

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E
INFORMÁTICA

**OXIDAÇÃO ÚMIDA CATALÍTICA DA LIGNINA EM
REATORES TRIFÁSICOS COM PRODUÇÃO DE
ALDEÍDOS AROMÁTICOS**

Autor: Fernando Gazelli Sales

Orientador: Prof. Dr. João Alexandre F. da Rocha Pereira

Co-Orientador: Prof. Dr. César Augusto M. de Abreu.

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Julho/2001



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	Be
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	Sa 32o
V.	Ex.
TOMBO BC	46762
PROC.	16-392101
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PRECº	R\$ 11,00
DATA	27/11/01
N.º CPD	

CM00161025-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sa32o Sales, Fernando Gazelli
Oxidação úmida catalítica da lignina em reatores trifásicos com produção de aldeídos aromáticos / Fernando Gazelli Sales. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientadores: João Alexandre F. da Rocha Pereira e César Augusto M. de Abreu.

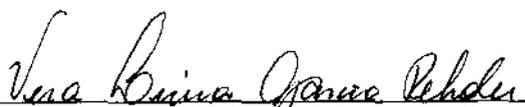
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Lignina. 2. Vanilina. 3. Siringaldeído. 4. Catalisadores de paládio. I. Pereira, João Alexandre Ferreira da Rocha. II. Abreu, César Augusto Moraes de. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

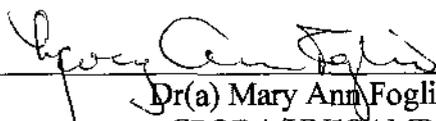
Tese de Doutorado defendida por Fernando Gazelli Sales e aprovada em 30 de julho de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



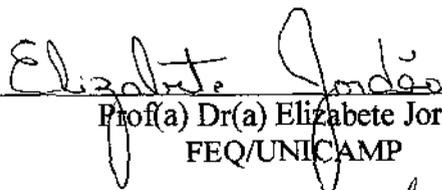
Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira
FEQ/UNICAMP



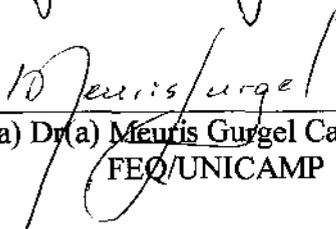
Dr(a) Vera/Lúcia Garcia Rehder
CPQBA/UNICAMP



Dr(a) Mary Ann Foglio
CPQBA/UNICAMP



Prof(a) Dr(a) Elizabete Jordão
FEQ/UNICAMP



Prof(a) Dr(a) Meuris Gurgel Carlos da Silva
FEQ/UNICAMP

**Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por
Fernando Gazelli Sales e aprovada pela Banca Examinadora em 30 de julho de 2001**



Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira

Dedico este trabalho
à minha família e todos aqueles que
de alguma forma contribuíram para
que fosse possível
a sua realização.

AGRADECIMENTOS

Ao Profs. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira e César Augusto Moraes de Abreu pelo apoio prestado e orientação.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, em particular ao Laboratório de Processos Catalíticos, na pessoa do Prof. César Augusto Moraes de Abreu e todos os professores, funcionários técnicos e administrativos participantes, que me acolheram e viabilizaram a execução deste trabalho.

Ao Prof. Nelson Medeiros do LPC-UFPE, por sua amizade e pelas valorosas discussões técnicas que tanto ajudaram no decorrer de todo o trabalho.

Aos Profs. Sérgio Lucena e Fábio Ribeiro do LPQ (DEQ-UFPE) e ao Eng. Químico Irapuan Oliveira Pinheiro pelo suporte na programação computacional.

Ao Prof. Mohand Benachour do LPC-UFPE e à Profr^a. Valdinete Lins do LQA-UFPE pela cessão de equipamentos indispensáveis à condução dos experimentos.

À Metalúrgica DEDINE (Piracicaba,SP) , na pessoa do Eng. Antônio Hilst, pelo fornecimento da lignina utilizada nos experimentos.

À DEGUSSA, na pessoa do Eng. Kenge Takimoto, pelo fornecimento de catalisadores para testes.

Ao CAPES pelo apoio financeiro.

Isto não é o fim.
Não é nem mesmo o início do fim.
Mas apenas o fim do início

Winston Churchill

RESUMO

Os materiais lignocelulósicos, representando a maior reserva natural renovável da natureza, encontram-se armazenados nas plantas sob a forma de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, com a lignina correspondendo cerca de 30% deste total.

As rotas de beneficiamento da lignina, com destaque para os processos oxidativos, visando a produção de vanilina, principalmente, utilizam na grande maioria processos bifásicos, alguns utilizando catalisadores solúveis na fase líquida, operando no entanto, com baixos rendimentos. No presente trabalho desenvolveu-se um processo de oxidação úmida catalítica (CWAO) da lignina para a produção seletiva de aldeídos aromáticos, com ênfase na vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído, aplicando um catalisador de paládio suportado em γ -alumina.

Prevendo-se a avaliação do processo catalítico foram conduzidas experiências em reator autoclave mecanicamente agitado, operando em batelada alimentada com relação à fase gasosa. Operou-se entre 373K e 413K, a uma pressão total de 20bar, representando uma pressão parcial de oxigênio entre 2bar e 10bar. A lignina com concentração de 60g/L foi solubilizada em meio alcalino de NaOH 2N. Utilizou-se um catalisador de Pd (2,85%pp.), em γ -alumina, com granulometria entre 90 μ m e 200 μ m, aplicando-se concentrações de 3%pp. a 5%pp. em relação ao volume reacional. As reações de degradação da lignina e de formação de aldeídos aromáticos foram descritas por um modelo cinético quantificado por um sistema de reações complexas do tipo série-paralelo, com etapas de pseudo-primeira ordem. A presença do catalisador resultou em níveis de rendimento e seletividade em aldeídos, muito superiores quando comparados com o processo não catalítico, representando uma redução de cerca de 50% na energia de ativação para a degradação da lignina. Os níveis de conversão da lignina em aldeídos foram de 6% a 393K, 12% a 393K e 18% a 423K, para uma pressão parcial de oxigênio de 5bar e carga de catalisador de 4%pp..

Com a finalidade de produzir aldeídos aromáticos em regime contínuo, um reator de leito fluidizado trifásico contínuo foi projetado e construído, em escala mini-piloto. O sistema foi avaliado hidrodinamicamente, em testes pré-operacionais, através de análise dinâmica aplicada à fase gasosa. A análise hidrodinâmica do sistema trifásico foi realizada através dos valores da retenção gasosa (ϵ_G) e do número de Peclet axial (Pe_G). A técnica

experimental utilizada aplicou a distribuição dos tempos de residência (DTR) na fase gasosa, utilizando o gás metano como traçador. A estimação dos dois parâmetros recorreu à confrontação das previsões obtidas via função de transferência do sistema, com os resultados provenientes dos experimentos dinâmicos, adotando-se como critério a minimização de uma função objetivo através de uma subrotina de busca sequencial. Os resultados obtidos, de 2,2% a 9,3% para a retenção gasosa, e 38,0 a 54,4 para o número de Peclet da fase gasosa, estão compatíveis com os valores publicados na literatura para reatores de dimensões semelhantes operando nas mesmas condições.

A produção de aldeídos aromáticos em regime contínuo, no reator de leito fluidizado trifásico, utilizou como agente oxidante o ar atmosférico a uma pressão de 4 bar. As influências dos parâmetros operacionais foram avaliadas dentro das fronteiras práticas de operação, isto é, vazões da fase líquida de 5,0L/h e 10L/h, temperaturas de 393K e 413K. A vazão da fase gasosa foi fixada em 1000 NL/h com uma carga de catalisador de 4%pp e granulometria de 400 μ m - 500 μ m. A lignina foi dissolvida em uma solução alcalina de hidróxido de sódio 2N a uma concentração de 30g/L. O melhor rendimento em aldeídos aromáticos foi de 12% em relação a concentração inicial de lignina, com o reator operando a 393K e vazão da fase líquida de 5L/h.

PALAVRAS-CHAVE

Oxidação úmida catalítica	Lignina	Vanilina
Siringaldeído	p-Hidroxibenzaldeído	Leito fluidizado trifásico
Catalisador de paládio		

ABSTRACT

The lignocellulosic material, representing the largest natural renewable resource, occurring in the plants under the cellulose form, hemicellulose, lignin and extractive, with the lignina corresponding about 30% of this total one.

The routes of lignin chemical processing, with prominence for the oxidations processes, with the objective of vanilin production, use in the great majority two-phase processes, some using soluble catalysts in the liquid phase, operating however, with low efficiency. In the present work a process of catalytic wet air oxidation (CWAO) was developed with the objective of selective production of aromatic aldehydes, with emphasis in the vanilina, siringaldeído and p-hidroxibenzaldeído, from lignin, applying a palladium catalyst supported in γ -alumina.

Intending the evaluation of the catalytic process, experiences were carried out in a mechanically stirred high pressure autoclave reactor, in semi-batch way, in relation to the gaseous phase. It was operated in temperatures from 373K to 413K, at a total pressure of 20bar, representing a partial pressure of oxygen from 2bar to 10bar. The lignin concentration of 60g/L was in an alkaline medium of NaOH 2N. A palladium catalyst was used (2,85%pp.), in γ -alumina, with granulometry from 90mm to 200mm, being applied concentrations from 3%pp. to 5%pp. in relation to the reactional volume. The reactions of lignin degradation and aromatic aldehydes production were described by a kinetics model quantified by a system of complex reactions of the series-parallel type, with stages of pseudo-first order. The presence of the catalyst resulted in high levels of seletivities in aldehydes, further than as compared with the non-catalytic process, representing a reduction about 50% in the activation energy for the lignin degradation. The levels of conversion of the lignin in aldehydes were of 6% at 393K, 12% at 393K and 18% at 423K, for a partial pressure of oxygen of 5bar and catalyst loading of 4%pp..

With the purpose of producing aromatic aldehydes in continuous regime way, a three-phase fluidized bed reactor was designed and built, in mini-pilot scale. The system was evaluated hydrodynamically, in pre-operational tests, through applying dynamic analysis for the gaseous phase. The hydrodynamic analysis of the system was accomplished through the values of the gaseous retention (ϵ_G) and of the of axial Peclet number (Pe_G). The experimental technique applied the residence time distribution (RTD) in the gaseous

phase, using the methane gas as tracer. The estimation of the two parameters fell back upon the confrontation of the prevision obtained through transfer function of the system, with the results from the dynamic experiments, being adopted as approach the minimization of a objective function through a subroutine of sequential search. The obtained results, from 2,2% to 9,3% for the gaseous retention, and 38,0 to 54,4 for the number of Peclet of the gaseous phase, are compatible with the values published in the literature for reactors operating in the same conditions.

The aromatic aldehydes production in a continuous three-phase fluidized bed reactor, used as oxidizing agent the atmospheric air in a pressure of 4 bar. The influences of the operational parameters were evaluated in the practical ranges of operation, that is, liquid phase flow rate of 5,0L/h and 10L/h, temperatures of 393K and 413K. The gaseous phase flow rate was 1000 NL/h with a catalyst loading of 3%pp and granulometry of 400 μm - 500 μm . The lignin was in an alkaline medium of NaOH 2N, in a concentration of 30g/L. The best yield in aromatic aldehydes reached 12% in relation to lignin initial concentration, as the reactor was operating at 393K and liquid flow rate of 5L/h.

KEY-WORDS

catalytic wet air oxidation

Lignin

Vanilin

Siringaldehide

p-Hidroxibenzaldehide

three-phase fluidized bed

Palladium catalyst

SUMÁRIO

NOMENCLATURA

INTRODUÇÃO GERAL.....	01
CAPÍTULO I REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A QUÍMICA DA LIGNINA.....	04
I.1 INTRODUÇÃO.....	05
I.2 EVOLUÇÃO DA QUÍMICA DA LIGNINA.....	06
I.3 NOMENCLATURA.....	08
I.4 MODELOS ESTRUTURAIS DE LIGNINAS.....	09
I.5 PROCESSOS DE ISOLAMENTO DE LIGNINAS.....	10
I.5.1 ISOLAMENTO POR EXTRAÇÃO.....	12
I.5.1.1 Lignina nativa ou de Brauns.....	12
I.5.1.2 Lignina liberada enzimaticamente.....	12
I.5.1.3 Lignina de madeira moída.....	12
I.5.2 ISOLAMENTO COMO RESÍDUO.....	13
I.5.3 ISOLAMENTO COMO DERIVADOS.....	13
I.5.3.1 Processo organosolv.....	13
I.5.3.2 Derivada da indústria do papel e celulose.....	14
I.6 REAÇÕES DA LIGNINA.....	14
I.6.1 OXIDAÇÃO DA LIGNINA.....	15
I.6.1.1 Aldeídos aromáticos.....	16

I.6.1.1.1 Vanilina.....	16
I.6.1.1.2 p-Hidroxibenzaldeído.....	17
I.6.1.1.3 Siringaldeído.....	18
CAPÍTULO II EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	20
II.1 INTRODUÇÃO.....	21
II.2 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	21
II.2.1 MATERIAIS.....	21
II.2.1.1 Gases.....	21
II.2.1.2 Padrões e reagentes.....	22
II.2.2 REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO PARA PRODUÇÃO DE ALDEÍDOS AROMÁTICOS EM REGIMA CONTÍNUO.....	22
II.2.3 AVALIAÇÃO HIDRODIÂMICA DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO CONTÍNUO.....	25
II.2.4 OXIDAÇÃO ÚMIDA CATALÍTICA DA LIGNINA.....	27
II.2.4.1 Preparação do catalisador.....	27
II.2.4.2 Experimentos cinéticos.....	28
II.2.4.2.1 Técnicas analíticas.....	31
II.2.5 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO ALCALINA DE LIGNINA.....	33
II.5.2.1 Viscosidade.....	33
II.5.2.2 Tensão superficial.....	34
CAPÍTULO III AVALIAÇÃO HIDRODINÂMICA DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO CONTÍNUO.....	35

III.1 INTRODUÇÃO.....	36
III.2 HIDRODINÂMICA DOS REATORES DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICOS	38
III.2.1 PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS.....	38
III.2.2 ESTIMAÇÃO DO PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS.....	39
III.2.2.1 Propriedades da lama.....	40
III.2.2.2 Regimes de escoamento.....	41
III.2.2.3 Velocidade mínima de fluidização.....	43
III.2.2.4 Retenção das fases.....	44
III.2.2.4.1 Técnicas para avaliação da retenção gasosa.....	48
III.2.2.5 Nível de mistura na fase líquida.....	52
III.2.2.6 Nível de mistura na fase sólida.....	53
III.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	54
III.4 CONCLUSÕES.....	61
	63
CAPÍTULO IV TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATORES POLIFÁSICOS	
IV.1 INTRODUÇÃO.....	64
IV.2 MODELOS PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	64
IV.2.1 MODELO DO FILME DUPLO DE WHITMAN.....	64
IV.2.2 MODELO DA RENOVAÇÃO PENETRAÇÃO DA INTERFACE.....	67
IV.3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	68
IV.3.1 MÉTODO DINÂMICO DA ABSORÇÃO FÍSICA.....	69
IV.4 CORRELAÇÕES CITADAS NA LITERATURA PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATORES DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO CONTÍNUO.....	69
IV.4.1 CORRELAÇÕES PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS-LÍQUIDO.	

IV.4.1.1	Correlações referentes à fase líquida.....	69
IV.4.1.2	Correlações referentes à fase gasosa.....	71
IV.4.2	CORRELAÇÕES PARA TRANSFEÊNCIA DE MASSA LÍQUIDO-SÓLIDO EM REATORES DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO CONTÍNUO.....	72
IV.5	CORRELAÇÕES CITADAS NA LITERATURA PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATORES DE LEITO DE LAMA MECANICAMENTE AGITADOS.....	74
IV.5.1	CORRELAÇÕES PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS-LÍQUIDO EM REATORES DE LEITO DE LAMA MECANICAMENTE AGITADOS.....	75
IV.5.2	CORRELAÇÕES PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA LÍQUIDO-SÓLIDO EM REATORES DE LEITO DE LAMA MECANICAMENTE AGITADOS.....	75
IV.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
CAPÍTULO V AVALIAÇÃO CINÉTICA E DESENVOLVIMENTO OPERACIONAL DA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA LIGNINA.....		80
V.1	INTRODUÇÃO.....	81
V.2	AVALIAÇÃO DO CATALISADOR DE PALÁDIO.....	82
V.2.1	ATIVIDADE DO PROCESSO CATALÍTICO.....	82
V.2.2	PRODUTIVIDADE DO PROCESSO CATALÍTICO.....	83
V.3	INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE O COMPORTAMENTO CINÉTICO - OPERACIONAL DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA LIGNINA.....	84
V.3.1	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E PRESSÃO SÔBRE A DEGRADAÇÃO DA LIGNINA E FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS.....	84

V.3.2 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DO CATALISADOR.....	86
V.3.2.1 Influência da massa de catalisador.....	91
V.3.2.2 Influência da granulometria do catalisador.....	93
V.4 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO PROCESSO REATIVO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA LIGNINA.....	95
V.5 MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ÚMIDA CATALÍTICA DA LIGNINA.....	99
V.6 VALIDAÇÃO E ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	102
V.6.1 DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DA LIGNINA.....	103
V.6.1.1 Formação dos aldeídos aromáticos. Influência da temperatura e da presença do catalisador sobre o rendimento e a seletividade do processo.....	104
V.6.1.2 Formação dos aldeídos aromáticos. Influência da massa e granulometria do catalisador sobre o rendimento e a seletividade do processo.....	108
V.6.1.3 Influência da pressão de oxigênio sobre a degradação da lignina e formação de aldeídos aromáticos.....	115
V.4 CONCLUSÕES.....	116
CAPÍTULO VI PRODUÇÃO DE ALDEÍDOS AROMÁTICOS EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO CONTÍNUO.....	119
VI.1 INTRODUÇÃO.....	120
VI.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR.....	120
VI.2.1 MODELO DA DISPERSÃO AXIAL PSEUDO-HETEROGÊNEO.....	121
VI.2.1.1 Modelo reduzido.....	124
VI.2.2 SOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ÚMIDA CATALÍTICA DA LIGNINA....	127

VI.2.3 PRODUÇÃO DE ALFEÍDOS AROMÁTICOS EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO CONTÍNUO.....	131
VI.2.3.1 Resultados experimentais e discussão.....	131
VI.2.3.1.1 Produção de vanilina. Influência da temperatura e vazão da fase líquida.....	131
VI.2.3.1.2 Produção de siringaldeído. Influência da temperatura e vazão da fase líquida.....	133
VI.3 Conclusões.....	135
CAPÍTULO VII CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	136
VII.1 CONCLUSÕES	137
VII.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
BIBLIOGRAFIA	141
APÊNDICE I RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PRINCIPAIS REAÇÕES UTILISADAS NA AVALIAÇÃO CINÉTICA DA OXIDAÇÃO ÚMIDA CATALÍTICA DA LIGNINA.....	153
APÊNDICE II PERFIS DE CONCENTRAÇÃO TEÓRICOS RESULTANTES DA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	158

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 – Precursores da lignina e os respectivos produtos obtidos por oxidação.....	08
Figura I.2 – Enumeração da cadeia fenilpropílica.....	09
Figura I.3 – Fórmula estrutural da lignina de madeiras duras.....	11
Figura I.4 – Fórmula estrutural da vanilina.....	17
Figura I.5 – Fórmula estrutural do p-hidroxibenzaldeído.....	18
Figura I.6 – Fórmula estrutural do siringaldeído.....	19
Figura II.1 – Montagem experimental do reator de leito fluidizado trifásico contínuo...	24
Figura II.2 – Montagem experimental do reator de leito fluidizado trifásico. Aplicação às medidas de DTR.....	26
Figura II.3 – Análise por difração de raio-X do catalisador de paládio em γ -alumina.....	29
Figura II.4 – Montagem experimental do reator de leito de lama. Aplicação à avaliação cinética da oxidação da lignina.....	30
Figura II.5 – Cromatograma típico dos produtos de reação da oxidação úmida catalítica da lignina.....	33
Figura III.1 – Tipos de reatores trifásicos.....	37
Figura III.2 – Diagrama de Deckwer para a classificação dos regimes de escoamento...	42
Figura III.3 – Efeito do diâmetro da partícula na retenção do gás para operação em batelada.....	
Figura III.4 – Modelo dinâmico para a fase gasosa.....	50
Figura III.5 – Perfil dinâmico de concentração na fase gasosa do escoamento em leito fluidizado trifásico.....	58
Figura III.6 – Número de Peclet axial em função da velocidade superficial da fase gasosa na presença e na ausência do sólido catalítico.....	60
Figura III.7 – Retenção gasosa em função da velocidade superficial da fase gasosa, com catalisador e sem sólido catalítico.....	60

Figura IV.1 - Transferência de massa gás-líquido-sólido em reatores catalíticos trifásicos.....	65
Figura IV.2 – Transferência de massa segundo o modelo da renovação da superfície....	68
Figura IV.3 – Correlações para o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido para reatores de leito fluidizado trifásico contínuo.....	73
Figura IV.4 – Correlação para o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido em reator de leito de lama mecanicamente agitado.....	76
Figura V.1 – Oxidação catalítica da vanilina. Granulometria de 90 μ m - 105 μ m.....	82
Figura V.2 – Produção de vanilina a partir da oxidação da lignina com nitrobenzeno (A) e pelo processo catalítico em estudo (B). T=373K, P _{O₂} =0,21bar, P _T =1bar.....	84
Figura V.3.- Influência da temperatura (A) e pressão parcial de oxigênio (B) sobre a taxa de degradação da lignina para uma concentração de 4% pp. de catalisador e pressão total de 20bar.....	86
Figura V.4 – Influência da temperatura sobre a taxa de formação de vanilina (A), siringaldeído (B) e p-hidroxibenzaldeído (C) para uma concentração de catalisador de 4%pp., pressão parcial de oxigênio de 5bar e pressão total de 20bar.....	87
Figura V.5 – Influência da pressão parcial do oxigênio sobre a taxa de formação de vanilina (A), siringaldeído (B) e p-hidroxibenzaldeído (C) para uma concentração de catalisador de 4% pp., temperatura de 393K e pressão total de 20bar.....	88
Figura V.6 – Influência do catalisador na degradação da lignina para a temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar, carga de catalisador de 4%pp. ou ausência deste.....	89
Figura V.7 - Influência do catalisador na formação da vanilina (A), siringaldeído (B) e p-hidroxibenzaldeído (C) para a temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar, carga de catalisador de 4% pp. ou ausência deste.....	90

Figura V.8 – Influência da massa de catalisador na degradação da lignina para a temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar.....	91
Figura V.9- Influência da massa de catalisador na formação dos aldeídos aromáticos para a temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar.....	92
Figura V.10 – Influência da granulometria do catalisador na degradação da lignina para uma temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar e carga de catalisador de 4% pp.....	93
Figura V.11 – Influência da granulometria do catalisador na formação de vanilina (A), siringaldeído (B) e parahidroxibenzaldeído (C) para uma temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar e carga de catalisador de 4% pp.....	94
Figura V.12 – Esquema reacional para a oxidação catalítica da lignina.....	100
Figura V.13 – Mecanismo esquemático para a oxidação catalítica da lignina.....	101
Figura V.14 - Avaliação cinética da oxidação catalítica da lignina para pressão parcial de oxigênio de 5bar e 4% pp. de catalisador. Previsões do modelo cinético de pseudo- primeira ordem.....	103
Figura V.15 – Rendimento em aldeídos aromáticos em função da carga de catalisador, para granulometria de 90 μ m - 105 μ m, temperatura de 393K e pressão parcial de oxigênio de 5bar.....	110
Figura V.16 – Rendimentos em aldeídos em função da granulometria do catalisador, para uma carga catalítica de 4% pp., temperatura de 393K e pressão parcial de oxigênio de 5bar.....	114
Figura VI.1 – Perfil de concentração da lignina ao longo do reator de leito fluidizado trifásico contínuo, segundo as previsões do modelo da dispersão axial, para a temperatura de 393K, utilizando ar atmosférico como agente oxidante, na pressão de 4bar.	129

- Figura VI.2 – Perfil de concentração dos aldeídos aromáticos ao longo do reator de leito fluidizado trifásico contínuo, segundo as previsões do modelo da dispersão axial, para a temperatura de 393K, utilizando ar atmosférico como agente oxidante, na pressão de 4bar..... 130
- Figura VI.3 Perfil de concentração da vanilina ao longo do reator de leito fluidizado trifásico contínuo, obtido experimentalmente durante oito horas de operação, para a temperatura de 393K, utilizando ar atmosférico como agente oxidante, na pressão de 4bar..... 132
- Figura VI.4 Perfil de concentração do siringaldeído ao longo do reator de leito fluidizado trifásico contínuo, obtido experimentalmente durante oito horas de operação, para a temperatura de 393K, utilizando ar atmosférico como agente oxidante, na pressão de 4bar..... 134

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1 - Composição geral dos vegetais lignificados.....	5
Tabela I.2 - Grupos substituintes na cadeia fenilpropílica.....	9
Tabela II.1- Dados técnicos dos equipamentos periféricos do reator de leito fluidizado trifásico contínuo.....	23
Tabela II.2 – Equipamentos periféricos utilizados no estudo da DTR.....	26
Tabela II.3- Condições experimentais para o estudo da DTR.....	27
Tabela II.4 - Equipamentos periféricos do reator utilizado no estudo cinético da oxidação da lignina.....	31
Tabela II.5- Condições experimentais utilizadas na avaliação cinética.....	31
Tabela II.6 - Equipamento analítico e periféricos utilizados em cromatografia à gás.....	32
Tabela-III.1: Correlações para viscosidade aparente da lama.....	41
Tabela III.2: Características do meio reacional.....	55
Tabela III.3.: Retenção da fase gasosa em função da vazão do gás e líquido na ausência de catalisador (Método físico).....	56
Tabela III 4: Momento de ordem 1(μ_1), retenção gasosa(ϵ_G), número de Peclet (Pe_G),vazão de gás (Q_G) 0,50m ³ /h.....	59
Tabela III.5: Momento de ordem 1(μ_1), retenção gasosa(ϵ_G), número de Peclet (Pe_G), vazão de gás (Q_G) 1,00m ³ /h.....	59
Tabela III.6: Momento de ordem 1(μ_1), retenção gasosa(ϵ_G), número de Peclet (Pe_G), vazão de gás (Q_G) 1,50m ³ /h.....	59
Tabela IV.1 – Coeficientes volumétricos de transferência de massa para o reator de leito de leito fluidizado trifásico contínuo.....	77
Tabela IV.2 – Coeficientes volumétricos de transferência de massa para o reator de leito de lama mecanicamente agitado.....	78

Tabela V.1 - Valores das constantes de velocidade e energias de ativação para a etapa de consumo da lignina na oxidação úmida catalítica. $P_{O_2}=5\text{bar}$, $P_T=20\text{bar}$	104
Tabela V.2 - Valores das constantes de velocidade e energias de ativação para reação catalítica do modelo cinético de primeira ordem para a produção de aldeídos aromáticos, a uma pressão parcial de oxigênio de 5bar e pressão total de 20bar.....	105
Tabela V.3 - Valores das constantes de velocidade das etapas dos processos não catalítico e catalítico segundo modelos cinéticos de primeira ordem, a uma temperatura de 393K e pressão parcial de oxigênio de 5bar.....	106
Tabela V.4 - Variação das constantes de velocidade para a produção de aldeídos aromáticos em função da presença do catalisador. $T=393\text{K}$, $P_{O_2}=5\text{bar}$, $P_T=20\text{bar}$ e 4% pp. de catalisador.....	107
Tabela V.5 - Influência da massa de catalisador (granulometria de $90\mu\text{m}$ - $105\mu\text{m}$) sobre a seletividade do processo de oxidação úmida da lignina para a produção de aldeídos aromáticos, a uma temperatura de 393K , pressão parcial de oxigênio de 5bar, pressão total de 20bar.....	109
Tabela V.6 - Variação das constantes de velocidade para a produção de aldeídos aromáticos em função da massa de catalisador (granulometria de $90\mu\text{m}$ - $105\mu\text{m}$) de 2,5% pp. para 4,0% pp.. $T=393\text{K}$, $P_{O_2}=5\text{bar}$, $P_T=20\text{bar}$	110
Tabela V.7 - Influência da granulometria do catalisador (4% pp.) no rendimento e na seletividade da reação catalítica para a produção de aldeídos aromáticos, a uma temperatura de 393K , pressão parcial de oxigênio de 5bar e pressão total de 20bar.....	111
Tabela V.8 - Variação das constantes de velocidade para a produção de aldeídos aromáticos em função da granulometria de $90\mu\text{m}$ - $105\mu\text{m}$ e $150\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$, para uma carga catalítica de 4,0% pp., $T=393\text{K}$, $P_{O_2}=5\text{bar}$, $P_T=20\text{bar}$	113

Tabela V.9 - Variação das constantes de velocidade sob o efeito da concentração de oxigênio para a temperatura de 393K, pressão total de 20bar, concentração de catalisador de 4% pp., granulometria de 90 μ m - 105 μ m.....	114
Tabela VI.1 - Tabela V.1 - Parâmetros adimensionais do modelo da dispersão axial.....	128

NOMENCLATURA

a	Área interfacial específica(referenciada à lama expandida), m^{-1}
a_s	Área superficial externa específica do catalisador, $m^2.kg^{-1}$
Bo	Número de Bodenstein
C	Concentração, mol/m^3 ou Kg/m^3
D	Coefficiente de difusão, $m^2.s^{-1}$
d_A	Diâmetro do agitador, m
d_R	Diâmetro do reator, m
d_s	Diâmetro do grão catalítico, m
E	Coefficiente de dispersão da fase, $m^2.s^{-1}$
Fr	Número de Froude
g	aceleração da gravidade, $m.s^{-2}$
H	Constante da lei de Henry (adimensional ou $Pa.m^3.mol^{-1}$, ou altura da lama expandida no reator, m)
k	Coefficiente parcial de transferência de massa , $m.s^{-1}$, ou constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, min^{-1}
K	Coefficiente global de transferência de massa
L	Comprimento do reator, m
m_s	Carga de catalisador, kg
N_p	Taxa de dissipação de energia, erg/s
p	Pressão parcial, Pa
Pe	Número de Peclet da fase
Q	Vazão da fase, $m^3.h^{-1}$ ou $m^3.s^{-1}$
r	Velocidade de reação de pseudo-primeira ordem, $mol.m^{-3}.s^{-1}$
Re	Número de Reynold da fase

s	Variável de Laplace
S_a	Área superficial específica do catalisador, $m^2.kg^{-1}$
u	Velocidade superficial da fase (baseada no tubo vazio), $m.s^{-1}$
u_{ct}	Velocidade de sedimentação do catalisador, $m.s^{-1}$
u_{Gc}	Velocidade mínima de fluidização, $m.s^{-1}$
u_t	Velocidade final de sedimentação, $m.s^{-1}$
v_p	Volume ocupado pela fase p, m^3
V_R	Volume da lama expandida, m^3
W_E	Número de Weber
W_L	Massa de líquido no reator de leito de lama mecanicamente agitado, kg
W_{max}	Máxima quantidade de sólidos que pode ser mantida em completa suspensão para uma dada condição operacional, kg

Letras gregas

α_s	Fração de sólidos na suspensão ($\epsilon_s/\epsilon_s+\epsilon_L$)
ϵ	Retenção da fase ou porosidade do leito (sem subscrito)
η	Fator de efetividade catalítica
θ	Porosidade interna do grão catalítico
μ	Viscosidade, Pa.s
ν	Viscosidade cinemática, $m^2.s^{-1}$
ρ	Massa específica da fase, $kg.m^{-3}$
σ_L	Tensão superficial do líquido, $N.m^{-1}$
Ω	Área da seção transversal do reator, m^2

Subscritos

bg	Bolhas grandes
bp	Bolhas pequenas
E	Entrada do reator
G	Gás
het	Heterogêneo
hom	Homogêneo
L	Líquido
l	Lignina
LS	Líquido+sólido
S	Catalisador
sl	Lama
trans	Transição



INTRODUÇÃO GERAL

O desenvolvimento de novos processos visando a valorização química de materiais lignocelulósicos faz-se necessário não só em função da abundância da matéria prima, mas também pela importância dos produtos que podem ser obtidos.

O objetivo deste trabalho consiste em viabilizar a produção de aldeídos aromáticos através da oxidação úmida catalítica (CWAO) da lignina, extraída do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo Organosolv ácido, envolvendo a operação, modelagem e simulação de um reator de leito fluidizado trifásico contínuo. O desenvolvimento de um processo contínuo se justifica em função da baixa conversão da matéria prima nos produtos desejados, inviabilizando, do ponto de vista industrial, suas produções em batelada.

No Capítulo I abordaremos a evolução da química da lignina, iniciando em 1820, quando os primeiros passos foram dados visando a elucidação da sua estrutura. Veremos que, embora sua utilização como fonte de produtos químicos tenha despertado interesse a mais de um século, muitos pontos continuam ainda obscuros. Isto se deve principalmente à complexidade da sua estrutura. Não nos deteremos no processo tradicional de oxidação da lignina, pois, além do seu baixo rendimento, muitas vezes conduz à formação de subprodutos que inviabilizam sua aplicação industrial. Processos oxidativos úmidos, utilizando catalisadores metálicos suportados (CWAO), têm sua aplicação mais difundida e direcionada à adequação de efluentes industriais, onde condições operacionais drásticas são aplicadas visando a destruição da matéria orgânica, evitando maior impacto ambiental. Apresenta-se como inédito na literatura, o desenvolvimento de processos de oxidação catalíticos, em condições moderadas, com o intuito de obter-se vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído a partir da lignina.

No Capítulo II descreveremos os materiais, equipamentos e técnicas utilizadas no decorrer deste trabalho, com ênfase naquelas que permitiram o domínio da cinética do processo de oxidação catalítica da lignina e o conhecimento do comportamento hidrodinâmico do reator projetado e construído visando a operacionalização do processo contínuo.

No Capítulo III abordaremos os aspectos tecnológicos dos reatores de leito fluidizado trifásicos contínuos, principalmente no que concerne aos níveis de retenção e mistura das fases envolvidas no processo trifásico. Apresentaremos os resultados do

método dinâmico da distribuição dos tempos de residência aplicado à fase gasosa, objetivando a determinação dos parâmetros representativos das suas dispersão e retenção.

O Capítulo IV é dedicado à discussão do fenômeno da transferência de massa em reatores polifásicos do tipo leito de lama mecanicamente agitado, e de leito fluidizado trifásico contínuo. O primeiro reator será utilizado na avaliação cinética da reação de oxidação úmida catalítica da lignina e o segundo servirá à operacionalização da reação em regime contínuo. Apresentaremos as principais correlações da literatura e seus resultados, a serem utilizados na modelagem matemática dos processos trifásicos.

A avaliação cinética da reação de oxidação catalítica da lignina, servindo de base ao desenvolvimento do processo contínuo, é conduzida no Capítulo V. Testes catalíticos foram aplicados com o catalisador preparado em laboratório, com o intuito de aferir a seletividade e o rendimento do processo de produção de aldeídos aromáticos. As influências dos parâmetros operacionais temperatura, pressão parcial de oxigênio, massa e granulometria do catalisador são avaliadas e quantificadas, objetivando o desenvolvimento de um modelo cinético capaz de representar a reação .

No Capítulo VI apresentaremos os resultados experimentais da operação do reator de leito fluidizado trifásico contínuo, frente à reação de oxidação úmida catalítica da lignina, objetivo maior deste trabalho. Para que isso fosse possível, informações e conhecimentos foram cumulativamente abordados ao longo dos capítulos anteriores. Os resultados experimentais são comparados àqueles previstos teoricamente por um modelo matemático fenomenológico, visando testar sua robustez frente às modificações introduzidas nas condições operacionais do processo contínuo.

Finalmente, apresentaremos nas Conclusões, uma síntese dos conhecimentos e informações adquiridas ao longo de todo este trabalho, que envolveu desde um levantamento bibliográfico detalhado do assunto, passando pela preparação do catalisador, pelo desenvolvimento de técnicas analíticas necessárias à avaliação cinética da reação, o projeto, a construção e a operação de uma unidade em escala mini-piloto para produção de aldeídos aromáticos em regime contínuo.

CAPÍTULO I

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A
QUÍMICA DA LIGNINA**

1.1. INTRODUÇÃO

O uso de ligninas como fonte de produtos químicos tem sido extensivamente estudado há mais de um século. A palavra lignina vem do latim "lignum", que significa madeira. Trata-se de um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas (madeiras macias) e angiospermas (madeiras duras). As gramíneas (palmeiras, bambu, e cana de açúcar), embora apresentem um significativo teor de lignina, não são classificadas como madeira. Sabe-se que a lignina tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica dos vegetais, além de proteger os tecidos lignificados contra o ataque de microorganismos. Vegetais primitivos como fungos, algas e líquens não são lignificados (Sarkanen, 1971; Fengel, 1983).

A lignina é um polímero ramificado constituído principalmente de unidades de fenil-propano, ocorrendo em um estado amorfo misturado com hemicelulose em uma camada que circunda a celulose (Winnacker e Weingaertner, 1961) A composição global dos vegetais lignificados encontra-se na Tabela I.1 (Carioca e Arora, 1984; Wilson e Hamilton, 1986).

Tabela I.1 - Composição geral dos vegetais lignificados

Celulose Extrativos	:	42±2%
Hemicelulose	:	27±2%
lignina	:	28±3%
Extrativos	:	1-5%

Os vários processos químicos tais como hidrólise, pirólise e oxidação, visando a valorização de materiais lignocelulósicos, levam a compostos fenólicos de baixo peso molecular de grande interesse comercial, mas com pequenos rendimentos. Altos rendimentos, principalmente em aldeídos aromáticos, notadamente a vanilina, podem ser obtidos pela oxidação catalítica da lignina em meio alcalino (Dardelet et al., 1985), embora até recentemente esta reação tenha se limitado a processos catalíticos homogêneos. O rendimento em aldeídos aromáticos, seja por oxidação da lignina em processos catalíticos homogêneos ou heterogêneos, dependerá, como veremos adiante, do vegetal de partida. Isto

porque, as madeiras macias (gimnospermas), madeiras duras (angiospermas) ou gramíneas diferem com respeito à proporção das unidades constituintes da macromolécula de lignina, isto é, guaiacilpropano, siringilpropano ou p-hidróxifenilpropano (Bist et al., 1982; Ayres e Loike, 1990)

Mesmo que qualquer substância contendo lignina possa ser utilizada como matéria prima, a principal fonte de lignina pura tem origem nos subprodutos da indústria de papel e celulose. No Brasil, uma fonte alternativa importante é a indústria do açúcar e do álcool, onde são produzidas aproximadamente 50 milhões ton/ano de bagaço de cana. Cerca da metade deste subproduto é suficiente para suprir a demanda energética das usinas onde é produzido, sobrando portanto uma quantidade razoável para outros fins. Mesmo a estocagem deste material fibroso de baixo valor comercial constitui um problema ambiental, principalmente por longos períodos, devido ao risco de combustão espontânea (Lavarack et al. 2000)

I.2. EVOLUÇÃO DA QUÍMICA DA LIGNINA

Apesar de todos os estudos realizados sobre a lignina, muitos pontos continuam até hoje obscuros, principalmente no que se refere à sua estrutura. A lignina é um polímero de constituição difícil de ser estabelecida devido não somente à complexidade de sua formação, baseada em unidades fenilpropílicas repetidas de forma irregular, como também devido a ocorrência de modificações durante seu isolamento das paredes celulares.

Em 1820, a literatura já reportava o interesse científico e econômico sobre a lignina. Em 1821, Payen (Fengel, 1983; Freudenberg, 1968) realizou experimentos onde tratava diferentes amostras de madeira com ácido nítrico, verificando que todas as amostras estudadas continham uma substância com a mesma composição do amido, a qual denominou de celulose. Entretanto, foi observado também que o conteúdo de carbono da madeira era bem maior que o da celulose. Payen denominou então de “material incrustante”, a substância responsável por esta diferença. Propôs ainda que esta substância rica em carbono encontrava-se envolvida com a celulose na madeira. Schultz (Fengel, 1983; Freudenberg, 1968), em 1857, introduziu o termo lignina para denominar tal material. Erdmann (Fengel, 1983; Freudenberg, 1968), em 1866, fez a observação de que o

catecol e o ácido protocatecúico podiam ser produzidos a partir da fusão alcalina da madeira. Assim, concluiu que os constituintes não celulósicos observados na madeira, eram de natureza aromática. Benedikt e Banberger (Fengel, 1983, Freudenberg, 1968), em 1890, verificaram a presença de grupos metoxila na madeira. Como a celulose não possui tais grupos, inferiram que estes estariam associados a um outro constituinte, como à lignina, embora esta ainda não tivesse sido isolada. Klason (Fengel, 1983; Freudenberg, 1968), em 1907, desenvolveu o primeiro método para o isolamento da lignina. Seu processo consistia na remoção dos polissacarídeos com ácido sulfúrico à 70%, obtendo um produto negro, que denominou-se de lignina de Klason. Observou também que o aquecimento do álcool coníferílico com o ácido sulfuroso produzia um ácido sulfônico muito parecido com a lignina obtida nas mesmas condições. Dessa observação concluiu que a lignina poderia estar relacionada estruturalmente com o álcool coníferílico. Pela sua contribuição, Klason é considerado até hoje com o pai da química da lignina. Posteriormente, já em 1917, acreditava-se que a lignina era constituída de um polímero de alto peso molecular, formado pela condensação entre os grupos hidroxílicos alcoólicos e fenólicos de seus monômeros e que, além do álcool coníferílico, o coniferaldeído também poderia participar da construção da macromolécula.

Com o estudo da oxidação da lignina, isolada do abeto vermelho (*Picea abies*) com nitrobenzeno e álcali a quente, Freudenberg (1968), em 1940, identificou a vanilina como um dos produtos resultantes. Em 1945, Greiton, trabalhando com madeiras duras, identificou a presença de vanilina e siringaldeído. Posteriormente, Greiton e Hibbert (Freudenberg, 1968) identificaram em gramíneas a presença de p-hidroxibenzaldeído, além de vanilina e siringaldeído. Desses estudos, foi possível concluir que a lignina deveria possuir três unidades aromáticas básicas em sua constituição (Figura I.1).

Entre 1943 e 1944, Hibbert et al. (1943/44), através da reação de etanólise da lignina, obtiveram os primeiros produtos da degradação da mesma, apresentando cadeias do tipo fenilpropílica. Assim foram isolados, a partir de madeiras macias, derivados de guaiacil-propanos, e de madeiras duras, siringil-propanos. Embora tenha verificado que as substâncias obtidas, às quais denominaram cetonas de Hibbert, sofriam alterações estruturais em relação ao produto natural, elas serviram para demonstrar definitivamente

existência da cadeia fenilpropílica (Freudenberg, 1968; Adler, 1977; LAI et al. 1971) na constituição da lignina.

