

MODELAGEM FENOMENOLÓGICA DA CINÉTICA DE PRODUÇÃO DE ALFA-HIDROXIÁCIDOS POR ELETO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL

E. D. SILVA¹, N. M. LIMA FILHO², H. D. SILVA²

¹ Universidade Federal de Pernambuco, DCCA

² Universidade Federal de Pernambuco, DEQ

E-mail para contato: eduardo.silva@ufpe.br

RESUMO – O estudo considerou o melhor resultado obtido das análises experimentais e baseou-se no balanço de carga e mecanismo de reação. Deste modo foi elaborado o modelo fenomenológico da cinética de reação por eletro-oxidação do glicerol, em meio alcalino, para obtenção de alfa-hidroxiácidos. O sistema de eletro-oxidação é operado em condições pré-estabelecidas de um potenciostato. Sua estrutura contém três eletrodos: um auxiliar de grafite; um de trabalho em titânio platinado; e um de referência em Ag/AgCl. Os dados dos ensaios analisados por CLAE, com detector de índice de refração, mostraram conversão com percentual $49,37 \pm 0,75$ de produtos. O modelo é constituído por um sistema de equações diferenciais resultante do balanço das etapas da reação de obtenção dos alfa-hidroxiácidos. As constantes cinéticas obtidas, neste trabalho, produziram resultados que dão, ao modelo, uma representatividade média superior a 93%.

1. INTRODUÇÃO

Os modelos podem ser classificados como empíricos, de escala física, analógicos e fenomenológicos. Estes últimos são os mais comumente utilizados pelos engenheiros químicos. Sobre as principais cláusulas que justificam a modelagem fenomenológica, Rice e Do (1995), escrevem. O primeiro passo é necessariamente qualitativo - lógica fuzzy. Esta é multivalente e constitui-se em uma forma de gerenciamento de incertezas e assegura que a verdade é uma questão de ponto de vista ou graduação definindo o grau de veracidade em um intervalo numérico [0,1] (SHAW e SIMÕES, 2004).

O segundo passo considera todas as informações físico-químicas aplicáveis, princípios da conservação e expressões de taxas. No terceiro passo as equações diferenciais nascem naturalmente a partir das leis de conservação de um elemento de volume diferencial ou finito. O seguinte, as condições de contorno devem ser enfocadas e tratadas com cautela. A partir do problema plenamente apresentado em termos quantitativos, precisa-se então de um método de solução matemática que finalmente relacione variáveis dependentes chamadas de respostas, a uma ou mais variáveis independentes nomeadas como mudanças. Para obter a solução das equações diferenciais geradas recorre-se a métodos analíticos. O modelo deve ser ratificado através de teste.

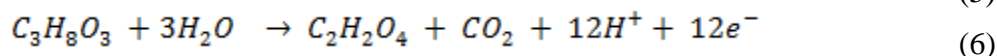
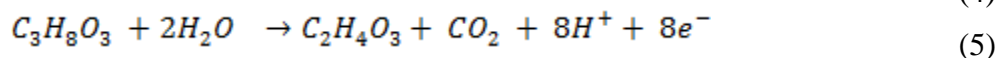
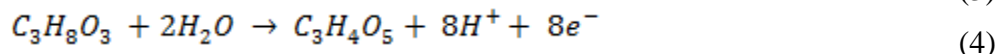
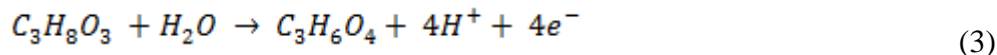
Os dados experimentais para gerar o modelo foram obtidos por meio de soluções preparadas de concentração a $0,3\text{mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio para o maior potencial. Soluções mais diluídas têm potenciais superiores às condições de medida instrumental de laboratório. Soluções mais concentradas alcançam potencial semelhante a partir de $2,0\text{mol.L}^{-1}$ devido ao comportamento não linear do potencial da referida solução Pilla 1979.

O referido autor mostra também valores do coeficiente de atividade do hidróxido de sódio estão próximo do hidróxido de potássio para baixas concentrações. A escolha do NaOH como eletrólito foi motivada por ocasionar menor custo no preparo das soluções eletrolíticas.

