". In Levy, David; Zayat, Marcos (eds.). **The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications. 3.** John Wiley & Sons. 2015.

KORTUNOV, P., *et al.* Diffusion in fluid catalytic cracking catalysts on various displacement scales and its role in catalytic performance. **Chem. Mater.**, v. 17, n. 9, p. 2466–247, 2005.

DAM, J. T., *et al.* Tuning selectivity of Pt/CaCO₃ in glycerol hydrogenolysis: a design of experiments approach. **Catalysis Communications**. v. 13, n. 1, p. 1–5, 2011.

DASARI, M. A. *et al.* Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis: A: General**. v. 281, n. 1, p. 225–231, 2005.

DODEKATOS, SCHÜNEMANN, G., TÜYSÜZ, H. Recent advances in thermo-, photo-, and electrocatalytic glycerol oxidation. **ACS Catal**. v. 8, n. 7, p. 6301–6333, 2018.

DUTRA, R. C. D., *et al.* A evolução dos preços do diesel e do biodiesel no brasil: consequências econômicas da alteração da mistura obrigatória. **Rio Oil & Gas Expo and Conference**. 2014.

FENG, B. O., AN, H., TAN, E. Screening of CO₂ adsorbing materials for zero emission power generation systems. **Energy Fuels**. v. 21, n. 2, 426–434, 2007.

FENG, S. Platinum supported on WO₃-doped aluminosilicate: a highly efficient catalyst for selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 56, n. 39, p. 11065–11074, 2017.

FERNÁNDEZ-ANCA, D. *et al.* Novel chelate ring-opening induced by silver(I) of five-coordinate palladium(II) and platinum(II) complexes containing tripodal polyphosphines. **Inorg. Chem.**, v. 47, n. 13, p. 5685–5695, 2008.

FIUZA JUNIOR, R. A. **Hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de cobre e cromo**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2012.

FIGUEREDO, L. L.; RIBEIRO, F. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. 240 p.

FINN, M. *et al.* Next-generation water-soluble homogeneous catalysts for conversion of glycerol to lactic acid. **Organometallics**. v. 37, n. 9, p. 1400–1409, 2018.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros

Técnicos e Científicos, 2002. 892p.

FORBES, T. Z., RADHA, A.V., NAVROTSKY, A. The energetics of nanophase calcite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 75, p. 7893–7905, 2011.

FROMENT, G., DEWILDE, J., BISCHOFF, K. **Chemical reactor analysis and design**. 3. ed. Denver: John Wiley & Sons. 2011. 902 p.

FUJIMORI, Y. *et al.* Interaction of water with the CaO (001). **Surface J. Phys. Chem. C**. v. 120, p. 5565–5576, 2016.

GAO-YUAN, Y., *et al.* The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZrO₂-supported CuO catalysts. **Chemical Engineering Journal**. v. 283, p. 759–767, 2016.

GARCIA, A. C. *et al.* Strong impact of platinum surface structure on primary and secondary alcohol oxidation during electro-oxidation of glycerol. **ACS Catal.** v.6, n.7, p. 4491–4500, 2016.

GARGALO, C. L. *et al.* Economic risk assessment of early stage designs for glycerol valorization in biorefinery concepts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55 n. 24, p. 6801–6814, 2016.

GIL, S., *et al.* Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal** v. 178, p. 423–435, 2011.

GÓMEZ-MARÍN, A. M., HERNÁNDEZ-ORTIZ, J. P. Langmuir–Hinshelwood mechanism including lateral interactions and species diffusion for CO electro-oxidation on metallic surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 118, n. 5, p. 2475–2486, 2014.

GONZALEZ-GARAY, A., GONZALEZ-MIQUEL, M., GUILLEN-GOSALBEZ, G. High-value propylene glycol from low-value biodiesel glycerol: a techno-economic and environmental assessment under uncertainty. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 5, p. 5723–5732, 2017.

HARRIS, D. **Análise química quantitativa**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 868 p.

HAKIM, A. *et al.* Studies on CO₂ adsorption and desorption properties from various types of iron oxides (FeO, Fe₂O₃, and Fe₃O₄). **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 55, n. 29, p. 7888–7897, 2016.

HESS, F., OVER, H. Rate-determining step or rate-determining configuration? the deacon reaction over RuO₂(110) studied by DFT-based KMC simulations. **ACS Catal.**, v. 7, n. 1, p. 128–138, 2017.

HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 868 p.

HOO, P., ABDULLAH, A. Z. Kinetics modeling and mechanism study for selective esterification of glycerol with lauric acid using 12-tungstophosphoric acid post-impregnated

sba-15. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n.32, p. 7852–7858, 2015.

HU, J., *et al.* Shape effect of ZnO crystals as cocatalyst in combined reforming–hydrogenolysis of glycerol. **ACS Catal.** v. 3, n.10, p. 2280–2287, 2013.

HU, P., *et al.* Self-Assembly and chemical reactivity of alkenes on platinum nanoparticles. **Langmuir**. v. 31, n.1, p. 522–528, 2015.

HWANG, C., YEH, C. Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 112, n. 2 p. 295-302, 1996.

HWANG, C., YEH, C. Platinum-oxide species formed on progressive oxidation of platinum crystallites supported on silica and silica–alumina. **Journal of Catalysis**. v. 182, p. 48–55, 1999.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da termogravimetria: análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. Araraquara: Giz Editorial, 2004. 98 p.

IUPAC. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & App. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JANAMPELLI, S., SRINIVAS DARBHA, S. Metal oxide-promoted hydrodeoxygenation activity of platinum in Pt-MO_x/Al₂O₃ catalysts for green diesel production. **Energy Fuels**, v. 32, n. 12, p. 12630 –12643, 2018.

JIANG, X. C., *et al.* Coking of catalysts in catalytic glycerol dehydration to acrolein. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 32, p. 10736 –10753, 2018.

JONKER, G. H., VELDSINK, J. W., BEENACKERS, A. A. C. M. Intraparticle diffusion limitations in the hydrogenation of monounsaturated edible oils and their fatty acid methyl esters. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 12, p. 4646 – 4656, 1998.

JORGENSEN, A. D., PICEL, K. C., STAMOUDIS, V. C. Prediction of gas chromatography flame ionization detector response factors from molecular structures **Anal. Chem.** v. 62, n. 7, p. 683–689, 1990.

KATRYNIOK, B., PAUL, S., FRANCK DUMEIGNIL, F. Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **ACS Catal.** v. 3, n. 8, p. 1819 –1834, 2013.

KENNEDY, R. D., *et al.* General strategy for the synthesis of rigid weak-link approach platinum (II) complexes: tweezers, triple-layer complexes, and macrocycles. **Inorg. Chem.** v. 52, n. 10, p. 5876 –5888, 2013.

KUHN, M., LUCAS, M., CLAUS, P. Long-time stability vs deactivation of Pd–Ag/Al₂O₃ Egg-Shell catalysts in selective hydrogenation of acetylene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 26, p. 6683 – 6691, 2015.

KIM, M., LEE, H. Highly selective production of acrylic acid from glycerol via two steps

using Au/CeO₂ catalysts. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 5, n. 12, p. 11371–1137, 2017.

KOGA, N., YAMADA, S., KIMURA, T. Thermal decomposition of silver carbonate: phenomenology and physicogeometrical kinetics. **Journal of Physical Chemistry C.** v. 117, n. 1, p. 326 – 336, 2013.

KONDAWAR, S. E., CHETANA R. PATIL, C. R., RODE, C. V. Tandem synthesis of glycidol via transesterification of glycerol with DMC over Ba-mixed metal oxide catalysts. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v.5, n. 2, p. 1763 – 1774, 2017.

KONDAWAR, S., RODE, C. Solvent-free glycerol transesterification with propylene carbonate to glycerol carbonate over a solid base catalyst. **Energy Fuels.** v. 31, n. 4, p. 4361 – 4371, 2017.

KORHONEN, S. T., *et al.* New Insights into the Active Surface Species of Silver Alumina Catalysts in the Selective Catalytic Reduction of NO. **Journal of Physical Chemistry. C,** v. 115, n. 4, p. 885 – 896, 2011.

KOROLEV, Y. A. *et al.* Dehydroxylation of glycerol on nickel-containing catalysts: a method of utilization of glycerol in biodiesel production. **Catalysis in Industry.** v. 2, n. 4, p. 315 – 319, 2010.

KRIVTSOV, I. A new peroxy-route for the synthesis of Mg–Zr mixed oxides catalysts: application in the gas phase acetone self-condensation. **Applied Catalysis A: General.** v. 477, n. 5, p. 26–33, 2014.

KWON, S., MIN CHO, M., LEE, S. G. Intrinsic kinetics of platy hydrated magnesium silicate (talc) for geological CO₂ sequestration: determination of activation barrier. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 53, n. 42. p. 16523 – 16528, 2014.

LAINO, T., *et al.* A revisited picture of the mechanism of glycerol dehydration. **J. Phys. Chem. A,** v. 115, n. 15, p. 3592 – 3595. 2011.

LARI, G. M. *et al.* Glycerol oxidehydration to pyruvaldehyde over silver-based catalysts for improved lactic acid production. **Green Chem.** v. 18, n. 17, p. 4682 – 4692, 2016.

LAO, D. B., *et al.* Partial deoxygenation of glycerol catalyzed by iridium pincer complexes. **ACS Catal.,** v. 3, n. 10, p. 2391 – 2396, 2013.

LEBŒUF, D., *et al.* Experimental and theoretical studies on the nazarov cyclization/Wagner–Meerwein rearrangement sequence. **J. Am. Chem. Soc.,** v. 134, n.14, p. 6296–6308, 2012.

LEE, H. C., *et al.* Synthesis and characterization of cement clinker-supported nickel catalyst for glycerol dry reforming. **Chemical Engineering Journal.** v. 255, p. 245 – 256, 2014.

LEI, J. *et al.* Insights into activated carbon-supported platinum catalysts for base-free oxidation of glycerol. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 55, n. 2, p. 420 – 427, 2016.

LEO, M. I. *et al.* Selective conversion of sorbitol to glycols and stability of nickel–ruthenium

supported on calcium hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 185, p. 141 – 149, 2016.

LIM, K. H. *et al.* Mechanism of selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes on silver catalysts: A density functional study. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 30, p. 13231-13240, 2009.

LIU, R., WANG, T., JIN, Y. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over HPW supported on Cs + modified SBA-15. **Catalysis Today**. v. 233, n. 15, p. 127-132, 2014.

LIU, Y., *et al.* Electrocatalytic oxidation of glycerol on platinum. **J. Phys. Chem. C**, v. 123 n. 1, p. 426 – 432, 2019.

LONG, Y. *et al.* Production of biodiesel and lactic acid from rapeseed oil using sodium silicate as catalyst. **Bioresource Technology**. v. 102, n.13, p. 6884 – 6886, 2011.

LOVON-QUINTANA, J. J. J. **Estudo da influência das variáveis de preparação nas propriedades estruturais e na hidrogenação de benzeno em catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃**. 1999. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 1999.

LYSIKOV, A. I., SALANOV, A. N., OKUNEV, A. G. Change of CO₂ carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation-decomposition cycles. **Ind. Eng. Chem. R Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 46, p. 4633 – 4638, 2007.

MAHAMULKAR, S. *et al.* Formation and oxidation/gasification of carbonaceous deposits: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 37, p. 9760 – 9818, 2016.

MALAGONI, R. A. *et al.* Produção de citrato de cálcio a partir do ácido cítrico presente no suco do limão tahiti. **Engenharia de Alimentos/Food Engineering**. v. 6. p. 53-82, 2009.

MÄKI-ARVELA, P., *et al.* Production of lactic acid/lactates from biomass and their catalytic transformations to commodities. **Chem. Rev.** v. 114 n., 3, p. 1909 – 1971, 2014.

MANFRO, R. L., RIBEIRO, N. F. P., SOUZA. M. M. V. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do glicerol utilizando catalisadores de Ni-Cu obtidos a partir de precursores tipo-hidrotalcita. **Engevista**, v. 15, n. 3, p. 226-234, 2013.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002. 221 p.

MARIS, E. P., *et al.* Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 251, p. 281 – 294, 2007.

MEHER, L. C., *et al.* Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over mixed oxides derived from a hydrotalcite-type precursor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 4, p. 1840 – 1846, 2009.

MIURA, T., SEKI, K. Diffusion influenced adsorption kinetics. **J. Phys. Chem. B**. v. 119 , n. 34, p.10954 – 10961, 2015.

MIYAZAWA, T. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C. **Applied Catalysis A: General**. v. 329, p. 30 – 35, 2007.

MIZUGAKI, T., *et al.* Highly efficient and selective transformations of glycerol using reusable heterogeneous catalysts. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 2, n. 4, 574–578, 2014.

MOLLETTI, J., YADAV, G. D. Green synthesis of veratraldehyde using potassium promoted lanthanum–magnesium mixed oxide catalyst. **Org. Process Res. Dev.** v. 21, p. 1012–1020, 2017.

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

NISHIYAMA, Y., SATOSHI YOKOSHIMA, S., FUKUYAMA, T. Synthesis of cardiopetaline via a Wagner–Meerwein rearrangement without preactivation of the pivotal hydroxy group. **Org. Lett.** v. 19, n. 21, p. 5833–5835, 2017.