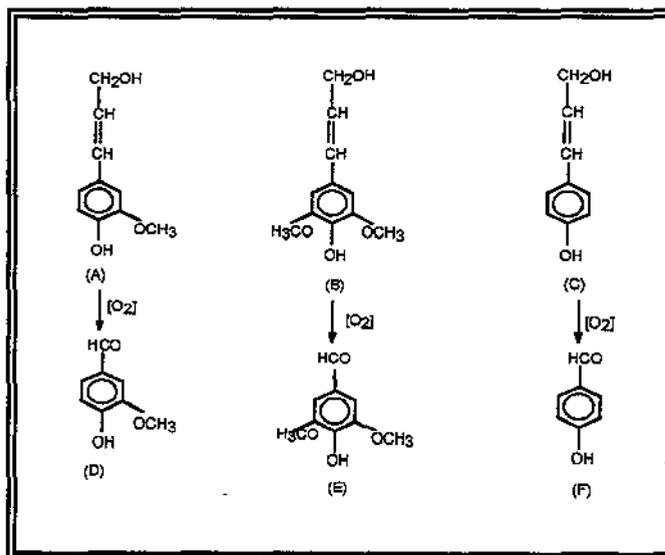


Figura.I.1 - Precursores da lignina e os respectivos compostos obtidos por oxidação. Álcool coniferílico (A), álcool sinapílico (B), álcool p-hidroxifenílico(C), vanilina (D), siringaldeído (E), e p-hidroxibenzaldeído (F).

A partir dos estudos de Klason, Hibbert e Freudenberg, sobre as reações de hidrólise, oxidação e etanolise, entre outras, pode-se concluir que a lignina é formada a partir de três precursores básicos, todos derivados do álcool cinamílico (Sarkanen, 1971; Fengel, 1983), os quais são o álcool coniferílico, álcool sinapílico e o álcool p-hidroxifenílico. Estes álcoois produzem por oxidação a vanilina, o siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído, respectivamente, de acordo com a figura I.1.

I.3. NOMENCLATURA

A nomenclatura utilizada na química da lignina baseia-se na unidade básica fenilpropílica C₆C₃, designando os carbonos da cadeia alifática, C₃, como α, para o carbono mais carbono mais próximo do anel benzílico, e β e γ para os subsequentes. Os substituintes no anel aromático são localizados pela numeração dos carbonos, iniciando-se por aquele ligado à cadeia alifática (Sarkanen, 1971), de acordo com a Figura I.2.

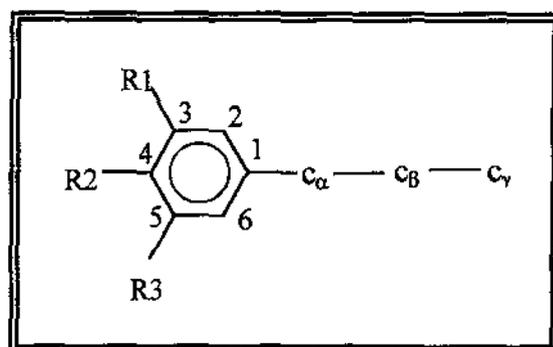


Figura. I.2 - Enumeração da cadeia fenilpropílica

O anel aromático é denominado de acordo com seus substituintes como guaiacila, siringila ou p-hidróxifenila, de acordo com a tabela I.2.

Tabela I.2 - Grupos substituintes na cadeia fenilpropílica

Substituintes	Denominações
$R_1 = R_2 = H$ e $R_3 = OCH_3$	Guaiacila
$R_1 = R_3 = OCH_3$ e $R_2 = H$	Siringila
$R_1 = R_3 = H$ e $R_2 = OH$	p-hidróxifenila

I.4. MODELOS ESTRUTURAIS DE LIGNINAS

A primeira tentativa em propor uma estrutura para a lignina do *abeto vermelho* foi feita por Freudenberg (Sarkanen, 1971) em 1964, baseando-se nos resultados da reação de polimerização desidrogenativa do álcool coníferílico e combinando-os com os dados analíticos disponíveis até então. Em 1974, Nimz propôs a estrutura para a lignina de madeiras duras (faia, *Fagus silvatica*), Figura I.3. Posteriormente, em 1981, Glasser e Glasser (Fengel, 1983), propuseram uma estrutura para a lignina de madeiras macias, com um peso molecular médio de 17.000 g/mol, computando dados relativos a noventa e quatro monômeros, envolvendo: análise elementar, determinação de açúcares e cinzas; determinação de grupos funcionais por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

do hidrogênio e do carbono-13; reação de oxidação com permanganato de potássio seguida da análise dos produtos formados por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas e cromatografia de permeação em gel. Estes resultados, juntamente com os dados disponíveis na literatura e simulação em computador indicaram os possíveis modos de acoplamento dos radicais dos derivados do álcool cinâmico. A. Como pode ser observado pela estrutura da *Fagus silvatica* (Figura I.3) a lignina possui ligações extremamente estáveis, tais como, ligações de éteres e ligações carbono-carbono, que podem ser do tipo bifenila, fenil-alifática e alifática-alifática. Possuem também sítios muito reativos tais como hidroxilas alifáticas e fenólicas, átomos de carbono benzílico e carbonilas. Os vários tipos de ligações e grupos funcionais, uns estáveis e outros lábeis, propiciam um alto nível de condensação das ligninas, principalmente durante a hidrólise ácida, resultando em um polímero complexo, podendo chegar a um peso molecular de até 100.000 g/mol ou mais (Fengel, 1983).

Podemos concluir portanto que o rendimento nos diversos aldeídos aromáticos, seja por oxidação da lignina em processos catalíticos homogêneos ou heterogêneos, dependerá do vegetal de partida. Isto porque, as madeiras macias (gimnospermas), madeiras duras (angiospermas) ou gramíneas diferem com respeito à proporção das unidades constituintes da macromolécula de lignina, isto é, guaiacilpropano, siringilpropano ou p-hidroxifenilpropano (Bist et al., 1982; Ayres e Loike, 1990). No caso das gimnospermas, essencialmente formadas por unidades guaiacila, aproximadamente 90% das unidades presentes, o principal aldeído formado é a vanilina (Higuchi, 1980; Adachi, 1992). Para as angiospermas, cujo teor de unidades siringílicas varia entre 20% e 60% (Fengel, 1983), a formação de siringaldeído é significativa, enquanto que o bagaço de cana, uma gramínea, cujo teor de lignina é de aproximadamente 15% (Keller, 1970), ou 22% de lignina Klason (Benar et al, 1995), os rendimentos em vanilina, p-hidroxibenzaldeído e siringaldeído são equivalentes uma vez que as unidades precursoras estão em proporções semelhantes.

1.5. PROCESSOS DE ISOLAMENTO DE LIGNINAS

Dados analíticos têm mostrado que, dependendo da origem, há diferenças marcantes entre as ligninas tanto na sua composição como nos produtos formados pela sua oxidação (Creighton et al., 1944). Um método adequado para isolar lignina deve envolver o preparo de amostras livres de extrativos. Deve ser ainda o mais brando possível para

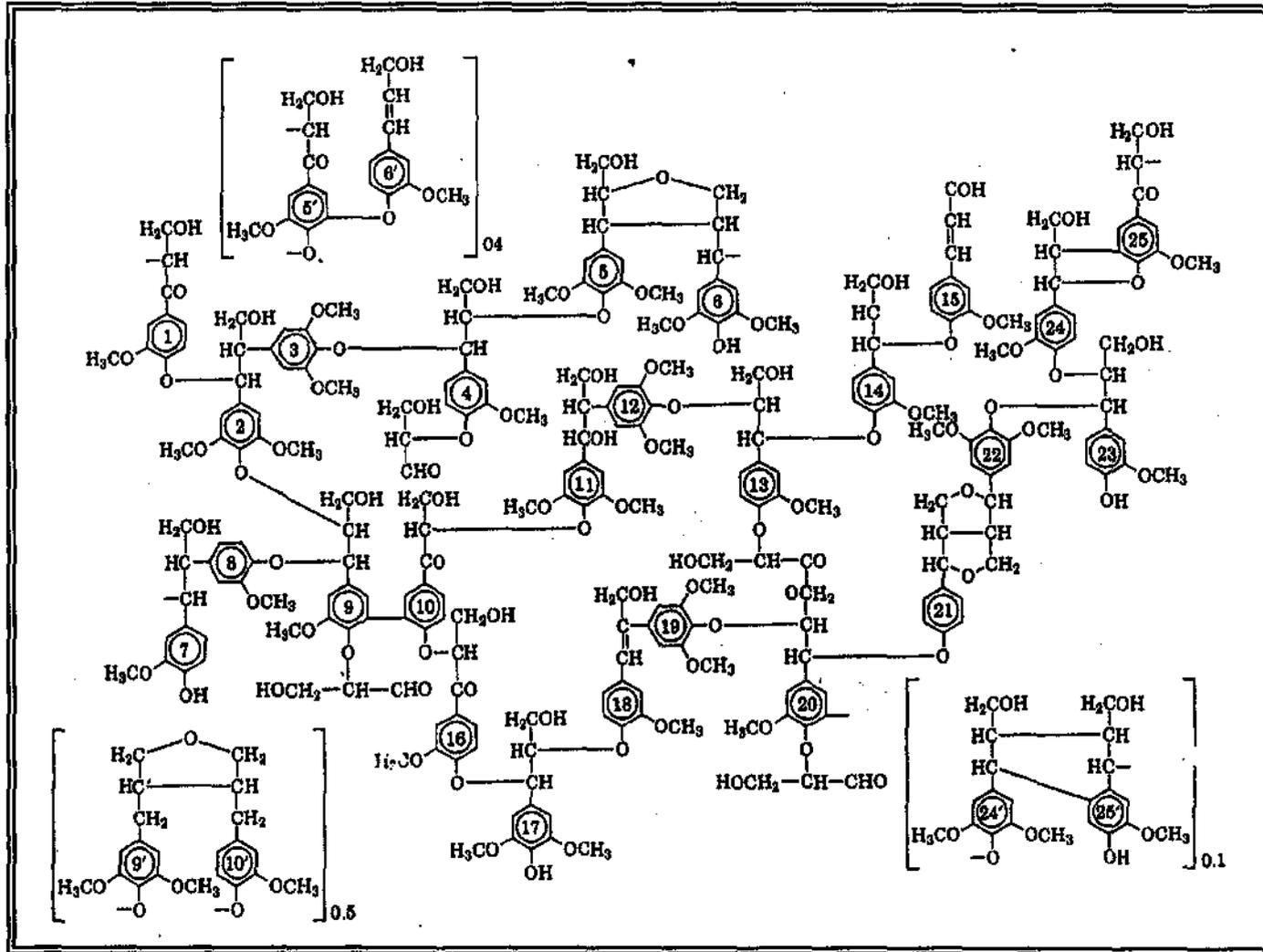


Figura I.3- Fórmula estrutural da lignina de madeiras duras(*Fagus sylvatica*)

evitar alterações drásticas na sua natureza química durante o processo.

Os procedimentos de isolamento podem ser classificados em três tipos: isolamento por extração, isolamento como resíduo e isolamento como derivados.

I.5.1. ISOLAMENTO POR EXTRAÇÃO (BRONWING, 1978)

Neste caso a lignina é obtida pela extração com solventes orgânicos a partir da madeira finamente moída. Estes solventes devem ser inertes, não reagindo com a lignina.

Os principais tipos de lignina obtidos por extração são: lignina nativa ou de Brauns, lignina liberada enzimaticamente, e lignina de madeira moída.

I.5.1.1. Lignina nativa ou de Brauns

Brauns (Freudenberg, 1968) foi o primeiro a isolar diretamente da madeira uma fração purificada da lignina e demonstrar que esta era essencialmente pura. No seu procedimento original, a madeira finamente triturada é extraída inicialmente com éter etílico, seguindo-se uma extração com água e finalmente com etanol a 95%. Neste último extrato a lignina era precipitada pela adição de água. A purificação final consiste na dissolução do precipitado com dioxano e reprecipitação por adição de éter etílico. O rendimento do processo é muito baixo, representando de 2 a 4% da lignina total presente na madeira.

I.5.1.2. Lignina liberada enzimaticamente

A madeira triturada é sucessivamente extraída com éter, água e, posteriormente, submetida a uma cultura de fungos específicos, geralmente por 13 a 15 meses. Estes atacam somente os polissacarídeos, propiciando uma hidrólise enzimática e liberando a lignina intacta.

I.5.1.3. Lignina de madeira moída

A lignina de madeira moída é uma das mais estudadas para fins de análise estrutural, uma vez que, por este método a lignina não sofre grandes transformações

químicas e representa a composição média da lignina na madeira.

Para obtê-la, a madeira livre de extrativos é finamente triturada em moinho de bolas pôr dois a três dias, obtendo-se assim um pó finamente dividido. Em seguida procede-se a extração com uma mistura dioxano-água ou acetona-água, resultando numa solução contendo a lignina. O solvente é então removido e o extrato purificado pela solubilização em ácido acético e precipitação pela adição de água. Por este método é possível recuperar até 50% da lignina presente na madeira (Sarkanen, 1971; Fengel, 1983).

1.5.2. ISOLAMENTO COMO RESÍDUO

Na indústria de etanol de madeira, a mesma sofre um processo de hidrólise ácida, a uma temperatura de 180°C e pressão de 12 atm. Nestas condições ocorre uma transformação na madeira, onde os polissacarídeos são convertidos a monossacarídeos (pentoses e hexoses), restando um produto insolúvel denominado de lignina técnica bruta, com rendimento entre 25 e 40%.

O total de polissacarídeos presentes é da ordem de 50% a 70%, sendo que destes, de 7% a 9% são pentosanas, quando se usa madeiras macias, e de 18% a 25% quando se usa madeiras duras. A partir da fermentação das pentoses pode-se obter ração animal e das hexoses, etanol. O furfural é obtido das pentosanas, durante o processo de hidrólise ácida.

1.5.3. ISOLAMENTO COMO DERIVADOS

Neste processo, a madeira ao ser tratada com reagentes adequados, forma produtos solúveis, que podem ser separados.

1.5.3.1. Processo organosolv

Processo incluído no âmbito dos principais métodos utilizados para o isolamento da lignina como derivado. Dentre os processos organosolv ácidos, o Acetosolv (93% de ácido acético, 0,3% de ácido clorídrico, 383K, 2 h) e o Formacell (ácido acético/ácido fórmico/água na proporção 75/10/15, 438K, 2 h). são os mais estudados nos sistemas de

polpação. O rendimento de ambos os processos na polpação do bagaço de cana é de aproximadamente 93% em lignina Klason (Benar et alli, 1995). As fórmulas C_{900} para a lignina isolada por ambos os processos são $C_{900}H_{584}O_{147}(OCH_3)_{58}(OH)_{101}(OAc)_{23}$ para o Acetosolv e $C_{900}H_{616}O_{121}(OCH_3)_{70}(OH)_{98}(OAc)_{18}$ para o Formacell. Com a aplicação do segundo processo obtém-se uma lignina com maior relação H/C indicando um menor nível de condensação. Ambos os métodos resultam numa acetilação da lignina, sendo mais acentuada no processo Acetosolv. Neste trabalho utilizamos uma lignina cedida pela indústria DEDINE (Piracicaba, SP), obtida por este último processo.

I.5.3.2. Derivada da indústria do papel e celulose

A fonte mais importante de lignina técnica, em termos mundiais, é a indústria de papel e celulose. A produção é de cerca de 30 milhões de toneladas anualmente. Dois terços desta lignina é oriunda do processo Kraft (processo sulfato) e o restante, na forma de lignosulfonatos, do processo sulfito.

I.6. REAÇÕES DA LIGNINA

Em função da diversidade de grupos funcionais presentes na macromolécula da lignina, esta pode sofrer uma série de transformações visando a obtenção de produtos de interesse comercial. As possibilidades de sua utilização podem ser divididas em três grupos (Fengel, 1983):

- como combustível
- fonte de produtos macromoleculares
- material de partida para obtenção de produtos de baixos pesos moleculares.

A utilização da lignina como combustível não requer nenhum tratamento especial da matéria prima, sendo ainda hoje o seu principal aproveitamento. Seu poder calorífico, quando oriunda da indústria do papel e celulose (licor negro), é da ordem de 23,4 MJ/Kg . A lignina também pode ser aproveitada como coque metalúrgico (Nascimento, 1989). O produto obtido é de alta qualidade em função do seu alto teor de carbono (> 95%), pouca cinza (< 1%) e enxofre (< 1%).

A presença de anéis fenólicos na estrutura da lignina torna também possível seu uso como um macromonômero na síntese de resinas fenólicas (Pimenta, 1997). Em função das propriedades de dispersão, fixação e emulsão de sua macromolécula, a lignina pode ainda ser utilizada como aditivo para cimento, estabilizante de emulsão, adesivo para briquetes, borracha, etc.

Devido à sua natureza por conter ao mesmo tempo, resíduos aromáticos e alifáticos, a lignina pode ser utilizada também na obtenção de produtos de baixos pesos moleculares. As principais rotas utilizadas para este fim são: hidrogenólise ou oxidação alcalina, fusão alcalina, desmetilação, pirólise e hidrogenólise.

Os principais produtos industrializados atualmente, a partir do seu aproveitamento, são a vanilina, obtida por oxidação alcalina, sulfeto de dimetila (DMS) e metil-mercaptana (MM), resultantes de uma desmetilação nucleofílica (Sarkanen, 1971), provocada pela reação com íons sulfeto. Os dois últimos são utilizados como odorantes de gases industriais, solventes e como reagentes para síntese orgânica. Um dos principais derivados do DMS é o sulfóxido de dimetila (DMSO).

A pirólise da lignina a uma temperatura de 400°C a 500°C pode levar à formação de uma variedade de produtos de baixos pesos moleculares, dentre estes ácido acético, furfural, indeno, metilindeno, metilbenzofurano, ácido butírico, etileno glicol, etilbenzofurano, fenol, o-cresol, xilenol, p-cresol, eugenol, vinilguaiacol, cis-eugenol, siringaldeido, álcool sinapílico, álcool coniferílico (Browning, 1967).

1.6.1. OXIDAÇÃO DA LIGNINA

A fonte mais econômica para as reações de oxidação tem sido o ar atmosférico, embora alguns pesquisadores discordem, principalmente quando se trata de processos baseados na oxidação úmida onde consideram o oxigênio mais viável (Mishra, 1995).

Nos processos de oxidação da lignina a principal fonte de matéria prima tem sido os lignosulfonatos (Fargues, 1996) oriundos da indústria do papel e celulose. Neste caso vale salientar que, ora o objetivo é a obtenção de produtos químicos (Mathias, 1993), ora é a redução da demanda biológica de oxigênio visando a minimização do impacto ambiental quando da liberação na forma de efluentes industriais (Zhang, Q, Chuang, KT, 1998). Em

ambos os casos, a ausência de catalisadores requer condições mais severas de reação, onerando portanto os custos das instalações industriais. Nos últimos anos, muitos processos de oxidação visando obter o máximo rendimento em vanilina foram desenvolvidos e patenteados. A oxidação pelo ar, associada ao uso de catalisadores tais como o Ca_2SO_4 , foi também estudada, mas o rendimento em vanilina não foi melhorado significativamente. Melhores rendimentos em produtos fenólicos foram obtidos quando nitrobenzeno foi utilizado como oxidante, mas os produtos nitrosos da reação tinham que ser separados, inviabilizando sua aplicação industrial.

A oxidação úmida catalítica (CWAO), utilizando catalisadores suportados, surgiu como um método atrativo para o tratamento de efluentes, objetivando a remoção total dos compostos orgânicos (TOC), onde a concentração de poluentes orgânicos é muito baixa para um processo de incineração e inadequado para tratamentos biológicos em função da sua toxidez (Levec, 1990, Harmsen, et al, 1997, Hamoudi, et al, 1999, Lee, D.K e Kim, D.S., 2000). Utilizou-se a CWAO, em condições de reação adequadas à obtenção de produtos de oxidação intermediários, nominalmente, a vanilina, o p-hidroxibenzaldeído e o siringaldeído. Pressões parciais de oxigênio moderadas e curtos tempo de reação são aplicados, evitando-se a oxidação degradativa dos aldeídos produzidos, levando a uma mistura de pequenos ácidos (fórmicos, lácticos ou oxálicos).

I.6.1.1. ALDEÍDOS AROMÁTICOS

I.6.1.1.1. Vanilina

A vanilina, ou 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído é sólida à temperatura ambiente, apresentando-se na forma de agulhas de cor branca ou levemente amarelada. Possui cheiro e sabor aromático de baunilha. Até 1970, seu principal uso era como agente flavorizante na indústria alimentícia e na produção de perfumes, desodorizantes e fixadores de odor. Atualmente seu uso como intermediário químico para síntese na indústria farmacêutica tem superado as quantidades usadas como agente flavorizante. A empresa Merk a utiliza na produção do L-metildopa, cujo nome comercial é Aldomet, um medicamento utilizado no tratamento da hipertensão. Outros usos diretos da vanilina são como agente antiespumante

em óleos lubrificantes, abrillantador em banhos de zinco, como feromônio de atração para insetos, etc.

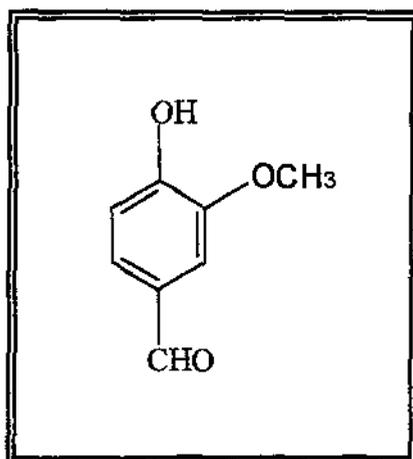


Figura I.4- Fórmula estrutural da vanilina

A reatividade da vanilina ($PM=152,15g/gmol$, $PF=355K$, $PE= 443K$,) deve-se à presença dos grupos carbonila do aldeído, da hidroxila fenólica e do próprio anel aromático. O grupo aldeídico pode ser totalmente ou parcialmente oxidado ou reduzido. O grupamento hidroxílico pode reagir formando um éter ou éster, enquanto que o anel benzênico pode sofrer substituição, ocorrendo preferencialmente no carbono 5.

Alternativamente a vanilina pode ser extraída da vagem da baunilha, mas seu custo é elevado. Cerca de 10% a 20% da vanilina consumida mundialmente é sintetizada a partir do guaiacol, também chamado de o-metoxifenol, o qual é obtido da pirólise da madeira ou carvão. No entanto, a principal rota de produção ainda é a partir da oxidação de ligninas técnicas oriundas da indústria do papel e celulose.

I.6.1.1.2. p-Hidroxibenzaldeído

Dentre os monohidroxibenzaldeídos os dois mais importantes comercialmente são o isômero orto (salicilaldeído) e o isômero para (p-hidroxibenzaldeído). O salicilaldeído é o único hidroxibenzaldeído líquido à temperatura ambiente possuindo um forte odor irritante,

enquanto o p-hidroxibenzaldeído (PM=122,12g/gmol, PF=391K, sublima) tem um leve odor aromático. O p-hidroxibenzaldeído tem uso extensivo na síntese de produtos voltados para a agricultura. Sua reatividade, tal qual a vanilina, é decorrente da presença da carbonila (aldeído), da hidroxila fenólica e anel benzênico. A halogenação seguida da sua conversão em oxima e subsequente desidratação resulta em importantes herbicidas

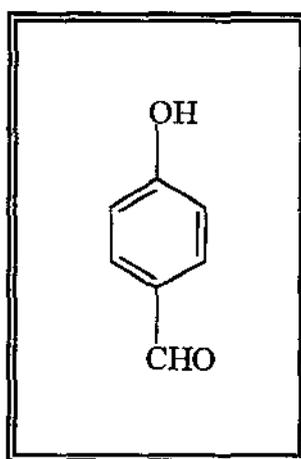


Figura I.5- Fórmula estrutural do p-hidroxibenzaldeído

A incorporação deste aldeído em fibras polivinílicas durante o seu processamento aumenta a sua capacidade de reter corantes. A reação com cianureto de sódio e cloreto de amônio produz a o-hidroxifenilglicina, intermediário chave na obtenção de penicilina semi-sintética.

O p-hidroxibenzaldeído é sintetizado principalmente pelo processo de Reimer-Tiemann, utilizando o fenol como reagente de partida. É produzido no Japão, China e França (Hoecht).

I.6.1.1.3. Siringaldeído

O siringaldeído (PM=182,18g/gmol, PF=385K, PE=465K) ou aldeído siringico é um produto da hidrólise do aldeído glicocirínico, sendo largamente distribuído no reino vegetal. Sua presença tem sido detectada (10mg/L) até mesmo em bebidas alcoólicas

envelhecidas em barris de carvalho (Canas et al., 1998). Pode ser obtido a partir da madeira ou da lignina, ou ser sintetizado a partir do pirogalol-1,3-dimetil éter.

O siringaldeído é um importante intermediário na indústria farmacéutica e de defensivos agrícolas, principalmente através da sua metilação com o sulfato de dimetila resultando no 3,4,5-trimetoxibenzaldeído.

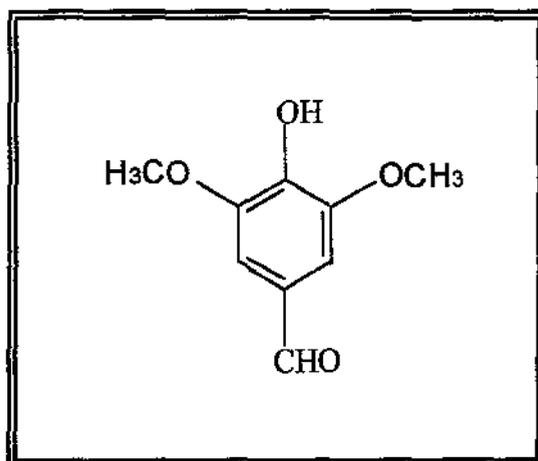


Figura I.6- Fórmula estrutural do siringaldeído

CAPÍTULO II

**EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E PROCEDIMENTOS
EXPERIMENTAIS**

II.1- INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do processo catalítico trifásico de produção de aldeídos via oxidação da lignina recorreu à operacionalização destas reações, em batelada e em operação contínua, identificando e quantificando os meios reacionais.

Neste capítulo será feita a descrição dos equipamentos e materiais utilizados, assim como as metodologias experimentais adotadas. Alguns equipamentos foram projetados e construídos para que fosse possível viabilizar o objetivo maior deste trabalho, ou seja, a produção de aldeídos aromáticos em modo contínuo de operação.

Iniciaremos relacionando os materiais utilizados, seguindo-se a descrição do reator de leito fluidizado trifásico contínuo e a técnica adotada na investigação do seu comportamento hidrodinâmico, mais precisamente, como está distribuída a fase gasosa dentro do reator. Isto faz-se necessário para avaliar o equipamento e corrigir possíveis erros de projeto, principalmente no que se refere a eficiência do distribuidor de gás, peça vital para este tipo de reator, e do vertedor. Na sequência, abordaremos a metodologia adotada na preparação do catalisador assim como sua análise. Descreveremos então o reator utilizado no estudo cinético operacional da reação de oxidação úmida catalítica da lignina, o que permitiu o desenvolvimento de um modelo fenomenológico capaz de prever seu comportamento nas mais variadas condições de operação do reator. Para que isto fosse possível, foi necessário o desenvolvimento de técnicas analíticas necessárias ao acompanhamento da reação, incluindo aí o ajuste das condições de operação dos equipamentos analíticos.

II.2-DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

II.2.1- MATERIAIS

II.2.1.1- Gases.

O metano ONU1971, 4.0 (99,995%), foi utilizado como traçador no estudo hidrodinâmico do reator de leito fluidizado trifásico contínuo. No sistema de detecção, composto de um cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama (FID), utilizou-se

oxigênio ONU1072, 4.0 (99.99%) e o hidrogênio ONU1080, 5.0 (99,995%), além do ar suprido pelo compressor. O oxigênio 2.8 (99,8%) foi o agente oxidante no estudo cinético da reação de oxidação da lignina, com as amostras analisadas em cromatógrafo a gás (FID), com mistura gasosa semelhante à anterior, mas utilizando ar sintético ONU1002, 4.7 (99,997%). O argônio ONU1006, 5.0 (99,999%) e o hidrogênio 5.0(99,995%) foram utilizados na preparação do catalisador.

II.2.1.2. Padrões e reagentes

A vanilina, o siringaldeído e o p-hidroxibenzaldeído, todos com grau analítico, foram fornecidos pela empresa Aldrich. Os reagentes auxiliares compostos de hidróxido de sódio, ácido clorídrico, éter etílico assim como o cloreto de paládio anidro (99,99%) foram fornecidos pela empresa Vetec. O suporte catalítico γ -alumina, e a lignina, foram cedidos pelas empresas Procatalse e Dedine (Piracicaba,SP), respectivamente.

II.2.2- REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO PARA PRODUÇÃO DE ALDEÍDOS AROMÁTICOS EM REGIME CONTÍNUO

O reator de leito fluidizado trifásico mostrado na Figura II.1, foi projetado para operar com as fases fluidas em modo concorrente, alimentado pela base do mesmo, com a fase sólida em batelada. O equipamento foi construído em aço inoxidável 304, com diâmetro interno de 0,13m, parede do tubo de 0,008m, altura total de 1,40m e volume útil de 15L. A placa distribuidora de gás possui orifícios de 0,002m de diâmetro e passo triangular, correspondendo a uma área livre(ϕ) de 0,85%. Abaixo da placa existe uma câmara para estabilização da pressão e homogeneização do gás. O reator possui um espaço livre acima do vertedor, ou calha de transbordamento, necessário à separação das fases, denominado de céu gasoso. Próximo ao vertedor foi instalado um quebra-espuma para evitar arraste de material para fora do reator. Isto foi necessário devido ao baixo valor da tensão superficial do meio reacional (Tabela III.2). Ao longo do reator existe ainda quatro pontos de tomadas de amostras, necessárias não só para a verificação da distribuição do catalisador como também do perfil de concentração dos produtos da reação.

A alimentação da fase gasosa é feita por um compressor de dois estágios e a fase líquida por uma bomba de deslocamento positivo provida de um amortecedor para evitar pulsação na linha, ambas passando por um pré-aquecedor antes de entrar no reator.

O gerenciamento e controle de temperatura do reator foi feito através de controladores do tipo proporcional/integral/derivativo e indicadores de temperatura utilizando para tanto termopares situados ao longo do reator (em simetria com as válvulas de amostragem) e outros pontos estratégicos.

Os dados técnicos dos equipamentos estão listados na Tabela II.1 e a montagem experimental mostrada esquematicamente na Figura II.1.

Tabela II.1- Dados técnicos dos equipamentos periféricos do reator de leito fluidizado trifásico contínuo

Equipamentos	Fabricante/modelo	Faixas de operação
Compressor	SCHULZ-MSV 10	até 2m ³ /h (no reator)
Bomba dosadora	OMEL- DMP10	até 35kg/cm ²
Rotâmetro	OMEL	0,2-4m ³ /h
Controlador PID	COEL	-
Indicador temperatura.	COEL	até 1000K
Termopar	COEL-	até 800K

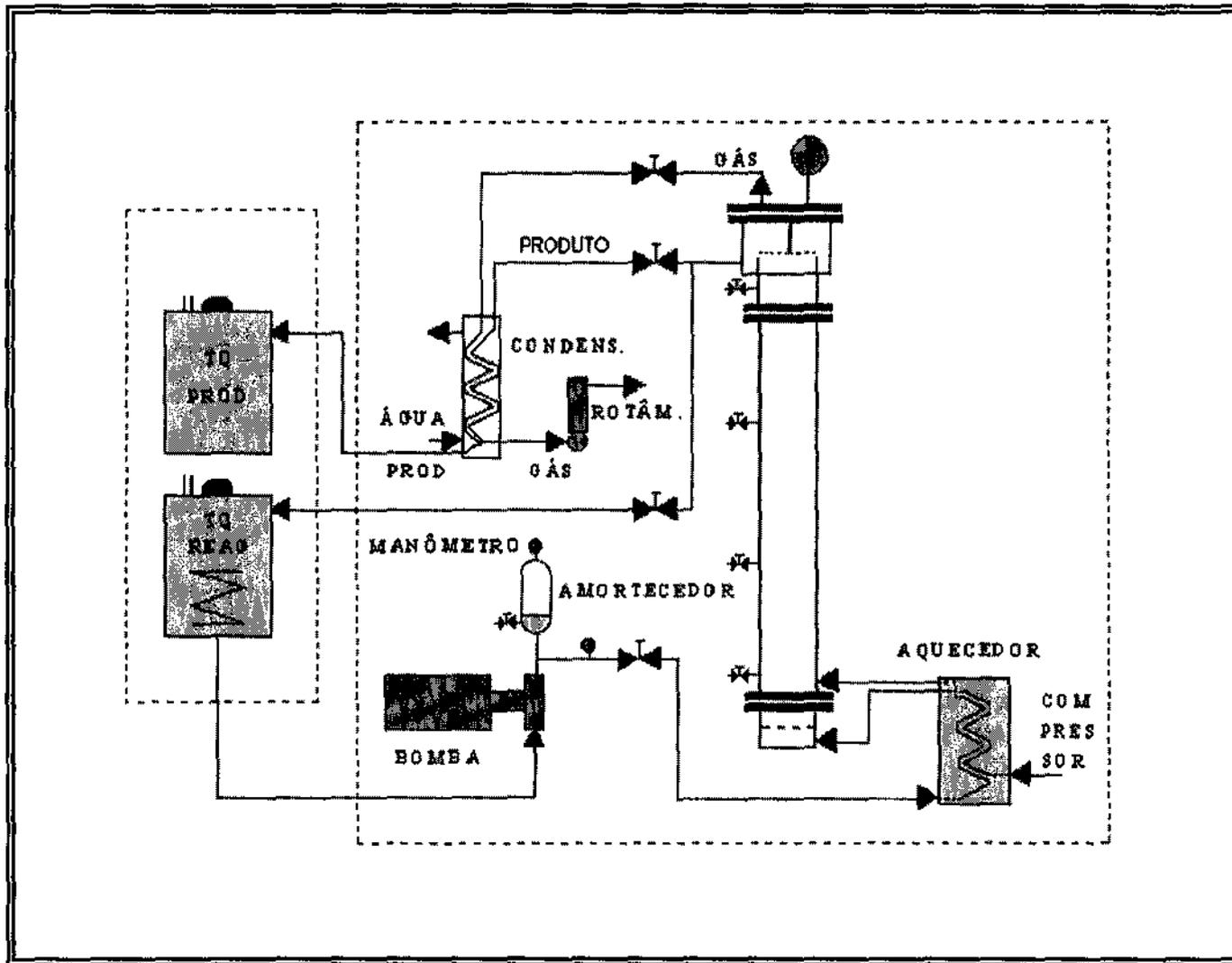


Figura II.1- Montagem experimental da unidade de leito fluidizado trifásico contínuo

II 2.3-AVALIAÇÃO HIDRODINÂMICA DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO CONTÍNUO

A avaliação hidrodinâmica do reator foi conduzido recorrendo-se a uma análise dinâmica da fase gasosa. A técnica experimental aplicou o método dinâmico da distribuição dos tempos de residência (DTR) da fase no reator, seguindo-se uma avaliação da resposta na saída do sistema em função de um estímulo na entrada na forma de degrau negativo. Utilizou-se o gás metano como traçador, o qual estava diluído na fase gasosa (ar) a uma concentração de 5ppm, e representando no máximo 0,5% do fluxo principal. Os parâmetros avaliados foram a retenção gasosa (ϵ_G) e o número de Peclet (Pe_G).

A montagem experimental mostrada na Figura II.1 sofreu modificações de modo a receber as tubulações para amostragem da fase gasosa. A nova estrutura é apresentada na Figura II.2. A amostragem na entrada do leito é feita imediatamente abaixo da placa distribuidora de gás e na saída logo acima do céu gasoso. As tubulações ligando o ponto de amostragem e o sistema de detecção têm o menor percurso possível e são todas rigorosamente do mesmo tamanho. Este sistema é composto de um cromatógrafo a gás munido de um detetor de ionização de chama, e ligado a um computador através de uma placa de aquisição de dados.

A técnica experimental consiste na adição do traçador na corrente gasosa, onde é homogeneizado antes de alcançar o primeiro ponto de amostragem. Toda esta operação é rigorosamente controlada para evitar oscilações de concentração. A liberação do traçador e a sua interrupção é realizada por meio de uma válvula eletro-mecânica comandada pelo computador. Após a estabilização do sinal, o fluxo de traçador é interrompido dando origem à contagem do tempo até que o sinal estabilize novamente.

Os equipamentos e as condições experimentais estão discriminados nas Tabelas II.2 e II.3 respectivamente.

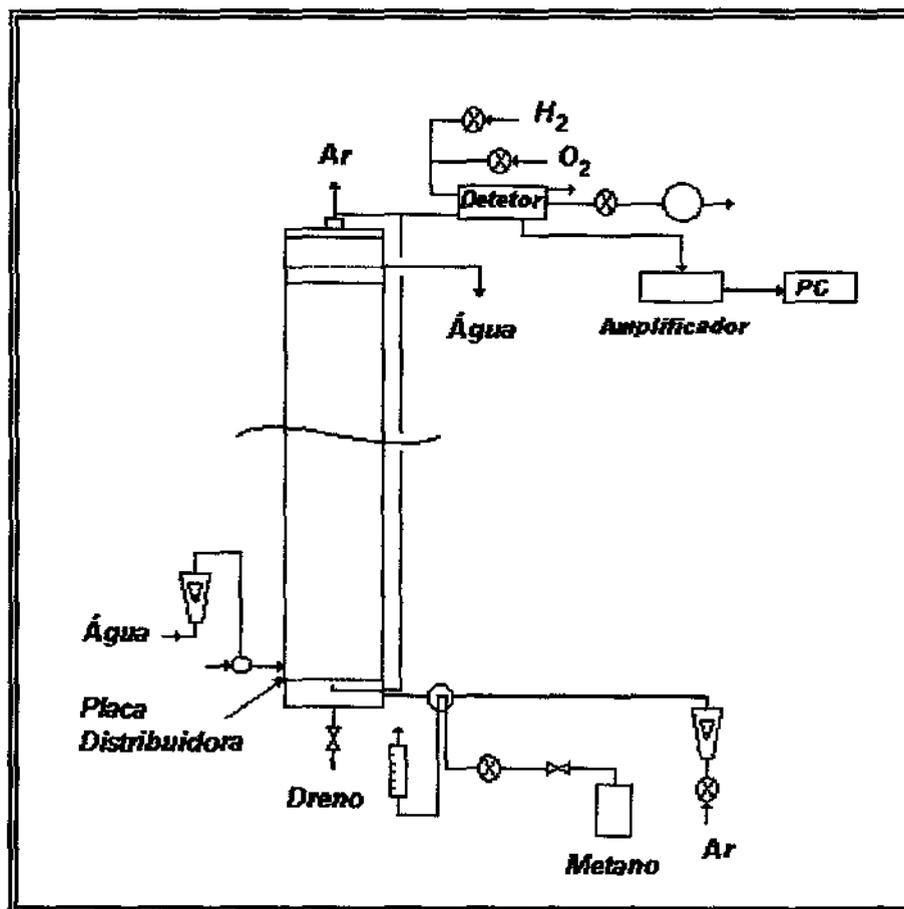


Figura II.2- Montagem experimental do reator de leito fluidizado trifásico. Aplicação às medidas de DTR

Tabela II.2 – Equipamentos periféricos utilizados no estudo da DTR

Equipamentos	Fabricante	Modelo
Cromatógrafo a gás	CG	37-D
Computador	-	PC-Pentium I
Interface.	MICROQUÍMICA	MQI96.C2
Válvula. eletro-magnética	SKINNER EUROPE	-

Tabela II.3- Condições experimentais para o estudo da DTR

Condições	Valores	Unidades
Temperatura	300	K
Pressão	1	bar
Vazão de ar	0,5 / 1,0 / 1,5	m ³ /h
Vazão de água	0 / 5 / 10 / 20 x10 ⁻³	m ³ /h
Suporte catalítico	γ -alumina	-
Granulometria	200-300	μ m
Concentração do suporte	3	% pp.

II.2.4- OXIDAÇÃO ÚMIDA CATALÍTICA DA LIGNINA

A avaliação cinética do processo de oxidação da lignina envolveu testes dos catalisadores preparados e a condição cinético-operacional, propriamente dita, da reação. Este procedimento foi conduzido em um reator semi-batelada, de alta pressão, mecanicamente agitado, onde a fase gasosa era alimentada de modo a manter a pressão constante no reator, após o início da reação. O catalisador foi produzido em laboratório, inicialmente em pequenas bateladas com a finalidade de testar o método de preparação. O teor final de metal depositado foi quantificado por absorção atômica. Ajustado os parâmetros de preparação do catalisador, produziu-se uma batelada suficiente para toda a análise cinética.

II.2.4.1- Preparação do catalisador

O catalisador foi preparado a partir do cloreto de paládio II anidro e suporte catalítico de γ -alumina, com características listadas na Tabela III.2, excetuando a granulometria, que neste caso foi com partículas com 90-105 μ m. Adotou-se o método de

impregnação do suporte por via úmida. Para tanto o cloreto de paládio foi solubilizado em água régia, levado à secura, retomado com um volume mínimo de ácido clorídrico concentrado e diluído com água, resultando em uma concentração de paládio de 4%. A alumina foi previamente umidificada, visando uma adsorção uniforme nos poros, e posta em contato com a solução de cloreto de paládio em um evaporador rotativo, operando à temperatura ambiente por 24h e então levada à secura.

Após a etapa de impregnação o material foi colocado em estufa à 393K por 12h, e então reduzido com hidrogênio. O processo de redução teve por objetivo a transformação do sal de paládio no metal correspondente e foi conduzido em um reator tubular de aço inoxidável 316. A alumina impregnada foi aquecida até 673K a uma taxa de dois graus por minuto sob uma corrente de argônio. Atingida a temperatura adicionou-se uma corrente de hidrogênio numa proporção de 50% em volume, por duas horas. A corrente de hidrogênio foi então interrompida, permanecendo o fluxo de argônio até ser atingida a temperatura ambiente.