Na interação do glicerol em meio alcalino, com participação do eletrodo de titânio platinado, aplicou-se a teoria das prováveis reações no catodo e no anodo, considerando a reação do hidróxido de sódio no equilíbrio conforme citado em trabalho anterior (Silva e Lima Filho, 2012) e nas equações 1 e 2.



O mecanismo simplificado das reações eletroquímicas de obtenção dos ácidos considerando apenas aqueles detectados da análise cromatográfica é dado pelas equações 3 a 6 e está baseado na literatura (Roquet *et al.*, 1994 e Fernandez *et al.*, 2012):



A modelagem cinética fenomenológica como forma de representar a eletro-oxidação foi adaptada da hipótese de Demirel-Gülen *et al.*, (2005), baseando-se também no mecanismo simplificado de reação.

Diversos estudos cinéticos relativos ao processo de eletro-oxidação de soluções alcalinas com glicerol fazem aparecer uma cinética de 1ª ordem em relação aos modelos fenomenológicos segundo Simões *et al.*, (2010) que utilizou eletrodos convencionais. Por conseguinte, o conhecimento de um modelo cinético que possa representar corretamente a transformação de glicerol por eletro-oxidação, será útil para a escolha das condições operatórias em função do objetivo pesquisado. Assim, Liang (2009), Gil *et al.* (2011) e Fernandez *et al.*, (2012) desenvolveram modelos cinéticos para melhor representarem seus resultados experimentais, utilizando eletrodos de platina suportados em carvão.

Do exposto foi possível construir o sistema constituído pelas seguintes equações diferenciais nas quais o tempo é a variável independente modelado em função da variável dependente concentração conforme equações 7 a 11:

$$\frac{dC_{GLI}}{dt} = -(k_1 + k_2)C_{GLI} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{AGE}}{dt} = k_1C_{GLI} - k_3C_{AGE} \quad (8)$$

$$\frac{dC_{ATA}}{dt} = k_2C_{GLI} + k_3C_{AGE} - (k_4 + k_5)C_{ATA} \quad (9)$$

$$\frac{dC_{AGO}}{dt} = k_4C_{ATA} - k_6C_{AGO} \quad (10)$$

$$\frac{dC_{AOX}}{dt} = k_5C_{ATA} + k_6C_{AGO} \quad (11)$$

Onde k_1, k_2, k_3, k_4 e k_5 são as constantes dos parâmetros cinéticos e C_{GLI} , C_{AGE} , C_{ATA} , C_{AGO} , C_{AOX} representam as concentrações mássicas da família de constituintes, ou seja, glicerol, ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico e ácido oxálico respectivamente.

2. MATERIAIS E MÉTODO

O sistema de equação é resolvido utilizando-se como ferramenta computacional um programa implantado em Visual Fortran versão 6.2, proporcionando a resolução numérica das equações diferenciais elaboradas, a partir do método Runge-Kutta de 4ª ordem associada à rotina de otimização Complexo BOX com o seguinte algoritmo:

1 - Um "Complex" inicial $K \geq N + 1$ pontos é gerado a partir de um ponto localizado na região viável e de $K-1$ pontos suplementares obtidos pela aplicação de um gerador de números aleatórios, tendo em conta as restrições de cada variável independente onde r_{ij} são números aleatórios entre 0 e 1:

$$X_{i,j} = G_i + r_{i,j}(H_i - G_i) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad j = 1, 2, \dots, K-1 \quad (12)$$

2 - Os pontos selecionados devem satisfazer tanto as limitações explícitas quanto as implícitas. Quando uma restrição explícita não for atendida, o ponto em questão é deslocado a uma pequena distância δ dentro do limite excedido. Se uma restrição implícita não for atendida, o ponto é movido por uma distância igual à metade da distância entre ele e o centroide dos pontos restantes onde as coordenadas $X_{i,c}$ do centroide dos pontos restantes são definidos pela relação das equações 13 e 14:

$$X_{i,j}(\text{novo}) = 0,5 (X_{i,j}(\text{antigo}) + X_{i,c}) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (13)$$

$$X_{i,c} = \frac{1}{K-1} \sum_{j=1}^K \{X_{i,j} - X_{i,j}(\text{antigo})\} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (14)$$

Este processo é repetido até que as restrições implícitas não mais se apresentem.