NOSAKA, Y., NOSAKA, A. Y. Langmuir–Hinshelwood and light-intensity dependence analyses of photocatalytic oxidation rates by two-dimensional-ladder kinetic simulation. **J. Phys. Chem. C**. v. 122, n. 50, p. 28748 – 28756, 2018.

OH, J. S. *et al.* Adsorption equilibrium of water vapor on mesoporous materials. **J. Chem. Eng. Data**, v. 48, p. 1458-1462, 2003.

OPALKA, S. M., HE HUANG, H., TANG, X. Mechanistic investigations of heterogeneously catalyzed steam gasification of coke precursors. **Energy Fuels**. 28 (10), 2014, 6188–6199.
PAGLARIO, M. *et al.* From glycerol to value-added products. **Angew. Chem. Int. Ed.** v. 46, p. 4434-4440, 2007.

PAGLARIO, M., ROSSI, M. Sustainability of bioglycerol. In **The future of glycerol**. RS Green Chemistry Book Series, RSC Publishing: Cambridge, 2008. 123 p.

PATHAK, K. D. **Catalytic conversion of glycerol to value-added liquid chemicals**. 2005. 166 f. Thesis (Master o Science) – Chemical Engineering. University of Saskatchewan. Saskatchewan. 2005.

PARK, H. *et al.* Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 176, n. 177, p. 1 – 10, 2015.

PRATT, K. C., ANDERSON, J. R. **Introduction of characterization and testing of catalysts**. Sydney: Academic Press, 1985. 457p.

PEITER, G. C., *et al.* Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**. v. 5, n. 4, p. 519-537, 2016.

PETROU, E. C., PAPPIS, C. P. Biofuels: A survey on pros and cons. **Energy & Fuels**. 23, p. 1055 – 1066, 2009.

PRIYA, S. S. *et al.* High efficiency conversion of glycerol to 1,3-propanediol using a novel platinum–tungsten catalyst supported on SBA-15. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 54, n. 37, p. 9104 –9115, 2015.

PRIYA, S. S. *et al.* Activity and selectivity of platinum–copper bimetallic catalysts supported on mordenite for glycerol hydrogenolysis to 1,3- propanediol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 55, p. 4461–4472, 2016.

PURUSHOTHAMAN, R. K. p., HAVEREN, J. V. An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 147, p. 92 – 100, 2014.

RAMÍREZ-LÓPEZ, C. A. *et al.* Synthesis of lactic acid by alkaline hydrothermal conversion of glycerol high glycerol concentration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 6270 – 6278, 2010.

REDDY, E. P.; SMIRNIOTIS, P. G. High-temperature sorbents for CO₂ made of alkali metals doped on CaO supports. **J. Phys. Chem. B**. v. 108, p. 7794 – 7800, 2004.

RODRIGUES, E. G., *et al.* Selective oxidation of glycerol over platinum-based catalysts supported on carbon nanotubes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 52, n.49, p. 17390 – 17398, 2013.

RUDZINSKI, W., PLAZINSKI, W. Kinetics of dyes adsorption at the solid–solution interfaces: a theoretical description based on the two-step kinetic model. **Environ. Sci. Technol.** v. 42, n.7, p. 2470 – 2475, 2008.

SAINT LAUMER, J., *et al.* Quantification in gas chromatography: prediction of flame ionization detector response factors from combustion enthalpies and molecular structures. **Anal. Chem.** v. 82, n. 15, p. 6457 – 6462, 2010.

SANTOS, A. M. N. **Reatores químicos: conceitos básicos e projeto de reatores ideias**. Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1990. v 1.

SANTOS, V. P. *et al.* Transport limitations during phase transfer catalyzed ethyl-benzene oxidation: facts and fictions of “halide catalysis” **ACS Catal.** v. 2, n. 7, p. 1421 – 1424, 2012.

SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous catalysis in practice**. New York: McGraw-Hill, 1980. 416p.

SCANLON, J. T., WILLIS, D. E. Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept. **Journal of Chromatograph Science**. v. 23, p. 333 – 340, 1985.

SHEN, T., QIANGWEI WANG, Q., SHAOPING TONG, S. Solid base MgO/ceramic honeycomb catalytic ozonation of acetic acid in water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 56, n. 39, 10965 – 10971, 2017.

SHOZI, M. L., *et al.* Hydrogenolysis of glycerol to monoalcohols over supported mo and w

catalysts. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v.4, n.10, p. 5752 – 5760, 2016.

SMITH, J. M. **Chemical engineering kinetics**. 3 ed. São Paulo: Mcgraw-Hill Book, 1981. 676 p.

SONWANE, C. G., BHATIA, S. K. Characterization of pore size distributions of mesoporous materials from adsorption isotherms. **J. Phys. Chem. B.** v. 104, n. 39, p. 9099 – 9110, 2009.

SOTTO, N., *et al.* Toward the sustainable synthesis of biosourced divinylglycol from glycerol. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 4, n. 12, p. 6996 – 7000, 2016.

STILES, A. B. **Catalysts supports and supported catalysts: theoretical and applied concepts**. Butterworths: Stoneham, 1987. 270 p.

STERNBERG, J. C. *et al.* The mechanism of response of flame ionization detectors. In **Gas Chromatography**. N. Brenner, J. E. Callen and M. D. Weiss, eds. Academic Press, New York, 1962, 231 – 2671.

STOSIC, D. *et al.* Examination of acid–base properties of solid catalysts for gas phase dehydration of glycerol: FTIR and adsorption microcalorimetry studies. **Catalysis Today**. v. 226, p. 167 – 175, 2014.

SUN, Q., WANG, S., LIU, H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on supported pd catalysts: promoting effects of ZnO and mechanistic assessment of active PdZn alloy surfaces. **ACS Catal.** v. 7, n.7, p. 4265 – 4275, 2017.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A., AMIN. N. A. S., HADIHEZAVEH. N. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 40, p. 28 – 59, 2014.

TAN, Y. N. *et al.* Synthesis of pure dicalcium silicate powder by the Pechini method and characterization of hydrated cement. **Materials Science Forum**. v. 787, p. 387 – 389, 2014.

TANG, Z. *et al.* Conversion of glycerol into methyl lactate. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 6, p. 10923 –10933, 2018.

TEIXEIRA, T. L. L. **Gaseificação do glicerol a vapor em leito fixo e meio poroso não catalítico e cálculo do balanço energético**. 2012. 55f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2012.

TERESHCHUK, P., CHAVES, A. S., SILVA. J.L. F. Glycerol adsorption on platinum surfaces: a density functional theory investigation with van der Waals corrections. **J. Phys. Chem. C**. v. 118, n. 28), p. 15251 – 15259, 2014.

TONG, H. Y., KARASEK, F. W. Flame ionization detector response factors for compound classes in quantitative analysis of complex organic mixtures. **Anal. Chem.** v. 56, n. 12, p. 2124–2128, 1984.

ULMANN'S. **Ulmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 6 ed. ULMANN'S. WILEY-VCH. 2010. 28030 p.

VALERIO, O., MISRA, M., MOHANTY, A. K. Poly(glycerol-co-diacids) polyesters: from glycerol biorefinery to sustainable engineering applications, a review. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 6, n. 5, p. 5681 – 5693, 2018.

VANNICE, M. A. **Kinetics of catalytic reactions**. New York: Springer, 2005. 257p.

VILLACAMPA, J. I., ROYO, C., ROMEO, E., *et al.* Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts: reaction and regenerations studies. **Applied Catalysis A: General**. v. 252, p. 363 – 383, 2003.

VOICU, G., GHIȚULICĂ, C. D., ANDRONESCU, E. Modified Pechini synthesis of tricalcium aluminate powder. **Materials characterization**. v. 73, p. 89 – 95, 2012.

XIAO, Y., VARMA. A. Conversion of glycerol to hydrocarbon fuels via bifunctional catalysts. **ACS Energy Lett.** v. 1, p. 963–968, 2016.

XU, L., SONG, H., CHOU, L. One-pot synthesis of ordered mesoporous NiO–CaO–Al₂O₃ composite oxides for catalyzing CO₂ reforming of CH₄ **ACS Catal.** 2, 2012, 1331–1342.
YADAV, G. D. *et al.* Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over nano-fibrous Ag-OMS-2 catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 51, n. 4, p. 1549 – 1562, 2012.

YAN, S., LU, H., LIANG, B. Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production. **Energy & Fuels**. v. 22, p. 646 – 651, 2008.

YAN, F. *et al.* Cyclic performance of waste-derived SiO₂ stabilized, CaO-based sorbents for fast CO₂ capture. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 4, p. 7004 – 7012, 2016.

YAN, F., *et al.* Green synthesis of nanosilica from coal fly ash and its stabilizing effect on CaO sorbents for CO₂ capture. **Environ. Sci. Technol.** v. 51, p. 7606 – 7615, 2017.

YANG, J., *et al.* Pathway construction in *corynebacterium glutamicum* and strain engineering to produce rare sugars from glycerol. **J. Agric. Food Chem.** v. 64, n. 50, p. 9497 – 9505, 2016.

WALLENSTEIN, D., *et al.* Application of inverse gas chromatography for diffusion measurements and evaluation of fluid catalytic cracking catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 19, p. 5526 – 5535, 2016.

WALTER, S., *et al.* Mass transfer limitations in microchannel reactors. **Catalysis Today**. v. 110, n.1, p. 15 – 25, 2005.

WANG, Z., *et al.* Cooperativity of Brønsted and Lewis acid sites on zeolite for glycerol dehydration. **ACS Catal.**, v. 4, n. 4, p. 1144 – 1147, 2014.

WATSON, G. W., *et al.* Density functional theory calculations on the interaction of ethene

with the {111} surface of platinum. **J. Phys. Chem. B.** v. 104, n. 27, p. 6439 – 6446, 2000.

WEST, R. M. *et al.* Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3-sugars. **Journal of Catalysis.** v. 269, p. 122 – 130, 2010.

WRÓBEL, R., ARABCZYK, W. Solid–gas reaction with adsorption as the rate limiting step. **J. Phys. Chem. A,** v. 110, n. 29, p. 9219 – 9224, 2006.

WU, D., NAVROTSKY, A. Probing the energetics of organic–nanoparticle interactions of ethanol on calcite, **Proceedings of the National Academy of Sciences.** v. 112, n. 17, p. 5314 – 5318, 2015.

WU, H., *et al.* High-valent palladium-promoted formal Wagner–Meerwein rearrangement. **Org. Lett.** v. 18, n. 22, p. 5804 – 5807, 2016.

WU, Z. *et al.* Selective Conversion of glycerol into propylene: single-step versus Tandem process. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 4, n. 8, p. 4192 – 4207, 2016.

ZHANG, G. *et al.* Preparation of Ca–Zn–Al oxides and their catalytic performance in the one-pot synthesis of dimethyl carbonate from urea, 1,2- propylene glycol, and methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research.** v. 54, p. 3515 – 3523, 2015.

ZHANG, J., *et al.* Catalytic deoxygenation of bio-oil model compounds over acid–base bifunctional catalysts. **ACS Catal.,** v. 6, n. 4, p. 2608 – 2621, 2016.

**APÊNDICE A - DETERMINAÇÃO DAS MASSAS DOS COMPOSTOS
PRECURSORES METÁLICOS PARA DOPAGEM DE CaO/SiO₂ POR
IMPREGNAÇÃO VIA ÚMIDA**

As massas e as concentrações das soluções aquosas de hexacloroplatínico (IV) utilizadas na preparação dos sólidos de AgPtCaO/SiO₂ são determinadas a partir das seguintes relações.

$$m_{Pt} = \frac{\%T \times m_{sup}}{(100 - \%T)} \quad (A.1)$$

$$m_{K_2Pt(Cl)_6 \cdot 6H_2O} = m_{Pt} \frac{PM_{K_2Pt(Cl)_6 \cdot 6H_2O}}{PA_{Pt}} \times \frac{100}{\% Pureza \ reagente} \quad (A.2)$$

$$[K_2Pt(Cl)_6 \cdot 6H_2O] = \frac{100000}{PM_{Pt} \times V_{p.u.}} \times \frac{\%T_{Pt} \times m_{sup}}{(100 - \%T_{Pt}) \times \% pureza \ reagente} \quad (A.3)$$

Onde: m_{Pt} - massa de platina (g); m_{sup} - massa de silicato de cálcio (g); $m_{H_2Pt(Cl)_6 \cdot 6H_2O}$ - massa do ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado (g); $\%T_{Pt}$ - teor metálico de platina (%Pt (m/m)); $[K_2Pt(Cl)_6 \cdot 6H_2O]$ - concentração do ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado (molL⁻¹); $V_{p.u.}$ - volume específico do ponto úmido do suporte à temperatura de impregnação (cm³·g_{sup}⁻¹).

Para os sólidos preparados a partir de soluções aquosas de H₂Pt(Cl)₆·6H₂O e AgNO₃, as concentrações de ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado são obtidas a partir da equação A.3. As concentrações das soluções de nitrato de prata são estimadas em função da razão atômica Ag/Pt, da seguinte forma:

$$Razão \ Atômica \left(\frac{Ag}{Pt} \right) = \frac{[AgNO_3]}{[K_2Pt(Cl)_6 \cdot 6H_2O]} \quad (A.4)$$

APÊNDICE B - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DE AMOSTRAS DE SILICATO DE CÁLCIO E SILICATO DE CÁLCIO DOPADO COM PRATA E COM PLATINA.