O teor de paládio foi determinado em espectrofotômetro de absorção atômica, obtendo-se um valor de 2,85%. A presença do metal na superfície do catalisador foi confirmada através da difração de raio-X (raias 40,047, 46,609, 68,085, 82,104, 86,578) cujo resultado é apresentado na Figura II.3

II.2.4.2-Experimentos cinéticos

Os experimentos cinéticos foram conduzidos em um reator de alta pressão mecanicamente agitado, construído em aço inoxidável 316, com volume total de 1L, e volume útil de 0,5L, mostrado esquematicamente na Figura II.4. O reator é equipado com dois agitadores de 6 pás, tipo turbina, acionados por mecanismo magnético de quatro polos. Um sensor térmico juntamente com elementos de aquecimento externo e serpentina de refrigeração interna, com fluido refrigerante acionado por válvula do tipo solenoide, gerenciados por um controlador do tipo PID, mantém a temperatura no reator em $\pm 1K$. Possui ainda módulos indicadores para o tacômetro, para pressão interna através de um transdutor e para a temperatura. Um sistema de segurança permite o desligamento automático caso a temperatura e/ou pressão de segurança programada nos dois últimos

módulos seja excedida. A injeção do gás é feita através de um filtro metálico poroso que tanto auxilia a sua distribuição no seio do líquido como evita a perda de catalisador quando

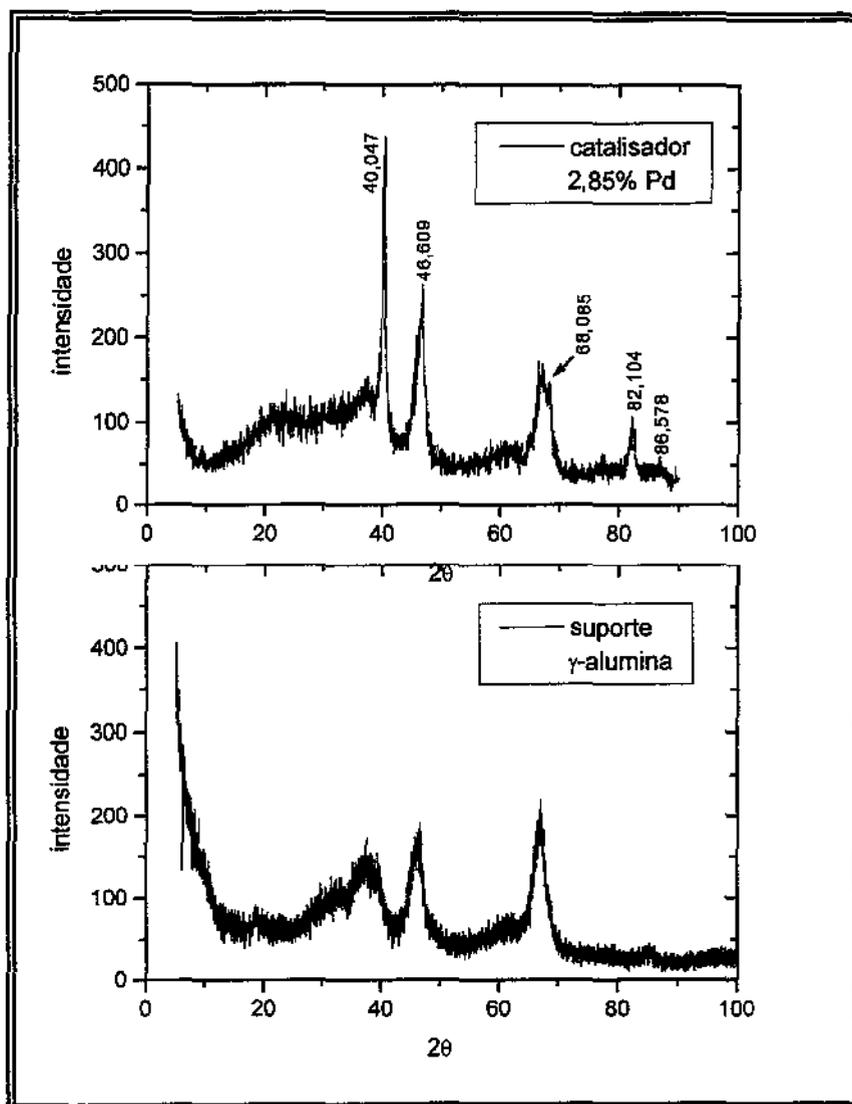


Figura II.3- Análise por difração de raio-x do catalisador de paládio em γ -alumina

da retirada de amostras. Os dados técnicos dos equipamentos periféricos do reator encontram-se na Tabela II.4.

O estudo cinético da reação foi baseado na análise de amostras coletadas da fase líquida do reator em intervalos de tempo pré-determinados. O somatório dos volumes das amostras e volume de lavagem do tubo coletor em nenhuma situação ultrapassou 5% do volume inicial de reação, em todos os casos 0,5L. Não foi necessário portanto, proceder a correção de volume na avaliação das concentrações do reagente e produtos. As condições

experimentais estão descritas na Tabela II.5. Em todos os experimentos a lignina foi previamente lavada com água a 353K para remoção do açúcar residual e em seguida seca por 48h em estufa a 333K. A lignina era então dissolvida, sob atmosfera inerte de nitrogênio, em solução de hidróxido de sódio 2N a uma concentração de 60g/L. Antes de iniciar a rampa de aquecimento o reator também foi purgado com nitrogênio para evitar a formação de produtos de oxidação.

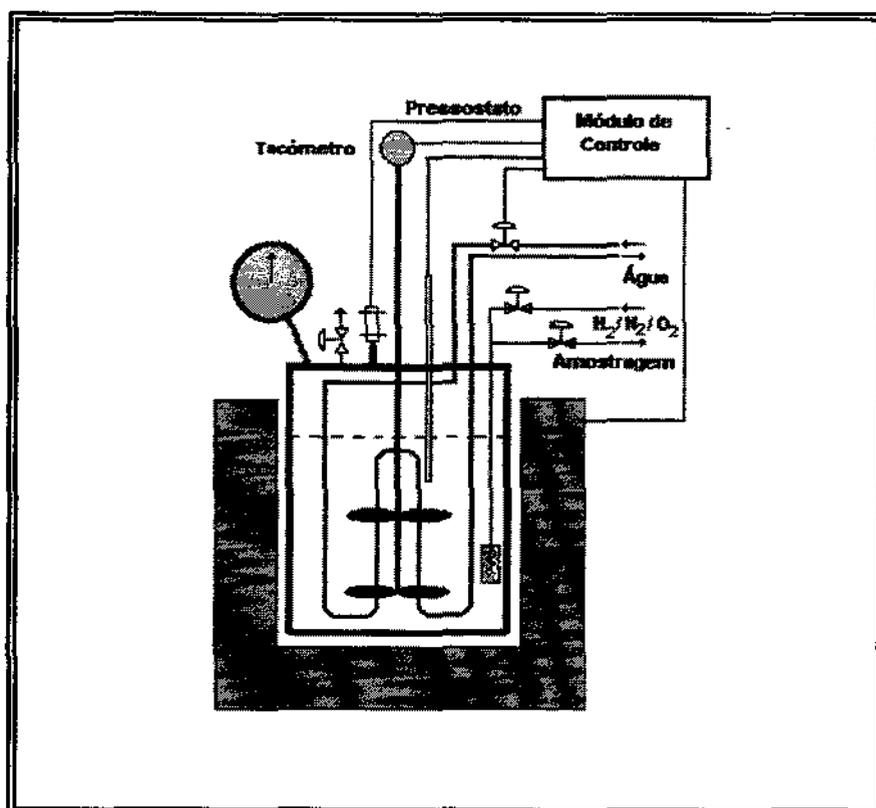


Figura II.4 - Montagem experimental do reator de leito de lama.
Aplicação à avaliação cinética da oxidação da lignina

Tabela II.4 - Equipamentos periféricos do reator utilizado no estudo cinético da oxidação da lignina

Equipamentos	Fabricante	Modelo
Controlador	WATLOW	Série 981
Vaso do reator	PARR INSTRUMENT	4843
Agitador magnético	PARR INSTRUMENT	A1120HC
Transdutor de pressão	ASHCROFT	-
Válvula solenóide	ASCA	RED HAT II-
Termopar	PARR INSTRUMENT	Tipo J

Tabela II.5- Condições experimentais utilizadas na avaliação cinética.

Temperatura	373 / 393 / 413	K
Pressão de O ₂	2 / 5 / 10	bar
Pressão total	20	bar
Volume reacional	0,5	L
Concentração de lignina	60	g/L NaOH 2N
Catalisador	Pd- γ -alumina	3%
Concentração de catalisador	2,5 / 4,0	%

II.2.4.2.1- Técnicas analíticas

As amostras da fase líquida foram inicialmente avaliadas, medindo-se o pH, e em seguida neutralizadas com ácido clorídrico para promover a precipitação da lignina não consumida. Após a centrifugação o precipitado era separado para uma lavagem posterior visando a remoção do cloreto de sódio formado, seco em estufa e quantificado. O

sobrenadante foi extraído com éter etílico, três vezes, levado à secura, e retomado com etanol. Para cada experimento foi feita uma amostra de controle para a verificação da eficiência de extração. O valor médio foi de 75%.

As amostras foram analisadas quantitativamente com relação ao p-hidroxibenzaldeído, à vanilina, e ao siringaldeído, em cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama. Todas as amostras foram previamente filtradas para evitar a contaminação da coluna. A especificação do equipamento e periféricos está descrita na Tabela II.6

Um cromatograma típico está apresentado na Figura II.5. Os picos que aparecem até o tempo de 8,011 minutos são relativos ao solvente (etanol). O pico em 12,658 minutos tem comportamento irregular. Apresenta-se ora como um único pico agudo, ora como dois ou três picos próximos e achatados. Trata-se de ácidos que se formam na reação de oxidação, mas que se degradam, isto é, se descarboxilam durante a análise devido às altas temperaturas do injetor e detetor do cromatógrafo. Isto foi confirmado quando tentou-se obter uma curva de calibração para o ácido p-hidroxibenzóico. Já o pico situado em 19,688 minutos não tem nenhuma relação com a reação, mas sim com a operação de extração com éter, pois trata-se de um componente presente na vedação do tubo de extração

Tabela II.6 - Equipamento analítico e periféricos utilizados em cromatografia à gás

Equipamentos	Fabricante	Modelo
Cromatógrafo	HEWLETT PACKARD	HP5890 Série II
Integrador	HEWLETT PACKARD	HP3396 Série II
Coluna	HEWLETT PACKARD	Capilar HP-1
Filtro	Milipore	HV Millex ($\phi_p=0,45\mu\text{m}$)

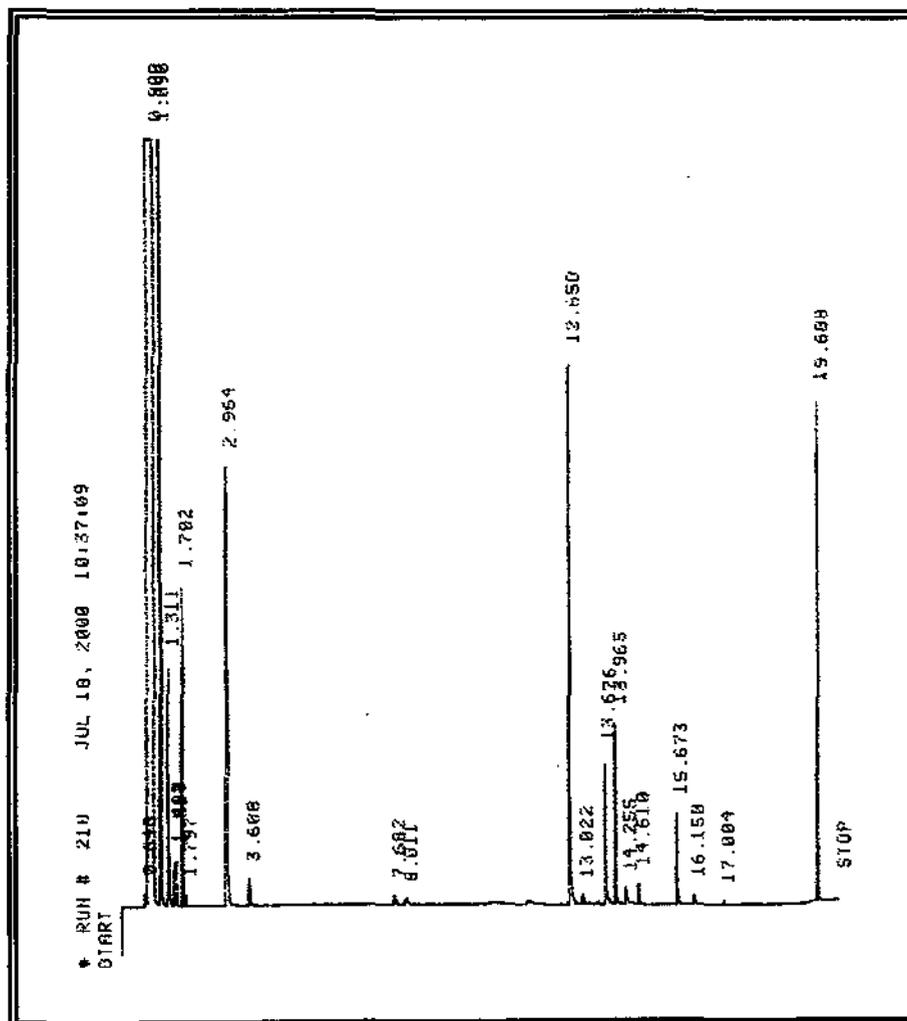


Figura II.5 – Cromatograma típico dos produtos de reação da oxidação úmida catalítica da lignina. Produtos identificados: p-hidróxibenzaldeído (13,676 min), vanilina (13,965 min), , siringaldeído (15,673 min).

II.2.5 – CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO ALCALINA DE LIGNINA

II.2.5.1 – Viscosidade

A viscosidade da solução alcalina de lignina foi determinada utilizando-se um viscosímetro de Ostwald, com código WH2856/300. A técnica se baseia no tempo escoamento do líquido pesquisado através de um tubo estreito, sem turbulência.

Relacionando-o com o tempo de escoamento de um líquido de referência, no caso a água, pode-se, através da relação da equação de Poiseuille, aplicada a cada fluido, determinar-se a viscosidade através da relação:

$$\frac{\mu_{H_2O}}{\mu_{Lig}} = \frac{\rho_{H_2O} t_{H_2O}}{\rho_{Lig} t_{Lig}} \quad (II.1)$$

onde μ é a viscosidade e ρ a densidade do fluido. Para a solução de lignina, com uma densidade de $1,07 \times 10^3 \text{Kg/m}^3$, medida em picnômetro, obtivemos uma viscosidade de $1,24 \times 10^{-3} \text{Pa.s}$, à 298K.

II.2.5.2 – Tensão superficial

A tensão superficial foi medida em um Tensiômetro/Goniômetro, modelo Sigma-70, obtendo-se um valor de $30,56 \text{mN/m}$, à 298K.

CAPÍTULO III

**AVALIAÇÃO HIDRODINÂMICA DO REATOR DE
LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO CONTÍNUO**

III.1. INTRODUÇÃO

A análise e o projeto de reatores polifásicos tem se constituído em um dos campos mais estudados da engenharia das reações químicas. Dentre estes, os reatores trifásicos contínuos têm sido amplamente utilizados em processos industriais, notadamente na condução de reações de hidrogenação e oxidação catalíticas e em aplicações biotecnológicas. A característica básica destes reatores é a presença das fases gasosa, líquida e sólida (catalisador), o que lhes confere certa complexidade pelo efeito combinado de reação química e transferência de massa entre as fases envolvidas. Embora simples na sua construção, estes equipamentos possuem um comportamento hidrodinâmico complexo que depende das propriedades físico-químicas das fases envolvidas, das condições operacionais, assim como das características de projeto

Os reatores industriais trifásicos podem ser divididos em duas categorias: aqueles em que os sólidos estão em uma posição fixa (reatores de leito fixo concorrente ascendente, contracorrente, leito de gotejamento, etc.) e aqueles em que os sólidos encontram-se suspensos. Nestes últimos o estado de suspensão (lama) pode ser alcançado por agitação mecânica, induzido pelo fluxo de um gás através da fase líquida (reatores de leito de lama), ou através de um fluxo forçado de um líquido (reatores de leito fluidizado trifásico). O esquema geral de funcionamento dos sistemas citados está representado na Figura III.1 (Schumpe e Deckwer, 1984). A distinção entre os reatores contínuos trifásicos de leito fluidizado, e os de leito de lama, muitas vezes não é muito clara, e muitos autores preferem diferenciá-los apenas pelo tamanho das partículas envolvidas (Fan, 1987), isto é, partículas menores que $100\mu\text{m}$, são aplicadas em reatores de leito de lama, enquanto partículas maiores que $200\mu\text{m}$ formam a fase sólida em reatores de leito fluidizado.

A grande vantagem dos reatores de leito fluidizado trifásicos, quando comparado aos de leito fixo, reside na melhor controlabilidade da temperatura, evitando a ocorrência de pontos quentes (hot spots); na fácil troca de catalisador, no caso de desativação, e na redução dos efeitos de difusão intraparticulares em catalisadores. No entanto, a presença da fase líquida traz um problema adicional de resistência à transferência de massa.

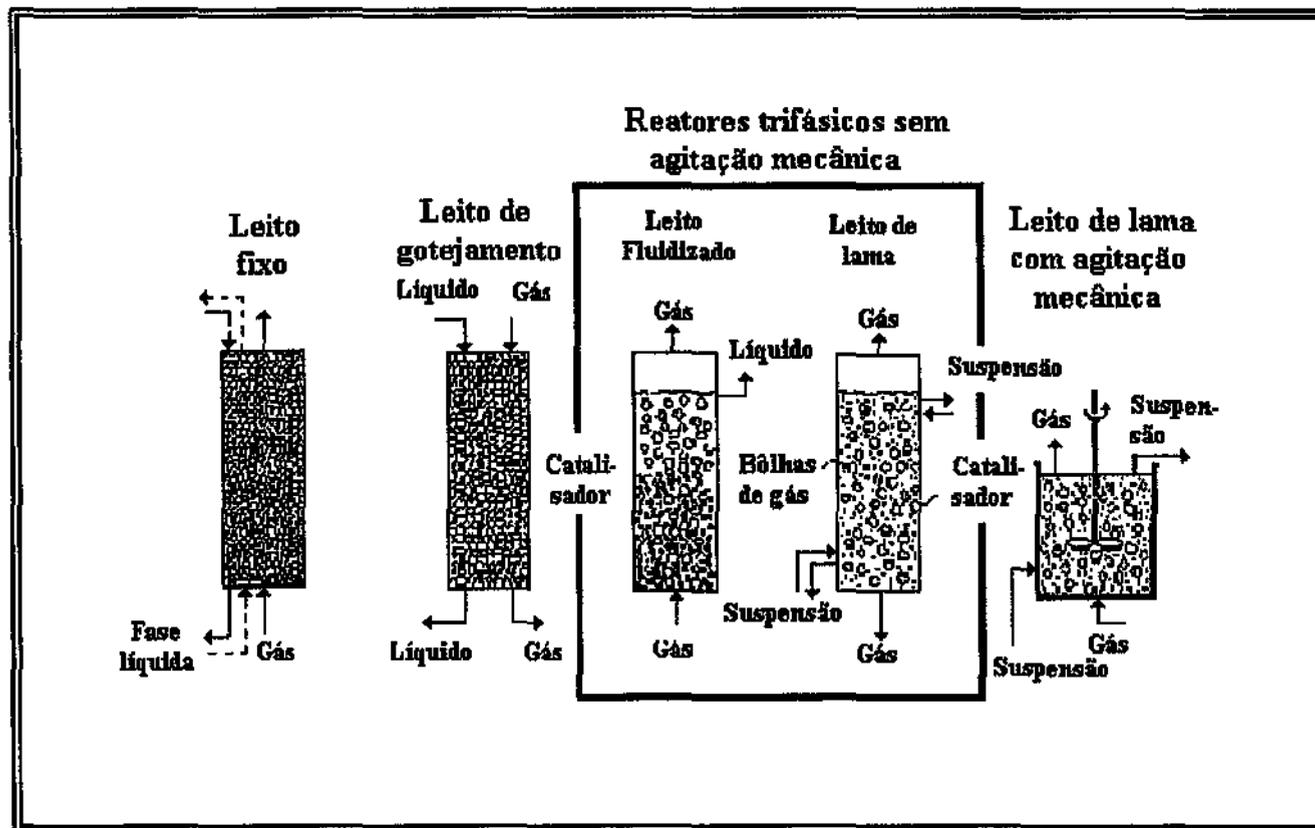


Figura III.1- Tipos de reatores trifásicos (Shumpe, et al., 1984)

Neste capítulo abordaremos as técnicas utilizadas na determinação dos parâmetros hidrodinâmicos do reator de leito fluidizado trifásico contínuo. Aplicaremos o método dinâmico da distribuição dos tempos de residência à fase gasosa, objetivando a quantificação da sua retenção (ε_G) e do parâmetro representativo da dispersão axial (Pe). Os valores obtidos serão comparados com aqueles determinados por um método estático (método do fechamento simultâneo das válvulas de isolamento do leito) e obtidos de correlações da literatura. O nível de mistura na fase líquida será avaliado por meio de correlações descritas na literatura.

III.2. HIDRODINÂMICA DOS REATORES DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICOS

Os valores dos parâmetros representativos dos efeitos que afetam o comportamento hidrodinâmico dos reatores trifásicos, isto é, regimes de fluxo, retenção das fases e níveis de mistura das mesmas, dependem das características de construção do reator, tais como forma geométrica, presença de arranjos internos, etc., modo de operação (escoamento concorrente ou contracorrente das fases), fluxos de gás, líquido e sólidos. No presente capítulo eles são analisados e relacionados quantitativamente às propriedades físicas tais como densidade, viscosidade e tensão superficial, tamanho e forma das partículas.

III.2.1. PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS

A modelagem, o projeto e o controle dos reatores trifásicos de leito fluidizado ou de leito de lama são dificultados pela falta de técnicas apropriadas à medida dos parâmetros hidrodinâmicos (Wild et al., 1984). Estes dados, obtidos em escala de laboratório, são importantes para validar modelos ou desenvolver correlações, assim como para monitorar ou prever o comportamento hidrodinâmico local ou global (médio) de reatores industriais.

Os valores globais em reatores trifásicos fornecem informações importantes no que diz respeito ao estado de suspensão do catalisador, podendo identificar se a

velocidade das fases fluidas é suficiente para mantê-lo em estado de suspensão completa. O conhecimento do regime de fluxo, qualificado como homogêneo, heterogêneo ou turbulento, é importante uma vez que afetará parâmetros relativos à transferência de massa. A retenção das fases, assim como as características de mistura das mesmas, nas direções axial e radial, são valores globais de extrema importância na definição da eficiência do reator, não só em termos de produtividade mas também em relação à seletividade no caso de reações complexas. No entanto, nem sempre o conhecimento dos valores globais, médios, são suficientes. Valores locais, instantâneos, são eventualmente necessários.

Quando existem perfis axiais de concentração no reator com pequenas partículas sólidas, amostras da lama (suspensão) podem ser coletadas por meio de sondas, mantendo-se a operação em condições aproximadamente isocinéticas, garantindo-se as posições destas dentro do sistema de modo a se obter dados representativos da medida, perturbando-se o mínimo possível a hidrodinâmica do reator.

Dependendo do objetivo da medida, sua resolução espacial ou temporal pode ser importante (Deckwer e Schumpe, 1993). A escala de medida pode ser segundo uma macro-escala, como no caso de áreas interfaciais médias gás-líquido, retenção média do gás, líquido ou sólido no reator, etc.. Ocorre também numa meso-escala, onde as medidas se referem somente a uma parte do reator, como a velocidade média do líquido, ou numa micro-escala, caso do estudo da estrutura de turbulência.

Se o reator opera em regime estacionário, isto significa que valores médios de uma medida global ou local permanecem constantes por um longo período de tempo. Em reatores contínuos, mesmo com condições de fronteira constantes, características locais apresentam comportamento transiente em uma escala de tempo na faixa de microssegundos até minutos. Assim, dependendo da medida o tempo médio terá valores diferentes.

III.2.2. ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS

O reator de leito fluidizado trifásico desenvolvido no presente trabalho foi projetado e construído visando a produção de aldeídos em operação contínua. Previsões

do seu comportamento recorreram à aplicação do modelo cinético validado para a reação de oxidação catalítica da lignina. Este modelo foi proposto a partir de dados cinéticos obtidos em um reator de leito de lama trifásico semi-batelada, mecanicamente agitado (Reator tipo PARR), descrito no Capítulo II. Os parâmetros hidrodinâmicos incluídos no modelo que descreve a operação do reator contínuo foram determinados através de correlações da literatura e em alguns casos confrontados com valores determinados experimentalmente. Isto foi necessário uma vez que os parâmetros representativos da retenção e da dispersão das fases fluidas citados na literatura referem-se principalmente à fase líquida. Estes aspectos relacionados à fase gasosa tem recebido pouca atenção, principalmente devido à dificuldades experimentais em determinar suas características hidrodinâmicas e de mistura (Deckwer, 1985 e Kastánek, 1993), apesar destes parâmetros terem um grande efeito no desempenho destes equipamentos (Deckwer e Schumpe, 1993). Assim, optamos por determiná-los a partir de medidas experimentais dinâmicas nas condições operacionais de processo.

III.2.2.1. Propriedades da lama

Nos reatores de leito fluidizado operando com pequenas partículas ($< 500 \mu\text{m}$) e pequena retenção de sólidos, a lama pode ser tratada como um líquido, cujas propriedades físicas (densidade e características reológicas) levam em consideração a presença de partículas.

De acordo com Kawase e Moo-Young (1990) duas abordagens podem ser utilizadas para descrever o comportamento de um sistema com leito de lama. Na primeira quando da ocorrência de um perfil axial de concentração de sólidos, devido à alta densidade dos mesmos e/ou grande distribuição de seus tamanhos, a lama deve ser tratada como um sistema bifásico líquido-sólido. Na segunda, constatada a inexistência do perfil de concentração, em razão da sua baixa densidade e tamanho, a lama pode ser tratada como um líquido homogêneo com propriedades modificadas. Esta situação se aplica normalmente para diâmetros abaixo de $50 \mu\text{m}$ e concentração de sólidos abaixo de 16% w/w (Deckwer et alli, 1980). A massa específica da lama pode ser calculada através da expressão:

$$\rho_{LS} = \varepsilon_L \rho_L + \varepsilon_S \rho_S \quad (\text{III.1})$$

No caso da viscosidade, sua determinação experimental ou teórica apresenta algumas dificuldades e dependerá, a priori, da retenção de sólidos, distribuição do tamanho das partículas, forma, densidade e propriedades do líquido. A lama pode ser considerada como um fluido Newtoniano quando a concentração dos sólidos (em volume) esta abaixo de 40%, podendo este limite ser reduzido até 12% dependendo das suas características. No entanto, este valor pode variar em função do tamanho, forma e natureza das partículas. Correlações para estimação da viscosidade da lama encontram-se na Tabela III.1.

Tabela-III.1: Correlações para viscosidade aparente da lama, μ_{LS}

CORRELAÇÃO	AUTOR	APLICAÇÃO
$\frac{\mu_{LS}}{\mu_L} = 1 + C\alpha_s$	Einstein* 1906	Suspensões diluídas C=2,5 $0,003 \leq \alpha_s \leq 0,05$ C =4,5-4,75 $0,15 \leq \alpha_s \leq 0,18$
$\frac{\mu_{LS}}{\mu_L} = 1 + C\alpha_s \left(1 + \frac{25\alpha_s}{4a^3} \right)$	Thomas 1965	Suspensões diluídas C=2,5; $\alpha_s < 0,15$; a=1,111 $\alpha_s = \epsilon_s / \epsilon_s + \epsilon_l$
$\frac{\mu_{LS}}{\mu_L} = 1 + 2,5\alpha_s + 10,05\alpha_s^2 + 2,73 \cdot 10^{-3} \exp(16,6\alpha_s)$	Thomas 1965	Suspensões concentradas $0,099 \leq d_s \leq 435 \mu m, \alpha_s \leq \alpha_{s \max}$
$\frac{\mu_{LS}}{\mu_L} = 1 + 820\epsilon_s^{1,3} d_s^{0,52}$	Springmann 1991	Suspensões concentradas $120 \leq d_s \leq 550 \mu m, 0 \leq \epsilon_s \leq 0,10$

*citado por Jinescu(1974)

III.2.2 Regimes de escoamento

Dependendo da velocidade do gás e do líquido assim como das propriedades físicas da lama os regimes de fluxo podem ser classificados, segundo Ramachandran e Chaudhari (1983), como homogêneo, heterogêneo e turbulento (pulsante). No regime homogêneo as bolhas apresentam pequena distribuição de tamanhos e têm pouca interação entre si. Normalmente ocorre em velocidades superficiais do gás menores que 0,05m/s. No regime heterogêneo, as bolhas começam a interagir entre si (coalescência)

formando bolhas maiores. O regime turbulento ocorre em altas velocidades do gás em colunas de pequeno diâmetro, quando o tamanho das bolhas atinge o diâmetro do reator. A transição entre os diferentes regimes dependerá de uma série de fatores. Quanto maior a velocidade do líquido, menor será a velocidade de transição (u_{Gr}) do regime homogêneo para o heterogêneo. O projeto do distribuidor, segundo Deckwer (1980), também tem considerável importância na velocidade de transição no sentido de antecipá-la. De acordo com Fukuma (1987), para baixa viscosidade de líquidos aliada à alta retenção de sólidos ($\epsilon_s > 13\%$) o tamanho das bolhas é uma função decrescente da viscosidade, enquanto que em altas viscosidades torna-se uma função crescente, passando a ter o mesmo comportamento das colunas de borbulhamento bifásicas. A pressão e/ou a densidade do gás estabilizam o regime de borbulhamento homogêneo, consequentemente retardando a transição para o regime heterogêneo (Krishna et alii, 1991). Este efeito só é significativo em pressões acima de 20 bar. O diagrama de Deckwer, Figura III.2, dá uma idéia geral dos regimes de escoamento em função do diâmetro do reator e da velocidade superficial do gás.

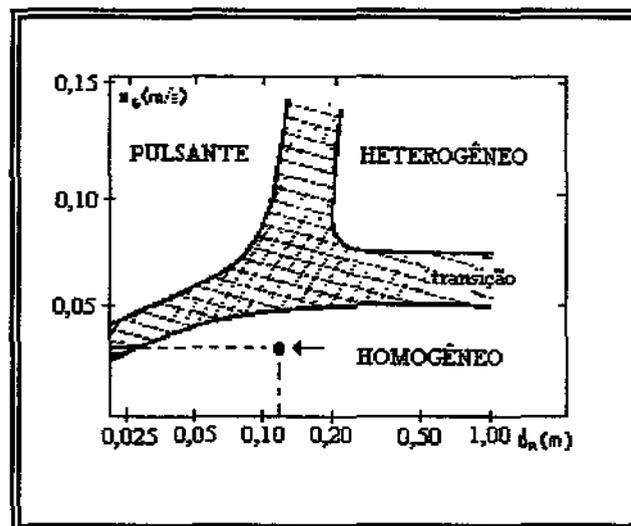


Figura III.2. Diagrama de Deckwer et alii(1980) para a classificação dos regimes de escoamento .

A avaliação do regime de escoamento pode ser visual, no caso de reatores operando a baixas pressões e com paredes transparentes, no entanto é imprecisa. A

técnica da flutuação da pressão, utilizada por Fan et al (1986) e Zheng et al (1988), é baseada no aumento da flutuação da pressão quando o regime de escoamento passa de homogêneo para heterogêneo e turbulento.

III.2.2.3 Velocidade mínima de fluidização

A velocidade mínima de fluidização (u_{Ge}) é a velocidade necessária para a completa suspensão do catalisador, não significando, no entanto, que este valor seja a velocidade suficiente para manter aproximadamente constante a retenção de sólidos ao longo do reator. A verificação deste parâmetro é da maior importância uma vez que é uma indicação de que o catalisador está sendo completamente utilizado.

De acordo com Koide et al (1985) a velocidade mínima de fluidização aumenta com a concentração e velocidade de decantação (u_{ct}) dos sólidos e diâmetro do reator, no entanto, é menor para partículas irregulares. A molhabilidade das partículas não afeta este parâmetro. No caso de sólidos polidispersos, deve-se considerar u_{ct} relativa à classe de partículas com maior velocidade de decantação, obtendo-se portanto, um valor conservativo.

A técnica mais simples para mensurar este parâmetro, pelo menos para reatores operando a baixas pressões, onde as paredes do vaso podem ser transparentes, é a avaliação visual. No entanto ela é muito subjetiva, principalmente quando a distribuição dos tamanhos das partículas é grande.

A variação da pressão ao longo do reator devido à perda de carga por fricção em um leito de partículas sólidas pode ser aplicada para medir a velocidade de fluidização. A pressão aumenta inicialmente com a velocidade do gás até alcançar a velocidade mínima de fluidização, permanecendo então aproximadamente constante, até alcançar a velocidade na qual as partículas começam a ser arrastadas. A técnica baseada neste comportamento fornece resultados mais confiáveis.

Traçadores sólidos também podem ser utilizados. Como a fluidização é definida pela situação na qual todas as partículas se movem umas em relação às outras, técnicas utilizando traçadores podem, a priori, ser utilizadas para detectar o início da

fluidização. Fortin (1984) desenvolveu uma técnica na qual usava partículas magnéticas. Dudukovic (1991) utilizou partículas marcadas com isótopos radioativos.

A correlação apresentada por Ramachandran e Chaudhari (1983), Equação III.2, indica a máxima quantidade de sólidos que pode ser mantida em completa suspensão numa dada condição operacional,

$$\frac{w_{max}}{\rho_L} = 6,8 \times 10^{-4} \frac{d_R \mu_G \rho_G}{\mu_G} \left(\frac{\sigma_{LS} \epsilon_G}{u_G \mu_L} \right)^{-0,23} \left(\frac{\epsilon_G u_t}{u_G} \right)^{-0,18} \quad (\text{III.2})$$

na qual u_t é a velocidade final de decantação. Este valor pode ser obtido para um Número de Reynolds da partícula igual a 64, isto é, regime intermediário, utilizando a correlação:

$$u_t = \left[0,0178 \frac{g^2 (\rho_S - \rho_L)^2}{\rho_L \mu_L} \right]^{1/3} d_p \quad \text{para } 0,4 \leq Re_p \leq 500 \quad (\text{III.3})$$

III.2.2.4. Retenção das fases

As retenções das fases fluídas são parâmetros da maior importância na operação dos reatores de leito fluidizado trifásicos. Seus valores podem variar localmente nas direções axial e radial.

A retenção média ϵ_P de uma fase P é definida como a relação entre o volume ocupado pela fase e aquele ocupado pela lama expandida:

$$\epsilon_P = \frac{V_P}{V} \quad (\text{III.4})$$

A soma da retenção do gás (ϵ_G) e do líquido (ϵ_L) fornece a porosidade do leito (ϵ), a qual se relaciona com a fração correspondente à ocupação do leito pelo sólido (ϵ_S):

$$\epsilon = \epsilon_G + \epsilon_L = 1 - \epsilon_S \quad (\text{III.5})$$

A correlação de Krishna (1991) foi proposta baseada nos resultados experimentais de Wilkinson e Dierendonck (1990), e incorpora a influência da densidade do gás na transição do regime de fluxo. Nesta correlação considera-se que ε_G varia linearmente com a velocidade do gás no regime homogêneo como $\varepsilon_{G\text{hom}} = Cu_G$, onde $C = u_{bp}^{-1}$. Considerando a velocidade de ascensão das bolhas pequenas, no regime homogêneo, de $2,5 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, temos

$$\varepsilon_{G\text{hom}} = 4u_G \quad (\text{III.10})$$

No regime heterogêneo assume-se que a retenção relativa às bolhas pequenas é constante e corresponde àquela no final do regime homogêneo ($\varepsilon_{G\text{trans}}$)

Aumentando a velocidade do gás acima daquela de transição ($u_{G\text{trans}}$), aumenta-se somente a retenção relativa às bolhas grandes

$$\varepsilon_{Gbg} = A(u_G - u_{\text{trans}})^n \quad u_G \geq u_{\text{trans}} \quad (\text{III.11})$$

Assim, a retenção total no regime heterogêneo é

$$\varepsilon_{G\text{het}} = \varepsilon_{G\text{trans}} + A(u_G - u_{\text{trans}})^n \quad \varepsilon_{G\text{trans}} = \varepsilon_{G\text{hom}} = 4u_{\text{trans}} \quad (\text{III.12})$$

onde $A = 1$ e $n = 0,8$

A proposta de Wilkinson (1990) se baseia nas mesmas suposições de Krishna, e assim se expressa:

$$\frac{u_{bg}u_L}{\sigma_L} = \frac{u_{bp}u_L}{\sigma_L} + 2,4 \left[\frac{u_L(u_G - u_{\text{trans}})}{\sigma_L} \right]^{0,757} \left(\frac{\sigma_L^3 \rho_L}{gu_L^2} \right)^{-0,077} \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0,077} \quad (\text{III.13})$$

tendo-se que

$$\frac{u_{bp}u_L}{\sigma_L} = 2,25 \left(\frac{\sigma_L^3}{gu_L^2} \right)^{-0,273} \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0,03} \quad (\text{III.14})$$

Nas quais tem-se:

$$\varepsilon_G = \frac{u_G}{u_{bp}} \quad u_G \leq u_{trans} \quad (\text{III.15})$$

$$\varepsilon_G = \frac{u_{trans}}{u_{bp}} + \frac{u_G - u_{trans}}{u_{bg}} \quad u_G > u_{trans} \quad (\text{III.16})$$

$$Pe_{sl} = 13 \frac{Fr'}{1 + 8Fr'^{0,85}} \quad Fr' = \frac{u_G}{\sqrt{gd_R}} \quad (\text{III.17})$$

As faixas de aplicação desta proposta são:

$$0,02 \leq \sigma_L \leq 0,073 \text{ Nm}^{-1}; 0,0004 \leq \mu_L \leq 0,055 \text{ Pa s};$$

$$683 \leq \rho_L \leq 2960 \text{ Kgm}^{-3}; 0,09 \leq \rho_G \leq 38 \text{ Kgm}^{-3}$$

Estas duas últimas correlações permitem calcular, com erro médio de 10%, retenções para a fase gasosa de até 0,5.

A influência da presença de partículas na retenção gasosa deve ser analisada em duas situações, isto é, se a fase sólida fica retida no reator, ou se é arrastada para fora do sistema juntamente com a fase líquida. Na primeira situação, para partículas muito pequenas ($d_s < 10 \mu\text{m}$) e baixas concentrações ($\leq 20\%$ em peso), a tendência é estabilizar as bolhas (Bukur et al., 1990) devido à acumulação de sólidos na interface gás-líquido, evitando a coalescência. Com o aumento da concentração, a viscosidade aumenta e a retenção diminui. A faixa de tamanhos onde ocorre a estabilização é entre 10 e 100 μm , de acordo com a Figura III.3. Na segunda situação a retenção gasosa é normalmente menor na presença de sólidos do que na ausência (Kato et al., 1972; Kara et al., 1982; Smith et al., 1985). Isto ocorre porque a presença de partículas aumenta a viscosidade da lama e as forças inerciais são pequenas para romper as bolhas.

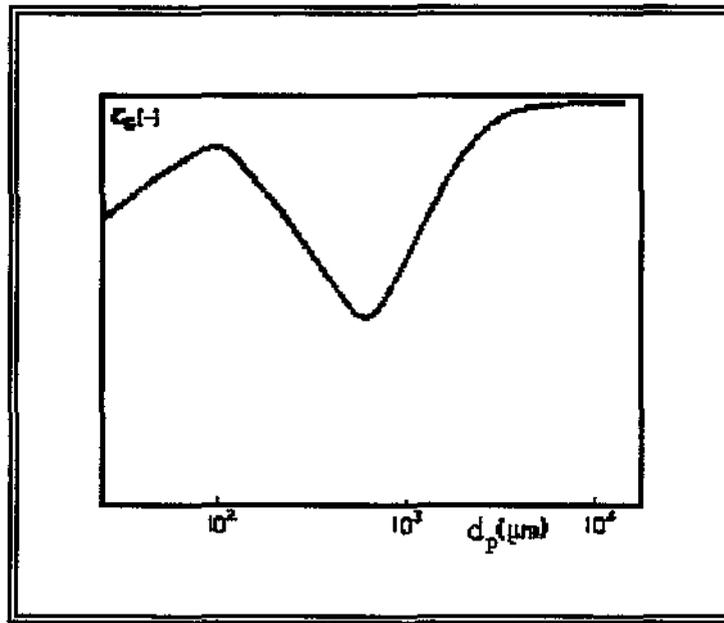


Figura III.3: Efeito do diâmetro da partícula na retenção do gás para operação em batelada (Khare e Joshi, 1990)

III.2.2.4.1 Técnicas analíticas para avaliação da retenção gasosa

Uma técnica simples de avaliação da retenção gasosa em reatores de leito fluidizado trifásico consiste no fechamento simultâneo das válvulas de entrada de gás e líquido (Kato et al, 1983), medindo-se então a altura da lama não expandida (H_{LS}). Conhecendo-se a altura da lama expandida (H), temos:

$$\bar{\epsilon}_G = \frac{H - H_{LS}}{H} = \frac{H_G}{H} \quad (\text{III.18})$$

O uso de traçadores, seja na fase gasosa ou líquida, pode também ser utilizado para avaliação de parâmetros hidrodinâmicos. A técnica experimental aplica o método dinâmico da distribuição dos tempos de residência (DTR) da fase no reator, seguindo-se uma avaliação da resposta na saída do sistema em função de um estímulo na entrada. O traçador selecionado para uma fase não deve estar sujeito às seguintes condições: ser solúvel nas outras fases presentes, alterar a hidrodinâmica do reator, ser adsorvido nem absorvido pelo sólido. A injeção do traçador pode ser na forma de pulso, degrau positivo ou negativo de concentração entre outras.

Seja $x(t)$ e $y(t)$ as curvas respostas normalizadas do estímulo com traçador na entrada e saída do reator, respectivamente:

$$\int_0^{+\infty} x(t) dt = 1 \quad (\text{III.19})$$

$$\int_0^{+\infty} y(t) dt = 1 \quad (\text{III.20})$$

A DTR do sistema será dada pela integral de convolução:

$$y(t) = \int_0^t E(t) x(u) du \quad (\text{III.21})$$

Escrevendo as Equações III.19 e III.20 no domínio de Laplace

$$X(s) = \int_0^{+\infty} x(t) \exp(-st) dt \quad (\text{III.22})$$

$$Y(s) = \int_0^{+\infty} y(t) \exp(-st) dt \quad (\text{III.23})$$

a integral de convolução será:

$$Y(s) = G(s) * X(s) \quad (\text{III.24})$$

em que $G(s)$ é a transformada de Laplace da função distribuição dos tempos de residência, $E(t)$, e representa a função de transferência do sistema material.

Assim, para escoamentos simples, é possível determinar $E(t)$ ou $G(s)$. Comparando-se as curvas respostas experimentais, da entrada e saída do reator, com aquelas obtidas a partir de um modelo matemático para o escoamento, é possível determinar os parâmetros relacionados ao modelo.

O modelo formulado para a fase gasosa do reator de leito fluidizado trifásico contínuo, em estudo, descrito no Capítulo II, inclusive com as modificações necessárias

para a execução do experimento dinâmico, considera que o volume gasoso total V_G dentro do reator esta distribuído em duas zonas, representadas por um reator tubular de volume V_{G1} , conectado em série com um reator tipo tanque com volume V_{G2} (céu gasoso), de acordo com a Figura III.4, onde

$$V_{G1} = \alpha V_G \tag{III.25}$$

$$V_{G2} = (1 - \alpha)V_G \tag{III.26}$$

$$\varepsilon_G = \frac{\alpha V_G}{V_L + \alpha V_G} \tag{III.27}$$

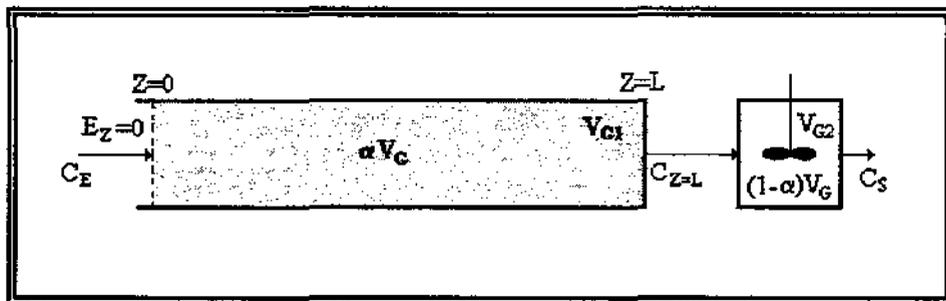


Figura III.4: Modelo dinâmico para a fase gasosa.