3 - A função objetivo é avaliada em cada ponto. O ponto em que o valor da função é a mais baixa é substituído por um ponto, que está localizado a uma distância proporcional à distância entre o centroide dos pontos restantes e o ponto anterior expresso na equação 15:

$$X_{i,j}(\text{ novo}) = [X_{i,c} - X_{i,j}(\text{ antigo})] + X_{i,c} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (15)$$

4 - Se acontecer que o ponto que corresponde ao valor mais baixo da função objetivo é repetido várias vezes, ele será deslocado a uma distância igual à metade da distância a partir deste ponto para o centroide dos pontos restantes.

5 - As restrições são verificadas para este novo ponto e elas são ajustadas em consequências da violação das restrições.

6 – Supõe-se que a convergência é atingida quando o valor da função objetivo em cada ponto do complexo não varia mais de uma quantidade estabelecida de iterações. Uma iteração é definida como os cálculos são necessários para selecionar um novo ponto que satisfaça as restrições e que não corresponde de maneira repetitiva, para o menor valor da função objetivo.

3. RESULTADOS

O procedimento de otimização recorre à minimização de uma função objetivo (f_0) definida como a diferença quadrática entre os valores experimentais $C_{i \text{ exp}}$ e os valores calculados $C_{i \text{ cal}}$ das concentrações dos componentes da reação dado pela equação 16:

$$f_0 = \sum [C_{i \text{ exp}} - C_{i \text{ cal}}]^2 \quad (16)$$

Os valores das constantes de reação do processo de eletro-oxidação do glicerol são denotados na Tabela 1 consequentes da resolução das equações diferenciais:

Tabela 1 – Constante de velocidade do modelo cinético do programa BOX

	Constante de velocidade h^{-1}
k_1	$2,10 \cdot 10^{-1}$
k_2	$4,05 \cdot 10^{-1}$
k_3	$4,26 \cdot 10^{-2}$
k_4	$1,65 \cdot 10^{-1}$
k_5	$2,56 \cdot 10^{-1}$
k_6	$4,59 \cdot 10^{-4}$

A Tabela 2 mostra para os dados de cálculo a diferença média inferior a 7% em relação aos experimentais. Eles correspondem ao ambiente operacional onde a temperatura é 323K, a razão molar 20:1 mol/mol e a densidade de corrente $0,50 \text{ Acm}^{-2}$.

Tabela 2 – Diferença de concentração percentual entre dados e modelo

Descrição	Diferença de concentração (%)
Glicerol	5,76
Ácido glicérico	6,88
Ácido tartrônico	6,64
Ácido glicólico	6,25
Ácido oxálico	7,89
Média	6,69

As Figuras 1 a 5 ilustram a comparação entre o perfil do ensaio e aquele oriundo do modelo referente à concentração do glicerol, ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico e ácido oxálico para os valores supracitados das variáveis estudadas temperatura razão molar e densidade de corrente.