Figura B1 – Fotomicrografia de CaO/SiO₂. Aumento 2000 X

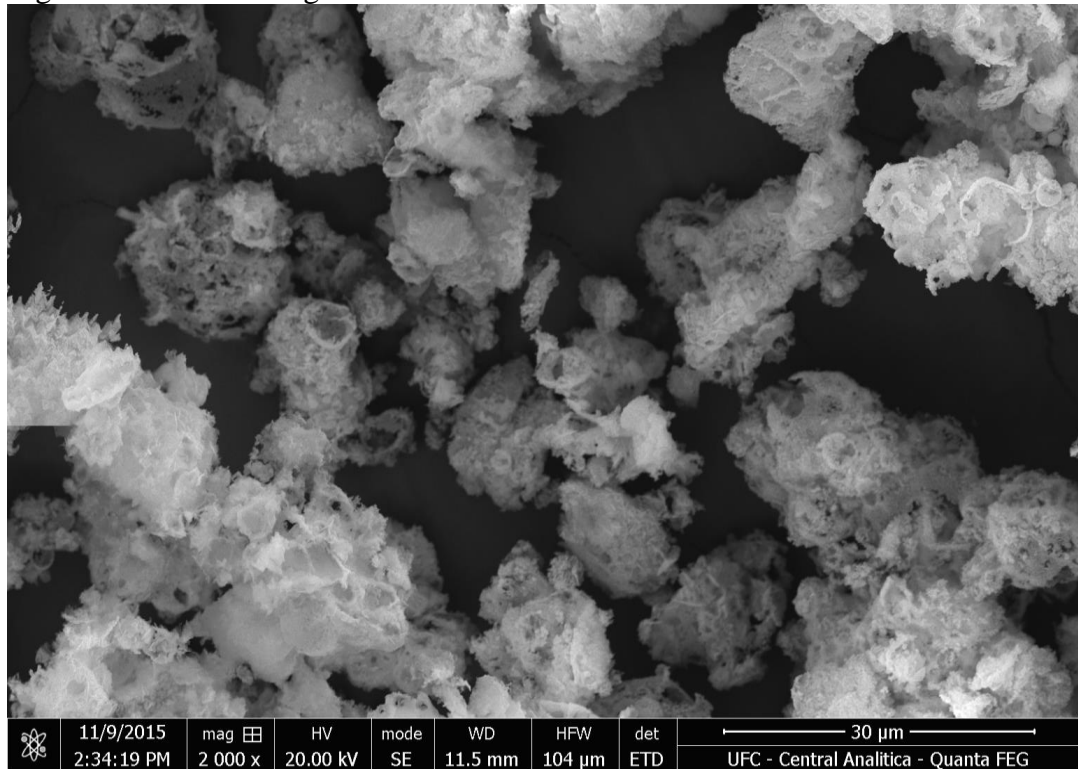


Figura B2 – Espectro de dispersão de energia de CaO/SiO₂

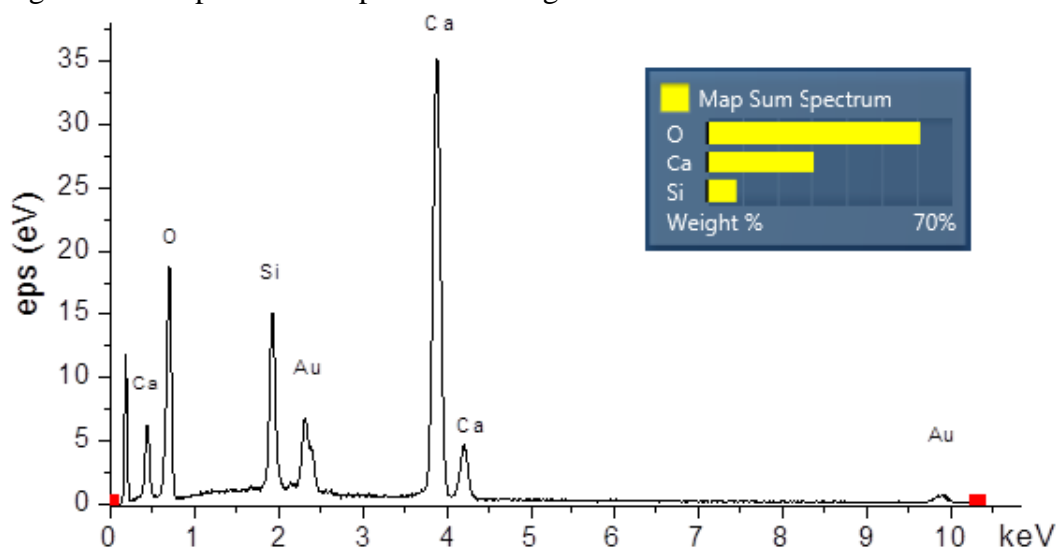


Tabela B1– Composição de sólido CaO/SiO₂ por análise de energia dispersiva (EDS)

Elemento	Concentração aparente	Percentual mássico (%)	Wt% Sigma
C	4,81	17,15	0,60
O	28,69	53,64	0,52
Si	8,30	5,07	0,08
Ca	45,09	24,14	0,27
Total:		100,00	

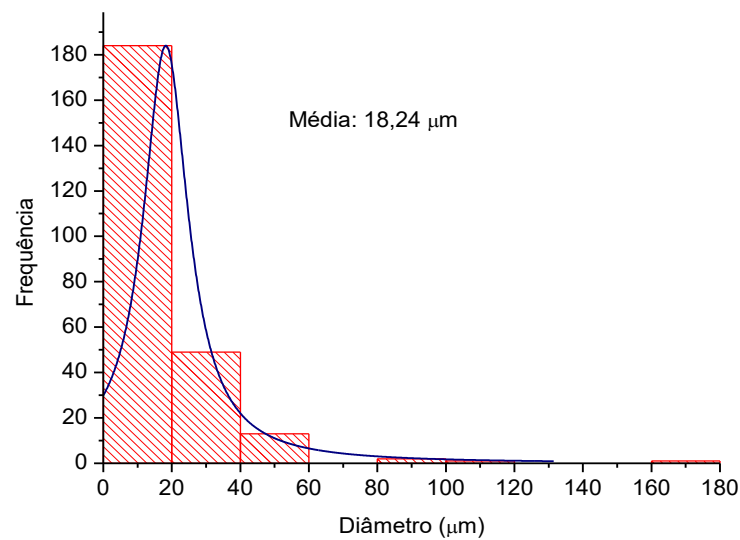
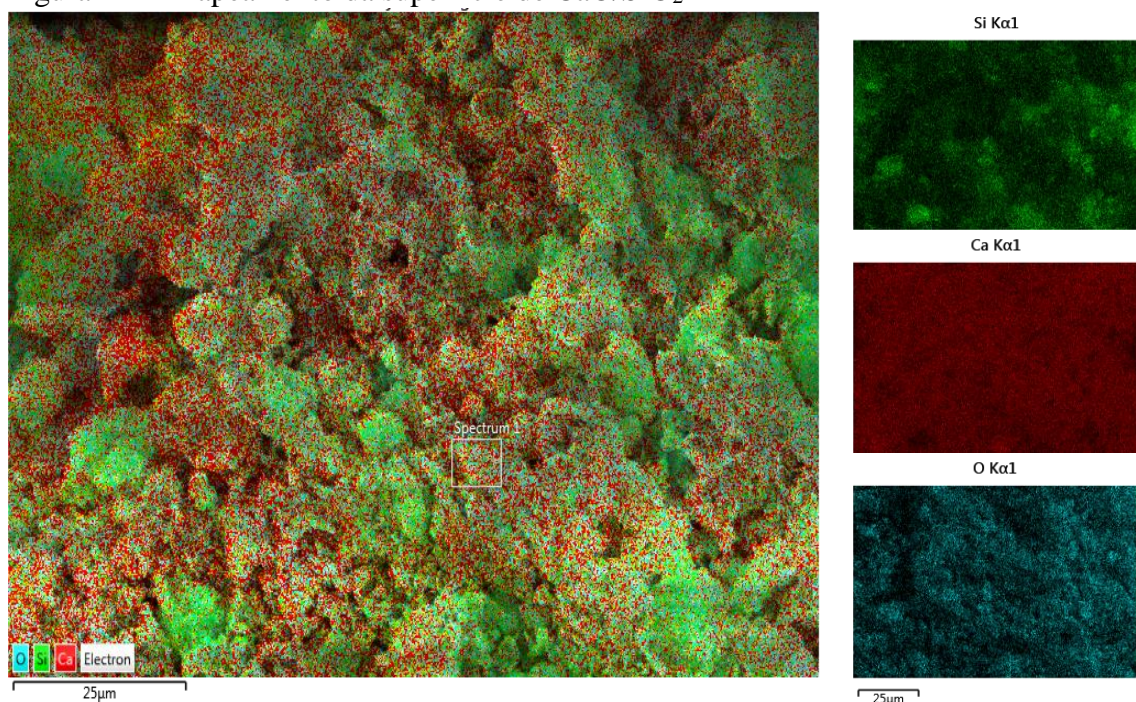
Figura B3 – Distribuição de tamanho de partícula de CaO/SiO₂. Análise de imagem em programa ImageJ. N = 250 medidasFigura B4 – Mapeamento da superfície de CaO/SiO₂

Figura B5 – Fotomicrografia de $\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$. Aumento 2000 X

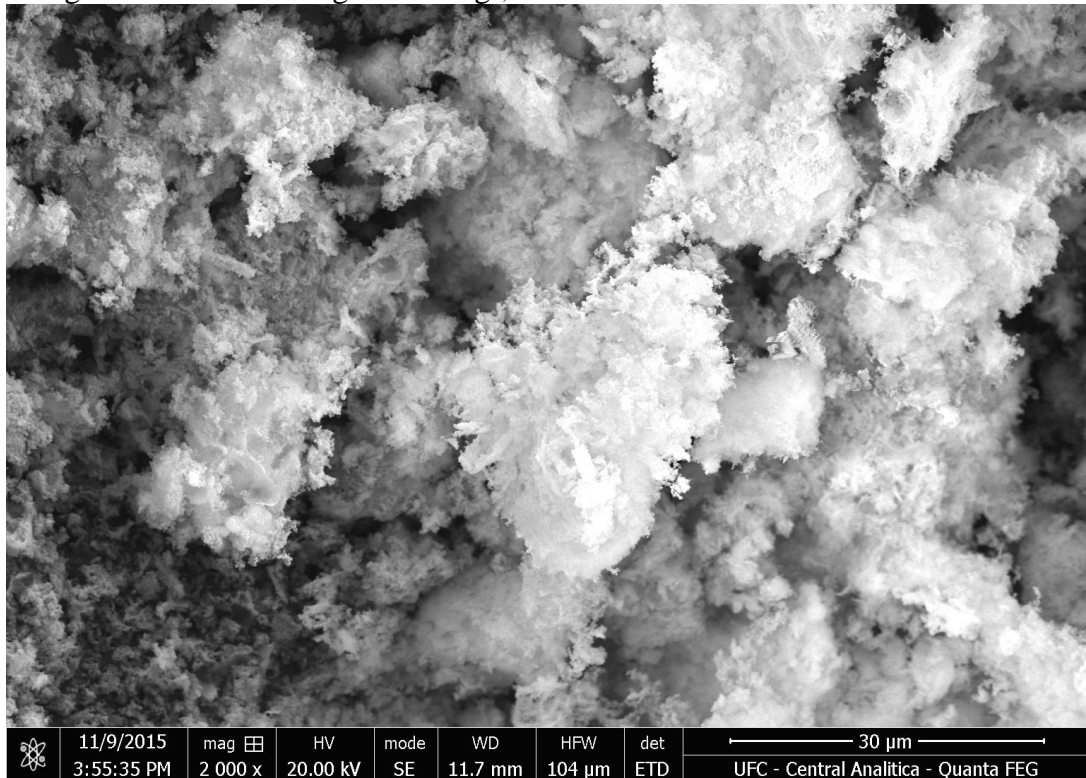


Figura B6 – Espectro de dispersão de energia de $\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$

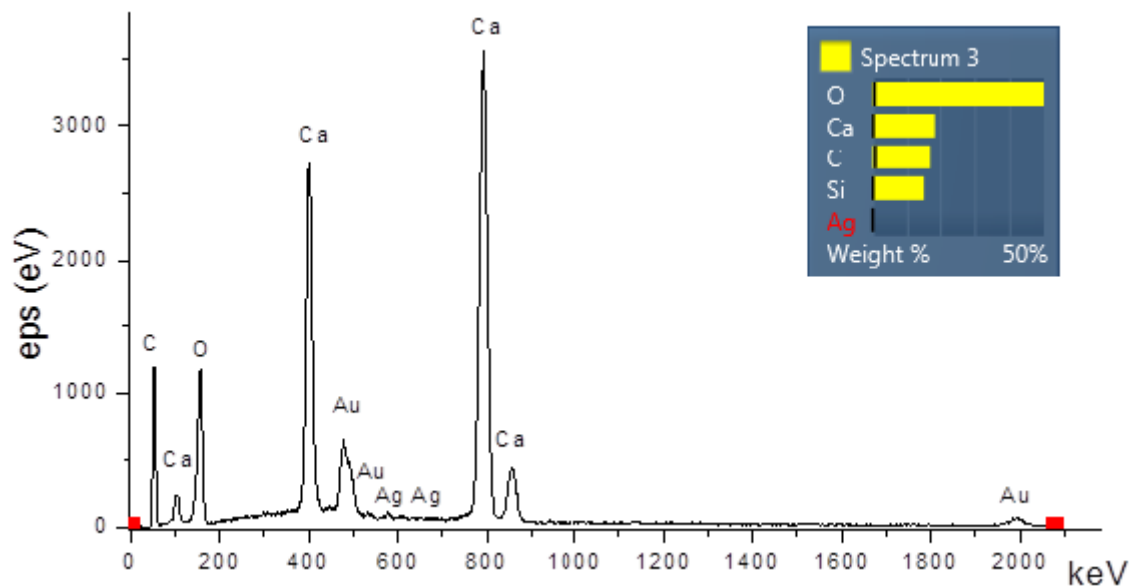


Tabela B2– Composição de sólido $\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$ por análise de energia dispersiva (EDS)