O parâmetro α representa a fração do volume gasoso total presente na zona de elevada concentração de sólidos (lama).

Tendo em vista a modelagem do reator, representado pelo sistema de duas zonas, são estabelecidas as seguintes considerações:

- no reator de volume V_{G1} o gás escoa através da fase líquida (ou lama) segundo um modelo com dispersão no qual a difusão é sobreposta ao fluxo empistonado;
- no reator tipo tanque de volume V_{G2} , isto é, o céu gasoso, a mistura é considerada perfeita, seguindo o comportamento de um reator do tipo CSTR;
- não será considerada a dispersão radial no reator de volume V_{G1} ;
- a pressão hidrostática não varia ao longo do reator de volume V_{G1}

Com base nestas considerações efetua-se um balanço de massa para o componente traçador nas duas zonas. Para o reator de volume V_{G1} :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{z=L} = E_z \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \bar{u} \frac{\partial C}{\partial Z} \quad \text{III.28}$$

e para o reator de volume V_{G2} :

$$\frac{V_G(1-\alpha)}{Q_G} \frac{dC_s}{dt} = C_{z=L} - C_s \quad \text{III.29}$$

com as seguintes condições de contorno:

$$\bar{u}(C_E - C_{z=0^+}) + E_z \left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right)_{z=0^+} = 0 \quad \text{III.30}$$

$$\frac{V_G(1-\alpha)}{Q_G} \frac{dC_s}{dt} = -\frac{E_z}{\bar{u}} \left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right)_{z=L} \quad \text{III.31}$$

Definindo os seguintes parâmetros adimensionais

$$\Gamma = \frac{C_z}{C_{z \rightarrow 0}} \quad \tau = \frac{t}{\theta} \quad \xi = \frac{Z}{L} \quad \text{III.32}$$

$$\Gamma' = \frac{C_s}{C_{z \rightarrow 0}} \quad 2M = \frac{\bar{u}L}{E_z}$$

sendo $2M$ o número de Peclet axial. As Equações III.28, III.29, III.30 e III.31 adimensionalizadas para ambos os reatores são:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} = \frac{1}{2M} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \xi} \quad \text{III.33}$$

$$(1-\alpha) \frac{d\Gamma'}{d\tau} = \Gamma - \Gamma' \quad \text{III.34}$$

$$\frac{1}{2M} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \xi}\right)_{\xi=0^+} = \Gamma_{\xi=0^+} - \xi_{\xi=0}(\tau) \quad \text{III.35}$$

$$(1-\alpha) \frac{d\Gamma'}{d\tau} = \frac{1}{2M} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \xi}\right)_{\xi=1} \quad \text{III.36}$$

A solução do sistema de equações no domínio de Laplace nos permite obter a função de transferência do sistema referenciada à fase gasosa (equação III.37).

$$G(S) = \frac{C_S}{C_E} = \frac{2\beta \exp[M(1-\beta)]}{(1-\alpha)s\theta[(1+\beta)-(1-\beta)e^{-2M\beta}] + \frac{1}{2}[(1+\beta)^2 - (1-\beta)^2 e^{-2M\beta}]} \quad \text{III.37}$$

onde

$$\tau = \frac{L}{\bar{u}} \quad \text{III.38}$$

$$\beta = \sqrt{1 + \frac{2\alpha s\theta}{M}} \quad \text{III.39}$$

$$M = \frac{\bar{u}L}{2E_z} \quad \text{III.40}$$

sendo α e M os parâmetros do modelo a serem otimizados, permitindo assim a determinação da retenção gasosa e o número de Peclet axial.

III.2.2.5. Nível de mistura na fase líquida

A avaliação do nível de mistura na fase líquida do reator contínuo de leito fluidizado trifásico poderia ser feita também através da técnica estímulo-resposta, utilizando um traçador cujo comportamento seria descrito pelo modelo da dispersão axial transiente. No entanto, devido à baixíssima velocidade superficial desta fase, o método torna-se impreciso, envolvendo um tempo de resposta muito grande.

Existem na literatura numerosas correlações utilizadas para a quantificação do coeficiente de dispersão axial da fase líquida (E_L) sob operação contínua. Normalmente, E_L depende da velocidade superficial do gás e do líquido, tamanho das partículas, viscosidade da lama e diâmetro do reator.

Referente à dispersão axial, as seguintes correlações foram propostas para aplicação em colunas de borbulhamento:

Kato (1972), propôs,

$$Pe_{st} = 13 \frac{Fr'}{1 + 8Fr'^{0,85}} \quad Fr' = \frac{u_G}{\sqrt{gd_R}} \quad (\text{III.41})$$

$$Pe_{st} = \frac{u_G d_R}{E_{st}} \quad (\text{III.42})$$

sendo recomendadas para as seguintes faixas de aplicação:

$$0,02 \leq u_G \leq 0,30 \text{ m s}^{-1}; \quad 0 \leq u_L \leq 0,022 \text{ m s}^{-1};$$

$$48 \leq C_S \leq 202 \text{ Kg m}^{-3} \text{ – lama}; \quad 63 \leq d_s \leq 177 \text{ }\mu\text{m};$$

$$0,066 \leq d_R \leq 0,214 \text{ m}; \quad 2,01 \leq L \leq 4,05$$

Deckwer (1981), indicou

$$Pe_{st} = 2,83 Fr'^{0,34} \quad (\text{III.43})$$

II.2.2.6. Nível de mistura na fase sólida

A distribuição axial de sólidos em reator trifásico de leito móvel esta relacionada com o modo de operação, dependendo portanto das variáveis operacionais.

Para o reator contínuo de leito fluidizado podemos utilizar as correlações abaixo.

Segundo Kato (1972), tem-se

$$Pe_s = \frac{13 Fr' (1 + 0,009 Re_s Fr'^{-0,8})}{1 + 8 Fr'^{0,85}} \quad \text{onde } Re_s = \frac{u_L d_s}{\nu} \quad (\text{III.44})$$

para as seguintes faixas de aplicação:

$$0,02 \leq u_G \leq 0,30 \text{ m s}^{-1}; \quad 0 \leq u_L \leq 0,022 \text{ m s}^{-1};$$

$$48 \leq C_S \leq 202 \text{ Kg m}^{-3} \text{ – lama}; \quad 63 \leq d_s \leq 177 \text{ }\mu\text{m};$$

$$0,066 \leq d_R \leq 0,214 \text{ m}; \quad 2,01 \leq L \leq 4,05$$

Smith e Rütger (1985) propuseram,

$$Pe_S = 9,6 \left(\frac{Fr'^6}{Re_G} \right)^{0,11} + 0,019 Re_S^{1,1} \quad (III.45)$$

III.3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

A análise hidrodinâmica do sistema trifásico, operando em leito fluidizado, tendo em vista sua aplicação no processo catalítico da oxidação da lignina, recorreu à aplicação dos métodos descritos anteriormente, envolvendo experimentos ou correlações que resultaram na quantificação de parâmetros representativos do fenômeno hidrodinâmico. Assim, foi possível a caracterização físico-química da mistura trifásica e a identificação do regime de escoamento da operação.

Na sequência, os resultados obtidos são apresentados, dando origem à caracterização do meio reacional e quantificação dos parâmetros hidrodinâmicos. Previsões são estabelecidas através da aplicação de modelos que descrevem o comportamento físico do processo.

As características da lama no reator de leito fluidizado trifásico são apresentadas na Tabela III.2. A viscosidade, a densidade e a tensão superficial da solução alcalina de lignina foram avaliadas segundo a técnica descrita no item II.2.4. As características da fase sólida foram fornecidas pelo fabricante e sua retenção no reator determinada pela Equação III.7. A densidade da lama foi determinada pela equação III.8 e a viscosidade pelas correlações da Tabela III.1.

A avaliação do regime de escoamento foi baseada nas condições mais drásticas de operação do reator, ou seja, vazão de gás de 1,5m³/h, correspondendo a uma velocidade superficial, baseada no tubo vazio, de 0,03m/s. Através do diagrama de Deckwer, apresentado na Figura III.2, localiza-se, conforme indicado, um regime de escoamento inteiramente na região homogênea.

valor esta muito abaixo do praticado na reação, isto é, 30g/L, garantindo-se portanto, que o catalisador esta completamente suspenso nas condições de reação.

A retenção da fase gasosa no reator de leito fluidizado trifásico foi determinada inicialmente pela técnica do fechamento simultâneo das válvulas que isolam o leito de lama no reator, fazendo-se uso da Equação III.18. Os resultados apresentados na Tabela III.3 foram obtidos a partir de uma média de três medidas, e foram utilizados também, como parâmetros de inicialização na etapa de otimização dos parâmetros do modelo dinâmico do escoamento da fase gasosa, descrito a seguir.

Tabela III.3.: Retenção da fase gasosa em função da vazão do gás e líquido na ausência de catalisador (Método físico)

VAZÃO DO GÁS(m ³ /h)	VAZÃO DO LÍQUIDO(m ³ /h)	RETENÇÃO DO GÁS(ϵ_g)
0,5	0	0,0221
	0,005	0,0237
	0,010	0,0251
	0,020	0,0310
1,0	0	0,0472
	0,005	0,0452
	0,010	0,0475
	0,020	0,0442
1,5	0	0,1031
	0,005	0,0932
	0,010	0,0876
	0,020	0,0723

A aplicação do método dinâmico à fase gasosa deu-se através da perturbação do sistema na forma de um degrau negativo de concentração, utilizando-se para tal o gás metano como traçador. A seleção do traçador deu-se em função da sua baixíssima solubilidade na fase líquida ($H=4,49 \times 10^4$ atm/fração molar), procurando-se assim, excluir experimentalmente os termos representativos das transferências de massa gás-líquido e líquido-sólido, como foi considerado na Equação III.28.

A estimação dos dois parâmetros representativos da retenção e da dispersão axial da fase gasosa, com escoamento no sistema de leito fluidizado trifásico, recorreu à confrontação das previsões obtidas via função de transferência do sistema, expressa na equação III.37, com os resultados experimentais provenientes dos experimentos dinâmicos da DTR aplicados para a fase gasosa. Adotou-se como critério, a minimização da função objetivo F_{ob} ($F_{ob} = \sum [x_i^{teo} - x_i^{exp}]^2$; $i=1, 1024$), expressa em função das concentrações “x”, utilizando-se para tal fim uma subrotina de otimização (Box) de busca sequencial. Como parâmetros de inicialização do procedimento de otimização, foram introduzidos valores de coeficientes de dispersão axial de um reator semelhante (Zahradník, e Fialová, 1996), operando nas mesmas condições. Para a retenção gasosa utilizamos os dados listados na Tabela III.3. Os resultados dinâmicos experimentais foram obtidos a partir da média de três medidas para cada curva de entrada e saída. Na Figura III.5 é apresentado um resultado típico onde estão confrontados os valores previstos pelo modelo representados pela curva otimizada para o experimento com vazão de gás de $0,5\text{m}^3/\text{h}$ operando em regime batelada para a fase líquida, na presença de sólidos (3% em peso).

Nas Tabelas III.4, III.5 e III.6 apresentamos os resultados experimentais dos momentos de primeira ordem (μ_1), estimados através das áreas compreendidas entre as curvas normalizadas dos sinais de entrada e saída, correspondendo ao tempo de retenção do gás no reator; valores otimizados para a retenção gasosa e o número de Peclet axial em função das vazões da fase líquida e gasosa, e presença de sólidos. De acordo com as tabelas apresentadas, podemos observar que os valores das retenções gasosas e dos números de Peclet axiais não variam significativamente com a vazão da fase líquida, excetuando os valores de Pe_G para vazão do gás de $1,0\text{m}^3/\text{h}$ na presença de sólidos.

A partir dos valores médios dos dois parâmetros foi possível proceder uma avaliação das influências das velocidades superficiais da fase gasosa e da presença de sólido particulado no sistema. De acordo com a Figura III.6, para uma vazão de gás de $0,50\text{ m}^3/\text{h}$ ($u_G=0,010\text{ m/s}$) observamos que os valores são praticamente coincidentes. Para uma vazão de gás de $1,00\text{ m}^3/\text{h}$ ($u_G=0,02\text{ m/s}$), no entanto, ocorre um aumento no

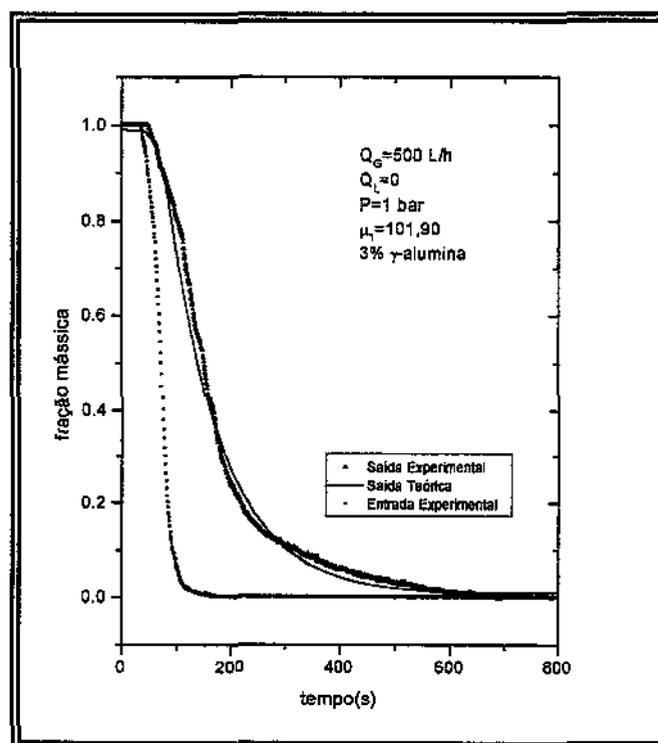


Figura III.5: Perfil dinâmico de concentração na fase gasosa do escoamento em leito fluidizado trifásico. Operação em sistema fechado para a fase líquida e vazão de gás de $0,50\text{m}^3/\text{h}$, com a presença de sólidos (3% γ -alumina).

número de Peclet, significando uma redução no nível de mistura. Este fato pode ser atribuído a uma maior estabilidade da emulsão nesta vazão de gás com a presença da fase sólida, verificando-se ainda, de acordo com a Tabela III.5, que os valores de Peclet aumentam com a vazão da fase líquida, o que não aconteceu com os outros experimentos sem a presença do suporte catalítico. Não foi verificado, no entanto, nenhuma alteração significativa devido à presença de sólidos catalíticos em vazões mais baixas. As experiências na ausência de sólido, representadas pelo modelo proposto, mostraram que os valores do número de Peclet diminuíram com o aumento da velocidade superficial da fase gasosa, mas em nenhum caso foi afetado significativamente pela velocidade superficial da fase líquida. De acordo com a Figura III.6, não foram observadas alterações relevantes no Pe_G para as vazões de $1,0\text{m}^3/\text{h}$ e $1,5\text{m}^3/\text{h}$.

Tabela III 4: Momento de ordem 1(μ_1), retenção gasosa(ϵ_G), número de Peclet (Pe_G), vazão de gás (Q_G) 0,50m³/h.

catalisador	Q_L (L/h)	μ_1 (s)	$\epsilon_G \times 10^2$	Pe_G
não	0	107,29	2,44	54,54
	5	115,26	2,48	54,54
	10	131,53	2,65	54,54
sim	0	101,90	2,22	53,62
	5	123,58	2,22	53,55
	10	128,80	2,22	54,18

Tabela III.5: Momento de ordem 1(μ_1), retenção gasosa(ϵ_G), número de Peclet (Pe_G), vazão de gás (Q_G) 1,00m³/h.

catalisador	Q_L (L/h)	μ_1 (s)	$\epsilon_G \times 10^2$	Pe_G
não	0	56,64	4,70	38,40
	5	63,34	4,90	38,40
	10	57,10	4,43	38,40
sim	0	58,25	4,01	39,66
	5	55,38	4,89	46,74
	10	62,97	4,53	52,13

Tabela III.6: Momento de ordem 1(μ_1), retenção gasosa(ϵ_G), número de Peclet (Pe_G), vazão de gás (Q_G) 1,50m³/h.

catalisador	Q_L (L/h)	μ_1 (s)	$\epsilon_G \times 10^2$	Pe_G
não	0	35,32	9,82	38,00
	5	42,20	9,73	38,00
	10	39,11	9,29	38,00
	20	40,32	7,96	38,00

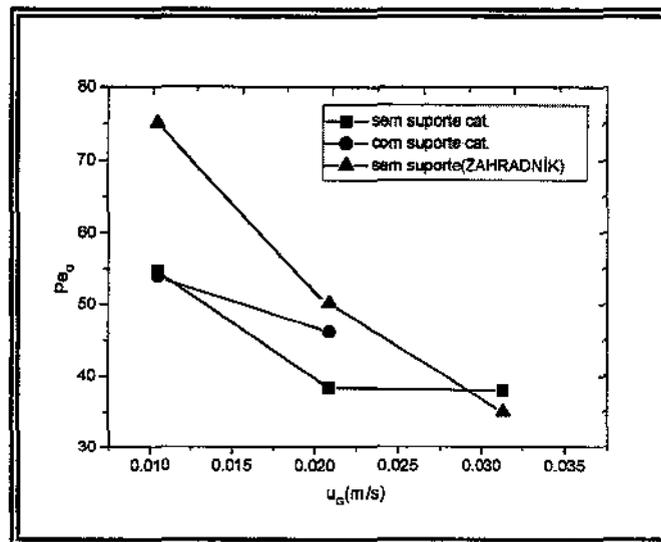


Figura III.6: Número de Peclet axial em função da velocidade superficial da fase gasosa na presença e na ausência do sólido catalítico.

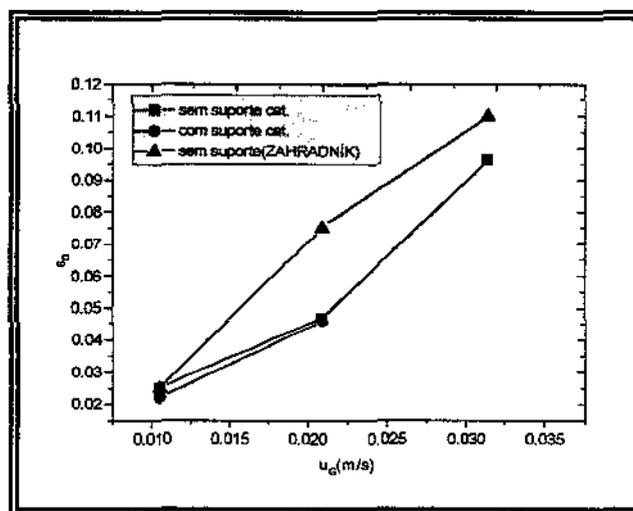


Figura III.7: Retenção gasosa em função da velocidade superficial da fase gasosa (m/s), com catalisador e sem sólido catalítico (valores médios).

Para a retenção gasosa observou-se uma variação aproximadamente linear com o aumento da velocidade superficial da fase gasosa. Segundo a literatura (Inga e Morsi, 1999) a presença de sólidos resulta em uma redução da retenção gasosa, sendo este efeito mais pronunciado na faixa de concentração de até 25% em peso. De acordo com a Figura III.7, observa-se apenas uma pequena redução, provavelmente em função da baixa concentração de sólidos utilizada (3% em peso).

O nível de mistura na fase líquida foi quantificado através das correlações de Kato, equação III.41 e Deckwer, Equação III.43. Para a primeira, considerando uma velocidade superficial da fase gasosa de 0,02m/s, correspondente a uma vazão de 1,0m³/h, encontra-se um valor para o Número de Peclet de 0,18. Comparando com o valor encontrado para fase gasosa, isto é, $Pe_G=46,74$, verificamos que o mesmo representa apenas 1/250 deste, o que leva muitos pesquisadores a considerar a fase líquida como tendo o comportamento de um reator do tipo CSTR, quando da sua modelagem matemática. Para a segunda correlação, nas mesmas condições operacionais, encontra-se $Pe_L=0,72$.

Sobre a distribuição axial dos sólidos, para o reator operando nas mesmas condições anteriores, encontra-se $Pe_S=2,80$ através da correlação de Kato, Equação III.44, e $Pe_S=2,08$, pela correlação de Smith e Rütther, Equação III.45. Ambos os resultados indicam que o catalisador está bem distribuído ao longo do reator.

III.4 CONCLUSÕES

O reator de leito fluidizado trifásico construído com a finalidade de produzir aldeídos aromáticos, em regime contínuo, apresenta como resultado da análise hidrodinâmica um regime de borbulhamento homogêneo, nas condições de reação. A fase gasosa possui comportamento hidrodinâmico mais próximo daquele representado por um fluxo do tipo empistonado, enquanto a fase líquida apresenta-se com razoável grau de mistura, aproximando-se mais do comportamento de um reator tipo tanque de mistura perfeita. A fase sólida apresenta-se bem distribuída dentro do reator, indicando excelente nível de utilização do catalisador.

Os resultados apresentados mostram que o modelo dinâmico adotado para a fase gasosa do reator de leito fluidizado trifásico, onde o gás está distribuído em duas zonas representadas por um reator tubular com dispersão axial e um reator tipo tanque com mistura perfeita, representa adequadamente o comportamento hidrodinâmico da fase. Este modelo, juntamente com a técnica experimental da distribuição dos tempos de residência foi capaz de estimar com segurança os parâmetros de escoamento da fase. Os valores obtidos para a retenção gasosa (0,022 a 0,0929) e número de Peclet (38,00 a 54,54) estão compatíveis com os publicados na literatura, assim como seus

comportamentos, ou seja, aumento da retenção gasosa com a velocidade superficial do gás e a consequente redução do número de Peclet. Finalmente constata-se também que a exclusão dos termos referentes à transferência de massa no balanço material do traçador na fase, não compromete os resultados, desde que este tenha valores de solubilidade muito baixos nas condições experimentais adotadas.

CAPÍTULO IV

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATORES
POLIFÁSICOS

IV.1. INTRODUÇÃO

Os reatores polifásicos, dentre estes os reatores de leito de lama e de leito fluidizado trifásicos, operando em regime batelada, semi-batelada ou contínuo, são utilizados em muitos processos industriais, notadamente em hidrogenações e oxidações catalíticas e aplicações biotecnológicas. Nestas operações, as transferências de massa gás-líquido, e líquido sólido, principalmente, representam as maiores resistências à absorção e/ou adsorção dos reagentes. Dentre os fatores que controlam o fenômeno da transferência de massa, o coeficiente de transferência de massa, a área interfacial e a retenção gasosa, são determinados em grande parte, segundo o tipo de reator utilizado. No âmbito das fronteiras práticas, estes fatores podem ter seus valores variados apenas dentro de certos limites, através de variações introduzidas sobre os fluxos de alimentação, geometria do reator ou nível de turbulência. A transferência de massa, especificamente, pode ser melhorada pelo aumento da concentração do reagente a ser absorvido, que pode significar aumento da sua pressão parcial ou da pressão total do reator (Oyevaar e Westerterp, 1989).

IV.2 MODELOS PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Os efeitos de transferência de massa em processos trifásicos gás-líquido-sólido incorrem, principalmente para um componente gasoso, nas etapas de transferência no gás, no líquido em contato com o gás e no líquido em contato com o sólido.

IV.2.1. MODELO DO FILME DUPLO DE WHITMAN (1923)

Whitman (Bird et alli, 1960) adotou o modelo do filme duplo supondo a existência de um filme de espessura δ , próximo à interface, com características próprias, no qual a transferência de massa ocorre apenas por difusão. O coeficiente de transferência de massa é então dado por:

$$k_L = D_L / \delta_L \quad (\text{IV.1})$$

Exceto para partículas e bolhas muito pequenas ($d_b < 1$ mm), com uma superfície “rígida”, este modelo não é muito realístico.

Considerando a Figura IV.1, representa-se esquematicamente a transferência de massa gás-líquido-sólido em um reator trifásico de leito fluidizado ou de leito de lama.

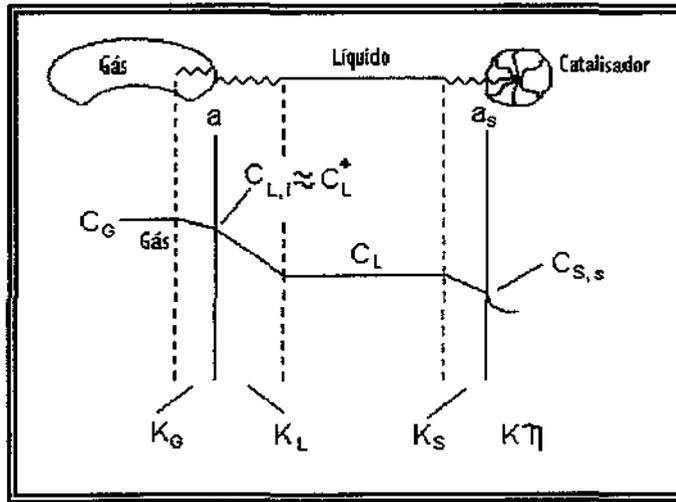


Figura IV.1.-Transferência de massa gás-líquido-sólido em reatores catalíticos trifásicos.

Para que a reação catalítica ocorra, o reagente presente na fase gasosa deve se transferir através de três filmes: pelo lado do gás e do líquido, na interface gás-líquido e no filme líquido próximo à superfície do catalisador. Para grãos catalíticos porosos de tamanhos reduzidos, caso dos sistemas com leito de lama, não são considerados efeitos difusivos para dentro do grão catalítico.

Os fluxos mássicos j de um componente gasoso através dos três filmes serão dados por:

$$j_G = k_G(p - p_i) \quad (\text{IV.2})$$

$$j_L = k_L(C_{L,i} - C_L) \quad (\text{IV.3})$$

$$j_S = k_S(C_L - C_{S,s}) \quad (\text{IV.4})$$

nas quais p e p_i são as pressões parciais do soluto gasoso no seio do gás e na interface gás-líquido, $C_{L,i}$ e C_L são as concentrações do gás na interface em equilíbrio com p_i e aquela no

seio de líquido, e $C_{S,s}$ é a concentração do gás na superfície externa do catalisador.

Uma vez alcançado o regime pseudo-estacionário, tem-se:

$$j = k_G(p - p_i) = k_L(C_{L,i} - C_L) = k_S(C_L - C_{S,s}) \quad (\text{IV.5})$$

Assumindo a existência do equilíbrio na interface gás-líquido temos, segundo a Lei de Henry:

$$p_i = HC_{L,i} \quad (\text{IV.6})$$

Na equação IV.5 os valores de p_i e $C_{L,i}$ não são acessíveis experimentalmente, o que conduz à obtenção de uma expressão para j em termos mensuráveis. Da Equação IV.5 obtém-se:

$$j = k_G(p - p^*) = k_L(C_L^* - C_L) \quad (\text{IV.7})$$

Nesta equação as forças motrizes estão baseadas em valores hipotéticos p^* e C_L^* que não existem efetivamente no reator, mas que representam respectivamente as concentrações do soluto na fase gasosa e líquida em equilíbrio termodinâmico com C_L e C_G . A partir das Equações IV.6 e IV.7 obtém-se

$$j = \frac{\frac{p}{H} - C_L}{\frac{1}{Hk_G} + \frac{1}{k_L}} \quad (\text{IV.8})$$

Desta equação é possível definir os coeficientes globais de transferência de massa gás-líquido, ou K_{GL} :

$$K_{GL}^{-1} = k_G^{-1} + \left(\frac{k_L}{H}\right)^{-1} = k_L^{-1} + (k_G H)^{-1} \quad (\text{IV.9})$$

Se o soluto gasoso for pouco solúvel no líquido, como é o caso do oxigênio, o valor da constante H é elevado e o produto $k_G H$ é mais significativo que k_L , indicando que a resistência à transferência de massa no lado do líquido é superior àquela do lado do gás. Consequentemente, $p_i \approx p$, $C_{L,i} \approx C_L^*$ e $K_L \approx k_L$.

IV.2.2. MODELOS DA RENOVAÇÃO/PENETRAÇÃO DA INTERFACE

Deckwer et al. (1993), a partir de resultados experimentais, concluíram que o coeficiente de transferência de massa k_L era na maioria das vezes proporcional à raiz quadrada da difusividade, aproximando-se mais dos modelos da renovação ou penetração da interface.

$$k_L \propto D_L^{0.5} \quad (\text{IV.10})$$

De acordo com a Figura IV.2, nestes modelos, os elementos de fluido são assumidos serem transportados para a interface pela turbulência, sofrendo um processo não estacionário de troca de massa por algum tempo com a outra fase, e transportado de volta para o seio do líquido.

O tempo de residência na interface pode ser uniforme ou sujeito a uma certa distribuição

A taxa volumétrica de absorção em reatores trifásicos depende não só dos coeficientes de transferência de massa e distribuição local das forças motrizes, mas também da área interfacial disponível. Normalmente, estes parâmetros não estão dissociados, mas expressos como o produto ($k_L a$, $k_G a$), resultando no coeficiente volumétrico de transferência de massa. A área interfacial específica pode ser expressa de duas maneiras:

$$a' = A/V_L \quad \text{ou} \quad a = A/V_R \quad (\text{IV.11})$$

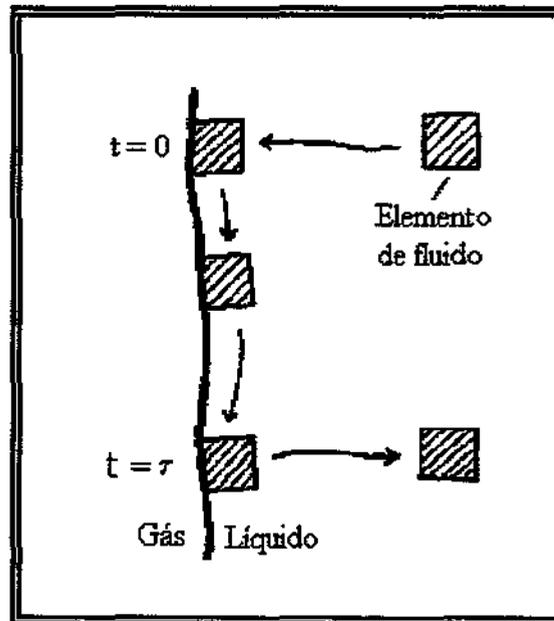


Figura IV.2.- Transferências de massa segundo o modelo da renovação da interface

nas quais, A é a área interfacial, V_R o volume da suspensão ou lama e V_L o volume de líquido ou lama não expandida, de modo que tem-se:

$$k_L a = \varepsilon_L k_L a' \quad (\text{IV.12})$$

IV.3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A obtenção dos parâmetros inerentes à transferência de massa se baseiam em medidas de concentração de traçadores, que permitam o balanço de massa para uma ou mais fases envolvidas. A seleção do traçador é uma questão de conveniência em relação à técnica analítica. Assim, o oxigênio tem sido muito utilizado como gás traçador em função da disponibilidade de eletrodos capazes de medir concentrações na fase líquida, embora alguns sejam restritos à operações em baixa pressão.

Baseado na presença ou ausência de reação química do componente a ser difundido para a outra fase, tem-se métodos físicos e químicos. Os métodos físicos são limitados à determinação dos coeficientes volumétricos de transferência de massa ($k_G a$ e

k_{1a}), enquanto que os métodos químicos podem ser usados tanto para a determinação destes parâmetros como também para áreas interfaciais. Como os métodos químicos geralmente resultam em modificações físico-químicas do meio, os métodos físicos são mais indicados, principalmente os dinâmicos, pois requerem menos tempo e esforço experimental.

IV.3.1. MÉTODO DINÂMICO DA ABSORÇÃO FÍSICA

O princípio deste método é a absorção física de um soluto gasoso pela fase líquida. A metodologia utilizada é semelhante àquela adotada na determinação da retenção gasosa (ϵ_G) do reator (Capítulo III), isto é, avaliação da distribuição dos tempos de residência da fase gasosa, juntamente com o método dos momentos. A diferença é que, para a retenção gasosa utilizamos um traçador não absorvível (CH_4), enquanto que para a determinação do coeficiente global de transferência de massa o traçador precisa ser absorvido pela fase líquida, como o CO_2 por exemplo. Assim, no balanço material para o traçador estariam presentes os termos relativos à transferência de massa.

IV.4. CORRELAÇÕES CITADAS NA LITERATURA PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATORES DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO CONTÍNUO

As principais correlações citadas na literatura para estimação dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido sólido, são descritas a seguir, e serão utilizadas no modelo matemático representativo do reator construído para produção de aldeídos aromáticos em regime contínuo.

IV.4.1 CORRELAÇÕES PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS-LÍQUIDO

IV.4.1.1 Correlações referentes à fase líquida

Akita et al.(1973) propôs a seguinte correlação para o coeficiente de transferência de massa de um componente gasoso na fase líquida:

$$\frac{k_L a d_R^2}{D_L} = 0,6 \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0,5} \left(\frac{g d_R^2 \rho_L}{\sigma_L} \right)^{0,62} \left(\frac{g d_R^3 \rho_L^2}{\mu_L} \right)^{0,31} \varepsilon_G^{1,1} \quad (\text{IV.13})$$

ou em termos de números adimensionais,

$$Sh = 0,65 Sc^{0,5} Bo^{0,62} Ga^{0,31} \varepsilon_G^{1,1} \quad (\text{III.14})$$

Esta correlação foi obtida a partir de resultados experimentais de sistemas gás-líquido (ar, O₂, CO₂, He / água, glicol, metanol e misturas). Considera a influência do diâmetro do reator assim como a velocidade do gás, mas não leva em conta a densidade desta fase.

A correlação de Hikita et alli.(1981) para o coeficiente de transferência de massa gás-líquido, se expressa como:

$$\frac{k_L a u_G}{g} = 14,9 f \left(\frac{u_G \mu_L}{\sigma_L} \right)^{1,76} \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma_L^3} \right)^{-0,248} \left(\frac{u_G}{u_L} \right)^{0,243} \left(\frac{u_L}{\rho_L D_L} \right)^{-0,604} \quad (\text{IV.15})$$

com $f = 1$ para não eletrólitos (água, butanol, metanol, solução de açúcar) e função da força iônica para eletrólitos.

A correlação proposta por Öztürk et alli. (1987) é assim expressa:

$$\left(\frac{k_L a d_B^2}{D_L} \right) = 0,62 \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0,5} \left(\frac{g \rho_L d_B^2}{\sigma_L} \right)^{0,33} \left(\frac{g \rho_L^2 d_B^2}{\mu_L^2} \right) \left(\frac{u_G}{\sqrt{g d_B}} \right)^{0,68} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,04} \quad (\text{IV.17})$$

ou em termos de números adimensionais,

$$k_L a \propto D_L^{0,5} \rho_L^{0,37} \mu_L^{0,08} \sigma_L^{-0,33} \rho_G^{0,04} u_G^{0,68} \quad (\text{IV.18})$$

Wilkinson et al.(1990) propôs a seguinte correlação, que relaciona o coeficiente de transferência de massa gás-líquido à pressões diferentes:

$$\frac{(k_L a)_{\rho_{G2}}}{(k_L a)_{\rho_{G1}}} = \left[\frac{(\varepsilon_G)_{\rho_{G2}}}{(\varepsilon_G)_{\rho_{G1}}} \right]^n \quad (\text{IV.19})$$

As correlações de Akita e Hikita descrevem os dados experimentais com erros entre 25% e 37% (Deckwer et al., 1993). A correlação de Üztürk, considera a relação entre a superfície e o diâmetro médio da bolha d_B , e não o diâmetro do reator. Como observou Schumpe et al.(1987), o diâmetro do reator tem pouca influência sobre $k_L a$, enquanto o valor de d_B é assumido como 0,003 m, recomendado por vários autores (Deckwer et al., 1993). Esta correlação descreve dados experimentais para muitos sistemas gás-líquido com um erro de aproximadamente 13%. No entanto, só considera o efeito da densidade do gás à pressão atmosférica. Neste aspecto, a correlação de Wilkinson pode ser utilizada para corrigir o efeito da pressão.

IV.4.1.2 Correlações referentes à fase gasosa

Na maioria dos casos a resistência a transferência de massa referente ao gás pode ser desprezada, mas, quando a solubilidade do gás é muito alta (cloração de aromáticos) ou a concentração do gás é muito baixa, esta resistência pode ser significativa. Quando da presença de partículas suspensas no líquido, em sistemas trifásicos, espera-se pouco desvio das correlações desenvolvidas para sistemas gás-líquido. Sharma et al.(1968) foram os primeiros a medir $k_G a$ em colunas de borbulhamento trifásicas. Verificaram que $k_G a$ aumentava com a velocidade superficial do gás e decrescia com o aumento da concentração de sólidos. Sada et al.(1985) estudando a absorção de CO_2 em solução de hidróxido de sódio com partículas de hidróxido de cálcio não confirmaram o efeito da concentração de sólidos, e propuseram a seguinte correlação:

$$k_G a' = 4900 u_G^{0,73} \quad (\text{IV.20})$$

na qual u_G é em [m/s] e k_{Ga} em [mol/Mpa m³ s].

IV.4.2 CORRELAÇÕES PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA LÍQUIDO-SÓLIDO EM REATORES DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO CONTÍNUO

A maioria das correlações existentes na literatura para estimar valores de coeficientes de transferência de massa líquido-sólido estão baseadas na teoria da turbulência isotrópica de Kolmogoroff. As observações experimentais para estimação dos coeficientes de transferência de massa líquido-sólido mais relevantes são:

-o coeficiente de transferência de massa líquido sólido k_S aumenta com a velocidade superficial do gás até certo valor, ficando então constante (Sänger e Deckwer, 1981);

-o aumento do diâmetro da coluna pode também afetar k_S uma vez que o mesmo pode estar relacionado com a turbulência (Pangarkar, 1991), estando relacionados como

$$k_S \propto d_R^{0,29} \quad (IV.21)$$

- k_S diminui com o aumento da viscosidade da fase líquida; a difusividade também afeta k_S segundo a relação:

$$k_S \propto D_L^m \quad 0,8 \leq m \leq 1,0 \quad (IV.22)$$

de acordo com a teoria do filme ou da penetração (Pangarkar, 1991).

As principais correlações citadas na literatura são:

-Kawamura et alli. (1966),

$$Sh = 0,72 \left(\frac{\alpha d_s^4}{3} \right)^{0,208} Sc^{1/3} \quad (IV.23)$$

-Sano et alli (1974),

$$Sh = \phi \left[2 + Sc^{1/3} (\epsilon d_s^4)^{1/4} \right] \text{ na qual } \phi \text{ é o fator de superfície de Carmann.} \quad (IV.24)$$

-Sänger e Deckwer (1981),

$$Sh = 2 + 0,545 Sc^{1/3} (\epsilon d_s^4)^{1/4} \quad (IV.25)$$

na qual,

$$Sh = \frac{k_s d_p}{D_L}; \quad Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L}; \quad Re = \epsilon^{1/3} d_s^{4/3} \rho_L / \mu_L.$$

Na Figura IV.3, são comparadas estas correlações para k_s , onde pode-se verificar uma boa concordância entre elas.

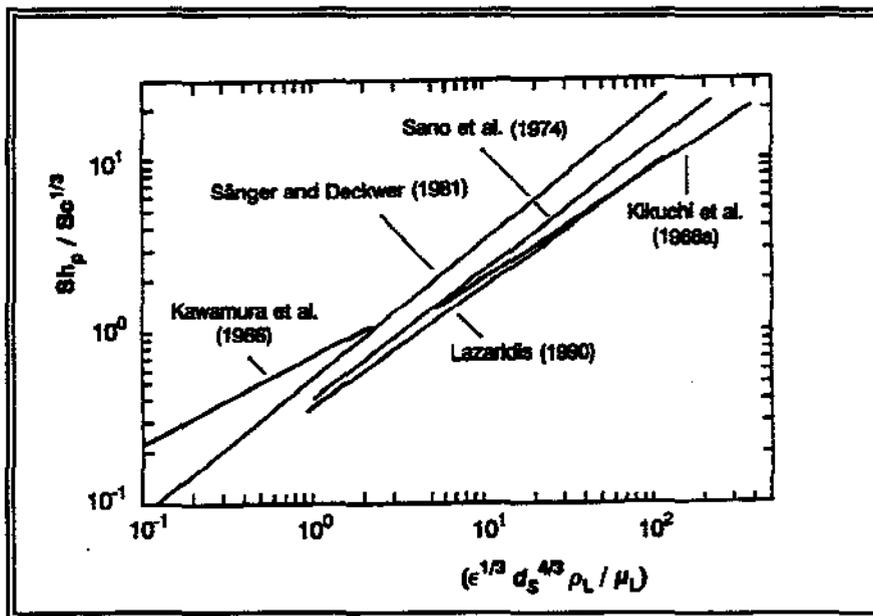


Figura IV.3- Correlações para o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido (k_s) para reatores de leito fluidizado trifásico

IV.5. CORRELAÇÕES CITADAS NA LITERATURA PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATORES DE LEITO DE LAMA MECANICAMENTE AGITADOS

Os reatores de leito de lama mecanicamente agitados, operando com a fase líquida (lama) em batelada e a fase gasosa em regime contínuo, ou simplesmente alimentada, para compensar seu consumo pela reação, tem sido utilizado em muitos processos industriais, tais como hidrogenações de óleos, fermentações aeróbicas, etc.. Em escala de laboratório, sua aplicação na área da engenharia das reações químicas é bastante difundida, principalmente na área referente ao estudo cinético das reações trifásicas catalíticas. Neste caso busca-se, principalmente, operar o processo em condições que permitam identificar os parâmetros representativos da cinética química, procurando-se excluir experimentalmente, sempre que possível, efeitos ligados à transferência de massa e calor, visando um regime cinético químico para a reação.

No estudo cinético da reação de oxidação úmida catalítica da lignina, o reator utilizado, descrito no item II.2.3.2, operou em regime de batelada alimentada para a fase gasosa, com a aeração ocorrendo principalmente na superfície da fase líquida. Neste processo, o conhecimento dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido são fundamentais na avaliação da sua importância relativa à velocidade intrínseca de reação.

Os valores do coeficiente volumétrico de transferência de massa $k_{L,a}$, nos reatores de leito de lama mecanicamente agitados, dependem das propriedades do líquido, tais como densidade, viscosidade, tensão superficial, etc., da concentração e propriedades físicas da fase sólida, como densidade e diâmetro das partículas, assim como da potência transferida pelo agitador por unidade de volume de lama (Schlüter e Deckwer, 1992). Este último fator está intimamente ligado à retenção gasosa, que definirá o volume de gás presente na fase líquida, na forma de bôlhas, disponibilizado para ser transferido para o seio do líquido.

As principais correlações citadas na literatura, para estimação dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido em reatores de leito de lama, são descritas a seguir, e serão utilizadas para estimação dos parâmetros do modelo matemático representativo do reator de leito de lama mecanicamente agitado, utilizado na avaliação cinética da oxidação úmida catalítica da lignina visando a produção de aldeídos aromáticos.