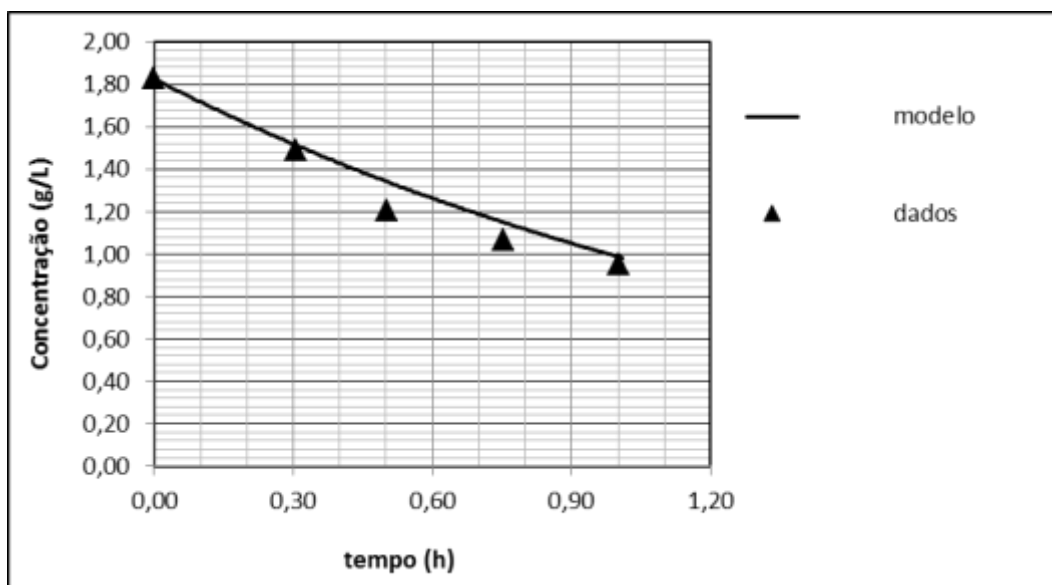


Figura 1 – Comparação entre modelo e dados para o glicerol.

A conversão percentual do glicerol de $49,37 \pm 0,75$ tem representatividade de 94,24%.

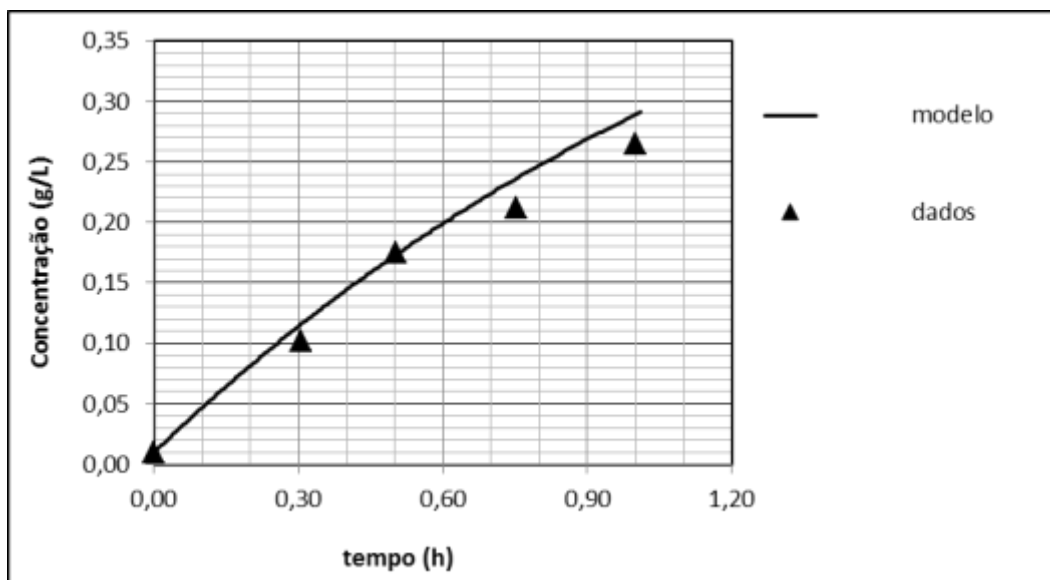


Figura 2 – Comparação entre modelo e dados para o ácido glicérico.

A geração do ácido glicérico tem percentual de participação final de $13,23 \pm 0,63$ e grau de representatividade de 93,12%.