Elemento	Concentração aparente	Percentual mássico (%)	Wt% Sigma
C	2,76	16,61	0,78
O	26,07	49,96	0,58
Si	22,77	14,85	0,19
Ca	30,74	18,57	0,24
Ag	0,00	0,18	0,07
Total:		100.00	

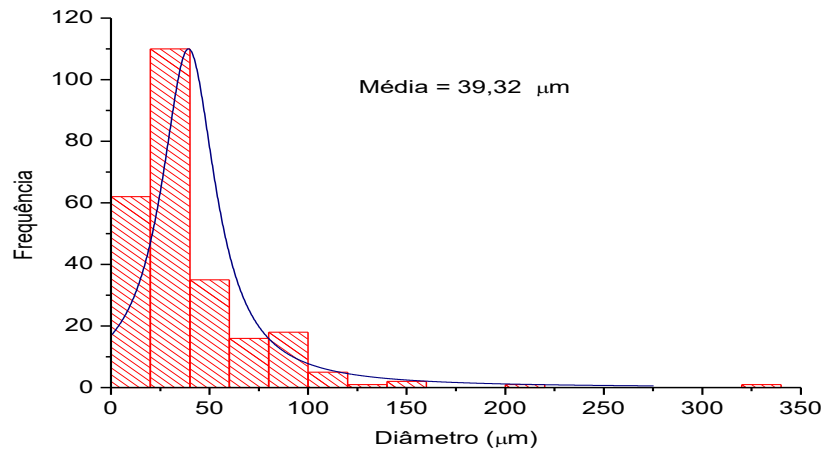
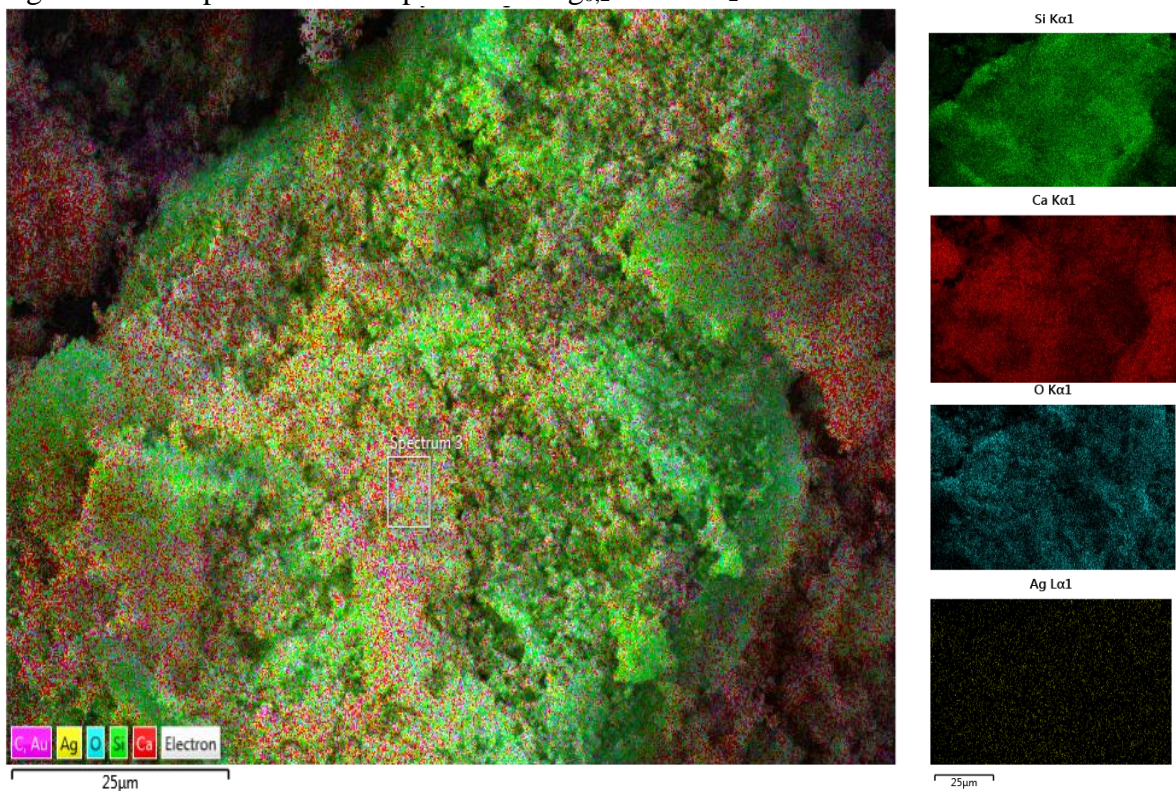
Figura B7 – Distribuição de tamanho de partícula de $\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$. Análise de imagem em programa ImageJ. N = 250 medidasFigura B8 – Mapeamento da superfície de $\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 

Figura B9 – Fotomicrografia de $\text{Pt}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$. Aumento 2000 X

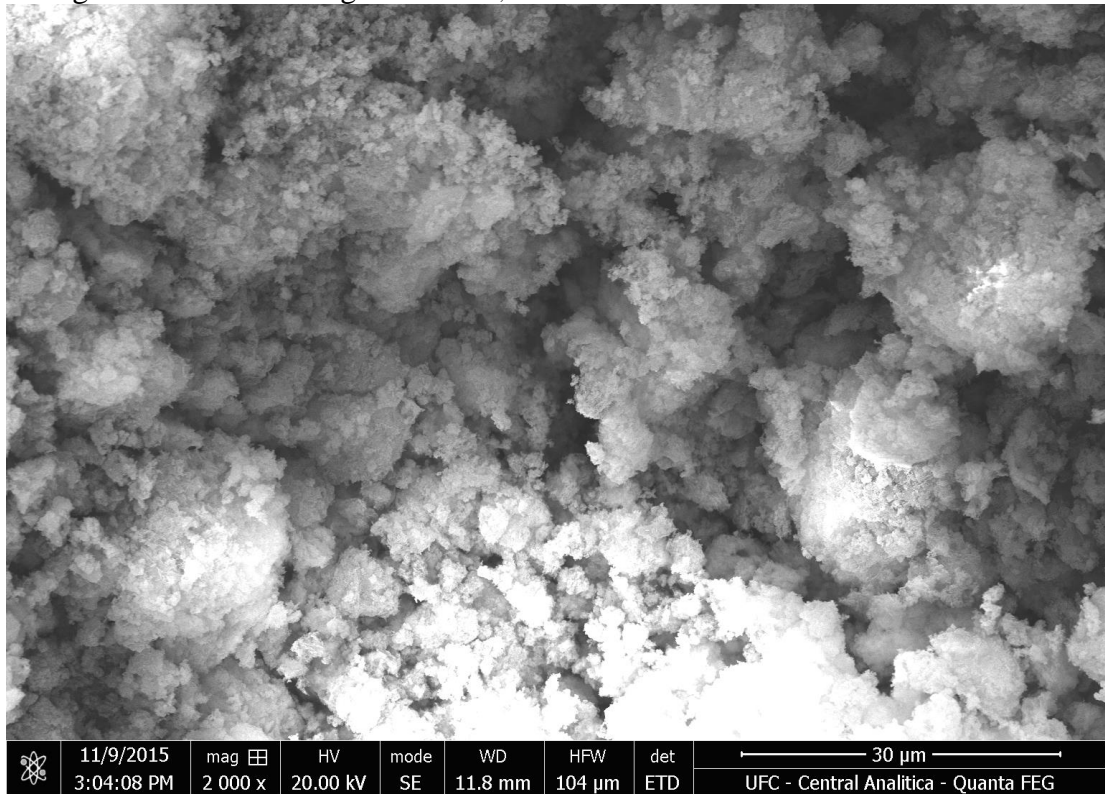


Figura B10 – Espectro de dispersão de energia de $\text{Pt}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$

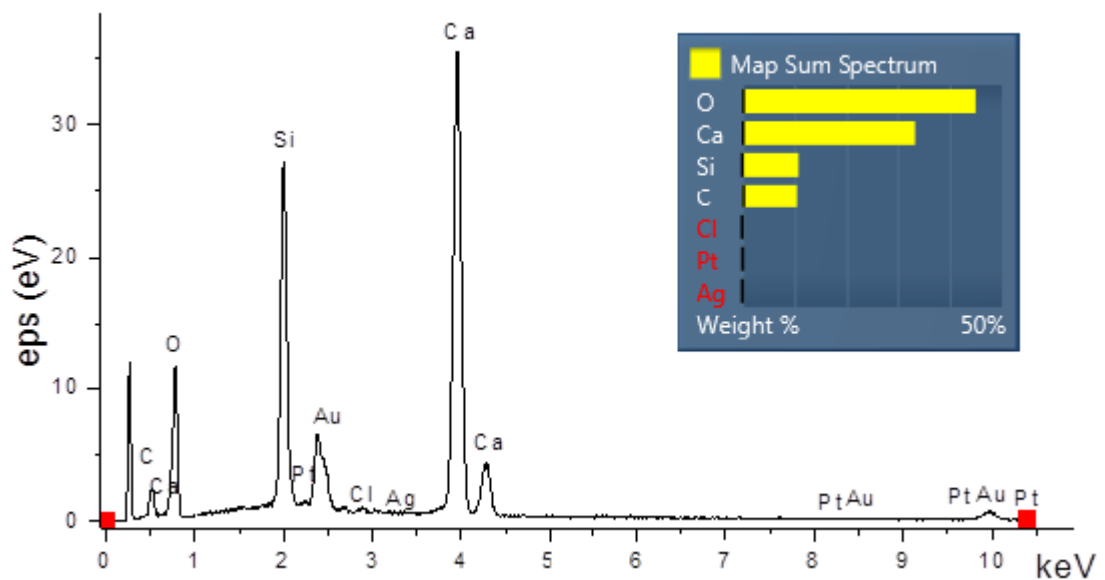


Tabela B3– Composição de sólido $\text{Pt}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$ por análise de energia dispersiva (EDS).

Elemento	Concentração aparente	Percentual mássico (%)	Wt% Sigma
O	20,26	54,06	0,45
Si	16,24	13,70	0,16
Cl	0,25	0,22	0,04
Ca	42,22	31,67	0,32
Pt	0,34	0,36	0,27
Total:		100,00	

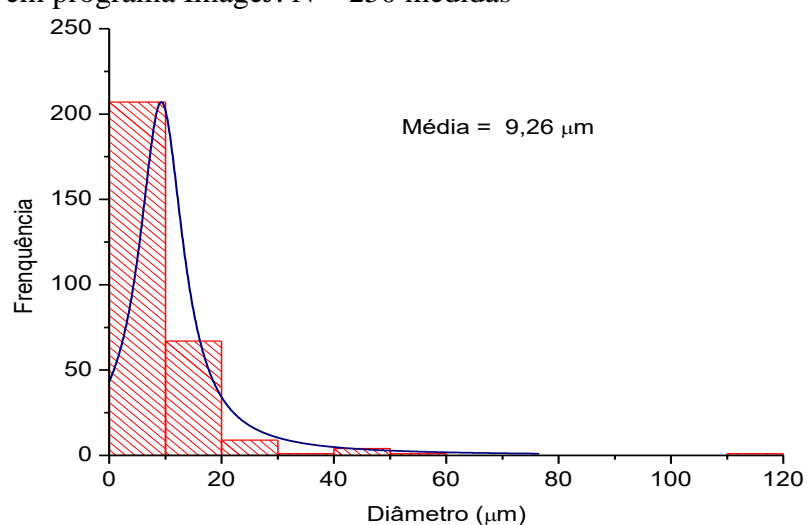
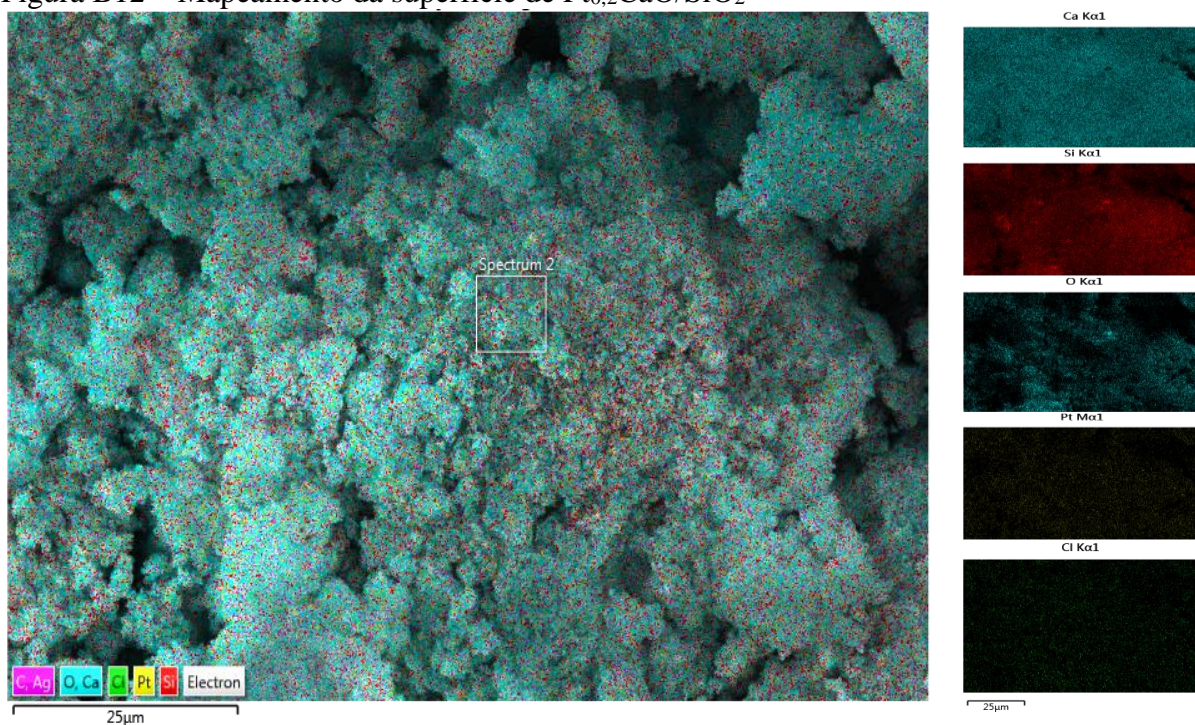
Figura B.11 – Distribuição de tamanho de partícula de $\text{Pt}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$. Análise de imagem em programa ImageJ. N = 250 medidasFigura B12 – Mapeamento da superfície de $\text{Pt}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 