IV.5.1 CORRELAÇÕES PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS-LÍQUIDO EM REATORES DE LEITO DE LAMA MECANICAMENTE AGITADOS

As correlações para quantificação dos parâmetros de transferência de massa gás-líquido em reatores de leito de lama referem-se, principalmente, a sistemas onde há um fluxo de gás contínuo no reator. A correlação mais relevante, obtida a partir de um reator mecanicamente agitado com aeração ocorrendo na superfície do líquido, foi desenvolvida por Albal et al (1983). Esta correlação se expressa como:

$$\frac{k_L a d_A}{D} = 1,41 \times 10^{-3} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0,5} \left(\frac{d_A^2 n \rho}{\mu} \right)^{0,67} \left(\frac{\rho n^2 d_A^3}{\sigma} \right)^{1,29} \quad (\text{IV.26})$$

ou em termos de números adimensionais

$$Sh = 1,41 \times 10^{-3} Sc^{0,5} Re^{0,67} We^{1,29} \quad (\text{IV.27})$$

IV.5.2 CORRELAÇÕES PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA LÍQUIDO-SÓLIDO EM REATORES DE LEITO DE LAMA MECANICAMENTE AGITADOS

A previsão dos valores dos coeficientes de transferência de massa líquido-sólido, em reatores de leito de lama mecanicamente agitados, está baseada na teoria da turbulência isotrópica de Kolmogoroff. Segundo a teoria, a velocidade relativa entre as partículas e o líquido determinará em que extensão a convecção aumentará o número de Sherwood acima das condições de estagnação da fase líquida, isto é, acima de 2. Como os reatores com leito de lama utilizam partículas de tamanho reduzido, isto é, sempre abaixo de 100µm, elas tendem a se movimentar juntamente com o líquido. Nos reatores mecanicamente agitados, esta velocidade relativa dependerá do projeto e da velocidade do agitador, expressa em termos da energia dissipada, na qual o número de Reynolds é definido. A energia dissipada pelo agitador (σ , erg/s.g), por unidade de massa de líquido, é expressa como:

$$\sigma = \frac{N_P \rho_L n^3 D^5}{W_L} \quad (\text{IV.28})$$

na qual N_P , ρ_L , n , D e W_L representam respectivamente o número de potência, massa específica do líquido [g/cm^3], número de rotações do agitador [rps], diâmetro do agitador [cm] e massa de líquido na lama [g].

Valores para o coeficiente de transferência de massa k_c podem ser obtidos a partir da Figura IV.4 (Smith), onde está plotado $\text{Sh}/\text{Sc}^{1/3}$ em função de Re , este expresso como:

$$Re = \left(\frac{\sigma d_s^4}{\nu^3} \right)^{1/2} \text{ para } \xi > d_s \text{ e } Re = \left(\frac{\sigma d_s^4}{\nu^3} \right)^{1/3} \text{ para } \xi < d_s \quad (\text{IV.28})$$

onde $\xi = \left(\frac{\nu^3}{\sigma} \right)^{1/4}$ e ν é a viscosidade cinemática (cm^2/s)

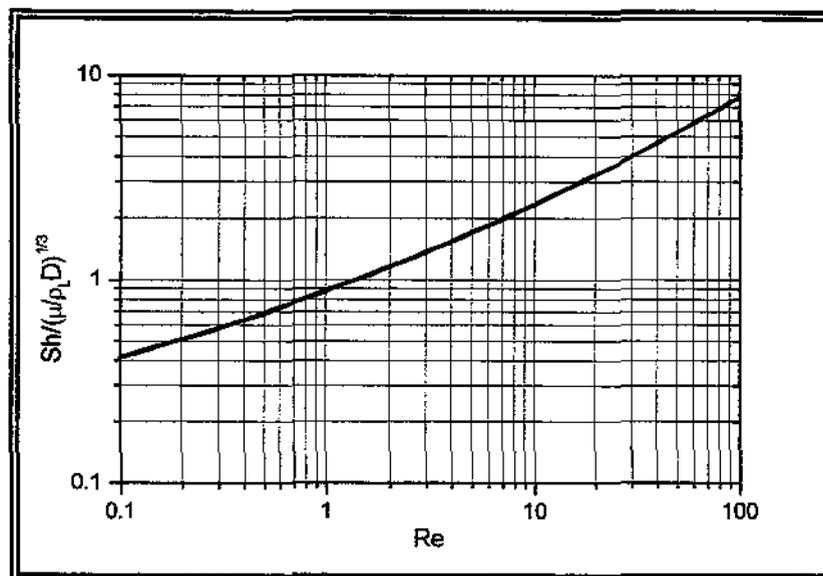


Figura IV.4 – Correlação (Smith, 1981) para o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido em reator de leito de lama mecanicamente agitado.

IV.6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os coeficientes volumétricos de transferência de massa para o reator de leito fluidizado trifásico contínuo foram determinados, através de correlações, baseando-se nas seguintes premissas:

- a concentração de oxigênio ao longo do reator é uniforme devido à sua baixa solubilidade, o que nos leva também a desprezar a resistência à sua transferência gás-líquido referente à fase gasosa;

- o reator foi operado a uma pressão total de 4bar, não sendo portanto necessário a correção do coeficiente volumétrico de transferência de massa, através da correlação de Wilkinson, uma vez que nestas condições a retenção gasosa não sofre alterações em relação àquela obtida à pressão atmosférica, conforme discutimos anteriormente no Capítulo III.

O coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido foi determinado para o oxigênio através da correlação de Üztürk. Para a lignina e os aldeídos aromáticos, dissolvidos na fase líquida, o coeficiente volumétrico de transferência de massa líquido-sólido foi obtido pela correlação de Sanger e Deckwer. Os resultados encontram-se na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Coeficientes volumétricos de transferência de massa para o reator de leito de leito fluidizado trifásico contínuo.

Componente	Gás-líquido (s^{-1})x10 ³	Líquido-sólido(s^{-1})x10 ³
Oxigênio	52,0	4,0
Lignina	NA	2,1
Vanilina	NA	33,0
Siringaldeído	NA	29,0
p-Hidroxibenzaldeído	NA	35,0

*NA= não aplicável.

Para o reator de leito de lama mecanicamente agitado, utilizado na avaliação cinética da oxidação catalítica da lignina, e descrito no Capítulo II, os coeficientes volumétricos de transferência de massa foram avaliados considerando-se as seguintes premissas:

- a aeração do meio reacional ocorre na superfície da fase líquida (céu gasoso), promovida pela turbina superior do agitador;
- a baixa solubilidade do oxigênio aliada à forte agitação permite a eliminação da resistência gás-líquido, referente à fase gasosa;
- a concentração de oxigênio é uniforme e constante na fase gasosa.

Os coeficientes volumétricos de transferência de massa gás-líquido e líquido sólido foram obtidos pelas correlações de Shumpe e Smith respectivamente, e encontram-se na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 – Coeficientes volumétricos de transferência de massa para o reator de leito de lama mecanicamente agitado.

Componente	Gás-líquido (s^{-1}) $\times 10^3$	Líquido-sólido(s^{-1}) $\times 10^3$
Oxigênio	160,0	325,26
Lignina	NA	334,00
Vanilina	NA	1059,20
Siringaldeído	NA	1.017,50
p-Hidroxibenzaldeído	NA	1.109,20

*NA= não aplicável.

Os resultados apresentados nas Tabelas IV.1 e IV.2 evidenciam a eficiência do reator de leito de lama mecanicamente agitado em relação ao reator de leito fluidizado

trifásico com relação à transferência de massa de todos os reagentes em direção ao sólido catalítico. O efeito da agitação mecânica é ainda mais destacado quando se compara os coeficientes volumétricos de transferência de massa líquido-sólido para a lignina e os aldeídos aromáticos. Para o oxigênio, no entanto, o aumento na taxa de transferência de massa líquido-sólido é muito mais pronunciado que na taxa de transferência de massa gás-líquido, indicando melhor eficiência da aeração pelo borbulhamento no reator contínuo comparativamente à aeração pela superfície no reator mecanicamente agitado.

Seria conveniente portanto, visando maior disponibilidade do agente oxidante para a reação, que o reator de leito de lama mecanicamente agitado fosse operado com a fase gasosa em modo contínuo. No entanto, para a reação em estudo isto é inviável devido à baixa tensão superficial do meio reacional, o que resultaria numa formação excessiva de espuma, com arraste de reagentes para fora do reator. No reator de leito fluidizado trifásico contínuo este fato foi contornado pela instalação de um quebra-espuma na região de separação das fases, o que não foi possível no reator mecanicamente agitado em função das suas reduzidas dimensões.

CAPÍTULO V

**AVALIAÇÃO CINÉTICA E DESENVOLVIMENTO
OPERACIONAL DA OXIDACÃO CATALÍTICA DA
LIGNINA**

V.1. INTRODUÇÃO

A avaliação do processo de oxidação catalítica de soluções alcalinas de lignina do bagaço de cana-de-açúcar envolveu testes de atividade do catalisador de paládio suportado em γ -alumina e avaliação cinético operacional do processo reativo.

Como resultado das reações do processamento da lignina obteve-se a produção de aldeídos aromáticos, destacando-se a vanilina, o siringaldeído e o p-hidroxibenzaldeído. Foram observadas oxidações subsequentes, que juntamente com a conversão do reagente formaram um sistema de reações complexas do tipo série-paralelo.

Em todos os experimentos a lignina, obtida pelo processo Organosolv ácido, foi solubilizada em meio alcalino de hidróxido de sódio 2N, a uma concentração de 60g/L. Esta concentração foi selecionada em função das melhores características físico-químicas do meio reacional resultante, ressaltando-se a formação de espuma controlável, fator importante na operação em regime contínuo, melhores rendimentos em aldeídos (Mathias, A. L., 1993), e baixos níveis de desativação do catalisador, fenômeno observado em outros sistemas catalíticos na oxidação de fenóis (Larachi, F. et ali., 2001). Aplicou-se uma pressão total de 20bar com pressões parciais de oxigênio variando entre 2bar e 10bar, provendo-se condições de reação nos níveis da composição do ar atmosférico, uma vez que o objetivo final deste trabalho é a produção de aldeídos em regime contínuo, utilizando este meio oxidante.

As influências dos seguintes parâmetros foram consideradas na avaliação do processo de oxidação da lignina:

- temperatura;
- pressão parcial de oxigênio;
- massa de catalisador;
- granulometria do catalisador.

A solução alcalina de lignina foi oxidada também com nitrobenzeno e seus resultados comparados com aqueles obtidos com a reação catalisada, nas mesmas condições. Este processo oxidativo (Mathias, A.L., 1993) é utilizado para avaliar a quantidade máxima de vanilina recuperável para um dado tipo de lignina. Admite-se, neste

caso, que a vanilina não é oxidada significativamente pelo nitrobenzeno. Com este procedimento é possível avaliar o aumento no rendimento do processo devido à presença do catalisador de paládio suportado em γ -alumina.

V.2. AVALIAÇÃO DO CATALISADOR DE PALÁDIO

V.2.1. ATIVIDADE DO CATALISADOR

Tendo em vista a utilização do catalisador de paládio preparado, em reações de oxidação úmida, empreenderam-se testes de atividade catalítica utilizando a vanilina como aldeído de referência para o processo de oxidação da lignina, cuja estrutura polimérica contém grupos com potenciais para formação de aldeídos aromáticos. Para tanto a vanilina foi solubilizada em uma solução de NaOH 2N a uma concentração de 2,3g/L (15,1mmol/L) e submetida à oxidação sob uma pressão parcial de oxigênio de 5bar, pressão total de 20bar e temperatura de 393K. Os resultados são apresentados na Figura V.1.

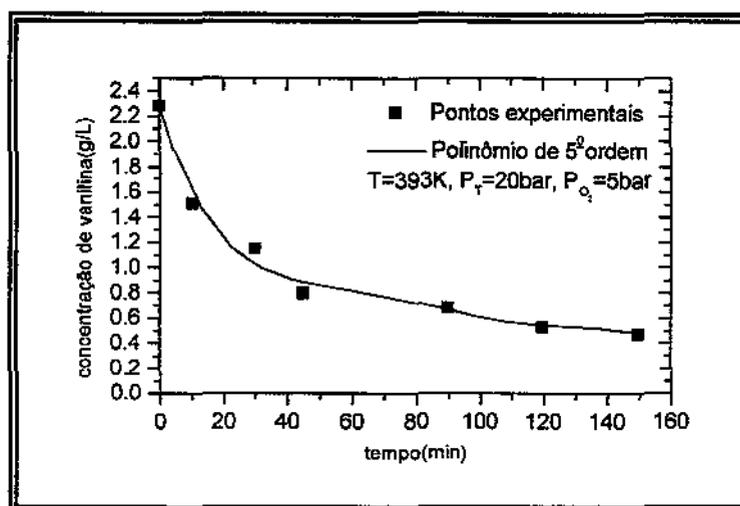


Figura V.1 – Oxidação catalítica da vanilina. Granulometria de 90 μ m - 105 μ m.

A reação foi considerada como pseudo primeira ordem, uma vez que a pressão parcial de oxigênio foi mantida constante ao longo do experimento. Os dados experimentais

foram ajustados por um polinômio de 5ª ordem e a constante de velocidade determinada pelo método das velocidades iniciais, através da derivada do polinômio em $t=0$. Foram aplicadas duas granulometrias para o catalisador, isto é, $90\mu\text{m}$ - $105\mu\text{m}$ e $150\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$. Os valores das constantes de velocidade obtidos de $27,7 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ para o primeiro caso, e $29,3 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ para a segunda faixa granulométrica foram utilizados como valores de inicialização, na otimização dos parâmetros cinéticos do modelo proposto para a oxidação catalítica da lignina.

V.2.2. PRODUTIVIDADE DO PROCESSO CATALÍTICO

A reação de oxidação da lignina com nitrobenzeno teve como objetivo quantificar a lignina utilizada, obtida pelo processo Organosolv ácido, com relação à produção de aldeídos aromáticos, cujos rendimentos podem ser representados pela vanilina. Assim é possível quantificar o aumento no rendimento do processo utilizando paládio suportado em γ -alumina como catalisador, relativamente ao processo não catalítico. Na Figura V.2 (A) apresentamos o perfil de concentração de vanilina resultante da oxidação da lignina por nitrobenzeno, a 373K, concentração de lignina de 60g/L em solução alcalina de NaOH 2N, pressão parcial de oxigênio de 0,21bar e pressão total de 1,0bar. Na figura V.9 (B) a formação de vanilina é resultante do processo catalítico, utilizando uma carga de catalisador de paládio de 4% pp., granulometria de 90-105 μm e demais condições idênticas às anteriores.

Os perfis das curvas de formação da vanilina apresentadas nas Figuras V.2(A) e (B), resultantes da oxidação da lignina com nitrobenzeno e pelo processo catalítico, respectivamente, mostram que o primeiro processo necessita cerca de 6,5 horas para alcançar uma concentração máxima de 7,4 mmol/L, enquanto no processo catalítico, a concentração máxima de 6,15 mmol/L é atingida em 2,5 horas.

Considerando a concentração máxima obtida pelo processo de oxidação com nitrobenzeno, chega-se a um valor de 99,17% para a recuperação do total de vanilina possível de ser convertida a partir da lignina, quando se usa o processo catalítico.

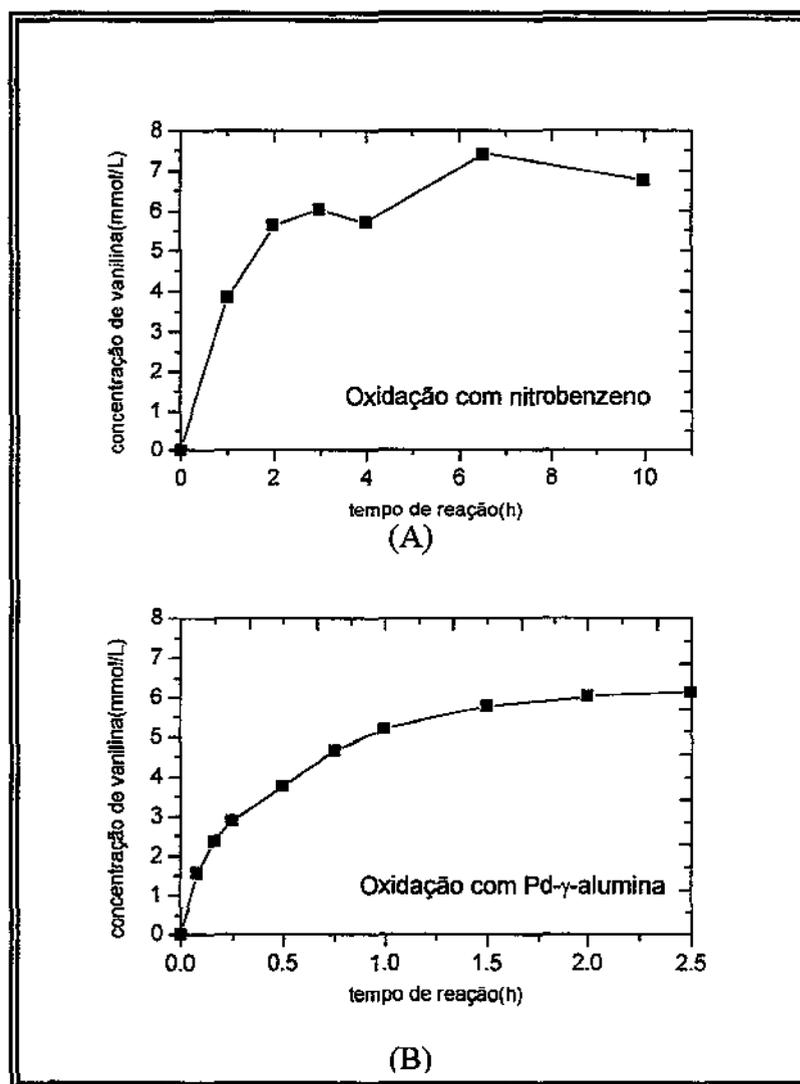


Figura V.2 – Produção de vanilina a partir da oxidação da lignina com nitrobenzeno (A) e pelo processo catalítico em estudo (B). $T=373K$, $P_{O_2}=0,21bar$, $P_T=1bar$.

V.3. INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE O COMPORTAMENTO CINÉTICO-OPERACIONAL DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA LIGNINA

V.3.1. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E PRESSÃO SOBRE A DEGRADAÇÃO DA LIGNINA E FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS

O processamento da lignina em meio alcalino aquoso, na presença do catalisador de paládio/ γ -alumina, sob a ação do oxigênio, conduziu à despolimerização deste reagente,

observando-se formações significativas de aldeídos. Análises cromatográficas em fase gasosa permitiram, através de comparações com padrões analíticos de vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído, a identificação destes compostos nas amostras retiradas do reator.

O comportamento cinético do processo de oxidação úmida catalítica da lignina, sob as influências da temperatura e pressão parcial de oxigênio são apresentadas nas Figuras V.3, V.4 e V.5 para a degradação da lignina e formação dos aldeídos aromáticos.

As evoluções cinéticas da degradação catalítica da lignina, apresentadas nas Figuras V.3(A) e V.3(B), mostram influências crescentes da temperatura e da pressão parcial de oxigênio sobre a conversão do reagente até duas horas de reação. Nos dois casos foram identificados duas etapas de reação sob os efeitos citados e segundo o tempo de operação. Este comportamento foi observado anteriormente (Qinglin, Z e Chuang, K.T., 1998) na oxidação (CWAO) da lixívia negra, proveniente da indústria do papel e celulose, constituindo um efluente industrial com alto teor de lignina.

Os perfis cinéticos de formação dos aldeídos, Figuras V.4 e V.5, resultantes da conversão da lignina, apresentam os efeitos da temperatura e da concentração de oxigênio, evidenciando reações do tipo consecutivas com degradações posteriores em ácidos.

A distribuição dos rendimentos em aldeídos denota variações em função dos tempos de operação do processo. Em todos os casos, o aumento da concentração de oxigênio e/ou temperatura, no processo catalítico, atuam no sentido de antecipar o tempo de operação onde ocorrem as concentrações máximas dos aldeídos formados. Observa-se também nas Figuras V.4 e V.5 que o aldeído mais susceptível à oxidação subsequente é o siringaldeído, enquanto o mais estável é o p-hidroxibenzaldeído. Este comportamento reativo pode ser explicado com base na estrutura dos mesmos. Considerando a existência da hidroxila e do grupo aldeídico, onde ocorre a oxidação, o composto com maior número de metoxilas substituídas no anel benzênico é o siringaldeído, seguido da vanilina. O p-hidroxibenzaldeído não possui nenhuma metoxila. Adicionalmente é possível se considerar efeitos de interação na superfície do catalisador, que podem estar relacionados a este último composto, o qual deve adsorver menos que os outros aldeídos, estando menos apto à transformação catalítica.

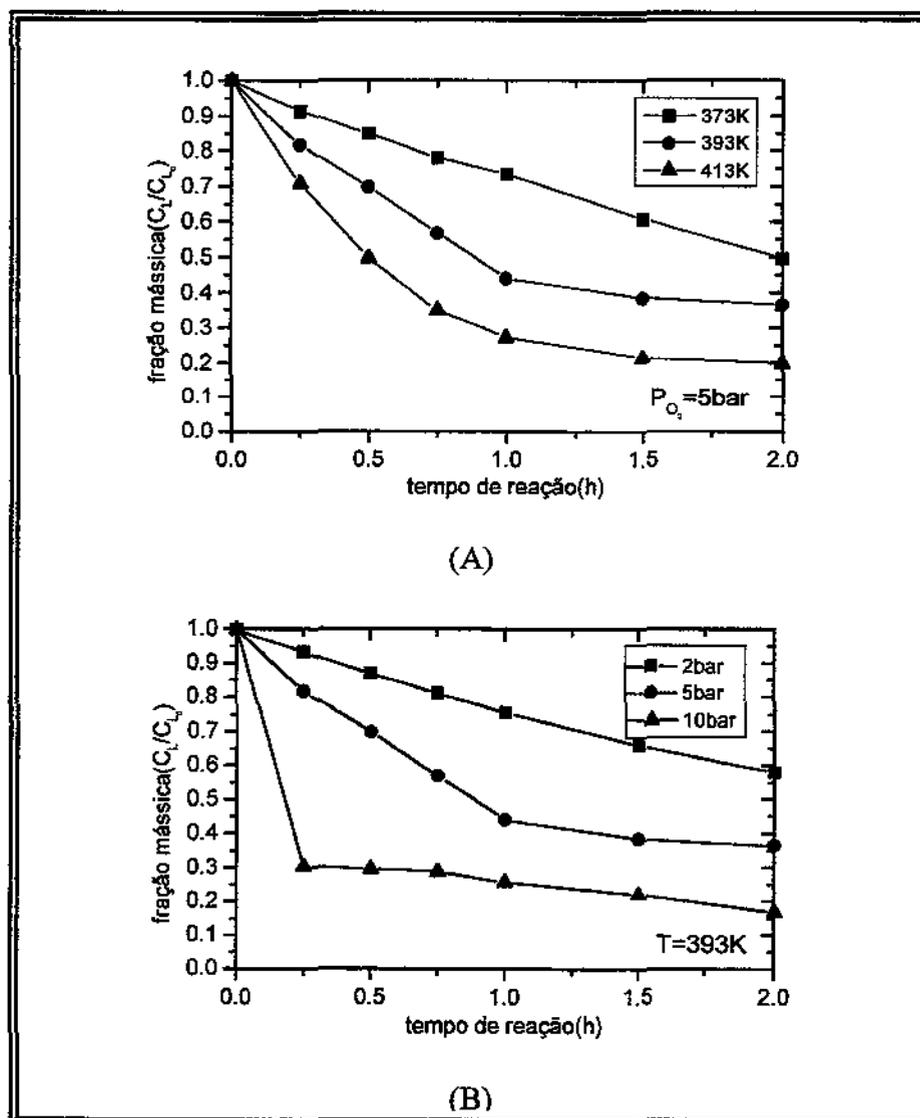


Figura V.3.- Influência da temperatura (A) e pressão parcial de oxigênio (B) sobre a taxa de degradação da lignina para uma concentração de 4% pp. de catalisador e pressão total de 20bar.

V.3.2. INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DO CATALISADOR

A influência da presença do catalisador no processo de oxidação catalítica da lignina está apresentada na Figura V.6 em termos da cinética da degradação da lignina, e na Figura V.7, segundo a evolução cinética de formação dos aldeídos aromáticos.

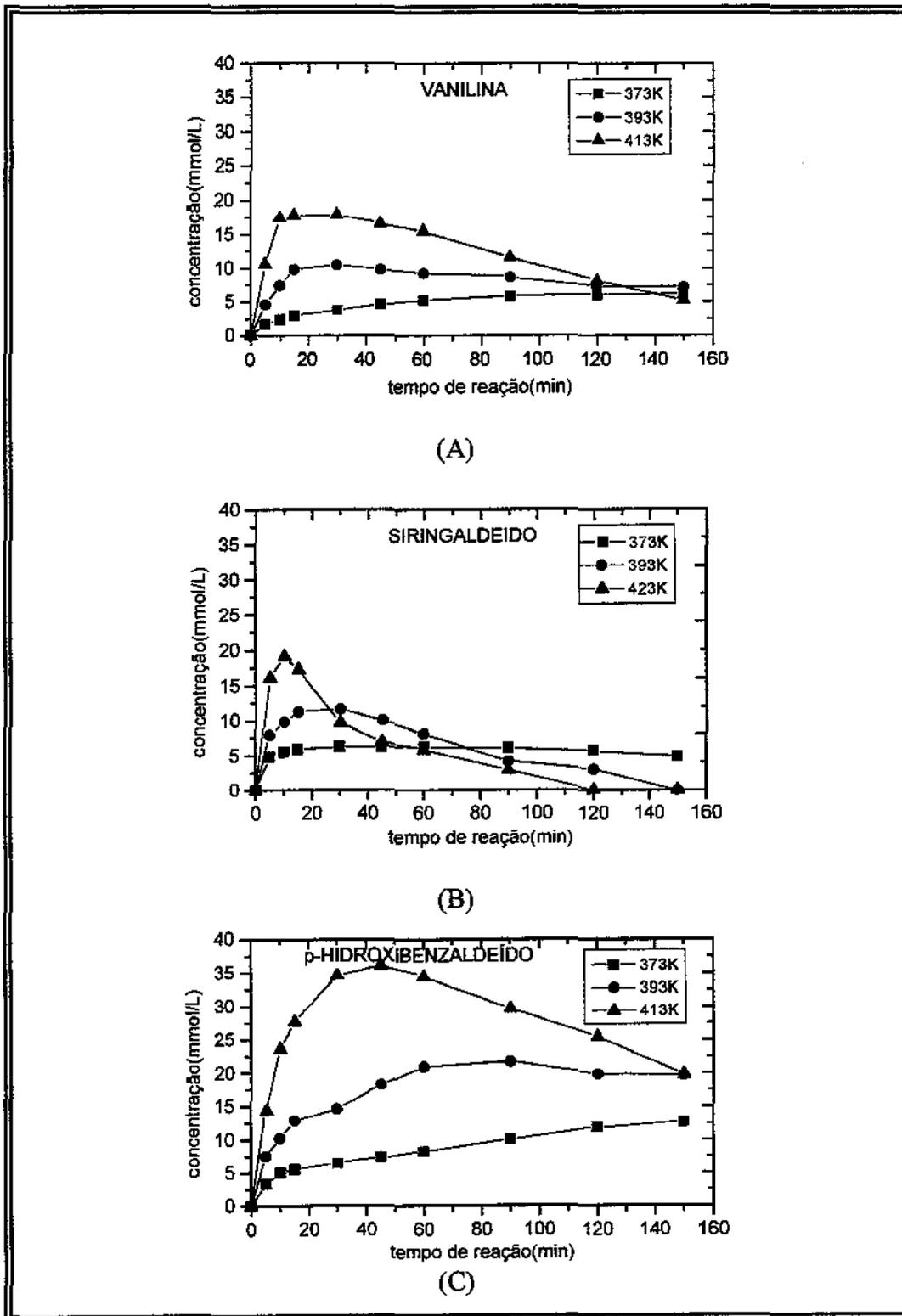


Figura V.4 – Influência da temperatura sobre a taxa de formação de vanilina (A), siringaldeído (B) e p-hidroxi-benzaldeído (C) para uma concentração de catalisador de 4%pp., pressão parcial de oxigênio de 5bar e pressão total de 20bar.

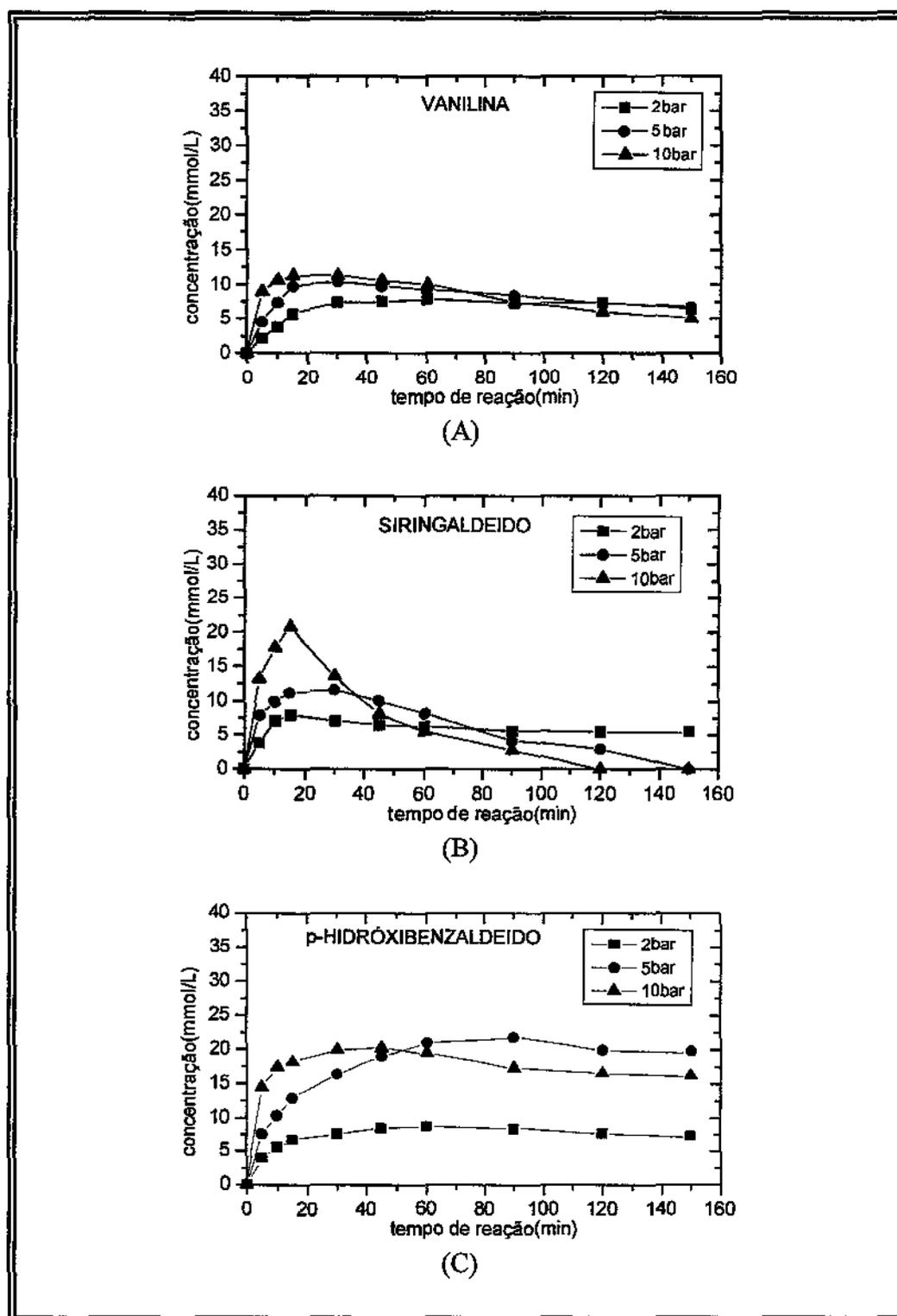


Figura V.5 – Influência da pressão parcial do oxigênio sobre a taxa de formação de vanilina (A), siringaldeído (B) e p-hidroxibenzaldeído (C) para uma concentração de catalisador de 4% pp., temperatura de 393K e pressão total de 20bar.

A atividade do catalisador pode ser avaliada comparando-se o perfil de degradação da lignina obtido no processo com catalisador e aquele resultante do processo não catalítico. Em presença do catalisador atinge-se cerca de 50% a mais de conversão da lignina após 1,5 horas de reação.

Os aldeídos produzidos no processo catalítico, a 393K e 5bar de oxigênio, se apresentam em níveis de rendimento muito superiores quando comparados àqueles obtidos pelo processo não catalítico, até 2,5 horas de operação (Figura V.7). Concentrações máximas de aldeídos de cerca 10mmol/L a 21mmol/L obtidas pelo processo catalítico são, em média, dez vezes superiores àquelas resultante do processo não catalítico, situadas entre 0,5mmol/L e 1,5mmol/L. Mostra-se evidente a maior susceptibilidade do siringaldeído à oxidação catalítica subsequente, a partir de 1 hora de reação, quando se estabeleceu comparação na Figura V.7 (B). De um modo geral confirma-se a possibilidade de despolimerização da lignina por via oxidativa sem a presença do catalisador. No presente trabalho foram observadas as duas contribuições, com e sem catalisador, evidenciando-se o efeito do sistema Pd/ γ -alumina sobre a seletividade com aldeídos. Isto devendo ocorrer com ações catalíticas nas etapas de degradação do reagente e oxidação subsequente dos aldeídos.

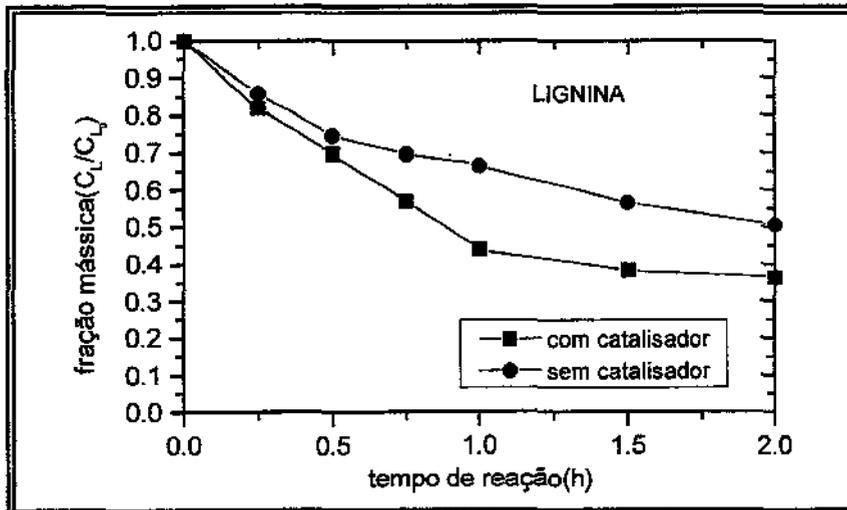


Figura V.6 – Influência do catalisador na degradação da lignina para a temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar, carga de catalisador de 4%pp. ou ausência deste.

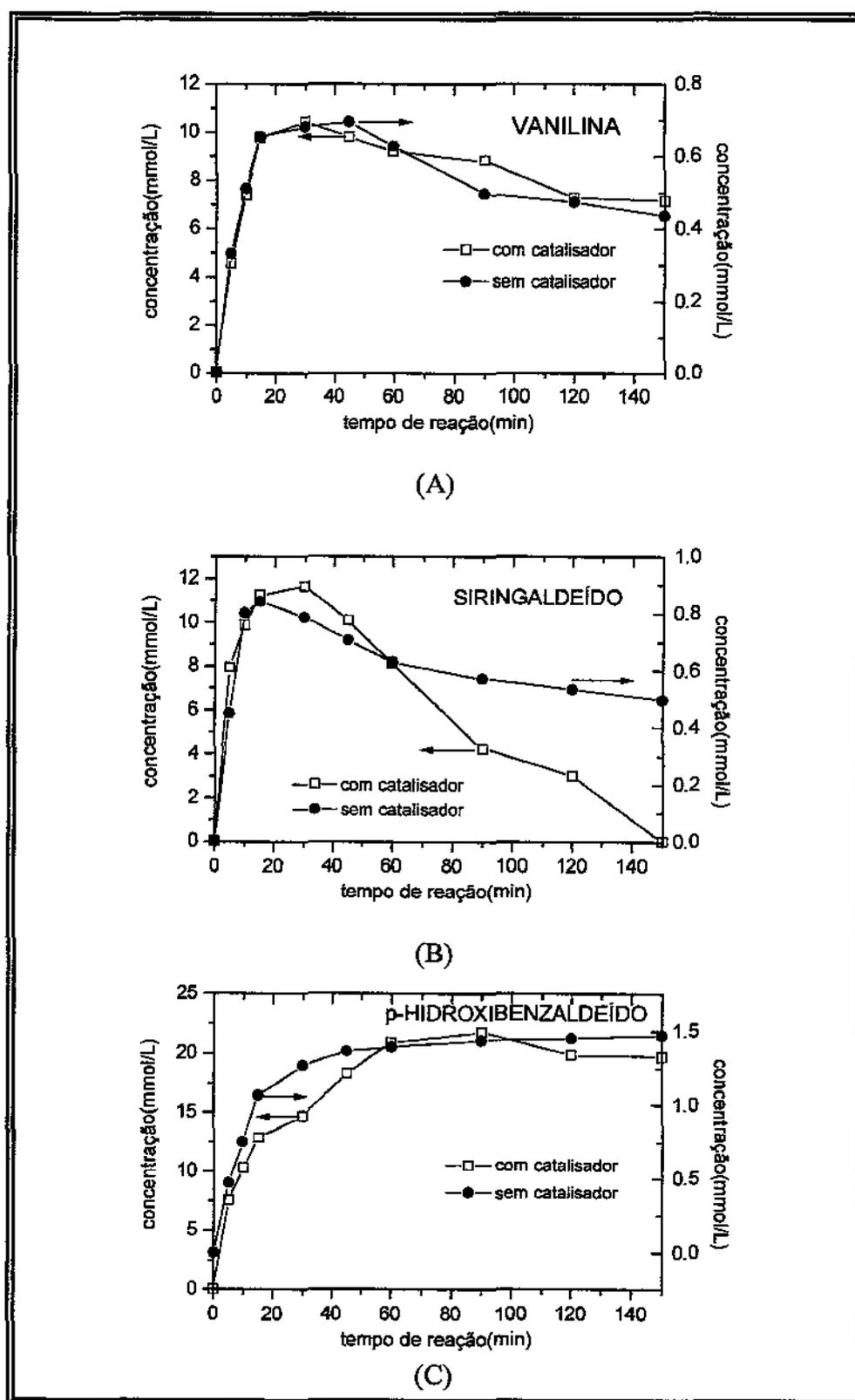


Figura V.7 - Influência do catalisador na formação da vanilina (A), siringaldeído (B) e p-hidroxibenzaldeído (C) para a temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar, carga de catalisador de 4% pp. ou ausência deste.

V.3.2.1. Influência da massa de catalisador

A influência da massa de catalisador na taxa de degradação da lignina e formação de aldeídos, foi avaliada mediante a variação percentual da massa de catalisador por massa de líquido, entre 1% e 5%. Até 2,5% não foram observadas alterações significativas nos perfis de concentração da lignina e dos aldeídos. Testes catalíticos envolvendo massas de catalisador superiores a 4% do mesmo modo não produziram resultados significativos. Na Figura V.8 são comparadas as taxas de degradação da lignina sem catalisador, e com cargas de catalisador de 2,5%pp. e 4%pp.. Na Figura V.9 são apresentados os perfis de concentração dos aldeídos envolvendo cargas de catalisador de 2,5% e 4%.

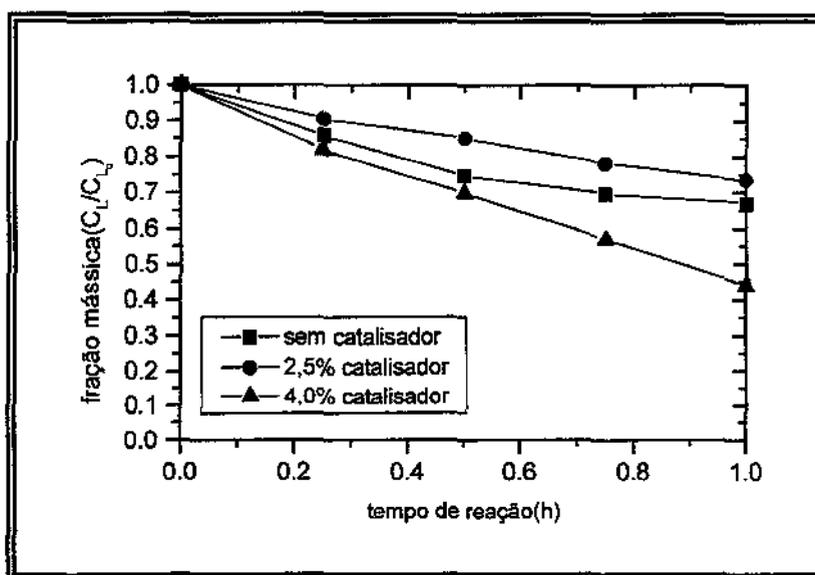


Figura V.8 – Influência da massa de catalisador na degradação da lignina para a temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar.

Observa-se das Figuras V.6 e V.8 que a taxa de degradação da lignina não sofre alterações relevantes devido à presença do catalisador, mesmo para uma carga catalítica de 4%pp.. Para cargas catalíticas inferiores observou-se mesmo uma redução na taxa de conversão da lignina. A formação dos aldeídos, Figura V.9, no entanto, atinge níveis mais elevados com o aumento da concentração do catalisador. O siringaldeído tem confirmado seu comportamento, já observado anteriormente, frente ao processo de oxidação, sofrendo a ação do catalisador em ambas as etapas de formação e degradação. O p-hidroxibenzaldeído

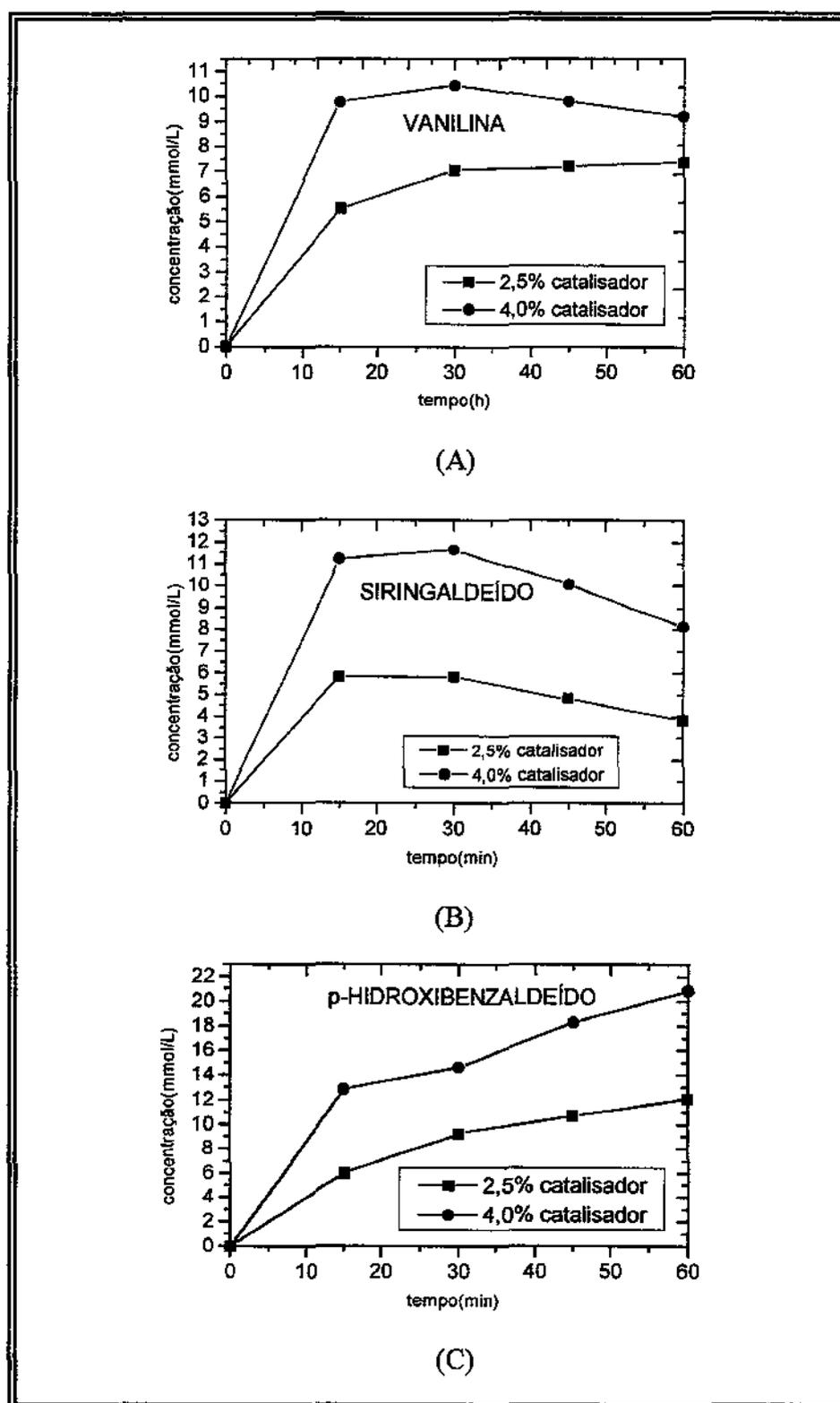


Figura V.9- Influência da massa de catalisador na formação dos aldeídos aromáticos para a temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar.

tem ressaltado sua seletividade, em razão principalmente da relativa dificuldade do catalisador em degradá-lo. Após 60 minutos de operação, um aumento da massa de catalisador de 2,5%pp. para 4%pp., elevou em cerca de 65% o teor de p-hidroxibenzaldeído.