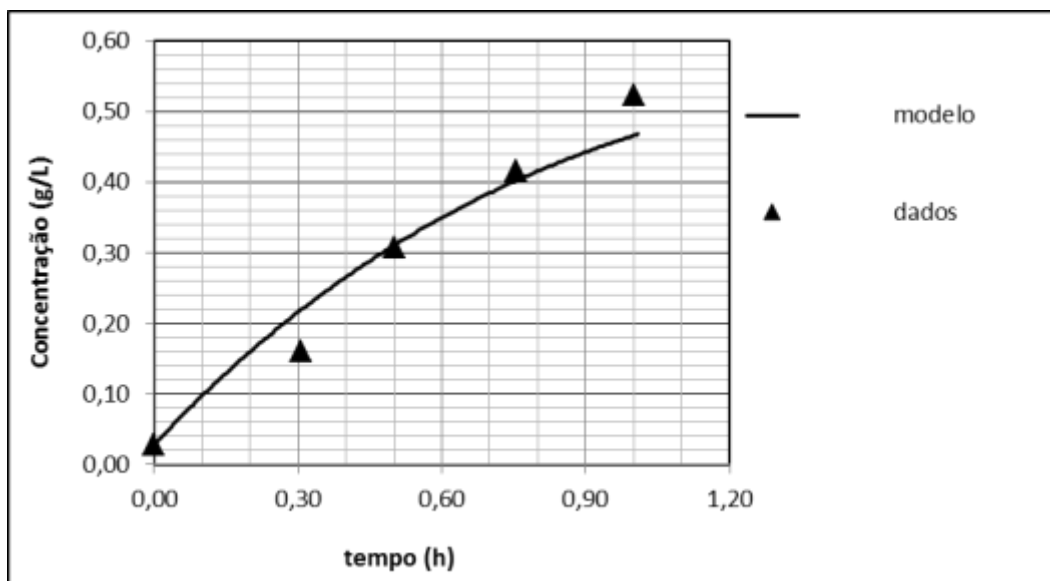


Figura 3 – Comparação entre modelo e dados para o ácido tartrônico.

A geração do ácido tartrônico corresponde ao percentual de participação final de $29,49 \pm 0,58$ e grau de representatividade de 93,36%.

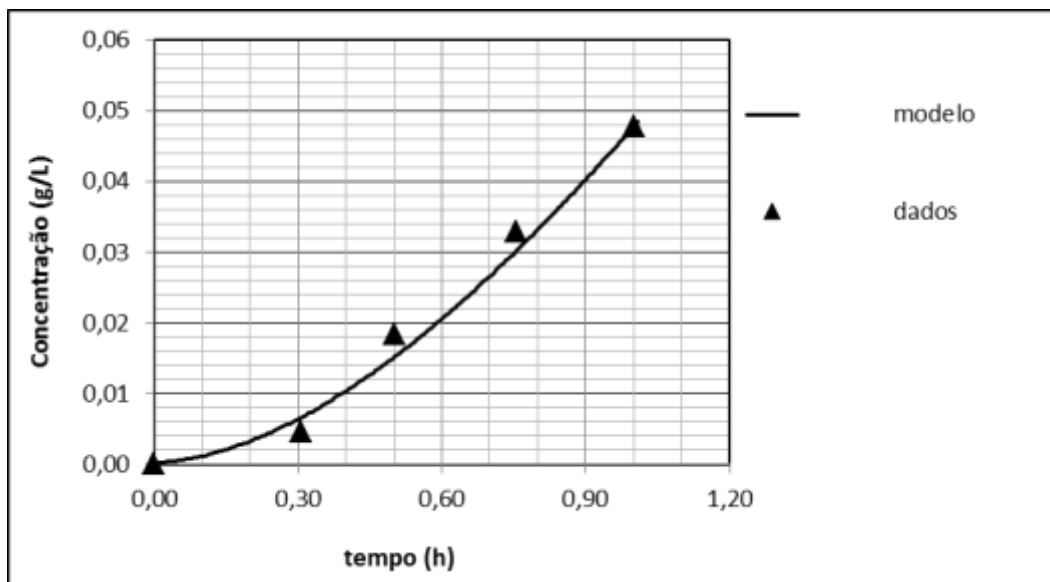


Figura 4 – Comparação entre modelo e dados para o ácido glicólico.

Na comparação entre dados e modelo para a geração do ácido glicólico tem-se o grau de representatividade de 93,75% e participação percentual final de geração $2,33 \pm 0,78$.