Figura B13 – Fotomicrografia de $Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO_2$. Aumento 2000 x

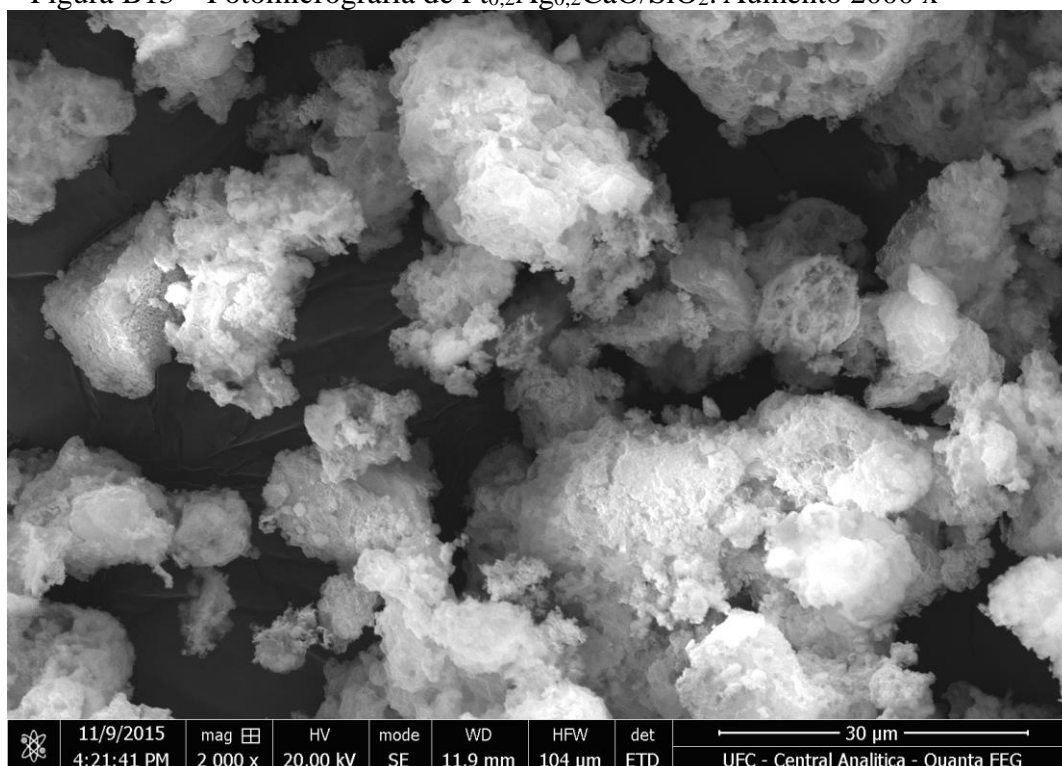


Figura B14 – Espectro de dispersão de energia de $Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO_2$

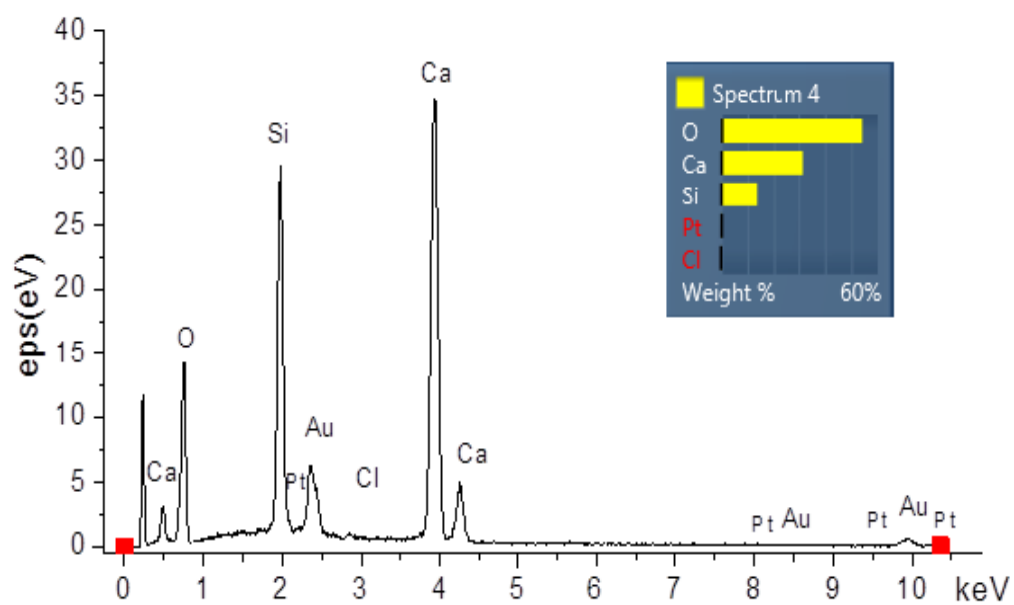


Tabela B4– Composição de sólido $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$ por análise de energia dispersiva (EDS)

Elemento	Concentração aparente	Percentual mássico (%)	Wt% Sigma
C	1,85	11,50	0,73
O	16,99	46,13	0,61
Si	15,52	11,75	0,17
Cl	0,28	0,22	0,04
Ca	44,19	30,17	0,39
Ag	0,16	0,14	0,09
Pt	0,10	0,09	0,24
Total:		100,00	

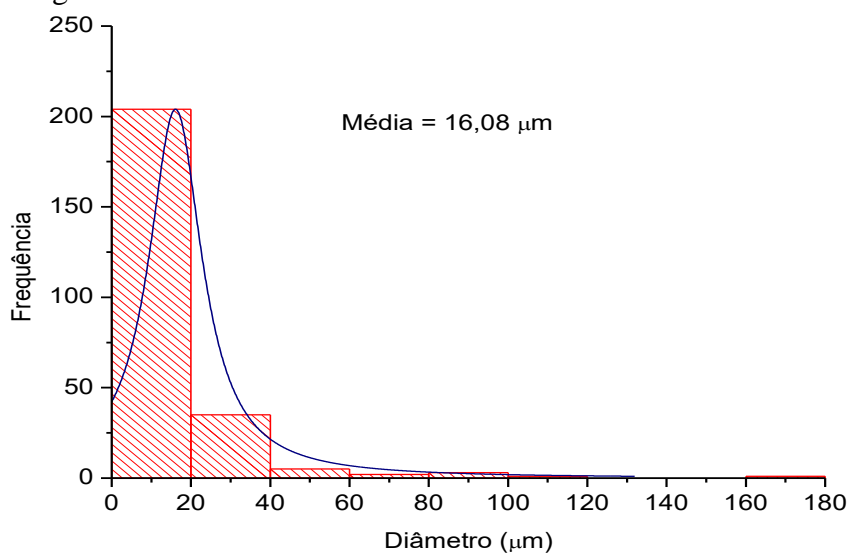
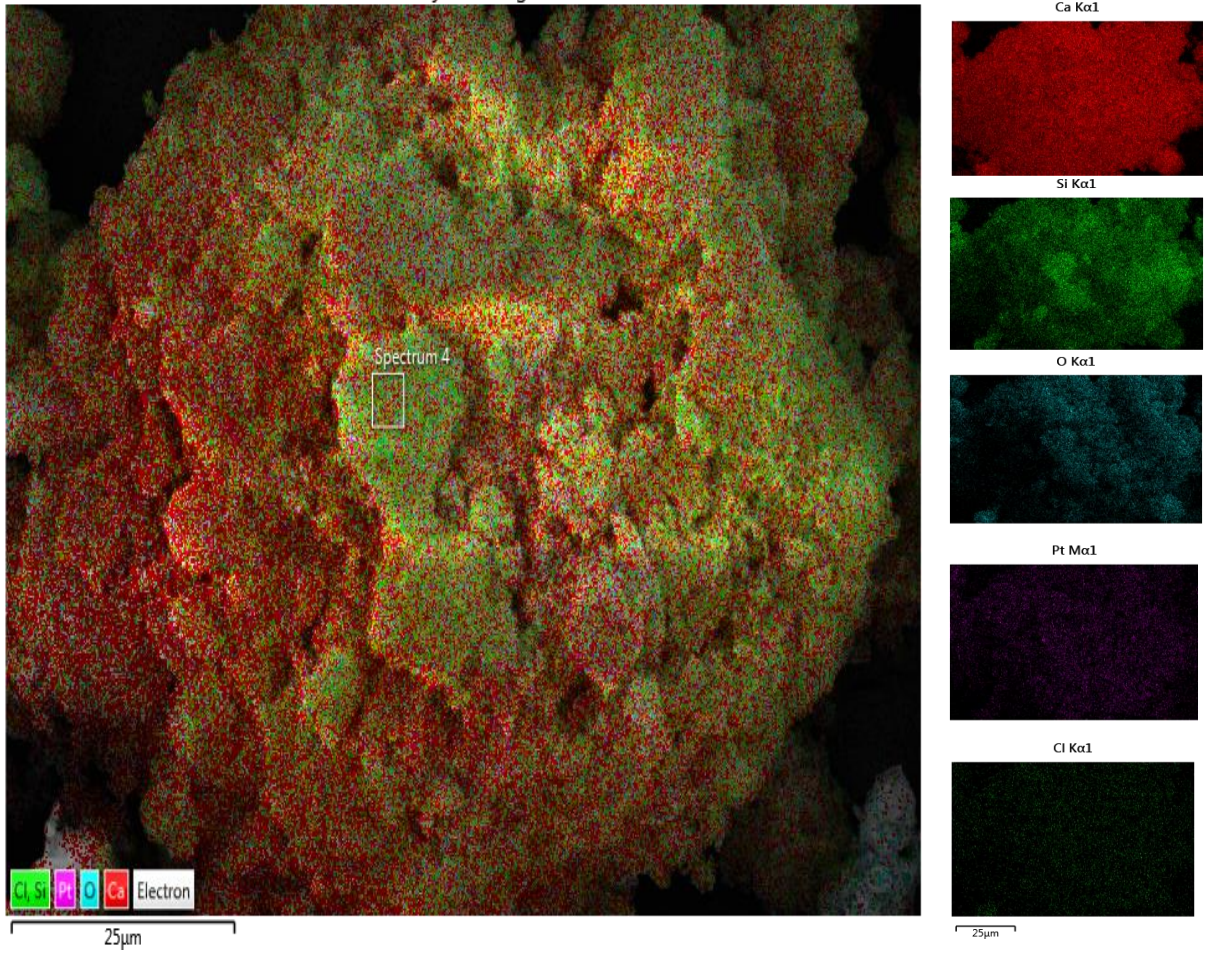
Figura B15 – Distribuição de tamanho de partícula de $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$. Análise de imagem em programa ImageJ. N = 250 medidas

Figura B16 – Mapeamento da superfície de $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 

APÊNDICE C - IDENTIFICAÇÃO DE FASES CRISTALINAS EM CATALISADORES
PtAgCaO/SiO₂ COM USO DE PROGRAMA X'PERT HIGH SCORE.