V.3.2.2. Influência da granulometria do catalisador

Tendo em vista a avaliação cinética da oxidação úmida catalítica da lignina, procedeu-se a quantificação experimental da influência da granulometria do catalisador sobre o comportamento das reações envolvidas no processo. O estudo foi limitado a partículas com diâmetros entre 90 μ m e 200 μ m, observando-se a evolução da despolimerização da lignina e os perfis cinéticos dos três aldeídos identificados.

Comparando-se os perfis de concentração para a lignina, Figura V.10, observa-se que as diferentes granulometrias do catalisador, nas faixas de 90 μ m a 105 μ m e 150 μ m a 200 μ m, não afeta significativamente a sua taxa de degradação.

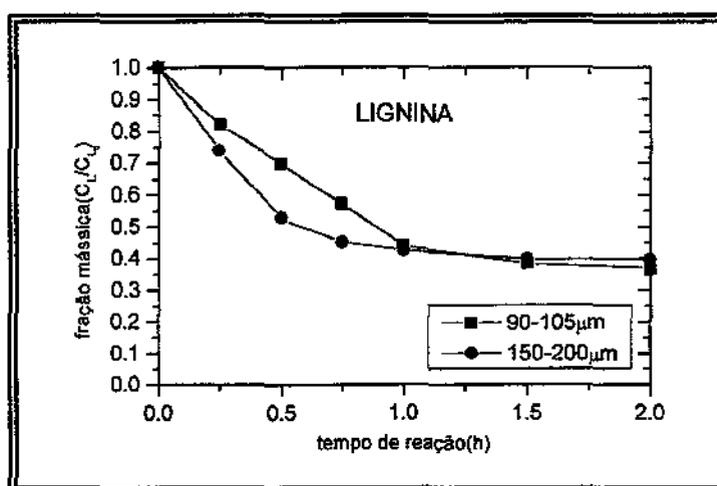


Figura V.10 – Influência da granulometria do catalisador na degradação da lignina para uma temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar e carga de catalisador de 4% pp..

Os aldeídos aromáticos, por outro lado, sofrem uma redução global nas suas formações com o aumento do grão catalítico, como observa-se na Figura V.11.

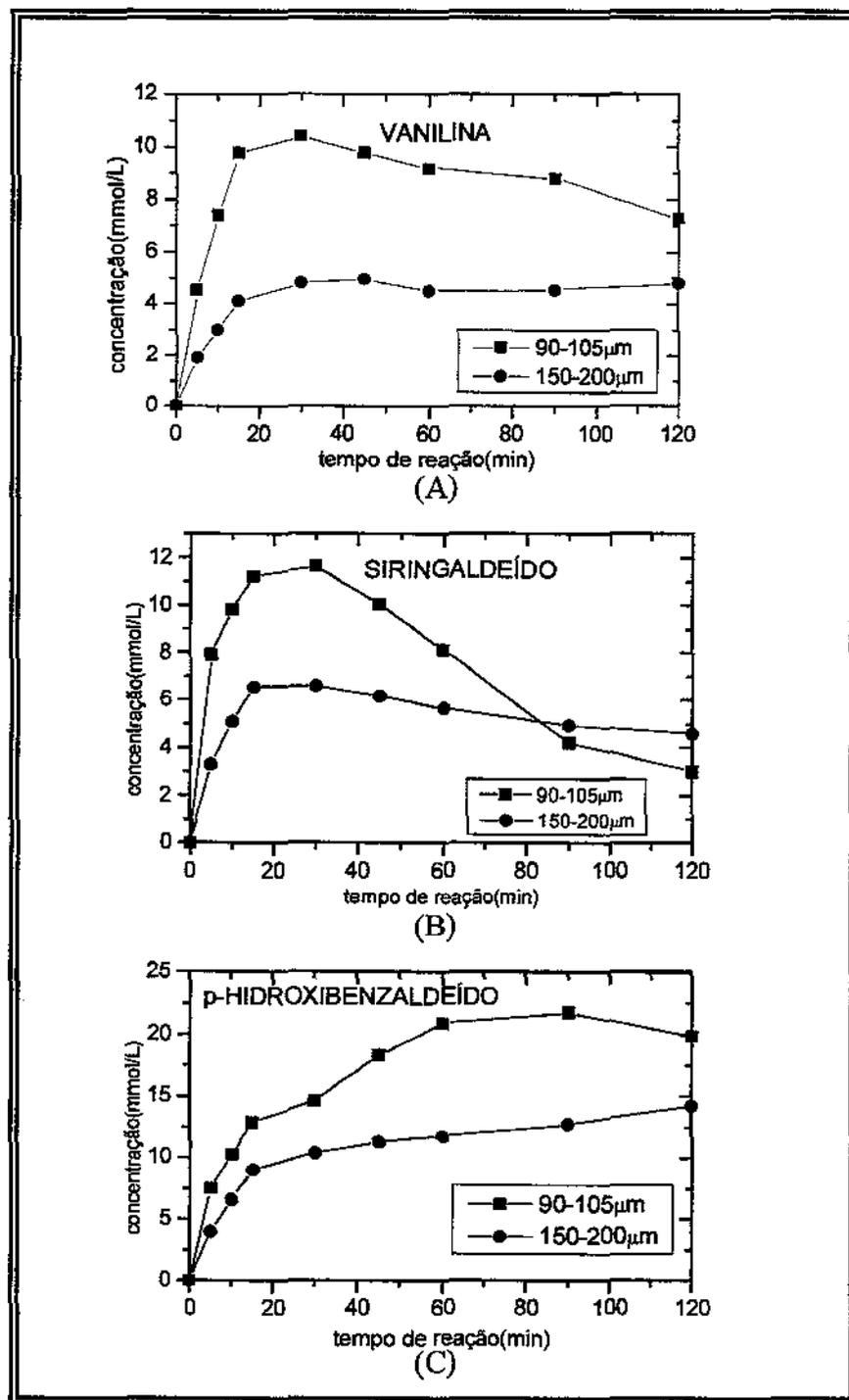


Figura V.11 – Influência da granulometria do catalisador na formação de vanilina (A), siringaldeído (B) e parahidroxibenzaldeído (C) para uma temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar e carga de catalisador de 4% pp..

Fica evidenciado experimentalmente o efeito da granulometria sobre as seletividades em aldeídos. De acordo com as previsões estabelecidas segundo os valores do módulo de Thiele (item V.4) estimado para a oxidação da vanilina, de $1,42 \times 10^{-2}$ para o diâmetro do grão catalítico de $97,5 \mu\text{m}$ e $2,60 \times 10^{-2}$ para o diâmetro de $175 \mu\text{m}$, os efeitos difusivos não interferem quando se usa diferentes granulometrias.

Observando-se o comportamento global da reação de oxidação catalítica da lignina, frente às variáveis de processo avaliadas, é possível inferir que a contribuição do catalisador na melhoria do processo ocorre principalmente na segunda etapa do mesmo, de natureza química intrínseca, ou seja, após a lignina ter sido convertida por hidrólise em íons polifenatos, precursores que levarão à formação dos aldeídos aromáticos.

V.4. AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO PROCESSO REATIVO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA LIGNINA

Tomando-se como base a reação de oxidação da vanilina, procurou-se quantificar os efeitos de transferência de massa líquido-sólido, relativos à taxa de consumo do reagente solúvel na fase líquida. Etapas de transferência de massa líquido-sólido externa ao sólido, interna ao catalisador por difusão e interações na superfície deste, envolvendo adsorção e reação, foram considerados, compondo assim a taxa de reação aparente no processo trifásico em reator de leito de lama.

Referindo-se à vanilina (V), na fase líquida, tem-se o fluxo de massa N_V ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$) na camada externa ao catalisador, dado por

$$N_V = k_{VS}(C_{VL} - C_{VS}) \quad (\text{V.1})$$

com C_{VL} e C_{VS} sendo as concentrações de vanilina no seio do líquido e na superfície externa do catalisador.

A taxa de reação aparente r_v (mol/g.s), considerando os efeitos difusivos intraparticulares e as interações na superfície (adsorção, reação e dessorção) é representada pela seguinte expressão:

$$r_v = \frac{\eta_v k' K_v K_{O_2} C_{O_2} C_{VS}}{(1 + K_{O_2} C_{O_2})(1 + K_v C_{VS})} \quad (V.2)$$

na qual η_v é o fator de efetividade relativo à vanilina, k' , K_v , e K_{O_2} são as constantes de velocidade da reação, a constante de equilíbrio de adsorção da vanilina e constante de equilíbrio de adsorção do oxigênio, respectivamente.

A proposta segundo a concepção de Langmuir-Hinshelwood, expressa pela Equação V.2, considera sítios específicos para a adsorção da vanilina e do oxigênio. O aporte constante de oxigênio à fase líquida, mantido pela pressão total do gás, garante uma composição fixa deste componente no seio do líquido. Nas condições praticadas a solução de vanilina está diluída (0,6mmol/l) de modo que $K_v C_{VS} \ll 1$.

Considerando também baixos teores de oxigênio dissolvido (1,84mmol/L), isto é, $K_{O_2} C_{O_2} \ll 1$, é possível reescrever a Equação V.2, resultando:

$$r_v = \eta_v k'' C_{VS} \quad \text{na qual} \quad k'' = k' K_v K_{O_2} C_{O_2} \quad (V.3)$$

O regime pseudo-estacionário entre os fluxos de massa e reativo conduz à igualdade entre N_v e r_v , expressando a velocidade global aparente do processo como:

$$r_{v,ap} = k_{VS} a_{LS} (C_{VL} - C_{VS}) = \rho_s \eta_v k'' C_{VS}, \quad \text{mol/m}^3\text{s} \quad (V.4)$$

com a_{LS} a área interfacial líquido-sólido e ρ_s a massa específica aparente do catalisador.

Reescrevendo a Equação V.4, obtêm-se:

$$r_{v_{op}} = \frac{C_{VL}}{\frac{1}{a_{LS}k_{VS}} + \frac{1}{\rho_S \eta_V k^n}}, \text{ mol/m}^3\text{s} \quad (\text{V.5})$$

A aplicação da expressão da taxa de reação aparente de consumo de vanilina, identificada como de pseudo-primeira ordem, deverá confirmar as hipóteses formuladas anteriormente, podendo ainda especificar os regimes de funcionamento do processo. Efeitos de transferência de massa externa ao grão catalítico, difusivos internos e reativos serão quantificados e comparados através das resistências expressas na Equação V.5.

O fator de efetividade relativo à vanilina (η_V) é quantificado para grãos catalíticos esféricos, assim expresso:

$$\eta_V = \frac{1}{\phi} \left[\coth(3\phi) - \frac{1}{3\phi} \right] \quad (\text{V.6})$$

no qual o módulo de Thiele (Bischoff, K.B., 1965) é obtido por $\phi = \frac{R_S}{3} \left(\frac{\rho_S k_V}{D_e} \right)^{1/2}$.

Os valores de k_V são estimados das experiências de oxidação da vanilina. A difusividade efetiva $D_{V_{ef}}$ é obtida segundo a correlação (Polson, A.J., 1950):

$$D_{V_{ef}} = \frac{9,40 \times 10^{-15} T}{\mu_{sol} (M_A)^{1/3}} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

Para uma temperatura de 393K, $M_V=152,15\text{g/gmol}$, obtêm-se $D_{V_{ef}}=5,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Considerando diâmetros médios dos grãos catalíticos de 97,5 μm e 175,5 μm , são estimados valores para os módulos de Thiele de $\phi=1,42 \times 10^{-2}$ e $\phi=2,60 \times 10^{-2}$, respectivamente, resultando em fatores de efetividade catalítica $\eta_V \cong 1$ para ambos os casos.

Deste modo fica caracterizado regime cinético-químico para o funcionamento do processo reativo quando se utiliza grãos catalíticos com diâmetro entre 90µm e 200µm.

A transferência de massa externa, representada pelo coeficiente volumétrico de transferência de massa ($a_{LS}k_{VS}$), foi quantificada na Tabela IV.2, com valor de $1,06 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para a vanilina. Comparando-se o valor da resistência à transferência de massa ($1/a_{LS}k_{VS}$) na Equação V.5, isto é, 0,95 s, com aquela relativa à reação química ($1/\rho_s k^n$), que vale 2170 s, observa-se que a contribuição da primeira na resistência observada, ou global, é desprezível, o que permite reescrever a Equação V.5 como:

$$r_{v_{ap.}} = k_{ap.} C_V, \text{ mol/m}^3 \text{ s} \quad (\text{V.7})$$

com

$$k_{ap.} = \rho_s k^n \text{ ou } k_{ap.} = \rho_s k' K_{O_2} K_V C_{O_2}., \text{ s}^{-1} \quad (\text{V.8})$$

Expressando $r_{v_{ap.}}$ em mol/g.s tem-se

$$r_{v_{ap.}} = \rho_s k' K_{O_2} K_V C_{O_2} C_V \quad (\text{V.9})$$

que de outro modo com $k = \rho_s k' K_{O_2} K_V C_{O_2}, \text{ s}^{-1}$, pode ser representada por

$$r_{ap.} = k C_V, \text{ mol/m}^3 \text{ s} \quad (\text{V10})$$

Os efeitos observados anteriormente (Figura V.11), quando a redução da granulometria média do catalisador provoca alteração de pelo menos o dobro do rendimento em aldeídos podem, em parte, ser explicados pelo aumento da área interfacial, que compõe o coeficiente volumétrico de transferência de massa.

V.5. MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ÚMIDA DA LIGNINA

O mecanismo de oxidação úmida catalítica de compostos orgânicos envolve alta complexidade, mesmo se tratando de estruturas simples como o fenol (Zhang, Q., Karl, T.C., 1998; Hamoudi, et al, 1999). Na oxidação da lignina isto se acentua, com a reação conduzindo à formação de uma grande variedade de produtos intermediários. De uma maneira geral, considera-se que a oxidação úmida procede em duas ou mais etapas, havendo formação de pequenas moléculas, CO₂ e água na primeira etapa. No presente estudo não se observou a evolução de gases no início da reação, provavelmente em função das condições de reação menos severas, embora tenhamos identificado, em termos da degradação da lignina, duas etapas de reação para temperaturas a partir de 393K. Com base em evidências experimentais propõe-se um mecanismo global, considerando que a lignina, uma macromolécula de estrutura complexa, é hidrolisada formando fragmentos que produzem aldeídos e outros produtos de baixo peso molecular. A segunda etapa de degradação da lignina não foi considerada na avaliação cinética, uma vez que a concentração de lignina não sofreu alterações significativas, como podemos observar na Figura.V.3. Os aldeídos formados sofrem oxidações posteriores produzindo ácidos derivados, os quais, dependendo das condições reacionais, podem se descarboxilar produzindo dióxido de carbono.

Uma avaliação preliminar do processo, tendo em vista a identificação de etapas reativas não catalíticas e etapas com a interferência do catalisador Pd/ γ -alumina, pode justificar a participação dos efeitos que ocorrem no seio da fase líquida e na superfície do catalisador.

A partir do conhecimento experimental da evolução cinética do processo, observando-se a degradação da lignina e os perfis de concentração dos aldeídos aromáticos produzidos, é possível admitir que:

- a lignina é convertida por oxidação diretamente na fase líquida e na superfície externa do catalisador;
- os aldeídos formados são, preferencialmente, oxidados sob a ação do catalisador.

Nestes termos, lignina (L) e aldeídos (A) ocorrem na fase líquida (L_L , A_L), e sob ação do oxigênio molecular dissolvido, estão sujeitos à inclusão nas etapas descritas pelo seguinte esquema reacional (Figura V.12):

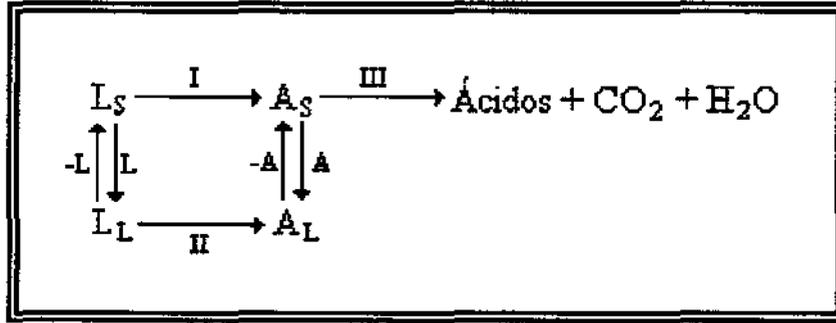


Figura V.12 – Esquema reacional para a oxidação catalítica da lignina

Considerando etapas de reação homogênea ($L_L \rightarrow A_L$), heterogênea ($L_S \rightarrow A_S \rightarrow$ produtos) com rápido equilíbrio ($L_L \Delta L_S$, $A_L \Delta A_S$) procura-se identificar a lei cinética intrínseca representativa do processo. Admitindo a aproximação do estado estacionário para os componentes adsorvidos ($dC_{L_S}/dt = dC_{A_S}/dt \cong 0$) expressa-se as taxas de consumo de lignina (r_L) e produção de aldeídos (r_A) como:

$$r_L = \left[\frac{K_L}{\left(\frac{1}{k_I} + \frac{1}{k_{-L}} \right)} + k_{II} \right] C_L \tag{V.7}$$

$$r_A = \left\{ k_{II} + \left[\frac{k_I^2 / K_A}{\frac{1}{K_A} (1 + k_{III})} \right] \left[\frac{1}{\frac{k_L}{k_L} + \frac{1}{K_L}} \right] \right\} C_L - k_A \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{k_{III}}{k_{-A}} \right)} + 1 \right] C_A \tag{V.8}$$

nas quais K_L , K_A e k_L , k_{-L} , k_A , k_{-A} são respectivamente as constantes de equilíbrio e cinéticas de adsorção da lignina e dos aldeídos. k_I , k_{II} e k_{III} são as constantes cinéticas da reação de primeira ordem.

As expressões V.7 e V.8 identificam as velocidades das etapas de degradação da lignina e produção de aldeídos como de primeira ordem destacando as contribuições dos fenômenos adsortivos e reativos homogêneos e heterogêneos. Estes efeitos agrupados em parâmetros cinéticos globalizados conduzem ao estabelecimento de leis cinéticas pseudo-intrínsecas de primeira ordem assim escritas:

$$r_L = k_L C_L \tag{V.9}$$

$$r_A = k'_A C_L - k''_A C_L \tag{V.10}$$

Considerando todas as etapas do processo representadas por reações de primeira ordem, identificando-se $k_L=(k_1+k_2+k_3+k_4)$ e as etapas individuais de formação e degradação dos aldeídos, são efetuados balanços de massa, com base no mecanismo proposto na Figura V.13:

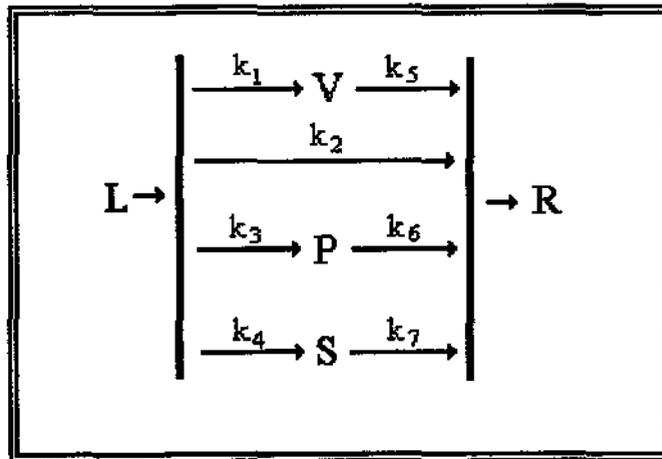


Figura V.13 – Mecanismo esquemático para a oxidação catalítica da lignina

$$\frac{V}{m_s} \frac{dC_L}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) C_L \tag{V.11}$$

$$\frac{V}{m_S} \frac{dC_V}{dt} = k_1 C_L - k_5 C_V \quad (\text{V.12})$$

$$\frac{V}{m_S} \frac{dC_R}{dt} = k_5 C_V + k_2 C_L + k_6 C_P + k_7 C_L \quad (\text{V.13})$$

$$\frac{V}{m_S} \frac{dC_P}{dt} = k_3 C_L - k_6 C_P \quad (\text{V.14})$$

$$\frac{V}{m_S} \frac{dC_S}{dt} = k_4 C_L - k_7 C_S \quad (\text{V.15})$$

nas quais L representa a lignina, V a vanilina, P o p-hidroxibenzaldeído e R outros produtos de baixo peso molecular. V e m_S são o volume da fase líquida e a massa de catalisador presentes no reator.

V.6. VALIDAÇÃO E ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

A representação do comportamento cinético do processo de oxidação úmida da lignina do bagaço de cana-de-açúcar, segundo o modelo que prevê a despolimerização da matéria prima com formação de aldeídos aromáticos e suas posteriores oxidações, recorre aos valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, estimadas com base nos resultados experimentais das avaliações cinéticas nas temperaturas de 373K, 393K e 413K.

V.6.1. DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DA LIGNINA

Na Figura.V.14 estão apresentadas as confrontações das previsões do modelo cinético com os resultados experimentais da oxidação catalítica da lignina em três temperaturas diferentes, sob pressão parcial de oxigênio de 5bar e pressão total de 20bar. Os resultados relativos à conversão da lignina foram adequadamente ajustados por uma lei cinética de pseudo-primeira ordem. O modelo foi aplicado em cada etapa separadamente, para reações em temperaturas de 393K e 413K, tendo em vista a constatação de modificação da velocidade do processo após 1,0 hora de reação

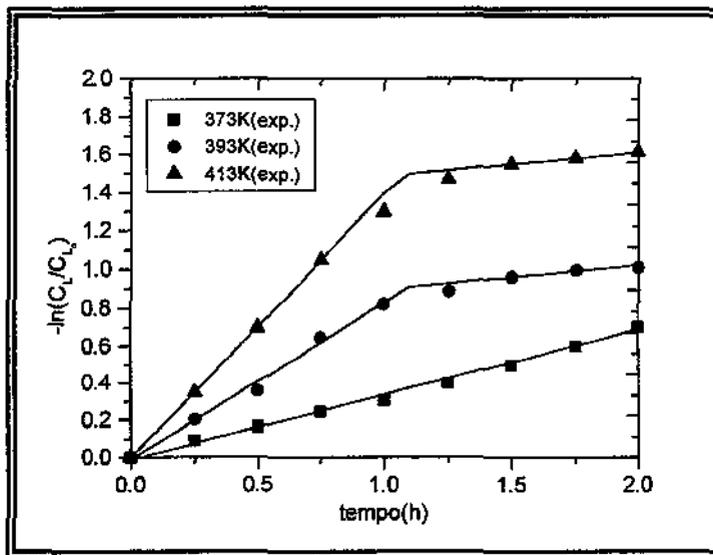


Figura V.14 - Avaliação cinética da oxidação catalítica da lignina para pressão parcial de oxigênio de 5bar e 4% pp. de catalisador. Previsões do modelo cinético de pseudo- primeira ordem.

As constantes de velocidade de primeira ordem, nas três temperaturas, foram obtidas por regressão linear e encontram-se na Tabela V.1. Observa-se que em condições mais brandas (373K) a reação ocorre em uma única etapa. Em temperaturas mais elevadas, no entanto, na segunda etapa da reação, após cerca de uma hora de operação, há muito pouca lignina a ser despolimerizada.

V.6.1. DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DA LIGNINA

Na Figura.V.14 estão apresentadas as confrontações das previsões do modelo cinético com os resultados experimentais da oxidação catalítica da lignina em três temperaturas diferentes, sob pressão parcial de oxigênio de 5bar e pressão total de 20bar. Os resultados relativos à conversão da lignina foram adequadamente ajustados por uma lei cinética de pseudo-primeira ordem. O modelo foi aplicado em cada etapa separadamente, para reações em temperaturas de 393K e 413K, tendo em vista a constatação de modificação da velocidade do processo após 1,0 hora de reação

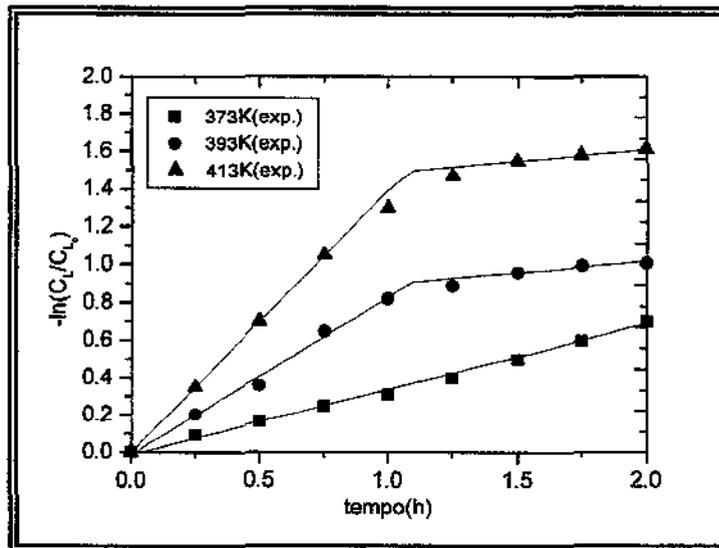


Figura V.14 - Avaliação cinética da oxidação catalítica da lignina para pressão parcial de oxigênio de 5bar e 4% pp. de catalisador. Previsões do modelo cinético de pseudo- primeira ordem.

As constantes de velocidade de primeira ordem, nas três temperaturas, foram obtidas por regressão linear e encontram-se na Tabela V.1. Observa-se que em condições mais brandas (373K) a reação ocorre em uma única etapa. Em temperaturas mais elevadas, no entanto, na segunda etapa da reação, após cerca de uma hora de operação, há muito pouca lignina a ser despolimerizada.

Tabela V.1 - Valores das constantes de velocidade e energias de ativação para a etapa de consumo da lignina na oxidação úmida catalítica. $P_{O_2}=5\text{bar}$, $P_T=20\text{bar}$

	$k_L \times 10^3 (\text{min}^{-1})$			$\Delta E (\text{KJ/mol})$
	373K	393K	413K	
Etapa inicial	5,86	13,98	23,23	44,26
Etapa final	-	2,03	2,02	0,97

V.6.1.1. Formação dos aldeídos aromáticos. Influência da temperatura e da presença do catalisador sobre o rendimento e a seletividade do processo

O sistema de equações diferenciais, representando o modelo cinético para a reação, foi resolvido numericamente utilizando-se um método de integração do tipo Runge Kutta de 4ª ordem. Os valores calculados de C_L , C_V , C_S e C_P foram comparados com os resultados experimentais. Para a quantificação dos parâmetros cinéticos utilizou-se um procedimento de otimização pelo método do complexo de Box (Box, M.J., 1965) minimizando-se uma função objetivo F_{ob} ($F_{pb} = \sum_{i=1}^n [C_i^{exp} - C_i^{teo}]^p$), construída a partir dos valores experimentais (C_i^{exp}) e calculados (C_i^{teo}) para as concentrações da lignina e aldeídos. Os valores dos parâmetros cinéticos estimados são apresentados na Tabela V.2. As ordens de grandeza da função objetivo atingiram valores de 10^{-2} quando da minimização do desvio quadrático entre concentrações experimentais e previstas pelo modelo. Os perfis de concentração otimizados encontram-se no Apêndice II. A aplicação do sistema de equações diferenciais considerou uma só etapa de degradação da lignina.

A constante de velocidade para a etapa de degradação da lignina k_L é obtida, segundo a descrição do mecanismo expresso na Figura V.13, pelo somatório $\sum_{n=1}^4 k_n$. Comparando-se os valores da constante de velocidade para a degradação da lignina em

função da temperatura, obtidos diretamente da curva de consumo representada por uma cinética de pseudo-primeira ordem, e aqueles obtidos a partir da otimização dos parâmetros do modelo cinético proposto, listados nas Tabelas V.1 e V.2 respectivamente, verifica-se boa concordância, indicando a validade do modelo proposto.

Tabela V.2 - Valores das constantes de velocidade e energias de ativação para reação catalítica segundo o modelo cinético de primeira ordem para a produção de aldeídos aromáticos, a uma pressão parcial de oxigênio de 5bar e pressão total de 20bar.

Aldeídos aromáticos		$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$			ΔE KJ/mol
		373K	393K	413K	
Lignina	k_L	5,39	11,60	23,50	43,76
Vanilina	k_1	0,53	2,08	3,83	63,64
	k_5	23,28	28,73	31,93	10,18
Siringal- deído	k_4	1,93	7,93	15,00	66,04
	k_7	70,30	127,0	216,7	35,97
p-Hidro- xibenzal.	k_3	0,60	1,45	4,50	64,11
	k_6	4,67	8,96	18,33	43,62
Outros produtos	k_2	2,33	0,16	0,17	-

Observa-se na Tabela V.2 que as energias de ativação referentes às formações do aldeídos são aproximadamente iguais. O p-hidroxibenzaldeído, conforme já comentado anteriormente e agora comprovado, é o aldeído menos sujeito à degradação posterior. No caso da vanilina e do siringaldeído esperava-se uma energia de ativação menor para este

último, como indicavam os perfis das curvas de formação e degradação de ambos (Figura V.4).

O rendimento e a seletividade do processo catalítico foram avaliados comparando-se o comportamento das reações catalisadas com aquelas na ausência do sólido catalítico, através de suas constantes de velocidade. Os perfis experimentais de concentração para a degradação da lignina em ambos os casos são apresentados na Figura V.6, para a temperatura de 393K e pressão parcial de oxigênio de 5bar. Na Tabela V.3 estão listadas as

Tabela V.3 - Valores das constantes de velocidade das etapas dos processos não catalítico e catalítico segundo modelos cinéticos de primeira ordem, a uma temperatura de 393K e pressão parcial de oxigênio de 5bar.

Componentes		$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	
		não catalítica	catalítica
Lignina	k_L	6,53	11,60
Vanilina	k_1	0,16	2,08
	k_5	71,32	28,73
Siringaldeído	k_4	0,18	7,93
	k_7	61,67	127,0
p-Hidroxibenzaldeído	k_3	0,15	1,45
	k_6	31,92	8,96
Outros produtos	k_2	6,04	0,16

constantes de velocidade, nestas condições, estimadas segundo um modelo pseudo-homogêneo de primeira ordem, para as reações não catalítica e catalítica. Comparando-se os comportamentos previstos pelo modelo para a degradação da lignina para os processos

catalíticos e não catalíticos, constata-se, condizente com os resultados experimentais, uma queda mais acentuada da concentração do reagente no primeiro caso. Através de uma análise comparativa das constantes de velocidade estimadas a partir do modelo adotado, nestas condições (Tabela V.3), observa-se que a presença do catalisador aumenta a taxa de degradação da lignina em aproximadamente duas vezes. No entanto, a taxa de produção dos aldeídos é completamente alterada, não só em relação à taxa de formação mas também no que se refere às suas degradações.

Comparando-se o valor da constante de velocidade para a reação catalítica, utilizando o catalisador com granulometria de 90 μ m-105 μ m, com aquele da constante de velocidade k_5 , resultante da reação de oxidação não catalítica da lignina, referente à etapa de degradação da vanilina, isto é, 71,32x10⁻³min⁻¹(Tabela V.3), nas mesmas condições operacionais, observa-se que esta última representa aproximadamente o dobro daquela representativa do processo catalítico. Assim, a ação catalítica reduz a taxa de degradação da vanilina produzida. Por outro lado, quando se compara a taxa de produção de vanilina (k_1) pelo processo não catalítico (Tabela V.3), com aquela na presença de catalisador (Tabela V.2), verifica-se que neste último tem-se um aumento de cerca de 10 vezes na constante de velocidade.

O efeito global da presença do catalisador no meio reacional é portanto não só aumentar significativamente a produção de vanilina mas também dos outros aldeídos. Além disso, observou-se, através de análise comparativa dos cromatogramas de análises em fase gasosa das amostras oriundas do reator, que a presença do catalisador diminui sensivelmente o número de picos, indicando assim a redução da formação de subprodutos. Particularmente, isto pode ser ressaltado através da razão formação/degradação, como pode ser observado na Tabela V.4.

V.6.1.2. Formação dos aldeídos aromáticos. Influência da massa e granulometria do catalisador sobre o rendimento e a seletividade do processo

Os parâmetros do modelo cinético proposto, representados pelas constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, são apresentados na Tabela V.5, ressaltando a

influência da massa de catalisador, fixada sua granulometria, sobre a seletividade do processo catalítico.

Tabela V.4 - Variação das constantes de velocidade para a produção de aldeídos aromáticos em função da presença do catalisador. $T=393K$, $P_{O_2}=5bar$, $P_T=20bar$ e 4% pp. de catalisador.

Aldeídos aromáticos	Constantes de velocidade		
Vanilina	k_1	F	↑ 13 vezes
	k_5	D	↓ 3 vezes
Siringaldeído	k_4	F	↑ 44 vezes
	k_7	D	↓ 2 vezes
p-Hidroxibenzaldeído	k_3	F	↑ 10 vezes
	k_6	D	↑ 3 vezes
Outros produtos	k_2	F	↓ 40 vezes

*F= formação do aldeído, D= degradação(oxidação) do aldeído.

Na Figura V.16 são apresentados os rendimentos em aldeídos em função da conversão da lignina, variando-se a carga de catalisador. O efeito catalítico pode também ser comprovado comparando-se a constante de velocidade k_2 , relacionada à formação de outros produtos. A presença do catalisador reduz a formação de produtos indesejáveis em aproximadamente quarenta vezes, indicando uma significativa melhoria da seletividade em aldeídos associada ao processo catalítico(Tabelas V.3 e V.4).

Uma análise comparativa (Tabela V.5) dos valores das constantes de velocidade das etapas de reação relacionadas à produção de aldeídos, permite verificar que o aumento na carga catalítica de 2,5% pp. para 4,0% pp., referente à faixa de granulometria de 90 μ m-105 μ m, é bastante favorável às produções de vanilina e p-hidroxibenzaldeído, com redução das ordens de grandeza das constantes de velocidade de degradação (k_5 , k_6) e desfavorável em relação ao siringaldeído, com elevação da constante k_7 . Na Tabela V.6 estas tendências

Tabela V.5 - Influência da massa de catalisador (granulometria de 90 μ m-105 μ m) sobre a seletividade do processo de oxidação úmida da lignina para a produção de aldeídos aromáticos, a uma temperatura de 393K , pressão parcial de oxigênio de 5bar, pressão total de 20bar .

Componentes		$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$		
		s/cat	2,5%pp.	4,0%pp.
Lignina	k_L	6,53	6,55	11,60
Vanilina	k_1	0,16	1,33	2,08
	k_5	71,32	50,0	28,7
Siringaldeído	k_4	0,18	4,20	7,93
	k_7	61,67	20,8	127,0
p-Hidroxibenzaldeído	k_3	0,15	1,00	1,45
	k_6	31,92	25,2	8,96
Outros produtos	k_2	6,04	0,02	0,16

estão quantificadas relativamente às formações e degradações dos aldeídos. Nesta situação, a formação de outros produtos também é majorada em aproximadamente 8 vezes, indicando uma queda na seletividade do processo em aldeídos nessas condições.

Aplicando o mesmo critério de análise para as Tabelas V.7 e V.8, onde duas faixas de granulometria são comparadas, observa-se que o aumento na granulometria do catalisador de 90 μ m - 105 μ m para 150 μ m - 200 μ m, afeta negativamente o processo catalítico como um todo para a produção de aldeídos aromáticos. Este efeito pode ser constatado na Figura V.17 através da comparação dos rendimentos em aldeídos, para estas faixas de granulometria, em função da conversão da lignina. A seletividade do processo é

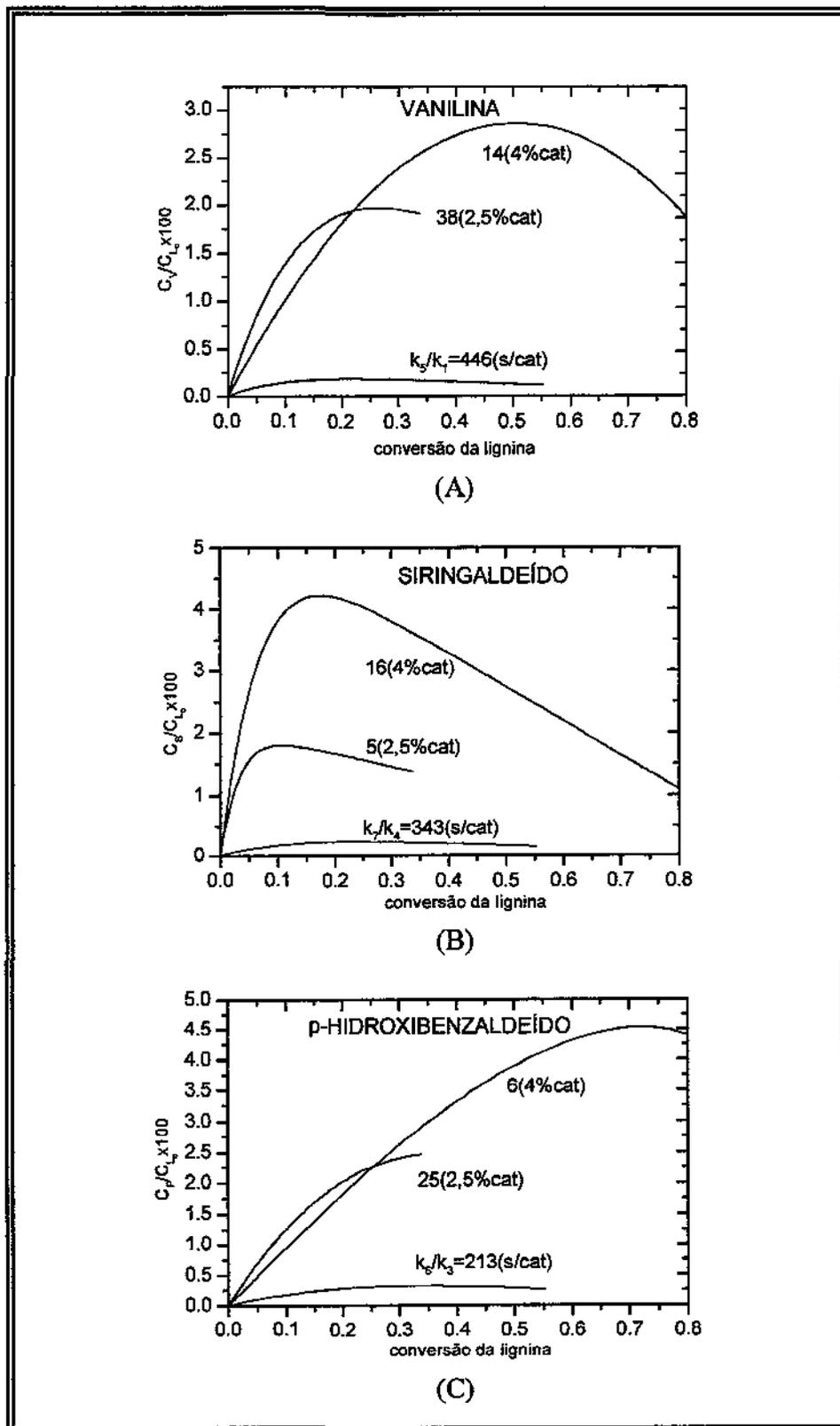


Figura V.16 – Rendimento em aldeídos aromáticos em função da carga de catalisador, para granulometria de 90 μ m - 105 μ m, temperatura de 393K e pressão parcial de oxigênio de 5bar.

ainda mais comprometida que na situação anterior, com um aumento na constante de velocidade para a formação de outros produtos da ordem de 60 vezes.

Tabela V.6 - Variação das constantes de velocidade para a produção de aldeídos aromáticos em função da massa de catalisador (granulometria de 90 μ m-105 μ m) de 2,5% pp. para 4,0% pp.. T=393K, P_{O₂}=5bar, P_T=20bar.

Aldeídos aromáticos	Constantes de velocidade		
Vanilina	k ₁	F	↑ 2 vezes
	k ₅	D	↓ 2 vezes
Siringaldeído	k ₄	F	↑ 2 vezes
	k ₇	D	↑ 6 vezes
p-Hidroxibenzaldeído	k ₃	F	↑ 1,5 vezes
	k ₆	D	↓ 3 vezes
Outros produtos	k ₂	F	↑ 8 vezes

*F= formação do aldeído, D= degradação(oxidação) do aldeído.

Avaliando o comportamento do processo de oxidação catalítica da lignina, em função das variáveis operacionais analisadas, verifica-se que a utilização do catalisador de paládio suportado em γ -alumina, com carga catalítica da ordem de 3% pp., granulometria em torno de 100 μ m, temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar, para uma pressão total de 20bar, conduz aos melhores resultados em termos de produção seletiva de aldeídos aromáticos.

Tabela V.7 - Influência da granulometria do catalisador (4% pp.) no rendimento e na seletividade da reação catalítica para a produção de aldeídos aromáticos, a uma temperatura de 393K, pressão parcial de oxigênio de 5bar e pressão total de 20bar.