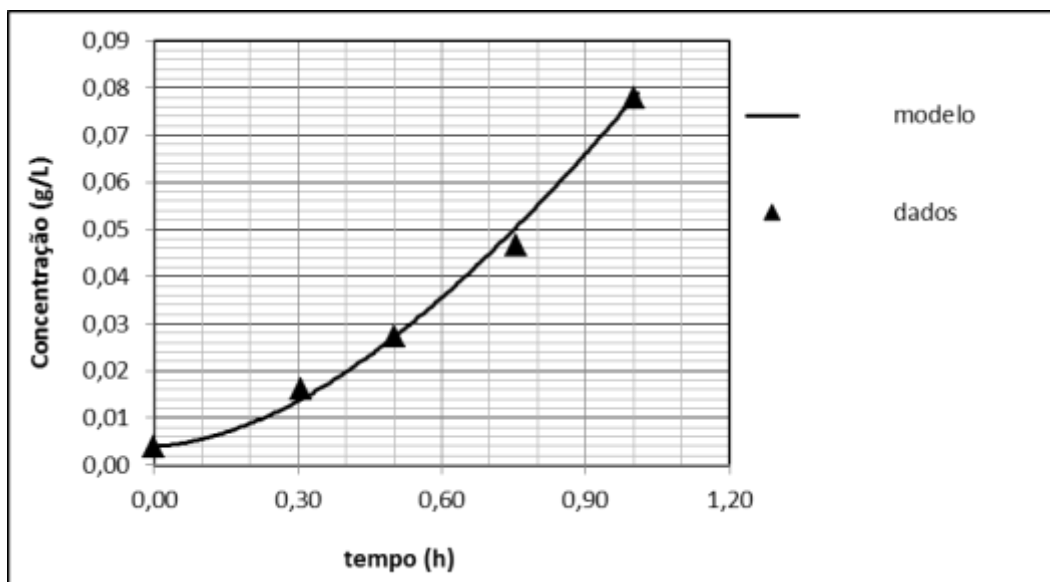


Figura 5 – Comparação entre modelo e dados para o ácido oxálico.

Os dados do ácido oxálico indicam participação percentual de geração de $4,32 \pm 0,29$ e correspondente grau de representatividade do modelo 92,02%.

4. CONCLUSÕES

O modelo fenomenológico de eletro-oxidação do glicerol revelou-se satisfatório e representa bem a cinética de reação dos ensaios porque os seus resultados numéricos mostram tolerância dentro dos parâmetros de referência estatística quando confrontados com os valores reais obtidos experimentalmente. As constantes cinéticas obtidas, no trabalho, mostram resultados que dão, ao modelo, uma representatividade média superior a 93%.

O teste de ratificação do modelo foi realizado variando apenas o tempo de reação um quarto de hora superior aos dos ensaios de cálculo e apresentou resultado com índice médio de aderência superior a 93% confirmando a eficiência do mesmo.

5. REFERÊNCIAS

- DEMIREL-GÜLEN, S; LUCAS, M; CLAUS, P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. **Catalysis Today**, v. 102-103, p. 166-172, 2005.
- FERNANDEZ, P.; MARTINS, M. E.; CAMARA, A.C. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 180-187, 2012.
- GIL, S.; MARCHENA, M; SÁNCHEZ-SILVA, L.; ROMERO, A.; SÁNCHEZ, P.; VALVERDE, J. L. Effect of the operations on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 423-435. 2011.
- LIANG D.; GAO, J.; WANG, J.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHEN, X. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. **Catalysis Communications**, 2009.
- PILLA, L. **Físico-química**. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro. 1979.
- RICE, G. R.; Do, D. D. **Applied mathematics and modeling for chemical engineers**. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ. 1995.
- SHAW, I. S.; SIMÕES, M. G. **Controle e modelagem fuzzy**. Editora Edgar Blücher Ltda. FAPESP. São Paulo. 2004.
- SILVA, E. D.; LIMA FILHO, N. M. Processamento eletrocatalítico do glicerol para a produção de ácidos orgânicos. Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais**. 2012. Armação de Búzios, RJ.
- SIMÕES M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, p. 354-362, 2010.