Figura C1 – Difração de raios X de amostra de CaO/SiO₂

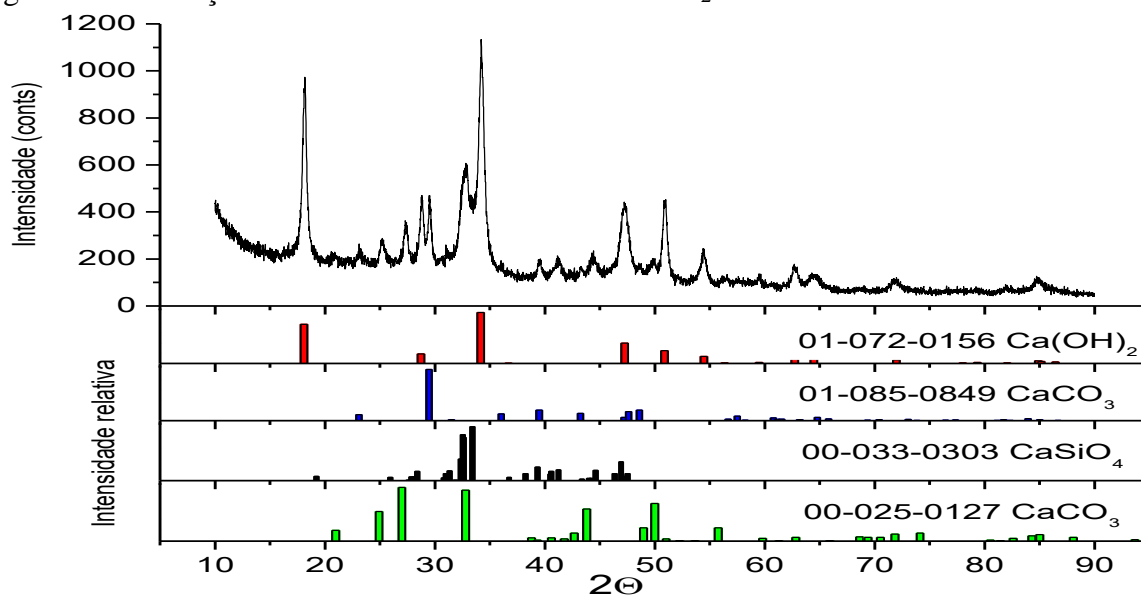


Figura C2 – Difração de raios X de amostra de Pt_{0,2} CaO/SiO₂.

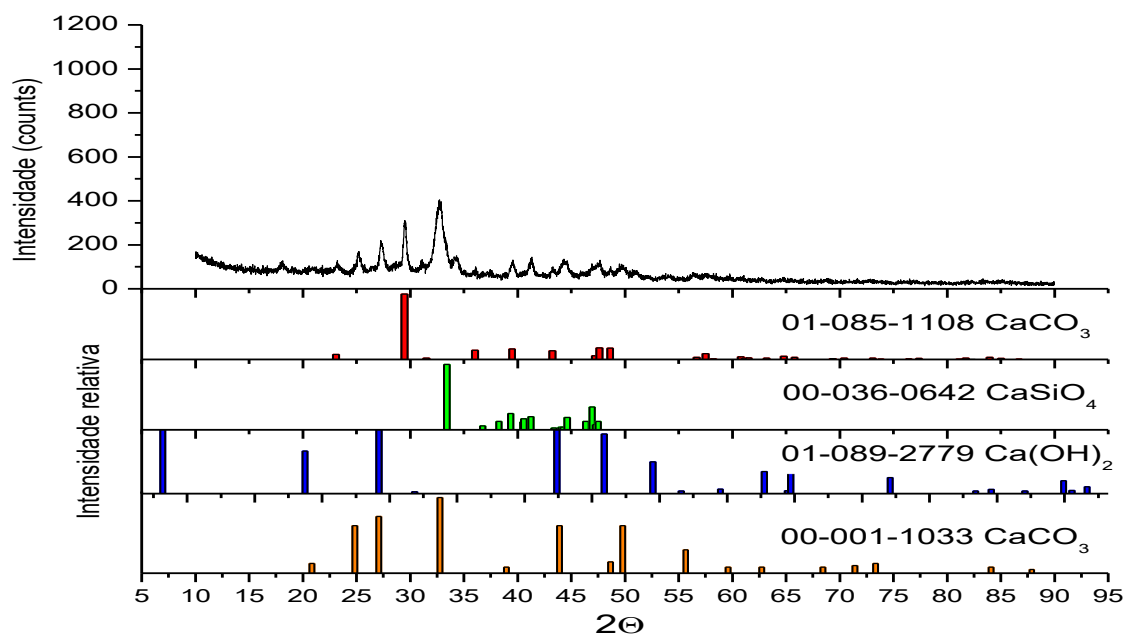


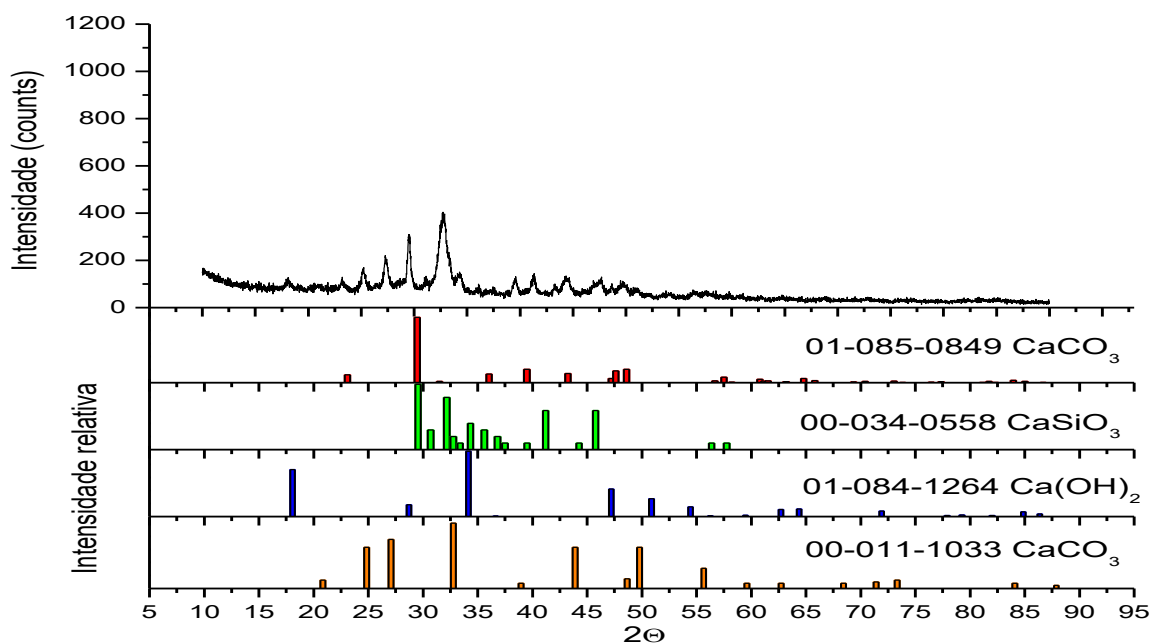
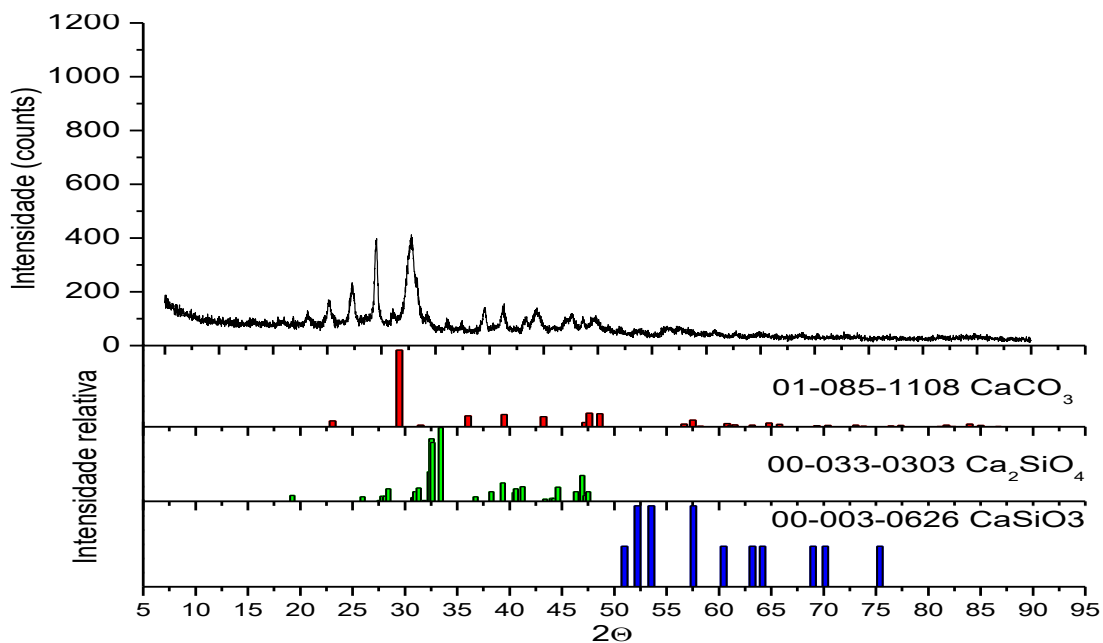
Figura C3 – Difração de raios X de amostra de $\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$.Figura C4 – Difração de raios X de amostra de $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$.

Figura C5 – Difração de raios X de amostra de CaO/SiO₂ pós-teste reacional de oxidação de glicerol. m = 0,1000 g. vazão de alimentação de solução de glicerol (5% m/m) = 3,6 cm³ h⁻¹, T_{reação} = 300°C, taxa de aquecimento = 10°C/min, vazão de gás de arraste = 25 cm³ min⁻¹.

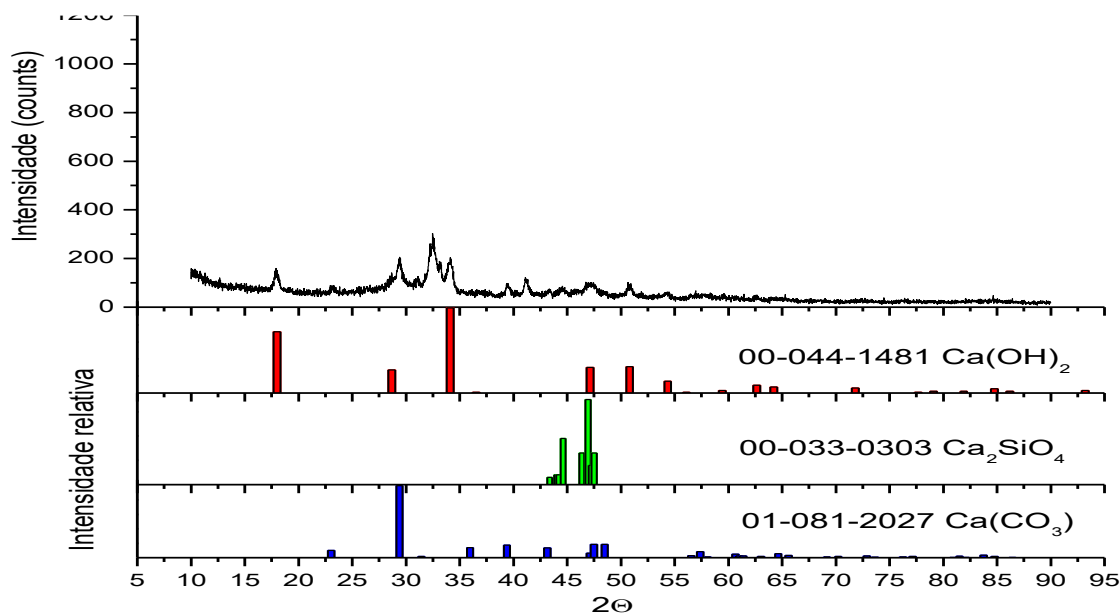


Figura .6 – Difração de raios X de amostra de Pt_{0,2}CaO/SiO₂ pós-teste reacional de oxidação de glicerol. m = 0,1000 g. vazão de alimentação de solução de glicerol (5% m/m) = 3,6 cm³ h⁻¹, T_{reação} = 300°C, taxa de aquecimento = 10°C/min, vazão de gás de arraste = 25 cm³ min⁻¹.