Componentes		$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	
		90-105 μm	150-200 μm
Lignina	k_L	11,60	14,80
Vanilina	k_1	2,08	1,10
	k_5	28,73	0,50
Siringaldeído	k_4	7,93	2,50
	k_7	127,0	0,76
p-Hidroxibenzaldeído	k_3	1,45	1,83
	k_6	8,96	0,50
Outros produtos	k_2	0,16	9,33

Tabela V.8 - Variação das constantes de velocidade para a produção de aldeídos aromáticos em função da granulometria de 90 μm -105 μm e 150 μm -200 μm , para uma carga catalítica de 4,0% pp., T=393K, P_{O_2} =5bar, P_T =20bar.

Aldeídos aromáticos	Constantes de velocidade		
Vanilina	k_1	F	↓ 2 vezes
	k_5	D	↓60 vezes
Siringaldeído	k_4	F	↓ 3 vezes
	k_7	D	↓ 160 vezes
p-Hidroxibenzaldeído	k_3	F	sem alteração
	k_6	D	↑ 3 vezes
Outros produtos	k_2	F	↑60 vezes

*F= formação do aldeído, D= degradação(oxidação) do aldeído.

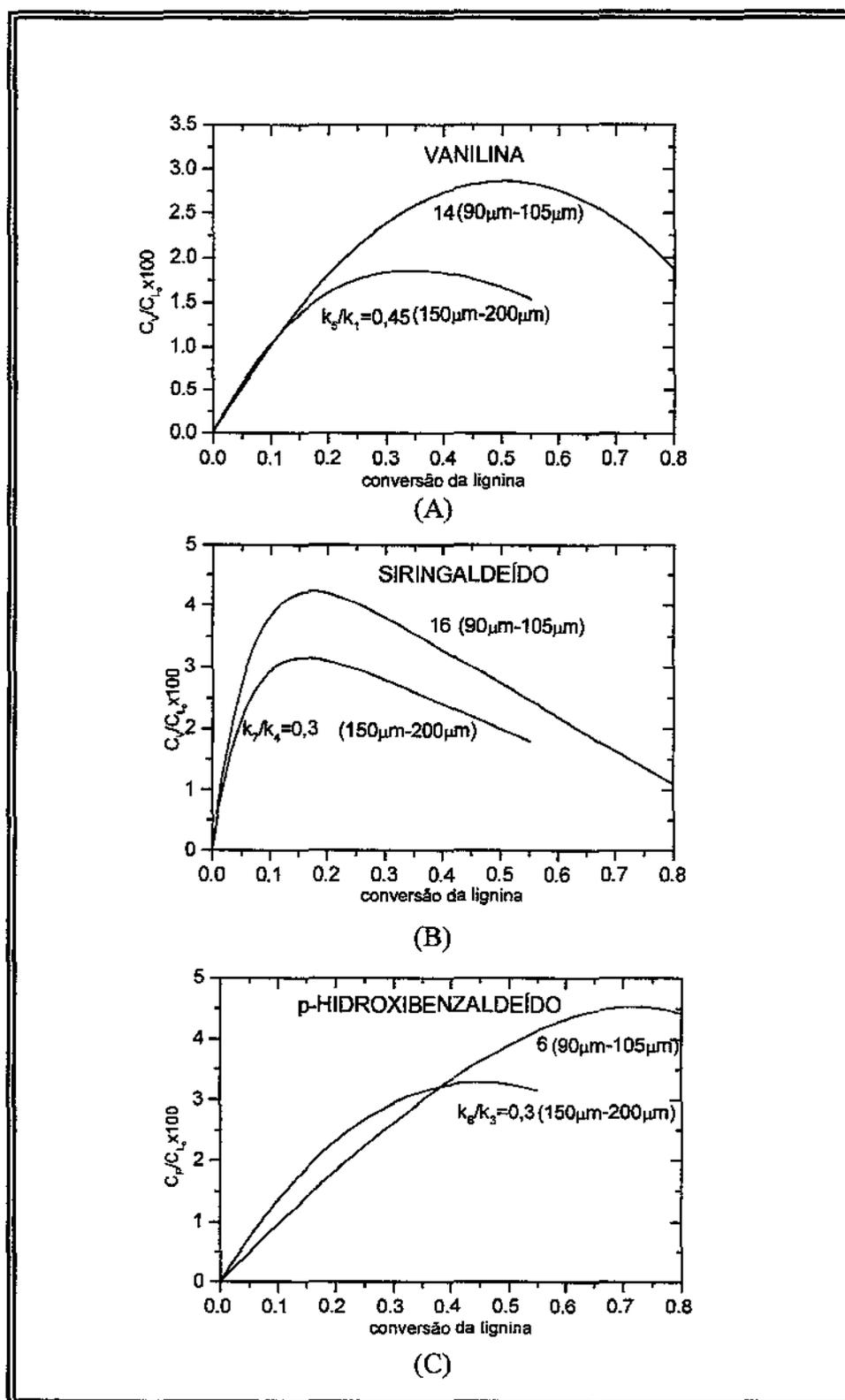


Figura V.17 – Rendimentos em aldeídos em função da granulometria do catalisador, para uma carga catalítica de 4% pp., temperatura de 393K e pressão parcial de oxigênio de 5bar.

V.6.1.3. Influência da pressão de oxigênio sobre a degradação da lignina e a produção de aldeídos aromáticos

A influência da pressão parcial de oxigênio no processo de oxidação catalítica da lignina, referido anteriormente, produz efeito semelhante ao da temperatura, isto é, um aumento ou redução faz com que os tempos onde ocorrem as concentrações máximas dos aldeídos se desloquem.

Os parâmetros do modelo cinético representando a reação de oxidação catalítica da lignina estão listados na Tabela V.9, mostrando comparativamente os efeitos da pressão parcial do oxigênio entre 2bar e 10bar.

Tabela V.9 - Variação das constantes de velocidade sob o efeito da concentração de oxigênio para a temperatura de 393K, pressão total de 20bar, concentração de catalisador de 4% pp., granulometria de 90 μ m - 105 μ m.

Componentes		$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$		
		2bar	5bar	10bar
Lignina	k_L	6,53	11,60	16,40
Vanilina	k_1	1,37	2,08	2,24
	k_5	46,4	28,73	49,10
Siringaldeído	k_4	3,83	7,93	2,97
	k_7	133,0	127,0	69,10
p-Hidroxibenzaldeído	k_3	1,33	1,45	3,33
	k_6	23,6	8,96	66,10
Outros produtos	k_2	0,73	0,16	7,86

A avaliação cinética da oxidação catalítica da lignina sob o efeito da pressão parcial de oxigênio foi dificultada devido à exotermicidade da reação no seu início, quando da liberação do oxigênio, ao se aplicar pressões parciais superiores a 4 bar. No entanto, seu comportamento global nos indica que o aumento da pressão parcial de oxigênio acima de 5 bar conduz a uma elevada taxa de degradação da lignina, mas com rendimentos não correspondentes em termos de formação de aldeídos. Na realidade foi observado experimentalmente que, após 1 hora de reação, a pressão no reator se elevava, mesmo com a alimentação de oxigênio interrompida, significando geração de dióxido de carbono pela violenta degradação da molécula de lignina. No início da reação este comportamento não pode ser observado, provavelmente por ter sido mascarado pelo consumo excessivo de oxigênio.

Embora as taxas de formação para os aldeídos tenham se elevado com o aumento da pressão parcial de oxigênio, excetuando-se o siringaldeído, para pressões parciais de oxigênio superiores a 5bar, as taxas de degradação dos mesmos decresceram, para pressões parciais até 5bar, apresentando comportamento semelhante àquele apresentado pelo aumento da granulometria do catalisador. Não há no entanto explicação plausível para este fato.

V.4. CONCLUSÕES

A oxidação úmida de soluções alcalinas de lignina, utilizando catalisador de paládio suportado em γ -alumina, nas condições de 373K a 413K, em meio oxidante sob pressões parciais de oxigênio de 2bar a 10bar, permitiu, sob condições otimizadas, um aumento da ordem de vinte vezes no rendimento da reação em relação à produção de aldeídos aromáticos e uma redução na formação de produtos indesejáveis de aproximadamente quarenta vezes. Foi possível nestas condições obter 99,17% da vanilina potencialmente recuperável da lignina do bagaço de cana-de-açúcar, considerada como aldeído de referência, proveniente da lignina utilizada no estudo.

A degradação da lignina foi caracterizada, para temperaturas superiores a 393K, por uma etapa inicial rápida, com energia de ativação de 44,26KJ/mol, na qual praticamente

todo o reagente foi despolimerizado. Na sequência foi observada uma etapa lenta, com energia de ativação de 0,97KJ/mol.

As energias de ativação das etapas de degradação da lignina para a produção dos três aldeídos têm valores semelhantes, da ordem de 65KJ/mol, indicando que a lignina utilizada é formada por precursores, em proporções aproximadamente iguais, capazes de produzir a vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído.

O modelo cinético global capaz de descrever o comportamento do processo de oxidação catalítica da lignina teve sua quantificação representada adequadamente por um sistema de reações complexas do tipo série/paralelo, com etapas obedecendo leis cinéticas de primeira ordem. A avaliação dos parâmetros do modelo, representados pelas constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem permitiu, através de análise comparativa, a avaliação das influências dos parâmetros operacionais sobre os rendimentos e as seletividades do processo.

O aumento da carga catalítica de 2,5% pp. para 4,0% pp., referente à granulometria média de 97,5 μ m, a uma temperatura de 393K e pressão parcial de oxigênio de 5bar, favorece a produção de aldeídos, resultando em um aumento correspondente no rendimento. A seletividade do processo, no entanto, fica comprometida, com um aumento de cerca de oito vezes na taxa de formação de produtos indesejáveis. O aumento na granulometria média do catalisador para 175 μ m, nas mesmas condições operacionais e com carga catalítica de 4% pp., reduz como um todo o rendimento do processo, ficando a seletividade ainda mais comprometida que na situação anterior, com um aumento de cerca de sessenta vezes na taxa de formação de outros produtos.

A avaliação cinética do processo sob a influência da pressão parcial de oxigênio foi prejudicada devido à controlabilidade da reação para pressões parciais acima de 4 bar. Contudo pode-se assegurar que, nestas condições, embora a taxa de degradação da lignina seja elevada, a seletividade do processo em aldeídos é extremamente prejudicada.

Como resultado da análise global do processo de oxidação catalítica da lignina, obtida do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo Organosolv ácido, podemos concluir que as condições mais favoráveis, dentro dos limites considerados, visando a produção de aldeídos aromáticos, indicam uma carga catalítica da ordem de 3% pp., para uma

concentração de lignina de 60g/L em solução alcalina de NaOH 2N , temperatura de 393K e pressão parcial de oxigênio de 5bar. A granulometria mais adequada para o uso de catalisador é de cerca de 100 μ m.

CAPÍTULO VI

**PRODUÇÃO DE ALDEÍDOS AROMÁTICOS EM REATOR
DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO CONTÍNUO**

VI.1 INTRODUÇÃO

O projeto do reator de leito fluidizado trifásico contínuo, com detalhes de construção já descritos no Capítulo II, teve como objetivo a produção de aldeídos aromáticos a partir da oxidação catalítica úmida da lignina. A opção por operação em leito fluidizado, relativamente ao sistema contínuo em leito de lama, deveu-se ao custo adicional que resultaria da aquisição de equipamentos para recuperação do catalisador arrastado para fora do sistema, o que inviabilizaria sua construção em escala de laboratório.

A modelagem do reator, descrevendo o comportamento dos reagentes e produtos na fase líquida, recorreu à cinética da oxidação catalítica da lignina já definida no Capítulo V. Aplicou-se o modelo da dispersão axial pseudo-heterogêneo (MDAH), com transferência de massa externa ao grão catalítico, considerando dispersão na fase líquida. Parâmetros como a retenção das fases, foram introduzidos no modelo a partir de determinações experimentais segundo o método dinâmico da distribuição dos tempos de residência, descrito no Capítulo III. Os coeficientes de transferência de massa foram estimados por meio de correlações citadas na literatura, e são apresentados no Capítulo IV, Tabela IV.1. Do mesmo modo, número de Peclet para a fase líquida com valor de 0,72 foi obtido através da Equação III.43.

VI.2. MODELAGEM FENOMENOLÓGICA DO REATOR

Os reatores de leito de fluidizado trifásicos contínuos, embora simples na sua construção, possuem, como já vimos anteriormente, um comportamento hidrodinâmico complexo que varia consideravelmente com as propriedades físico-químicas das fases envolvidas, e com as condições operacionais. Em geral, o procedimento para o projeto e operação destes reatores é condicionado ao nível de produção requerido, com compromisso no rendimento e seletividade para as reações envolvidas. Estes dados permitirão a escolha das chamadas condições operacionais ajustáveis (DECKWER e SHUMPE, 1993), tais como, velocidade superficial das fases, temperatura, pressão e direção dos fluxos (concorrente ou contracorrente). As propriedades físicas da mistura reacional, isto é, densidades, viscosidades, difusividades, tensão superficial, assim como informações cinéticas e termodinâmicas das reações envolvidas compõem a quantificação do sistema.

Um modelo fenomenológico que considera certo nível de mistura na fase contínua (lama), considerada como pseudo-homogênea, tenta capturar a essência dos efeitos físicos observados. Para tanto, considera a fase líquida, contendo a lignina e produtos dissolvidos sujeitos à oxidação, escoando segundo um fluxo empistonado ao qual está sobreposto um efeito de dispersão axial. Este modelo formulado constitui o *modelo da dispersão axial heterogêneo* (MDAH).

O modelo da dispersão axial (MDAH) tem sido freqüentemente utilizado para simular a performance dos reatores de leito fluidizado trifásicos contínuos. Esta formulação provê um método conveniente para descrever o tipo de escoamento existente entre os limites compreendidos entre o fluxo empistonado (PFR) e a mistura perfeita (CSTR). No entanto, alguns autores (DECKWER et al. 1993) têm criticado a aplicabilidade de um modelo com apenas um único parâmetro, o coeficiente de dispersão axial, para descrever completamente os efeitos de não idealidade hidrodinâmica do reator. Alguns pontos importantes não considerados neste caso são: circulação macroscópica da fase líquida, especialmente no regime heterogêneo, assim como a existência de diferentes classes de bolhas. Contudo, o MDAH ainda permite uma abordagem adequada para se examinar a performance do reator em diferentes níveis de mistura das fases, principalmente para reatores em escala piloto com grandes razões comprimento / diâmetro, operando em regime homogêneo.

VL.2.1. MODELO DA DISPERSÃO AXIAL PSEUDO-HETEROGÊNEO (MDAH)

A base conceitual para o desenvolvimento do modelo da dispersão axial aplicado ao sistema trifásico envolve as seguintes considerações:

- fluxo contínuo concorrente da fase dispersa (gás) e fase contínua (lama);
- as resistências à transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido são descritas pela teoria dos dois filmes;
- a resistência difusiva intraparticular será considerada através do fator de efetividade interno do catalisador, calculado em função do módulo de Thiele, considerando o modelo como pseudo-heterogêneo;
- a reação na superfície do catalisador terá sua cinética intrínseca descrita segundo um

- modelo do tipo lei de potência de primeira ordem, já definida no Capítulo V;
- o transporte de massa na direção axial será por convecção e dispersão axial;
 - a carga catalítica, constantes de adsorção dos componentes e a concentração de oxigênio serão consideradas através de suas inserções nas constantes de velocidade do sistema reacional;
 - o sistema é isotérmico, não sendo considerados gradientes de temperatura no grão catalítico assim como no reator;
 - a pressão de vapor da fase contínua (lama) é desprezível comparada à pressão exercida pelo agente oxidante (ar atmosférico).

A formulação do modelo é introduzida efetuando-se um balanço de massa em um elemento diferencial de volume do reator, considerando que a fase gasosa é o ar atmosférico, e que estão presentes na fase líquida oxigênio dissolvido, lignina, e produtos das reações de oxidação. As equações do balanço assim se estabelecem:

-na fase gasosa para o oxigênio,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_G C_{G,O_2}) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_G E_G \frac{\partial}{\partial x} C_{G,O_2} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (u_G C_{G,O_2}) - k_L a \left(\frac{C_{G,O_2}}{H} - C_{L,O_2} \right) \quad (VI.1)$$

-na fase líquida para o oxigênio,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_L C_{L,O_2}) = & \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_L E_L \frac{\partial}{\partial x} C_{L,O_2} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (u_L C_{L,O_2}) + k_L a \left(\frac{C_{G,O_2}}{H} - C_{L,O_2} \right) - \\ & - (k_S a_S)_{O_2} (C_{L,O_2} - C_{S,O_2}) \end{aligned} \quad (VI.2)$$

-na fase líquida para a lignina,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_L C_{L,l}) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_L E_L \frac{\partial}{\partial x} C_{L,l} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (u_L C_{L,l}) - (k_S a_S)_l (C_{L,l} - C_{S,l}) \quad (VI.3)$$

-do mesmo modo para a vanilina,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_L C_{L,v}) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_L E_L \frac{\partial}{\partial x} C_{L,v} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (u_L C_{L,v}) - (k_S a_S)_v (C_{L,v} - C_{S,v}) \quad (\text{VI.4})$$

-igualmente para o siringaldeído,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_L C_{L,s}) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_L E_L \frac{\partial}{\partial x} C_{L,s} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (u_L C_{L,s}) - (k_S a_S)_s (C_{L,s} - C_{S,s}) \quad (\text{VI.5})$$

-e para o p-hidroxibenzaldeído,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_L C_{L,p}) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_L E_L \frac{\partial}{\partial x} C_{L,p} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (u_L C_{L,p}) - (k_S a_S)_p (C_{L,p} - C_{S,p}) \quad (\text{VI.6})$$

para o fluido na fase sólida, temos:

-para o oxigênio,

$$(k_S a_S)_{O_2} (C_{L,O_2} - C_{S,O_2}) = (1 - \varepsilon_G) m_c \eta_{O_2} R_{O_2} \quad (\text{VI.7})$$

-para a lignina,

$$(k_S a_S)_l (C_{L,l} - C_{S,l}) = (1 - \varepsilon_G) \eta_l (-k_l C_{s,l}) \quad (\text{VI.8})$$

-para a vanilina,

$$(k_S a_S)_v (C_{L,v} - C_{S,v}) = (1 - \varepsilon_G) \eta_v (k_l C_{s,l} - k_5 C_{s,v}) \quad (\text{VI.9})$$

-para o siringaldeído,

$$(k_S a_S)_s (C_{L,s} - C_{S,s}) = (1 - \varepsilon_G) \eta_s (k_4 C_{s,l} - k_7 C_{s,s}) \quad (\text{VI.10})$$

-e para o p-hidroxibenzaldeído,

$$(k_S a_S)_p (C_{L,p} - C_{S,p}) = (1 - \varepsilon_G) \eta_p (k_3 C_{s,l} - k_6 C_{s,p}) \quad (\text{VI.11})$$

A distribuição do catalisador ao longo do reator pode ser representada como:

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(E_c \frac{\partial C_c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left[(u_{CT} - u_s / 1 - \varepsilon_G) C_c \right] \quad (\text{KATO et al., 1972}) \quad (\text{VI.12})$$

VI.2.1.1. Modelo reduzido

As Equações VI.1 – VI.12 apresentam-se na sua forma mais geral, podendo ser simplificadas a partir das seguintes considerações, constituindo o MDAH reduzido:

- o oxigênio está dissolvido na fase líquida e sua concentração será considerada uniforme ao longo do reator devido à sua baixa solubilidade no meio reacional;
- as partículas do catalisador estão distribuídas uniformemente ao longo do reator;
- o reator esta operando em regime estacionário e isotérmico;
- a variação espacial da velocidade superficial da lama, números de Peclet (Pe_L e Pe_G), assim como as retenções (ε_G e ε_L) são desprezíveis;
- a queda de pressão ao longo do reator é desconsiderada.

Escrevendo o sistema de equações na forma adimensional, de acordo com os parâmetros definidos na tabela VI.1, e considerando as simplificações anteriores, nos restringimos às quantificações sobre os componentes da fase líquida. Para estes componentes tem-se:

- para a lignina,

$$\frac{\varepsilon_L}{Pe_L} \frac{d^2 C_{L,l}^*}{dz^2} - \frac{dC_{L,l}^*}{dz} - St_{S,l} (C_{L,l}^* - C_{S,l}^*) = 0 \quad (\text{VI.13})$$

-para a vanilina,

$$\frac{\varepsilon_L}{Pe_L} \frac{d^2 C_{L,v}^*}{dz^2} - \frac{dC_{L,v}^*}{dz} - St_{S,v} (C_{L,v}^* - C_{S,v}^*) = 0 \quad (VI.14)$$

-para o siringaldeído,

$$\frac{\varepsilon_L}{Pe_L} \frac{d^2 C_{L,s}^*}{dz^2} - \frac{dC_{L,s}^*}{dz} - St_{S,s} (C_{L,s}^* - C_{S,s}^*) = 0 \quad (VI.15)$$

-e para o p-hidroxibenzaldeído,

$$\frac{\varepsilon_L}{Pe_L} \frac{d^2 C_{L,p}^*}{dz^2} - \frac{dC_{L,p}^*}{dz} - St_{S,p} (C_{L,p}^* - C_{S,p}^*) = 0 \quad (VI.16)$$

Para o fluido na fase sólida, tem-se:

-para a lignina

$$St_{S,l} (C_{L,l}^* - C_{S,l}^*) = \eta_l R_l^* \quad (IV.17)$$

-para a vanilina,

$$St_{S,v} (C_{L,v}^* - C_{S,v}^*) = \eta_{O_2} R_v^* \quad (IV.18)$$

-para o siringaldeído,

$$St_{S,s}(C_{L,s}^* - C_{S,s}^*) = \eta_s R_s^* \quad (\text{IV.19})$$

-e para o p-hidroxibenzaldeído,

$$St_{S,p}(C_{L,p}^* - C_{S,p}^*) = \eta_p R_p^* \quad (\text{IV.20})$$

As condições de contorno para o sistema de equações acima são:

- na entrada do leito em $Z=0$,

$$\frac{\varepsilon_L}{Pe_L} \frac{dC_{L,l}^*}{dz} = C_{L,l}^* - C_{L,l,E}^* \quad (\text{VI.21})$$

$$\frac{\varepsilon_L}{Pe_L} \frac{dC_{L,v}^*}{dz} = C_{L,v}^* - C_{L,v,E}^* \quad (\text{VI.22})$$

$$\frac{\varepsilon_L}{Pe_L} \frac{dC_{L,s}^*}{dz} = C_{L,s}^* - C_{L,s,E}^* \quad (\text{VI.23})$$

$$\frac{\varepsilon_L}{Pe_L} \frac{dC_{L,p}^*}{dz} = C_{L,p}^* - C_{L,p,E}^* \quad (\text{VI.24})$$

-na saída do leito em $Z=1$

$$\frac{dC_{L,l}^*}{dz} = 0 \quad (\text{V.25})$$

$$\frac{dC_{L,v}^*}{dz} = 0 \quad (\text{VI.26})$$

$$\frac{dC_{L,s}^*}{dz} = 0 \quad (\text{VI.27})$$

$$\frac{dC_{L,p}^*}{dz} = 0 \quad (\text{VI.28})$$

VI.2.2. SOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ÚMIDA CATALÍTICA DA LIGNINA

O modelo da dispersão axial descrito pelas equações VI.13 a VI.28 constitui um problema de contorno para o conjunto de equações diferenciais ordinárias de segunda ordem, não homogêneas, com exceção da equação representativa da variação da concentração da lignina ao longo do reator. A solução do sistema de equações foi obtida analiticamente através de um programa computacional desenvolvido no software MAPLE, versão 6.

A simulação do processo de oxidação catalítica da lignina, objetivando a descrição dos perfis de concentração da lignina e dos aldeídos aromáticos, ao longo do reator trifásico, considerou como parâmetros de operação a temperatura de 393K, pressão de 4bar catalisador de paládio (4% pp.) em γ -alumina, com concentração de 4% pp., granulometria na faixa de 400 μ m a 500 μ m e concentração de lignina na fase líquida de 30g/L em solução de NaOH 2N. O ar atmosférico foi considerado como agente oxidante. Os demais

Tabela V.1 - Parâmetros adimensionais do modelo da dispersão axial.

DESCRIÇÃO	GRUPO	DEFINIÇÃO
Posição axial	Z	x/L
Concentração de lignina na lama	$C_{L,l}^*$	$C_{L,l}/C_{L,l,E}$
Concentração de vanilina na lama	$C_{L,v}^*$	$C_{L,v}/C_{L,l,E}$
concentração de siringald. na lama	$C_{L,s}^*$	$C_{L,s}/C_{L,l,E}$
concentração de p-hidro. na lama	$C_{L,p}^*$	$C_{L,p}/C_{L,l,E}$
Conc. de lignina na sup. do cat.	$C_{S,l}^*$	$C_{S,l}/C_{L,l,E}$
Conc.. de vanilina na sup. do cat.	$C_{S,v}^*$	$C_{S,v}/C_{L,l,E}$
Conc. de siring. na sup. do cat.	$C_{S,s}^*$	$C_{S,s}/C_{L,l,E}$
Conc. de p-hidro. na sup. do cat.	$C_{S,p}^*$	$C_{S,p}/C_{L,l,E}$
Peclet da fase líquida	Pe_L	$u_{L,E}L/E_L$
Nº de Stanton L-S para a lignina	$St_{S,l}$	$(k_S a_S)_l L / u_{L,E}$
Nº de Stanton L-S para a vanilina	$St_{S,v}$	$(k_S a_S)_v L / u_{L,E}$
Nº de Stanton L-S para o siringald.	$St_{S,s}$	$(k_S a_S)_s L / u_{L,E}$
Nº de Stanton L-S para o p-hidro.	$St_{S,p}$	$(k_S a_S)_p L / u_{L,E}$
Vel. de reação para a lignina	R_l^*	$-\eta_l k_l C_{S,l}^* z / u_{L,E}$
Vel. de reação para a vanilina	R_v^*	$\eta_v (k_1 C_{S,l}^* - k_5 C_{S,v}^*) z / u_{L,E}$
Vel. de reação para o siringaldeído	R_s^*	$\eta_s (k_4 C_{S,l}^* - k_7 C_{S,s}^*) z / u_{L,E}$

parâmetros do modelo foram obtidos através dos dados das tabelas III.2 e IV.1 para o meio reacional e retenção gasosa, respectivamente. O número de Peclet, com valor de 0,72, foi calculado pela Equação III.43. Os fatores de efetividade, obtidos de maneira semelhante àqueles descritos no item V.4, considerando o grão catalítico com diâmetro médio de $450\mu\text{m}$, foi unitário para a vanilina e o p-hidroxibenzaldeído, e 0,95 para o siringaldeído. As constantes de velocidade para todas as etapas da reação estão listadas na Tabela V.2.

As previsões do modelo para a variação da concentração da lignina e dos aldeídos vanilina, siringaldeído e p-hidroxibenzaldeído, ao longo do reator, estão apresentadas nas figuras V.1 e V.2, respectivamente.

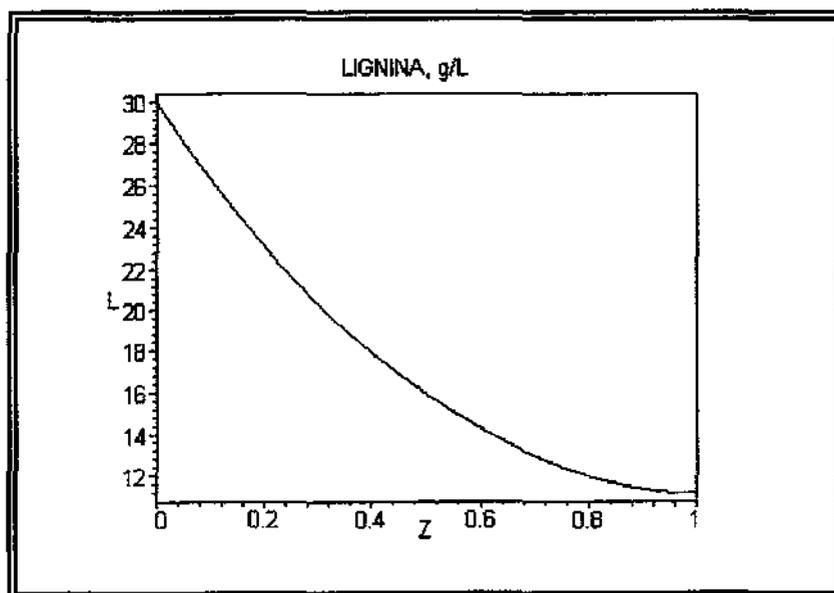


Figura VI.1 – Perfil de concentração da lignina ao longo do reator de leito fluidizado trifásico contínuo, segundo as previsões do modelo da dispersão axial, para a temperatura de 393K, utilizando ar atmosférico como agente oxidante, na pressão de 4bar.

Segundo as previsões do modelo da dispersão axial, aplicado na fase líquida, a concentração final da lignina é de cerca de 12g/L, representando uma conversão de 40% do reagente na saída do reator. O rendimento total em aldeídos foi de 12%, com 2,0% para a vanilina, 4,0% para o siringaldeído, e 6,0% para o p-hidroxibenzaldeído.

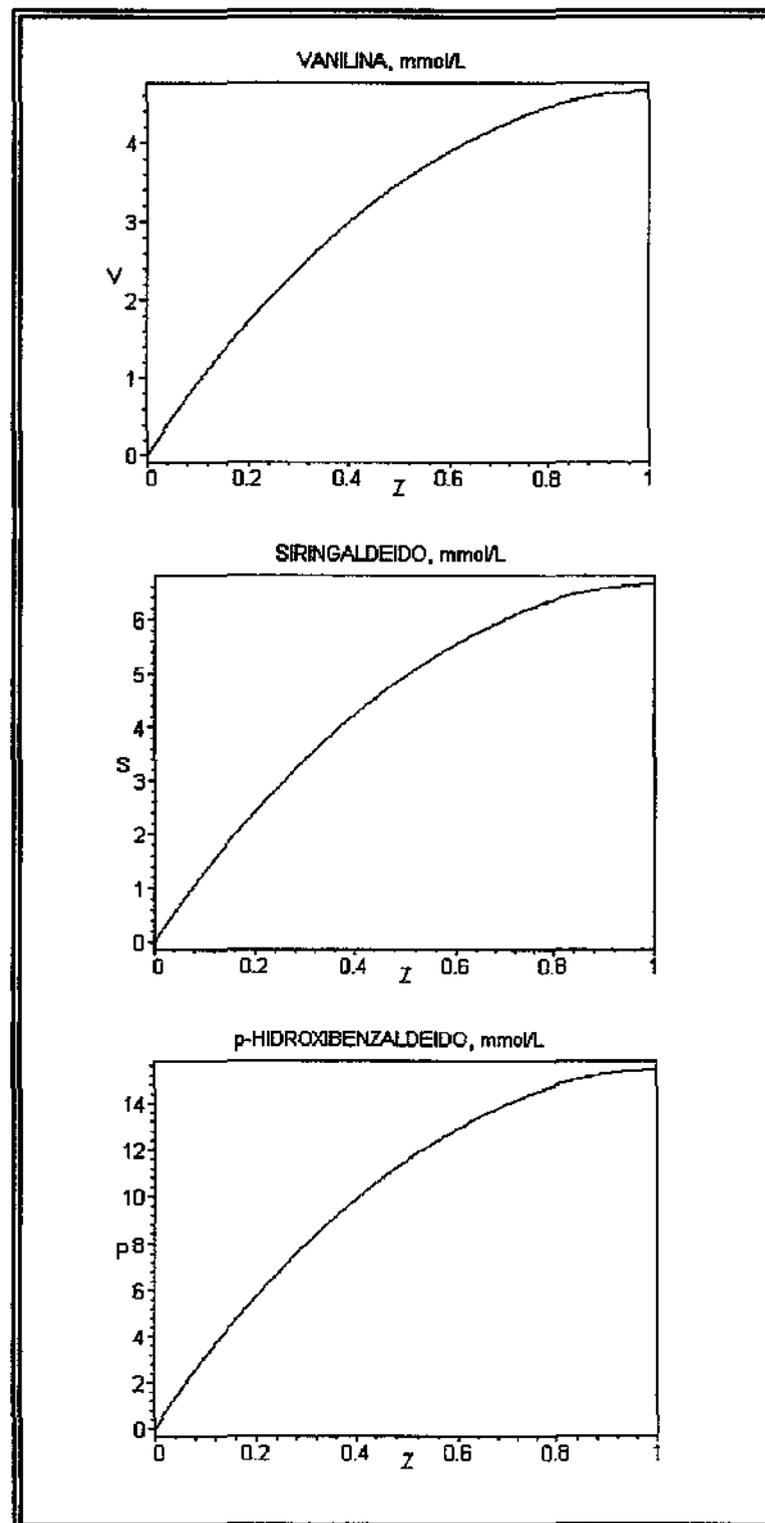


Figura VI.2 – Perfil de concentração dos aldeídos aromáticos ao longo do reator de leito fluidizado trifásico contínuo, segundo as previsões do modelo da dispersão axial, para a temperatura de 393K, utilizando ar atmosférico como agente oxidante, na pressão de 4bar.

VI.2.3 PRODUÇÃO DE ALDEÍDOS AROMÁTICOS EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO TRIFÁSICO CONTÍNUO

Tendo em vista o processamento catalítico da lignina em operação contínua, foram avaliadas experiências no reator de leito fluidizado contínuo.

Os testes operacionais do reator transcorreram em oito horas de operação contínua. Neste período foram avaliadas as influências da temperatura e da vazão da fase líquida, dentro dos limites disponíveis de operação da unidade mini-piloto. Análises do meio de reação foram realizadas. Para tanto, o reator foi provido de quatro pontos de amostragem situados ao longo do leito. Os resultados experimentais estão apresentados em termos das concentrações de vanilina e siringaldeído. As análises cromatográficas do meio de reação não apresentaram resultados sistemáticos para o p-hidroxibenzaldeído. Em algumas amostragens a sua presença foi detectada, no entanto, não foi possível avaliar a evolução da sua formação com o tempo de operação do reator. Verificando-se suas constantes físicas, isto é, ponto de fusão de 319K, e observando-se que não apresenta ponto de ebulição, pois sublima acima desta temperatura, este comportamento indica que este aldeído estava sendo arrastado para fora do reator juntamente com a fase gasosa ao longo do experimento.

O procedimento experimental foi dividido em três etapas: a primeira etapa teve duração de três horas, com o reator operando em baixa vazão da fase líquida e baixa temperatura; na segunda etapa, com a mesma duração, a vazão foi mantida e a temperatura elevada; na última etapa, com duração de duas horas, elevou-se a vazão mantendo-se a temperatura.

VI.2.3.1 Resultados experimentais e discussão

VI.2.3.1.1 Produção de vanilina. Influência da temperatura e vazão da fase líquida

Os resultados experimentais referentes à produção de vanilina em 8h de operação do reator são mostrados na Figura VI.3. Durante a operação a pressão foi mantida constante em 4bar. Até 3h de reação, Figura VI.3 (A), as condições experimentais foram mantidas em 373K e vazão da fase líquida de 5L/h, correspondendo a um tempo espacial de 3h. Nesta etapa observa-se que, a partir de 1,5h não se verificam alterações nos perfis de concentração,

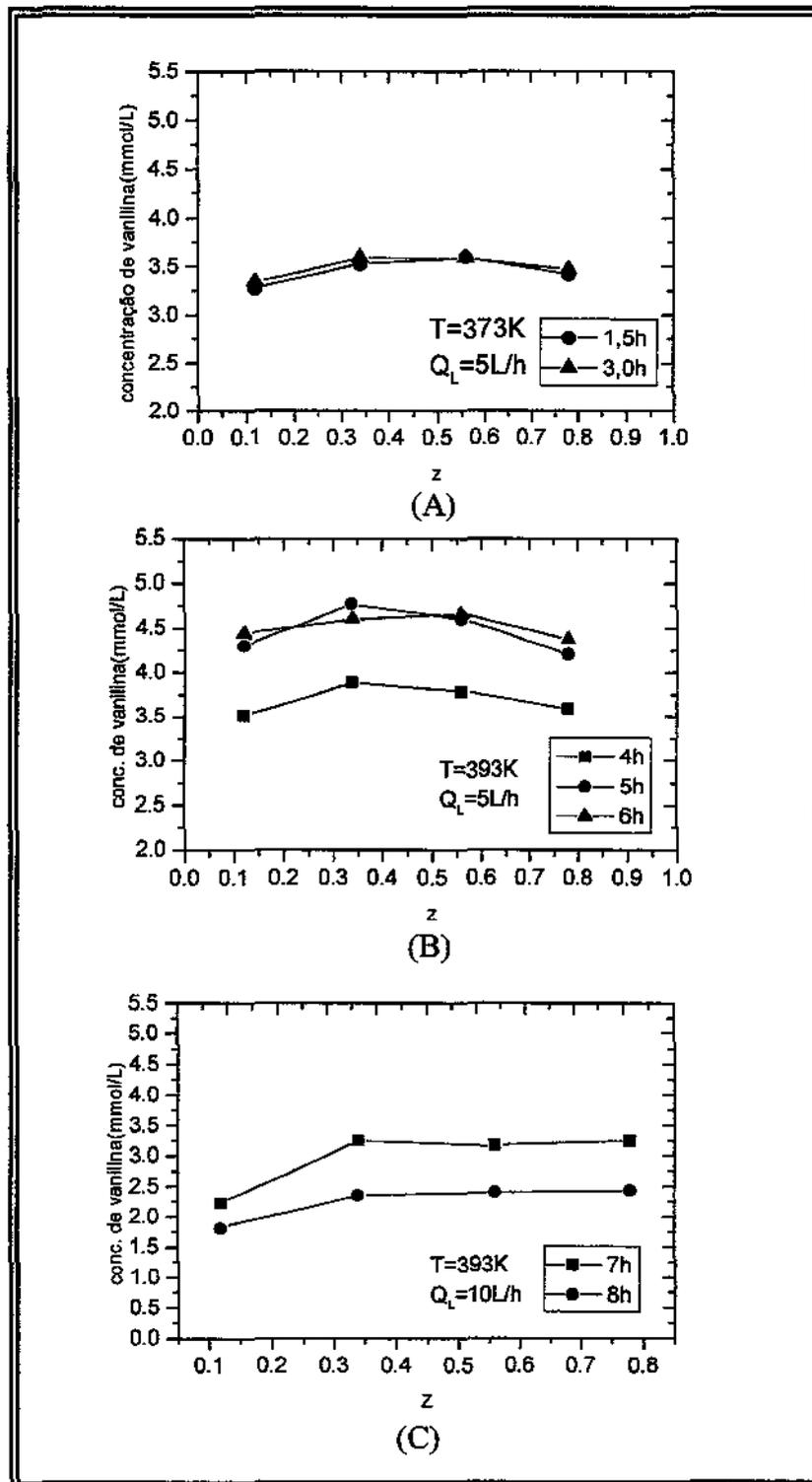


Figura VI.3 Perfil de concentração da vanilina ao longo do reator de leito fluidizado trifásico contínuo, obtido experimentalmente durante oito horas de operação, utilizando ar atmosférico como agente oxidante, na pressão de 4bar.

indicando obtenção de regime estacionário, representando uma concentração de 3,5mmol/L de vanilina, próximo à saída do reator, no último ponto de amostragem.

A partir de 3h de operação, segunda etapa, a temperatura foi elevada para 393K, mantida a vazão da fase líquida. Na Figura VI.3 (B), verifica-se que uma hora após a variação de temperatura, o reator ainda opera em regime transiente, voltando ao regime estacionário após 5h de operação, isto é, 2h após a imposição da variação de temperatura. A concentração de 4,3mmol/L medida no último ponto de amostragem, isto é, 80% do comprimento do reator, representa um aumento de cerca de 10% em relação à etapa anterior.

Na sequência, após 6h de operação, terceira etapa do experimento, com a temperatura mantida constante em 393K até o final, a vazão da fase líquida foi duplicada para 10L/h, correspondendo a um tempo espacial da fase líquida de 1,5h. Na Figura VI.3 (C) verifica-se que 1h após a variação da vazão da fase líquida, o reator ainda opera em regime transiente. Após 8h de reação a concentração de vanilina era de 3,0mmol/L, representando numa redução de cerca de 30% na concentração de vanilina em relação à etapa anterior, isto é, 4,3mmol/L. Observa-se ainda alteração no perfil de concentração, identificando-se uma acentuação crescente na parte inicial do reator.

VI.2.3.1.1 Produção de siringaldeído. Influência da temperatura e vazão da fase líquida

Os perfis experimentais de concentração representativos do comportamento do siringaldeído durante 8h de operação do reator são mostrados na Figura VI.4. Com comportamento semelhante à vanilina, a produção de siringaldeído atingiu regime estacionário em 1,5h de operação na temperatura de 373K e vazão da fase líquida de 5L/h, representando uma concentração de 3,4 mmol/L deste aldeído [Figura VI.4 (A)].

Observa-se na Figura VI.4 (B), que a alteração na temperatura de 373K para 393K, após 3h de operação, segunda etapa do experimento, resulta em um aumento na concentração de 3,4mmol/L para 7,5mmol/L, no último ponto de amostragem, correspondendo a 80% do comprimento útil do reator. O tempo necessário para o reator voltar a operar em regime estacionário foi de 2h.

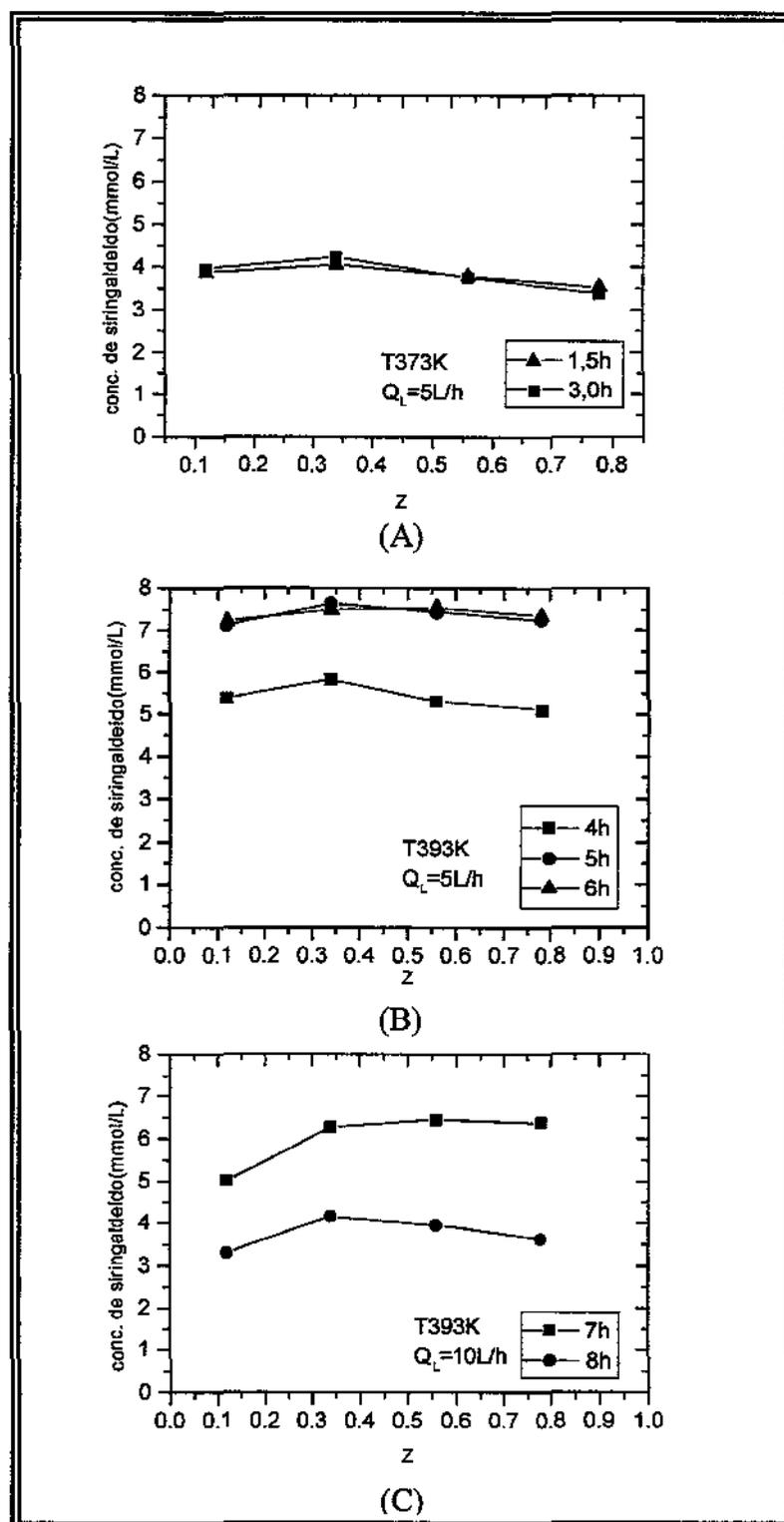


Figura VI.4 Perfil de concentração do siringaldeído ao longo do reator de leito fluidizado trifásico contínuo, obtido experimentalmente durante oito horas de operação, utilizando ar atmosférico como agente oxidante, na pressão de 4bar.

Na terceira etapa do experimento, com a temperatura mantida constante em 393K até o final, e duplicando a vazão da fase líquida, após 6h de reação, observou-se, de acordo com a Figura VI.4 (C), uma redução da concentração de siringaldeído de 6,3mmol/L para 3,5mmol/L.

VI.3 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na operação do reator de leito fluidizado trifásico demonstram a viabilidade da condução da reação de oxidação úmida catalítica da lignina em regime contínuo. Considerando a operação do reator contínuo na temperatura de 393K, vazão da fase líquida de 5L/h, e concentração de lignina de 30g/L foi possível alcançar concentrações de 4,3mmol/L para vanilina e 6,3mmol/L para o siringaldeído. Considerando as previsões do modelo da dispersão axial para a concentração de saída do p-hidroxibenzaldeído, isto é, 14,8mmol/L, é possível obter-se um rendimento em aldeídos de cerca de 12% em relação a lignina.

A influência da temperatura sobre o rendimento do processo em relação à produção de aldeídos foi menos pronunciada quando comparada àquela observada na avaliação cinética da reação em reator de leito de lama mecanicamente agitado. No reator contínuo um aumento na temperatura de 20 graus resultou em um aumento no rendimento dos aldeídos analisados (vanilina e siringaldeído) de cerca de 10% comparativamente àquela observada no reator mecanicamente agitado, considerando neste caso o tempo de reação de 0,5h, onde ocorrem as concentrações máximas.

As previsões do modelo da dispersão axial pseudo-heterogêneo considerando os resultados obtidos na temperatura de operação de 393K, indicaram valores compatíveis com aqueles obtidos experimentalmente na posição situada a 80% do comprimento do reator. Os perfis de concentração gerados pelo modelo, no entanto, se afastaram das curvas experimentais, embora se aproximem na parte final do reator. Esta discrepância é característica do modelo, no qual os níveis de mistura do reator são representados por um único parâmetro, o coeficiente da dispersão axial. Como pode ser observado pelos perfis de concentração experimentais, os níveis de mistura no reator se apresentam bastante pronunciados, de tal forma que um único parâmetro de dispersão é insuficiente para representá-los.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS

FUTUROS

VII.1 CONCLUSÕES

Perspectivas de realização de novos processos químicos industriais de valorização da biomassa vegetal direcionam esforços para o aproveitamento de um sub-produto da cana-de-açúcar. Considerando-se a possibilidade de disponibilização de frações macromoleculares da matéria lignocelulósica em meios alcalinos aquosos, aplicou-se uma metodologia de transformação oxidativa, em fase líquida, objetivando a agregação de valor, via produção de intermediários químicos e produtos finais derivados. Limitações em conversão, rendimentos e seletividade, inerentes ao desenvolvimento de novos processos, conduziram à operação e avaliação do processamento em sistema contínuo, buscando justificativas em termos da produção dos derivados.

A utilização do excedente do bagaço de cana-de-açúcar, produzido anualmente no Brasil, oriundo da indústria do açúcar e do álcool, tem se voltado principalmente como matéria prima na produção de fertilizantes orgânicos e obtenção de celulose para transformação em embalagens. Como subproduto destas indústrias surge uma fonte abundante de matéria orgânica, a lignina, que tem sido pouco utilizada. A oxidação úmida catalítica da lignina com ar atmosférico mostrou ser uma alternativa importante, em relação aos processos usuais, na produção de aldeídos aromáticos com ampla utilização nos mais variados campos industriais.

A condução do presente trabalho permitiu que a fração lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar, solubilizada em meio alcalino (NaOH), fosse processada em presença de um catalisador sólido, por via oxidativa, operando-se em sistemas reacionais descontínuos e contínuos. Como etapa inicial, procedeu-se a avaliação cinética da oxidação catalítica da lignina. A degradação da lignina foi caracterizada, para temperaturas superiores a 393K, por uma etapa inicial rápida, com energia de ativação de 44,26KJ/mol, na qual praticamente todo o reagente era despolimerizado, seguida de uma etapa lenta, com energia de ativação de 0,97KJ/mol. A partir do conhecimento experimental do processo, propôs-se um esquema reacional considerando-se que a lignina é convertida tanto diretamente na fase líquida como na superfície do catalisador, enquanto os aldeídos são formados preferencialmente sob a ação catalítica. O modelo cinético global capaz de descrever o comportamento do processo de oxidação da lignina foi representado

adequadamente por um sistema de reações complexas do tipo *série/paralelo*, com etapas obedecendo leis cinéticas de primeira ordem.

Ficou evidenciado que oxidação úmida catalítica da lignina, utilizando um catalisador de paládio suportado em γ -alumina, operando um processo trifásico em batelada, para a fase líquida, em condições de baixo consumo energético, isto é, temperaturas da ordem de 393K e pressões de oxigênio em torno de 5bar, é capaz de aumentar em cerca de vinte vezes o rendimento da reação em relação à produção de aldeídos aromáticos, em comparação aos processos homogêneos tradicionais de oxidação utilizando catalisadores não suportados. Nestas condições foi possível obter aproximadamente 99% da vanilina recuperável da lignina do bagaço de cana-de-açúcar. O aumento na seletividade do processo em aldeídos foi ainda mais significativo, da ordem de quarenta vezes .

Detendo-se sobre o comportamento da fase gasosa procedeu-se a avaliação hidrodinâmica do reator de leito fluidizado trifásico, construído visando a produção de aldeídos aromáticos em processo contínuo. Foi identificada, em testes pre-operacionais, a ocorrência de regime de borbulhamento homogêneo, com baixo nível de dispersão para a fase gasosa e elevado nível de mistura na fase líquida. Este último efeito foi comprovado experimentalmente pelo achatamento dos perfis de concentração na fase líquida resultante da operação do reator na condução da reação de oxidação da lignina. A referida avaliação foi possível recorrendo-se à aplicação do método dinâmico da distribuição dos tempos de residência à fase gasosa, com a utilização de um traçador gasoso de baixa solubilidade na fase líquida, nas condições experimentais. Este procedimento permitiu, mesmo na presença de sólidos, a análise isolada dos efeitos hidrodinâmicos inerentes ao escoamento do gás, representada adequadamente por um modelo dinâmico formulado para tal fim. A exclusão dos termos referentes à transferência de massa no balanço material do traçador permitiu soluções simplificadas para o modelo dinâmico.

A transposição da operação descontínua do processo de oxidação úmida catalítica para uma operação contínua, tendo em vista a perspectiva de produção industrial de aldeídos aromáticos, foi possível através da utilização do reator de leito fluidizado trifásico. A produção de aldeídos aromáticos no reator contínuo permitiu não só a validação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, como também o modelo da dispersão axial

pseudo-heterogêneo(MDA) aplicado ao processo. O rendimento operacional máximo obtido, com o reator operando com uma vazão de ar de 1000 L/h, vazão da fase líquida de 5L/h, carga catalítica de 4%pp. e pressão de 4bar, foi de aproximadamente 12% para a formação de aldeídos em relação à concentração da lignina alimentada.

Previsões de avaliação do comportamento do processo reativo de oxidação catalítica no reator trifásico contínuo foram viabilizadas segundo simulações resultantes da aplicação do modelo pseudo-heterogêneo (MDAH) previamente formulado. Os perfis estacionários de concentração dos componentes lignina e aldeídos aromáticos foram descritos fazendo uso das leis cinéticas intrínsecas de pseudo-primeira ordem estabelecidas. Os resultados obtidos, considerando a operação do reator na temperatura de 393K, vazão da fase líquida de 5L/h, foi concentrações de 4,8mmol/L para vanilina e 6,6mmol/L para o siringaldeído e 14,6mmol/L para o p-hidroxibenzaldeído representando um rendimento em aldeídos de cerca de 12% em relação a lignina.

VII.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O processo de oxidação úmida catalítica(CWAO) aplicado à lignina mostrou-se atrativo no que se refere à sua produtividade e seletividade em aldeídos, no entanto, a investigação e aplicação de outros catalisadores de menor custo fazem-se necessárias. Tratando-se de um meio reacional complexo e fortemente oxidativo, estudos de desativação do catalisador são importantes não só visando a produção em regime contínuo como em batelada. No primeiro caso, a desativação acentuada do catalisador inviabilizaria a aplicação de reatores trifásicos de leito fixo (reatores do tipo trickle bed), que surgem como alternativa natural aos reatores de leito fluidizado trifásicos contínuos, principalmente em se tratando de reações complexas do tipo série-paralelo, que visam a seletividade para os produtos intermediários. Adicionalmente, o custo do catalisador pode inviabilizar economicamente o processo. Ainda com relação ao tipo de reator, tratando-se a oxidação catalítica uma reação com exotermicidade acentuada, o reator de leito fluidizado trifásico contínuo ainda é a melhor opção.

Estudos de otimização paramétrica requerem aprofundamento visando a produção econômica de um aldeído específico, pois como pode ser observado, algumas combinações de parâmetros de operação conduzem ao mesmo resultado.

Finalmente, considerando a viabilidade do processo estudado, pode-se orientar a produção de intermediários segundo o tipo de matéria prima lignina a ser usada. Tratando-se a lignina de um polímero amorfo, cuja estrutura varia não só em função do vegetal que a origina, mas também do seu processo de isolamento, outras fontes podem ser pesquisadas, principalmente se a vanilina for o produto de maior interesse. Neste aspecto, ligninas oriundas de madeiras macias são mais indicadas. Licores negros oriundos da indústria do papel e celulose são também alternativas atrativas, principalmente em função do volume produzido.

BIBLIOGRAFIA

ADACHI, S., TANIMOTO, M. e MATSUNO, R. Kinetics of the alkaline nitrobenzene oxidation of lignin rice straw. *The Chemical Engineering Journal*, v.49, p.17-1992.

ADLER, E. *Wood Science Technology*. v.11, p.169.1977.

AKITA, K. e YOSHIDA, F.. Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v.12, p.76-80, 1973.

ALBAL, R. S., SHAH, Y. T. e SHUMPE, A, CARR, N. L. Mass transfer in multiphase agitated contactors. *The Chemical Engineering Journal*, v.27, p.61-80, 1983.

AYRES, D. C. e LOIKE, J. D. *Lignins Chemicals, Biological and Clinical Properties*. Series: *Chemistry and Pharmacology of Natural Products*. Phillipson, J. D., Ayres, D. C., Baxter, H., Eds. Cambridge University Press. Cambridge, U.K., 1990.

BANG, W., LU, X., DUQUENNE, A. M., NIKOV, I. e BASCOUL, A. Glucose oxidation in a three-phase stirred airlift reactor: experiments and model. *Catalysis Today*, v.48, p. 125-130, 1999.

BARTOS, T. M. e SATTERFIELD, C. N. Effects of finely divided solids on mass transfer between a gas and an organic liquid. *American Institute of Chemical Engineering*, v.32, p.773-781, 1986.

BATISTA, J., PINTAR, A. MANDRINO, D., JENKO, M. e MARTIN, V. XPS and TPR experimentation of γ -alumina-supported Pd-Cu catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.206, p.113-124, 2001.

BEENACKERS, A. A. C. M. e VAN SWAAIJ, W. P. M. Mass transfer in gas-liquid slurry reactors. *Chemical Engineering Science*, v.48, n.18, p.3109-3139, 1993.

BEG, S. A., HASSAN, M. M. e NAQVI, M. S. M. Hydrodynamics and mass transfer in a cocurrent packed column: a theoretical study. *The Chemical Engineering Journal*, v.63, p.93-103, 1996.

BENAR, P., SCHUCHARDT, U. e NIMZ, H. Characterization of acetosolv and formacell lignins from sugar cane bagasse. *Fourth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Woods Components*, v.5, p.29-32, 1995.

BESSION, M. e GALLEZOT, P. Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts. *Catalysis Today*, v.57, p.127-141, 2000.

BHAGWAT, S. S. Gas-liquid-solid reaction: importance of the bubbles near solid-liquid interface. *Chemical Engineering Science*, v.45, p.1130-1133, 1990.

BIARDI, G. e BALDI, G. Three-phase catalytic reactors. *Catalysis Today*, v.52, p.223-234, 1999.

BIRD, R. B., STEWART, W. e LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, London, 1960.

BIST, D. P. S., NEGI, J. S., SINGH, M. M. e GUHA, S. R. D. Effect of delignification on S/V ratio (of Eucalyptus Grandis Lignin). *IPPTA*, v.19, p.29, 1982.

BOX, M. J. A new method of constrained optimization and a comparison with other methods. *Computer Journal*, v.8, p.42-52, 1965.

BRIENS, L. A., BRIENS, C. L., MARGARITS, A. e HAY, J. Minimum fluidization velocity in gas-liquid-solid fluidized beds. *AIChE Journal*, v. 43, p.1180-1189, 1997.

BROWNING, B. L. *Methods of Wood Chemistry*. Interscience Publisher, New York, London, Cap. 26, 1978.

BUKUR, D. B., PATEL, S. A. e DAYLE, J. R. Gas holdup and solids dispersion in a three phase slurry bubble column. *American Institute of Chemical Engineering*, v.36, p.1731-1735, 1990.

BURGHARDT, A. e BARTELMUS, G. Hydrodynamics and mass transfer in three-phase cocurrent reactors. *Chemical Engineering Science*, v.51, p.2733-2738, 1996.

BUZZI-FERRARIS, G. Planning of experiments and kinetics analysis. *Catalysis Today*, v.52, p.125-132, 1999.

CANAS, S., CALDEIRA, I., LEANDRO, M. C., SPRANGER, M. I., CLÍMACO, M. C. e BELCHIOR, A. P. Phenolic compounds in a Lourinhã, brandy extracted from different woods. *2nd International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, (ECSOC-2), 1998.

CARBERRY, J. J. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, 1976.

CARIOCA, J. O. B. e ARORA, H. L. *Biomassa. Fundamentos e Aplicações Tecnológicas*. Fortaleza, Ed da UFC. 1984.

CHOPEY, N. P. *Handbook of Chemical Engineering Calculation*. McGraw-Hill, 1994.

CHUANG, K. T., ZHOU, B. e TONG, S. Kinetics and mechanism of catalytic oxidation of formaldehyde over hydrophobic catalysts. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v.33, p.1680-1686, 1994.

CLARK, K. N. The effect of high pressure and temperature on phase distributions in a bubble columns. *The Chemical Engineering Journal*, v.20, p.59-67, 1990.

CREIGHTON, R. H. J., GIBBS, R. D. e HIBBERT, H. Studies on lignin and related compounds. LXXV Alkaline nitrobenzene oxidation of plant materials and application to taxonomic classification. *Journal of American Chemical Society*, v.66, p.32-37, 1944.

DANCKWERTS, P. V. *Gas-liquid Reaction*. McGraw-Hill, 1970.

DECKWER, W.D, LOUISI, Y, ZAIDI, A. e RALEK, M. Hydrodynamic properties of the Fisher-Tropsch slurry process. *Industrial Engineering and Chemical Research*, v.19, p.699-708, 1980.

DECKWER, W.D., e SHUMPE, A. Improved tools for bubble column reactor design and scale-up. *Chemical Engineering Science* v.48, p.888-911, 1993.

DECKWER, W.D, e SHUMPE, A. *Reaktionstechnik in Blasensäulen*. Salle+Sauerlander, Frankfurt am Main, 1980.

FAFELT, J. S. e CLARK, J. H. Recent advances in the partial oxidation of molecules using heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*. v.57, p33-44, 2000.

FAN, L. S. *Gas-liquid-solid fluidization engineering*. Boston: Butterworths. 1989.

FAN, L. S., JEAN, R. e KITANO, K. On the operating regimes of cocurrent upward gas-liquid-solid systems with liquid as continuous phase. *Chemical Engineering Science* v.42, p.1853-1855, 1987.

FAN, L. S., SATIJA, S. e WISECARVER, K. Pressure fluctuation measurements and flow regime transitions in gas-liquid-solid fluidized beds. *American Institute of The Chemical Engineering Journal*, v.32, p.338-340, 1986.

FARGUES, C., MATHIAS, A. e RODRIGUES, A. Kinetics of vanillin production from kraft lignin oxidation. *Industrial Engineering and Chemical Research*, v.35, p.28-36, 1996.

FARGUES, C.; MATHIAS, A. e RODRIGUES, A. Kinetics of Vanilin Production from Kraft Lignin Oxidation. *Industrial Engineering and Chemistry Research.*, v.35, p.28-36, 1996.

FENGEL, D. e WEGNER, G. *Das Papier*, 37 Jahrgang, Heft 10A, p.22-31, 1983.

FENGEL, D. e WEGNER, G. *Wood-Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter & Co., Berlim, New York, Cap 6, 1983.

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall International Editions, 1992.

FORNI, L. Mass and heat transfer in catalytic reactions. *Catalysis Today*, v.52, p.147-152, 1999.

FORTIN, Y. *Récteurs à lit fluidisé triphasique: caractéristiques hydrodynamiques et mélange des particules solides*. Tese de doutorado, Universidade de ParisVI, Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, Solaize, Paris, France.

FREUDENBERG, K. e NEICH, A. C. *Constitution and Biosynthesis of Lignin*. Springer-Verlag, Berlim, 1968.

FROMENT, G. F. e BISCHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley & Sons, 1990.

FUKUMA, M., MUROYAMA, K. e YASUNISHI, A. Properties of bubble swarm in a slurry bubble column. *Journal of Chemical Engineering Japanese*, v.20, p 28-33, 1987.

GEANKOPLIS, C. J. *Transport Process and Unit Operation*. John Wiley & Sons, 1978.

GÓDIA, F. e SOLÀ, C. *Fluidized-bed Reactors. Biotechnology Program*, v.11, 1995.

HAMOUDI, S., BELKACEMI, K. e LARACHI, F. Catalytic oxidation of aqueous phenolic solutions catalyst deactivation and kinetics. *Chemical Engineering Science*, v.54, p.3568-3576, 1999.

HARMSSEN, J. M. A., JELEMENSJY, L. e VAN ANDEL-SCHEFFER, P. J. M. Kinetic modeling for wet air oxidation on formic acid on carbon supported platinum catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v.165, p.499-509, 1997.

HARTLEY, R. D.. Improved methods for the estimation by gas-liquid chromatography of lignin degradation products from plants. *Journal of Chromatography*, v.54, p.335-344, 1971.

HIGUCHI, T. *Lignin Structure and Morphological Distribution in Plant Cell Wall. In Lignin Biodegradation: microbiology, chemistry and potential application.* CRC Press, Inc. Boca Raton, FL., v.1, p.1, 1980.

HIKITA, H., ASAI, S., TANIGAWA, K. e KITAO, M.. The volumetric liquid-phase mass transfer coefficient in bubble columns. *Chemical Engineering Journal*, v.22, p. 61-69, 1981.

HILL, C. G. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, John Wiley & Sons, 1977.

IDOGAWA, K., IKEDA, K., FUKUDA, F. e MOROOKA, S. Behavior of bubbles in air-water system in a column under high pressure. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v.26, p.468-474, 1986.

INGA, R.J. E MORSI, B.I. Effect of Operating Variables on the Gas Holdup in a Large-Scale Slurry Bubble Column Reactor Operating with an Organic Liquid Mixture. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v.38, p.928-937, 1999.

JADHAV, S. V. e PANGARKAR, V. G. Particle-liquid mass transfer in three phase sparged reactors. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.66, p.572-578, 1988.

JADHAV, S. V. e PANGARKAR, V. G. Particle-liquid mass transfer in three phase sparged reactors: scale-up effects. *Chemical Engineering Science*, v.46, p.919,927, 1991.

JINESCU, V.V. The rheology of suspensions. *Int. Chemical Engineering*, v.14, p.397-420, 1974

KARA, S., KELKAR, B. G. e SHAH, Y. T. Hydrodynamics and axial mixing in a three- phase bubble column. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v.21, p.584-594, 1982.

KASTANEK, F.,ZAHRADNÍK, J., KRATOCHVÍL, J., CERMÁK, J., *Chemical Reactors for Gas-liquid Systems*. Ellis Horwood, New York, 1993.

KATO, Y. e NISHIWAKI, A. Longitudinal dispersion coefficient of a liquid in a bubble column. *Institute of Chemical Engineering*, v.12, p.182, 1972.

KATO, Y., MOROOKA, S., KAGO, T., SURUWATARI, T e YANG, S. Z. Axial holdup distribution of gas and solid particles in three-phase fluidized bed for gas-liquid(slurry)-solid systems. *Journal of Chemical Japanese*, v.18, p.308-318, 1985.

KAWAMURA, K., SASANO, T. e MIFUNE, A.. Solid-liquid contact in a gas-liquid-solid fluidized bed. *Chemical Engineering Japan*, v.4, p.83-86, 1966.

KAWASE, Y. e MOO-YOUNG, M. Liquid-phase mass transfer coefficient in slurry bubble column reactors: Theory and experimental data in simulated fermentation media. *Chemical Engineering Communication*, v.96, p.177-192, 1990.

KELLER, A. G. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, v.1, 2ª ed., Ed.

John Wiley & Sons, New York, 1970.

KHARE, A.S. e JOSHI, J.B. Effect of the fine particles on gas holdup in three-phase sparged reactors. *Chemical Engineering Journal*, v.44, p. 11-25, 1990.

KLUYTMANS, J. H. J., MARKUSSE, A. P., KUSTER, B. F. M., MARIN, G. B. e SCHOUTEN, J. C. Engineering aspects of the aqueous noble metal catalyzed alcohol oxidation. *Catalysis Today*, v.57, p.143-155, 2000.

KOIDE, K.; HORIBE, K.; KAWABATA, H. e ITO, S. Gas holdup and volumetric liquid-phase mass transfer coefficient in solid-suspended bubble column with draught tube. *Journal of Chemical Engineering*, v.18, p.248-254, 1985.

KORSTEN, H. e HOFFMANN, U. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. *American Institute of Chemical Engineering*, v.42, p.1359-1360, 1996.

KRISHNA, R., WILKINSON, P. M. e VAN DIERENDONCK, L. L. A model for gas holdup in bubble columns incorporating the influence of gas density on flow regime transitions. *Chemical Engineering Science*, v.46, p.2491-2496, 1991.

KUSHALKAR, K. B. e PANGARKAR, V. G. Particle-liquid mass transfer in three-phase mechanically agitated contactors: power law fluids. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v.34, p.2485-2392, 1995.

LAI, Y. Z. e SARKANEN, K. V. *Lignins-Occurence, Formation, Structure and Reaction*. Wiley-Interscience, 1971

LARACHI, F., ILIUTA, I. e BELKACEMI, K. Catalytic wet air oxidation with a deactivating catalyst analysis of fixed and sparged three-phase reactors. *Catalysis Today*. v.64, p.309-320, 2001.

LAVARACK, B. P., GRIFFIN, G. J. e RODMAN, D. Measured kinetics of the acids-catalyzed hydrolysis of sugar cane bagasse to produce xylose. *Catalysis Today*, v.63, p.257-265, 2000.

LEDAKOWICZ, S., BREHM, A. e OGUZ, H. Effect of suspended inert solid particles on gas-liquid mass transfer in mechanically agitated contactors. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, v.13, p.487-501, 1985.

LEE, D. K., KIM, D. S. Catalytic wet air oxidation of carboxylic acids at atmospheric pressure. *Catalysis Today*, v.63, p. 249-255, 2000.

LEVEC, J. *Applied Catalysis A: General*, v.63, L1-L5, 1990.

LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, 1972.

LUCK, F. Wet air oxidation: past and future. *Catalysis Today*. v.53, p.81-91, 1999.

MARMO, L., ROVERO, G. e BALDI, G. Modelling of catalytic gas-solid fluidized bed reactors. *Catalysis Today*, v.52, p.235-247, 1999.

MATHIAS, A. L. e RODRIGUES, A E. Production of vanilin by oxidation of pine kraft lignins with oxygen. *Holzforschung*, 1994.

MIRACCA, I. e CAPONE, G. The staging in fluidized bed reactors: from CSTR to plug-flow. *The Chemical Engineering Journal*, v.82, p.259-266, 2001.

MISHRA, V.V. e MAHAJANI, J.B. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 34, p.2-48, 1995.

NASCIMENTO, E.A., Obtenção e caracterização de coque da lignina hidrolítica do *Eucalyptus Grandis*. Tese de Mestrado, DQ/UFGM, 1989.

- NIKOV, I. e PAEV, K. Palladium on alumina catalyst for glucose oxidation: reaction kinetics and catalyst deactivation. *Catalysis Today*, v.24, p.41-47, 1995.
- NIMZ, H. e ANGEW, R. *Chemical International Edition England.*, v.13: p.313-321, 1974.
- NOCENTINI, M., FAJNER, D., PASQUALI, A. e MAGELLI, F. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 32, p.19-26, 1993.
- NORONHA, F. B., BALDANZA, M. A. S., MONTEIRO, R. S., ARANDA, D. A. G. e SCHMAL, M. The nature of metal oxide on adsorptive and catalytic properties of Pd/MeOx/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.210, p.275-286, 2001.
- OYEVAAR, M. H. e WESTERTERP, K. R. Mass transfer phenomena and hydrodynamics in agitated gas-liquid reactors and bubble columns at elevated pressures: State of the art. *Chemical Engineering Progress*. v.25, p.85-98, 1989.
- OYEVAAR, M. H. e WESTERTERP, K. R. Interfacial areas and gas holdups in gas-liquid contactors at elevated pressures from 0.1 to 8.0 MPa. *Chemical Engineering Science*, v.46, p.1217-1231, 1991.
- OYEVAAR, M., ZIJL, A. e WESTERTERP, R. Interfacial areas and gas hold-ups at elevated pressures in a mechanically agitated gas-liquid reactor. *Chemical Engineering Technology*, v.11, p.1-10, 1988.
- ÖZTÜRK, S. S., SCHUMP, A. e DECKWER, W. D. Organic liquids in a bubble column: holdup and mass transfer coefficients. *American Institute of Chemical Engineering Journal.*, v.33, p.1473-1480, 1987.
- PEREGO, C. e PERATELLO, S. Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, v.52, p.133-145, 1999.

PERSSON, H., THORMÄHLEN, P., ZHDANOV, V. P. e KASEMO, B. Simulation of the kinetics of rapid reactions on supported catalyst particles. *Catalysis Today*, v.52, p.273-288, 1999.

PIMENTA, M. J. A. e FROLINI, E. Lignin utilization as a "macromonomer" in the synthesis of phenolic type resins. *Anais da Associação Brasileira de Química*, v.46, n.1, p.43-49, 1997.

QUINGLIN, Z. e CHUANG, K.T.. Kinetics of wet oxidation of black licor over a Pt-Pd-Ce/alumina catalyst. *Applied Catalysis B*, v.17, p. 321-332,1998.

RAJASHEKHARAM, M. V. e CHAUDHARI, R. V. Kinetics of hydrogenation of p-isobuthyl acetophenone using a supported Ni catalyst in a slurry reactor. *Chemical Engineering Science*, v,51, p.1663-1672, 1996.

RAMACHANDRAN, P. A. e CHAUDAHRI, R. V. *Three-phase catalytic reactors*. New York: Gordon and Breach Science Publication, 1983.

ROY, N. K., GUHA, D. H. e RAO, M. N. Suspension of solids in a bubbling liquid. *Chemical Engineering Science*, v.19, p.215-219, 1964.

SADA, E., KUMAZAWA, H., LEE, C. e FUJIWARA, N. Gas-liquid mass transfer characteristics in a bubble column with suspended spargily soluble fine particles. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v.24, p.255-261, 1985.

SANO, Y., YAMAGUCHI, N. E ADACHI, T.. Mass transfer coefficients for suspended particles in agitated vessels and bubble columns. *Journal of Chemical Engineering Japan*, v.7, p. 255-261, 1974.

SANTACESARIA, E. Fundamental chemical kinetics: the first step to reaction modelling and reaction engineering. *Catalysis Today*, v.52, p.113-123, 1999.

SANTANA, P. L. e MACIEL, R. Impacto da abordagem heterogênea na modelagem de reator de lama catalítico. *XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, v.2, p.649-654, 1995

SARKANEN, K.V., E LUDWIG, C.H., *Lignins. Ocurrence, Formation, Structure and Reactions. Wiley-Interscience*, New York, Cap. 5, 1971.

SCHÜLTER, V. e DECKWER, W. D. Gas-liquid mass transfer in stirred vessels. *Chemical Engineering Science*, v.47, p.2357-2362, 1992.

SCHUMPE, A. K. e DECKWER, W. D. Transport Phenomena in three-phase reactors with fluidized solids. *German Chemical Engineering*, v.7, p.168-177, 1984

SCHUMPE, A. K., SAXENA, A. K. e FANG, L. K. Gas-liquid mass transfer in a slurry bubble column. *Chemical Engineering Science*, v.42, p.1787-1786, 1987.

SCHWEITZER, J.M., BAYLE, J. e GAUTHIER, T. Local gas hold-up in fluidized bed and slurry bubble column. *Chemical Engineering Science*, v.56, p.1103-1110, 2000.

SHAH, T. S. *Gas-Liquid-Solid Reactor Design*. McGraw-Hill, 1979.

SHAH, Y. T., KELKAR, B. G. e DECKWER, W. D. Design parameters estimation for bubble column reactors. *American Institute of Chemical Engineering*, v.28, p.353-379, 1982.

SMITH, D. N. e RÜTER, J. Dispersed solid dynamics in a slurry bubble column. *Chemical Engineering Science*., v.40, p.741-754, 1985.

SMITH, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill, 1981.

STERN, D., BELL, A. e HEINEMANN, H. A theoretical model for the performance of bubble-column reactors used for Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Science*, v.40, p.1665-1677, 1985.

TEKIE, J. LI, Z., MIZAN, T.I., MORSI, B. I., MAIER, E. e SINGH, P. P. Gas-liquid mass transfer in a slurry reactor operating under olefinic polymerization process conditions. *Chemical Engineering Science*, v.51, n.4, p.549-559, 1996.

TERAMOTO, M., TAI, S., NISHII, K. e TERANISHI, H. Effects of pressure on liquid-phase mass transfer coefficients. *The Chemical Engineering Journal*, v.8, p.223-226, 1974.

THOMAS, D.G., Transport characteristics of suspensions: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles. *Journal of Colloid Science*, v.20, p.267-277, 1965

TJATJOPOULOS, G. J. Inversion of the variance-Peclet relationship of the axial dispersion model. *Chemical Engineering Science*, v.52, p.1561-1562, 1997.

VILAR, M. S. P. Valorização Química de Ligninas por Oxidação Catalítica. Dissertação de Mestrado, UFRN, 1996.

VILLERMAUX, J. Trajectory length distribution (TLD), a novel concept to characterize mixing in flow systems. *Chemical Engineering Science*, v.51, p.1939-1946, 1996.

VILLERMAUX, J. *Génie de la Réaction Chimique, Conception et Fonctionnement des Réacteurs*. Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, 1982.

WAUGH, K. C. Kinetic modelling of industrial catalytic processes based upon

fundamental elementary kinetics under ultra high vacuum. *Chemical Engineering Science*, v.51, p.1533-1542, 1996,

WEIZHU, A., QINGLIN, Z., YINGNI, M. e CHUANG, K.T. Pd-based catalysts for catalytic wet oxidation of combined Kraft pulp mill effluents in a trickle bed reactor. *Catalysis Today*, v.64, p.289-296, 2001.

WILD, G., SABERIAN, M., SCHWARTZ, J. L. e CHARPENTIER, J. C. Gas-liquid-solid fluidized-bed reactors. State of the art and industrial possibilities. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v.24, p.639-678, 1984.

WILKINSON, P.M., DIERENDONK L.L.. Pressure and gas density effects on bubble break-up and gas hold-ups in bubble columns. *Chemical Engineering Science*, v.45, p.2309-2315, 1996.

WU, Y., KHADILKAR, M. R., DAHHAN, M. H. e DUDUKOVIC, M. P. Comparison of upflow and downflow two-phase flow packed-bed reactors with and without experimental observation. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v.35, p.395-405, 1996.

ZAHRADNÍK J. e FIALOVÁ, M. The effect of bubbling regime on gas and liquid phase mixing in bubble column reactors. *Chemical Engineering Science*, v.51, p.2491-2500, 1996.

ZHANG, Q. e CHUANG, K. T. Kinetics of wet oxidation of black liquor over a Pt-Pd-Ce/alumina catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.17, p.321-332, 1998.

ZHENG, C.; YAO, B. e FENG, Y. Mass transfer and gas holdup of three-phase fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, v.43, p.2195-2200, 1988.

APÊNDICE I

RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS PRINCIPAIS REAÇÕES UTILIZADAS NA AVALIAÇÃO CINÉTICA DA OXIDAÇÃO ÚMIDA CATALÍTICA DA LIGNINA

EXP10: $C_{L_0}=60\text{g/L}$ em NaOH 2N, $T=393\text{K}$, $P_1=20\text{bar}$, $P_{O_2}=5\text{bar}$.

Catalisador: 2,85%Pd em γ -alumina (90 μm -105 μm)

Carga de catalisador: 2,5% pp..

P= p-hidroxibenzaldeído, V= vanilina, S= siringaldeído, L= lignina, R= outros produtos.

Tempo(h)	P/ C_{L_0}	V/ C_{L_0}	S/ C_{L_0}	L/ C_{L_0}	R/ C_{L_0}
0	0	0	0	1	0
0.25	0.01219	0.01394	0.0176	0.9138	0.04115
0.5	0.01879	0.01784	0.01762	0.8499	0.09585
0.75	0.02172	0.01822	0.01463	0.7817	0.16374
1	0.02464	0.01859	0.01163	0.7344	0.21073

EXP13: $C_{L_0}=60\text{g/L}$ em NaOH 2N, $T=393\text{K}$, $P_1=20\text{bar}$, $P_{O_2}=10\text{bar}$.

Catalisador: 2,85%Pd em γ -alumina (90 μm -105 μm)

Carga de catalisador: 4,0% pp..

P= p-hidroxibenzaldeído, V= vanilina, S= siringaldeído, L= lignina, R= outros produtos.

Tempo(h)	L/ C_{L_0}	V/ C_{L_0}	R/ C_{L_0}	P/ C_{L_0}	S/ C_{L_0}
0	1	0	0	0	0
0.25	0.304	0.01884	0.62694	0.02686	0.02336
0.5	0.29647	0.02588	0.64191	0.02955	0.02639
0.75	0.28894	0.01961	0.64193	0.02994	0.01958
1	0.25763	0.02245	0.67851	0.02278	0.01867
1.5	0.22077	0.01592	0.72522	0.02555	0.0126
2	0.16885	0.01171	0.81581	0.001941	0.00167

EXP14: $C_{L_0}=60\text{g/L}$ em NaOH 2N, $T=393\text{K}$, $P_T=20\text{bar}$, $P_{O_2}=2\text{bar}$.

Catalisador: 2,85%Pd em γ -alumina ($90\mu\text{m}$ - $105\mu\text{m}$)

Carga de catalisador: 4,0% pp..

P= p-hidroxibenzaldeído, V= vanilina, S= siringaldeído, L= lignina, R= outros produtos.

Tempo(h)	L/ C_{L_0}	V/ C_{L_0}	R/ C_{L_0}	P/ C_{L_0}	S/ C_{L_0}
0	1	0	0	0	0
0.25	0.9326	0.01698	0.00417	0.01929	0.02358
0.5	0.86974	0.01874	0.06426	0.02583	0.02143
0.75	0.81112	0.01917	0.1202	0.02987	0.01964
1	0.75645	0.01998	0.17207	0.03263	0.01887
1.5	0.65791	0.0186	0.27426	0.03199	0.01724
2	0.58135	0.01873	0.35165	0.03159	0.01668

EXP15: $C_{L_0}=60\text{g/L}$ em NaOH 2N, $T=393\text{K}$, $P_T=20\text{bar}$, $P_{O_2}=2\text{bar}$.

Catalisador: 2,85%Pd em γ -alumina ($150\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$)

Carga de catalisador: 4,0% pp..

P= p-hidroxibenzaldeído, V= vanilina, S= siringaldeído, L= lignina, R= outros produtos.

Tempo(h)	L/ C_{L_0}	V/ C_{L_0}	R/ C_{L_0}	P/ C_{L_0}	S/ C_{L_0}
0	1	0	0	0	0
0.25	0.73735	0.01038	0.21279	0.0182	0.02128
0.5	0.52375	0.01221	0.41990	0.0241	0.02003
1	0.42635	0.0114	0.52119	0.02393	0.01713
1.5	0.39884	0.01146	0.54879	0.02591	0.015
2	0.3961	0.01214	0.54879	0.02898	0.01399

EXP16: $C_{L_0}=60\text{g/L}$ em NaOH 2N, $T=393\text{K}$, $P_T=20\text{bar}$, $P_{O_2}=5\text{bar}$.

Catalisador: sem catalisador

Carga de catalisador: sem catalisador

P= p-hidroxibenzaldeído, V= vanilina, S= siringaldeído, L= lignina, R= outros produtos.

Tempo(h)	P/ C_{L_0}	V/ C_{L_0}	S/ C_{L_0}	L/ C_{L_0}	R/ C_{L_0}
0	0	0	0	1	0
0.25	0.00202	0.00151	0.00167	0.85804	0.13547
0.5	0.00258	0.00173	0.00239	0.74684	0.24647
0.75	0.00277	0.00176	0.00214	0.69587	0.29745
1	0.00283	0.00159	0.00191	0.66812	0.32555
1.25	0.00288	0.00142	0.00182	0.6163	0.37759
1.5	0.00292	0.00131	0.00173	0.56447	0.42956
1.75	0.00294	0.00123	0.00168	0.53505	0.45911
2	0.00274	0.0012	0.00162	0.50562	0.48861
2.25	0.00301	0.00115	0.00163	0.50174	0.49247

EXP18: $C_{L_0}=60\text{g/L}$ em NaOH 2N, $T=393\text{K}$, $P_T=20\text{bar}$, $P_{O_2}=5\text{bar}$.

Catalisador: 2,85%Pd em γ -alumina (150 μm -200 μm)

Carga de catalisador: 4%pp.

P= p-hidroxibenzaldeído, V= vanilina, S= siringaldeído, L= lignina, R= outros produtos.

Tempo(h)	L/ C_{L_0}	V/ C_{L_0}	R/ C_{L_0}	P/ C_{L_0}	S/ C_{L_0}
0	1	0	0	0	0
0.25	0.87839	0.01051	0.06457	0.01387	0.02938
0.5	0.75595	0.01494	0.17847	0.02048	0.03016
0.75	0.67089	0.01525	0.26086	0.02418	0.02883
1	0.58506	0.01759	0.3502	0.02928	0.02574
1.5	0.49671	0.01559	0.4371	0.02844	0.02216
2	0.40617	0.01583	0.52608	0.03179	0.02014

EXP22: C_{L_0} =60g/L em NaOH 2N, T=373K, P_T =20bar, P_{O_2} =5bar.

Catalisador: 2,85%Pd em γ -alumina (90 μ m-105 μ m)

Carga de catalisador: 4%pp.

P= p-hidroxibenzaldeído, V= vanilina, S= siringaldeído, L= lignina, R= outros produtos.

Tempo(h)	L/ C_{L_0}	V/ C_{L_0}	R/ C_{L_0}	P/ C_{L_0}	S/ C_{L_0}
0	1	0	0	0	
0.25	0.91378	0.00729	0.05342	0.00759	0.01797
0.5	0.84994	0.00953	0.10824	0.01324	0.02105
0.75	0.7817	0.01181	0.1725	0.01506	0.02093
1	0.73443	0.01321	0.2118	0.01879	0.02179
1.5	0.60841	0.01467	0.33812	0.02049	0.01831
2	0.4966	0.01529	0.44727	0.02218	0.01696

EXP23: C_{L_0} =60g/L em NaOH 2N, T=393K, P_T =20bar, P_{O_2} =5bar.

Catalisador: 2,85%Pd em γ -alumina (90 μ m-105 μ m)

Carga de catalisador: 4%pp.

P= p-hidroxibenzaldeído, V= vanilina, S= siringaldeído, L= lignina, R= outros produtos.

Tempo(h)	L/ C_{L_0}	V/ C_{L_0}	R/ C_{L_0}	P/ C_{L_0}	S/ C_{L_0}
0	1	0	0	0	0
0.25	0.8181	0.01855	0.09814	0.02216	0.03905
0.5	0.69848	0.02643	0.20666	0.0331	0.03533
0.75	0.5658	0.0253	0.34	0.0377	0.033
1	0.4408	0.0233	0.46873	0.04253	0.02464
1.5	0.38433	0.02224	0.53638	0.04424	0.01281
2	0.36569	0.01841	0.56634	0.04042	0.00914

EXP24: $C_{L_0}=60\text{g/L}$ em NaOH 2N, $T=413\text{K}$, $P_T=20\text{bar}$, $P_{O_2}=5\text{bar}$.

Catalisador: 2,85%Pd em γ -alumina (90 μm -105 μm)

Carga de catalisador: 4%pp.

P= p-hidroxibenzaldeído, V= vanilina, S= siringaldeído, L= lignina, R= outros produtos.

Tempo(h)	L/ C_{L_0}	V/ C_{L_0}	R/ C_{L_0}	P/ C_{L_0}	S/ C_{L_0}
0	1	0	0	0	0
0.25	0.7057	0.04484	0.14073	0.0564	0.04863
0.5	0.4981	0.04989	0.35317	0.07036	0.03448
0.75	0.3515	0.04869	0.51168	0.0734	0.02112
1	0.2739	0.03903	0.59931	0.06994	0.01782
1.5	0.21356	0.02914	0.68821	0.06033	0.00876
2	0.20006	0.02046	0.72773	0.05174	1E-5

APÊNDICE II

PERFIS DE CONCENTRAÇÃO TEÓRICOS RESULTANTES DA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Os perfis de concentração apresentados a seguir resultaram da aplicação do método de otimização descrito no Capítulo V, item V.3.1.2, objetivando a avaliação das constantes de velocidade da reação de oxidação catalítica da lignina. As condições experimentais estão descritas no Apêndice I.