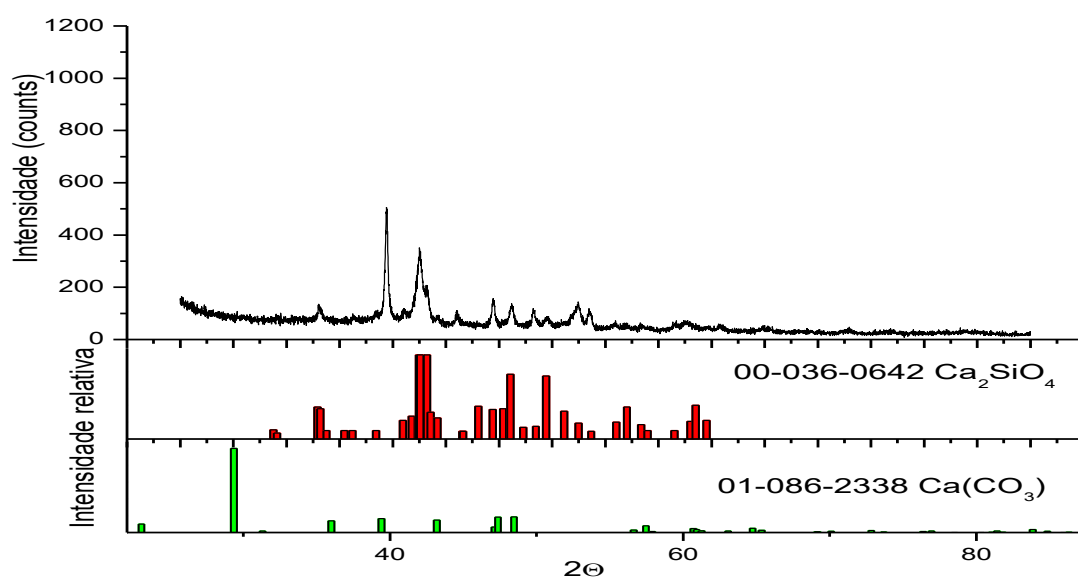


Figura C7 – Difração de raios X de amostra de $\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$ pós-teste reacional de oxidação de glicerol. $m = 0,1000$ g. vazão de alimentação de solução de glicerol (5% m/m) = $3,6 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, $T_{\text{reação}} = 300^\circ\text{C}$, taxa de aquecimento = $10^\circ\text{C}/\text{min}$, vazão de gás de arraste = $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

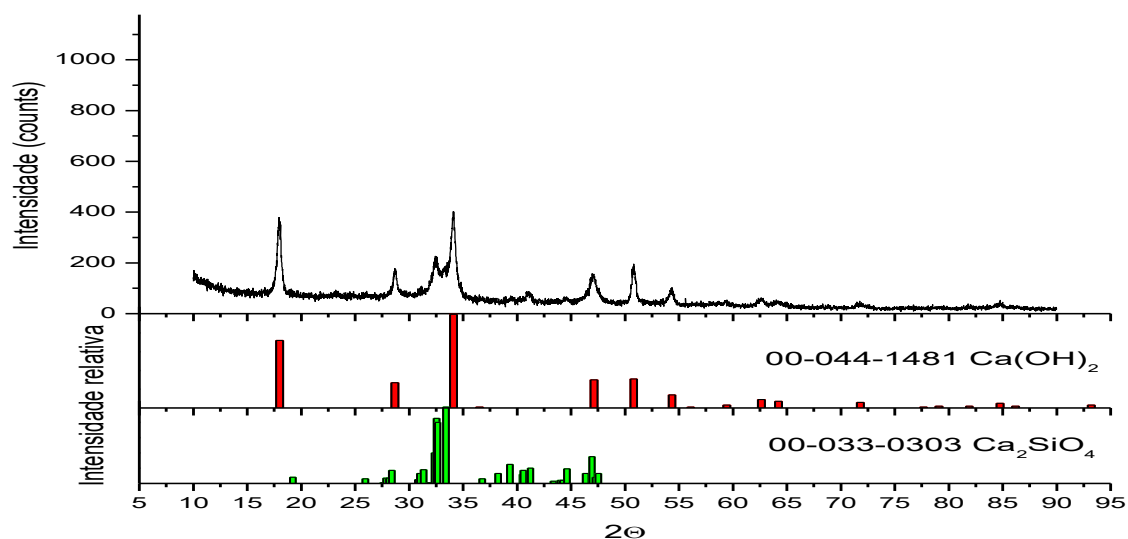
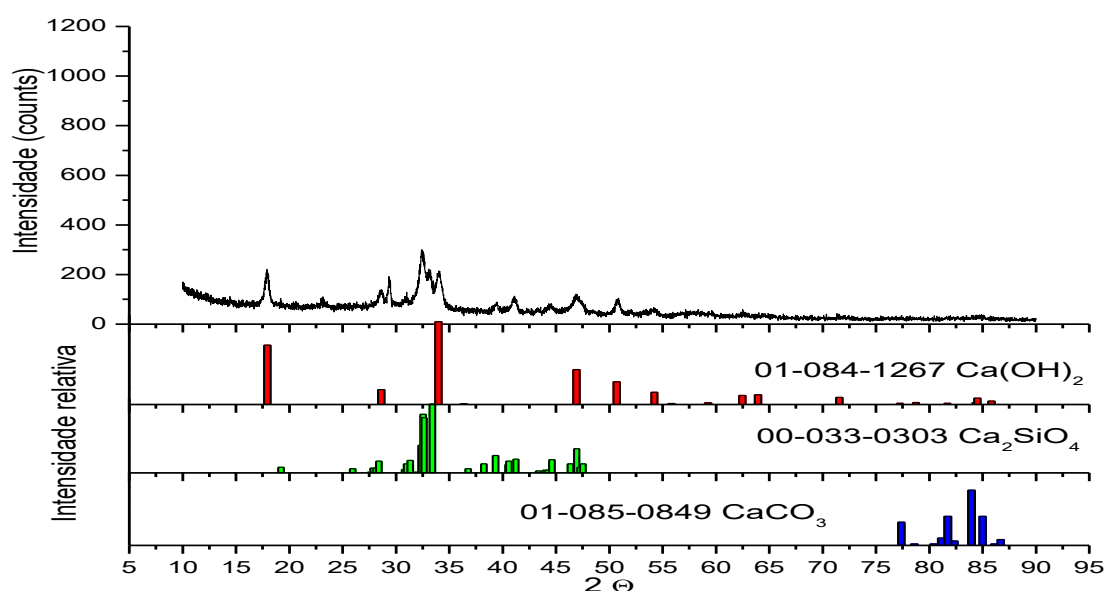


Figura C8 – Difração de raios X de amostra de $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$ pós-teste reacional de oxidação de glicerol. $m = 0,1000$ g. vazão de alimentação de solução de glicerol (5% m/m). $3,6 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, $T_{\text{reação}} = 300^\circ\text{C}$, taxa de aquecimento = $10^\circ\text{C}/\text{min}$, vazão de gás de arraste = $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



APÊNDICE D - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE PtAgCaO/SiO₂.

Figura D1 – Análise termogravimétrica de CaO/SiO₂. Curvas de TG e DTA. Massa da amostra de 5,283 mg

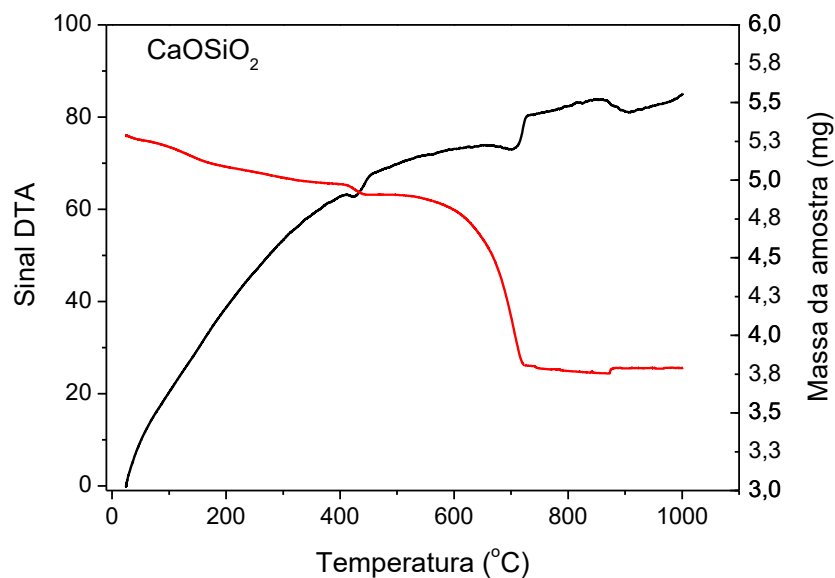


Figura D2 – Análise termogravimétrica de Pt_{0,2}CaO/SiO₂. Curvas de TG e DTA. Massa da amostra de 5,030 mg

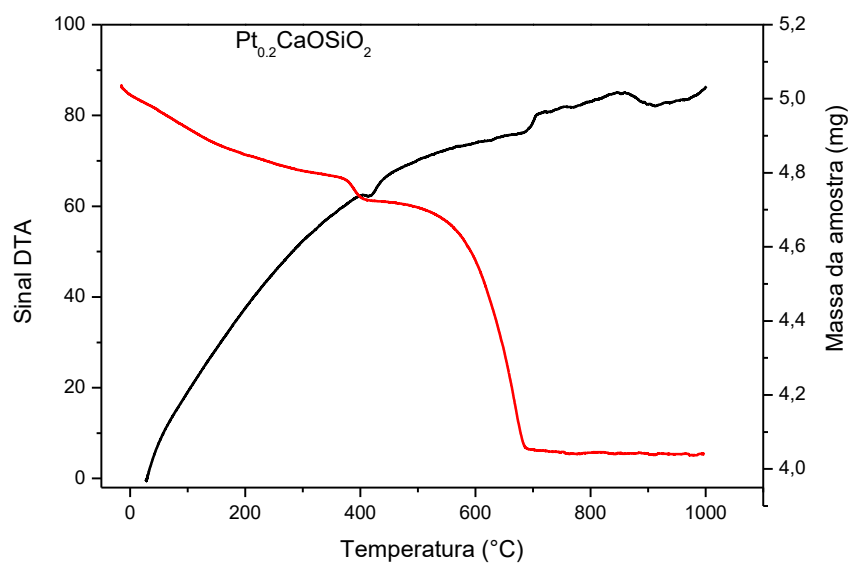


Figura D3 – Análise termogravimétrica de $\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$. Curvas de TG e DTA. Massa da amostra de 6,559 mg

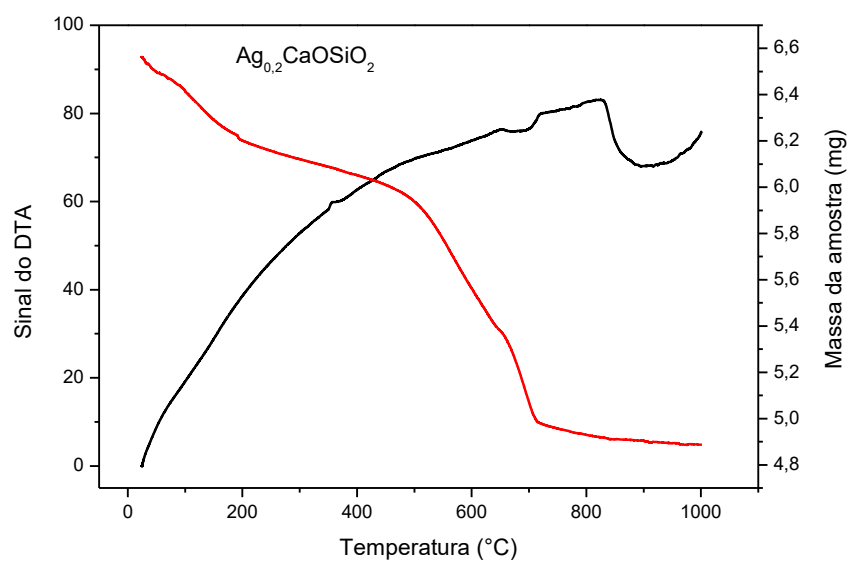
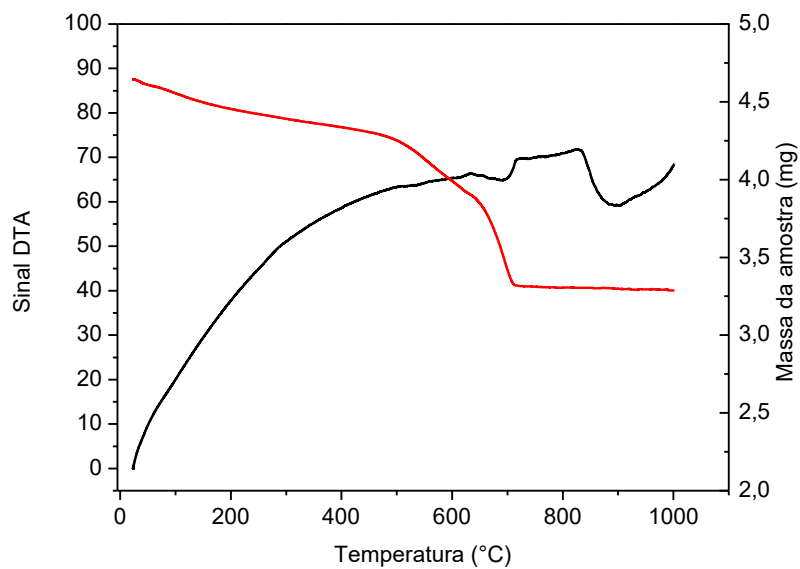


Figura D4 – Análise termogravimétrica de $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO}/\text{SiO}_2$. Curvas de TG e DTA. Massa da amostra de 6,590 mg



**APÊNDICE E - IDENTIFICAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE PRODUTOS DE
REAÇÃO DE VAPOR DE GLICEROL SOBRE Pt_{0,2}Ag_{0,2}CaO/SiO₂.**

Tabela E1 – Tempo de retenção de compostos em Cromatógrafo modelo Simple Chrom II, coluna capilar Supelco DB5 de 20 m, T_{max} = 235°C, vazão gás de arraste = 1 cm³ min⁻¹, T_{coluna} = 40°C – 220°C. Taxa de aquecimento = 10°C min⁻¹ T_{injetor} = 250°C, T_{detector} = 250°C, detector de ionização em chama de hidrogênio

Composto	t _R *	Composto	t _R
Metano	1,84	Hidroxiacetona	6,10
Metanol	2,47	Etilenoglicol	6,34
1-propanol	3,08	1,2 Propanodiol	7,63
Acetona	3,11	1,3 - Propanodiol	8,40
Isopropanol	3,12	Glicerol	11,93

* tempo de retenção, t_R, em minutos.

- **Cálculo do Fator de resposta de compostos em detector de ionização em chama de hidrogênio.**

Muitos sistemas cromatográficos usam detectores de ionização em chama de hidrogênio ou detectores de condutividade térmica. Para obtenção de resultados quantitativos, faz-se necessário o uso de fatores de correção, devido às diferentes sensibilidades que cada composto apresenta nestes detectores. Dentre estas correções, usa-se o fator de resposta relativa ($F(R-wt)$) para compostos analisados em detectores de ionização em chama de hidrogênio (FID) (TONG, 1984, JORGENSEN, 1990, SAINT LAUMER, 2010,).

Segundo Scanlon (1985), fator mássico de resposta relativa ($F(R-wt)$) pode ser definido como:

$$F(R - wt) = \frac{\text{área}_{\text{composto referência}} \times \text{massa}_{\text{composto}}}{\text{área}_{\text{composto}} \times \text{massa}_{\text{composto referência}}} \quad (\text{A.4})$$

Essa equação baseia-se no fator de resposta de 1.0 para um composto de referência. Assim, o valor numérico do Fator de resposta relativa é a massa do composto necessária para produzir a mesma resposta da resposta (contagens em área) de uma massa conhecida do composto de referência. O inverso do fator de resposta relativa é a sensibilidade relativa do FID, para massas iguais do componente em análise e do composto padrão.

Fatores resposta maiores que 1, indicam que o detector é menos sensível ao componente do que ao composto de referência e assim, a área observada deve ser multiplicada por um número maior que a unidade para obter-se área corrigida por unidade de massa para o componente e o composto de referência.

O fator de resposta relativa pode ser expresso na forma molar por meio da equação A.5 a seguir:

$$F(R - molar) = F(R - wt) \times \frac{MW_{referência}}{MW_{composto}} \quad (A.5)$$

O conceito de número efetivo de carbonos (*ECN*) foi introduzido há anos (STERNBERG, 1962) para explicar as respostas obtidas em detectores de ionização em chama para análise de séries homologas de compostos orgânicos. O número efetivo de carbonos é um somatório das contribuições feitas pelos vários átomos de carbono que constituem a molécula e as correções feitas em função da presença de grupos funcionais. Este se relaciona com o fator de resposta relativa por meio da equação A.6.

$$ECN(comp) = ECN - ref / F(R - molar) \quad (A.6)$$

Ou

$$ECN(comp) = \frac{MW_{composto}}{MW_{referência}} \frac{ECN - ref}{F(R - wt)} \quad (A.7)$$

Que é útil, para determinação do fator de resposta relativa de novos compostos, ainda sem valores de *F(R-molar)* disponíveis na literatura.

Há um consenso de que diferentes grupos funcionais apresentam diferentes contribuições para o número efetivo de carbonos dos compostos. Essas contribuições são listadas na tabela F.2 a seguir.

Nota-se ainda que, um simples halogêneo em um carbono tem efeito negligenciável sobre a resposta molar relativa, porém, múltiplos halogênios levam a uma diminuição na resposta por volta de 0,12 unidades por halogêneo. Assume-se ainda que o grupo carbonila e carboxil tem *ECNs* de zero e a contribuição do -OH dos álcoois para o *ECN* é de - 0,5 unidades por grupo hidroxila, aproximadamente. Os grupos carbonila de cetonas e aldeídos não contribuem. A contribuição de grupos carbonila para o *ECN* é de -1.

Tabela E2 - Contribuição de grupos funcionais para o número efetivo de carbonos, ECN

Átomo	Tipo de grupo	Contribuição para o ECN
C	Alifático	1
C	Aromático	1
C	Olefínico	0,95
C	Acetilênico	1,3
C	Carbonil cetona	0
C	Carbonil aldeído	0
C	Nitrila	0,3
O	Ester	-1,0
O	Álcool primário	-0,5
O	Álcool secundário	-0,75
O	Álcool terciário	-0,25
N	Amina	0 em álcoois
Cl	2+ - alifático	-0,12 por cloreto
Cl	Em carbono olefínico	+0,05

Fonte: Scanlon *et al.*, 1985.

A equação A.7 pode ser reescrita em uma forma que permite o cálculo de fatores de resposta relativa (mássica) para compostos cujo ECN é conhecido ou pode ser calculado a partir das contribuições dos vários grupos presentes na molécula.

$$F(R - wt) = \frac{MW_{composto} \times ECN_{referência}}{MW_{referência} \times ECN_{composto}} \quad (A.8)$$

Assim, os valores de ECN e de $F(R-wt)$ obtidos para os diversos compostos presentes na corrente efluente do reator reação de conversão do glicerol sobre CaO/SiO₂ são apresentados na tabela E3 a seguir.

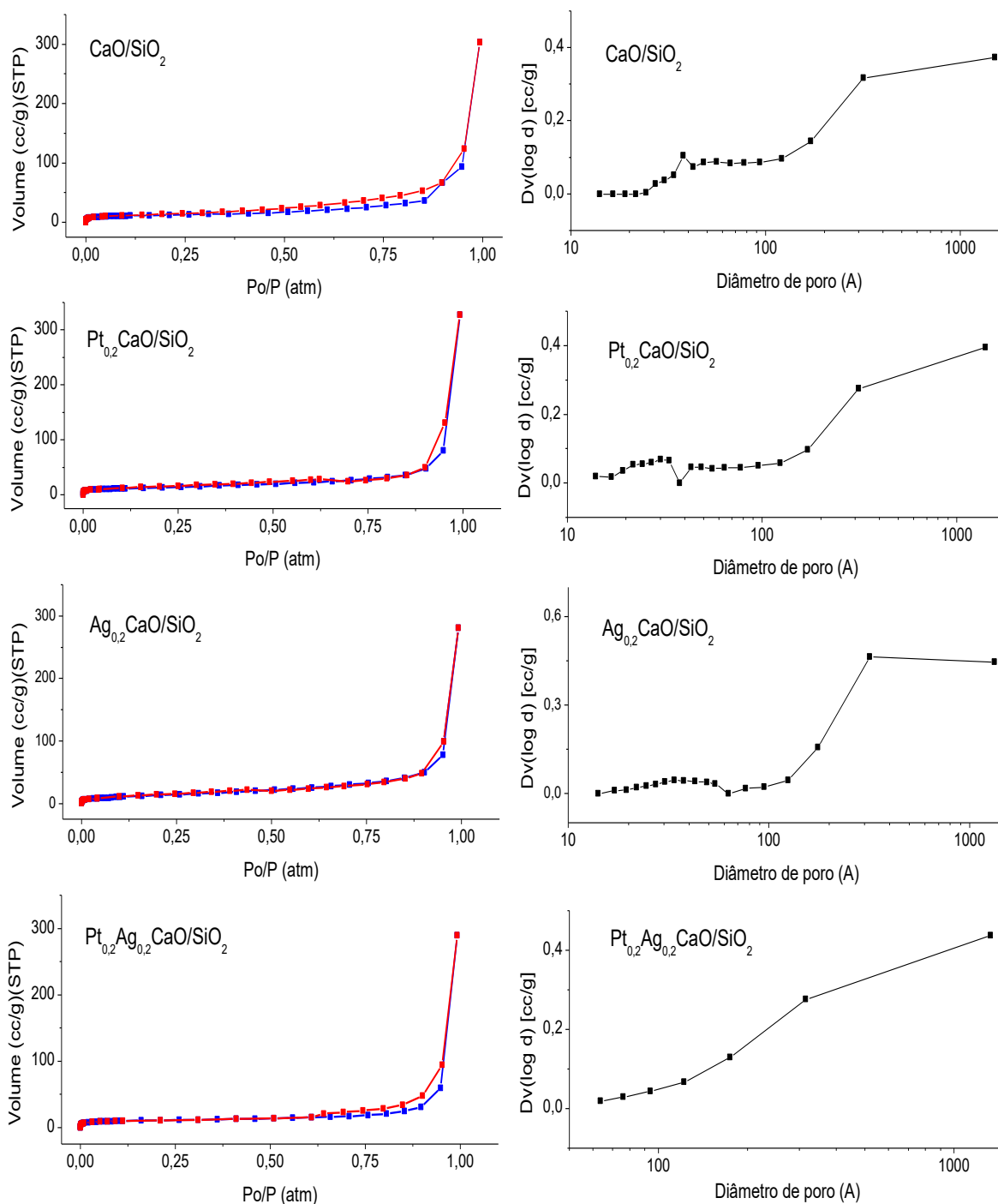
Tabela E3 – Fatores resposta relativa de compostos para detector de ionização em chama de hidrogênio

Composto	Fórmula molecular	Massa molar (g mol⁻¹)	ECN*	F(R-wt)**
Metano	CH ₄	16,04	1,00	0,258
Metanol	CH ₃ OH	32,04	0,50	1,032
1-Propanol	C ₃ H ₇ OH	60,09	2,50	0,387
Acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	2,00	0,468
Isopropanol	C ₃ H ₇ OH	60,09	2,25	0,430
Hidroxiketona	C ₃ H ₆ O ₂	74,08	1,50	0,796
Etilenoglicol	C ₂ H ₄ (OH) ₂	62,07	1,00	1,000
1,2 - Propanodiol	C ₃ H ₈ O ₂	76,09	1,75	0,701
1,3 - Propanodiol	C ₃ H ₈ O ₂	77,09	2,00	0,621
Glicerol	C ₃ H ₅ (OH) ₃	92,08	1,25	1,059

* ECN – número de carbonos efetivos

** Fator de resposta relativa, $F(R-wt)$, para compostos em detector de ionização em chama de hidrogênio.

APENDICE F – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS DE PtAgCaO/SiO₂.



**APÊNDICE G - EFEITO DA PRESSÃO DE VAPOR DE GLYCEROL SOBRE A TAXA
DE REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE GLICEROL.**

C_{glicerol} % (m/m)	Pressão de vapor (atm)			X	-r_{glic} (mol/kg.h)
	Glicerol	H₂O	N₂		
2,5	0,004958	0,98825	0,006792	0,6574	6,35
5	0,010122	0,982945	0,006933	0,6784	9,84
10	0,021123	0,971643	0,007234	0,8994	3,48×10 ¹
20	0,046263	0,945815	0,007922	0,7636	5,90×10 ¹
40	0,114256	0,875961	0,009783	0,6015	9,30×10 ¹

APÊNDICE H - SELETIVIDADE DE PRODUTOS DE REAÇÃO DE VAPOR DE GLICEROL SOBRE $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$

Tabela H1. Seletividade à hidroxiacetona na oxidação de glicerol sobre $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$ à $T_{\text{reação}} = 316^\circ\text{C}$, solução de glicerol a 5% (m/m), massa = 0,1330g, solução de glicerol a 5% (m/m), vazão de solução de glicerol: $3,74 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, gás de arraste: nitrogênio, N_2 , vazão de gás de arraste (N_2) = $33,33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

T (°C)	Metanol	1-propanol	Acetona	Isopropanol	Hidroxiacetona	Etilenoglicol	1,2 propanodiol	1,3 Propanodiol	Outros
250	6,21	0,57	0,90	0,59	44,14	8,77	1,04	3,46	34,40
280	9,55	0,42	0,73	0,50	42,24	13,46	2,23	5,06	25,80
316	11,52	0,82	0,50	0,50	43,26	1,68	2,99	2,22	21,92

Tabela H2. Seletividade à hidroxiacetona na oxidação de glicerol sobre $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$ à $T_{\text{reação}} = 316^\circ\text{C}$, solução de glicerol a 5% (m/m), massa = 0,1336g, solução de glicerol a 5% (m/m), vazão de solução de glicerol: $3,74 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, gás de arraste: dióxido de carbono, CO_2 , vazão de gás de arraste (CO_2) = $33,36 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

T (°C)	Metanol	1-propanol	Acetona	Isopropanol	Hidroxiacetona	Etilenoglicol	1,2 Propanodiol	1,3 Propanodiol	Outros
250	5,05	2,12	1,81	1,30	34,77	7,12	3,44	3,42	40,90
280	6,48	1,61	3,45	0,87	30,14	9,13	3,84	1,74	42,70
316	7,17	2,61	5,92	1,52	40,56	10,10	2,64	0,67	28,80

Tabela H3. Seletividade à hidroxiacetona na oxidação de glicerol sobre $\text{Pt}_{0,2}\text{Ag}_{0,2}\text{CaO/SiO}_2$ à $T_{\text{reação}} = 316^\circ\text{C}$, solução de glicerol a 5% (m/m), massa = 0,1334g, solução de glicerol a 5% (m/m), vazão de solução de glicerol: $3,74 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, gás de arraste: Hidrogênio, H_2 , vazão de gás de arraste (H_2) = $33,31 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

T (°C)	Metanol	1-propanol	Acetona	Isopropanol	Hidroxiacetona	Etilenoglicol	1,2 Propanodiol	1,3 Propanodiol	Outros
250	6,74	1,86	2,70	0,45	50,55	9,49	4,07	1,29	22,86
280	11,37	1,64	2,51	1,44	36,24	16,01	2,24	5,85	22,70
316	1,50	0,87	0,92	1,33	68,17	2,11	2,31	12,07	10,20