

HIDROGENAÇÃO DO BREU UTILIZANDO CATALISADOR DE PALÁDIO SUPOSTADO EM CARVÃO ATIVO

A. BARTELS e E. JORDÃO

Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: ana.bartels@evonik.com

RESUMO – Este trabalho teve como objetivo avaliar a composição do breu após reação de hidrogenação utilizando um catalisador de paládio suportado em carvão ativo. Motivado pelo alto valor comercial do produto final, buscou-se a hidrogenação do ácido abiético, principal componente do breu, para se obter os ácidos hidroabiéticos (dihidroabiéticos e tetrahidroabiéticos) nas concentrações do breu hidrogenado comercial. A hidrogenação proporciona alteração nas funcionalidades químicas do breu, úteis para inúmeras aplicações industriais. Atualmente grande parte do breu hidrogenado é importado. O catalisador, Pd/C, foi caracterizado por meio da atividade catalítica, área superficial, volume de poros e análise quantitativa do teor metálico. A reação de hidrogenação e a determinação da composição do breu também foram avaliadas. Através desta pesquisa foi possível qualificar um processo plausível de hidrogenação, por meio da identificação do catalisador ativo para a hidrogenação do ácido abiético.

1. INTRODUÇÃO

O breu é uma mistura de ácidos resinóicos, sendo o ácido abiético o seu principal componente. A matéria-prima para obtenção do breu é a goma resina, uma mistura de breu, terebintina e água. Essa goma é extraída de árvores coníferas, no Brasil, sendo as mais utilizadas as variedades *pinus tropicalis* e *pinus elliotti*.

De acordo com Souto *et al* (2011) a hidrogenação proporciona alteração nas funcionalidades químicas do breu, refletindo em diferentes características, específicas para algumas aplicações industriais. O breu hidrogenado possui maior valor comercial do que o breu bruto.

Anteriormente estas reações eram catalisadas utilizando-se compostos de enxofre (sulfetos), sais de ferro e sais de lítio, porém, devido à toxicidade dos gases formados durante a reação, catalisadores de paládio em carvão ativo e alumina vêm sendo utilizados (Rylander, 1085).

A aplicação de catalisadores metálicos suportados em carvão ativado vem aumentando devido ao reconhecimento de algumas características físicas e químicas presentes no suporte, como estrutura porosa e teor de grupos superficiais oxigenados presentes. Estas características interferem diretamente nas propriedades finais dos catalisadores, como área superficial, dispersão metálica e atividade catalítica (Souto *et al*, 2011).

2. MATERIAIS e MÉTODOS

2.1 Preparação do catalisador

Os catalisadores empregados neste estudo foram Pd/C (composição nominal:5/95), produzidos em escala comercial conforme procedimento da Evonik. No estudo foram utilizadas duas amostras de catalisador (A e B), ambas preparadas pelo método da impregnação.

2.2 Caracterização do catalisador

A caracterização dos catalisadores acima mencionados foi realizada por diferentes métodos:

-Adsorção física (determinação da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros)

A análise foi realizada empregando-se o equipamento Quanta Chrome modelo Nova-2200 (figura 1). Os resultados foram tratados pelo software utilizando a equação de BET.

De acordo com Fraga (2000), BET é o método mais importante na determinação da área superficial de catalisadores e baseia-se na quantificação do volume de nitrogênio adsorvido em diversas pressões parciais na temperatura do nitrogênio líquido.

A equação proposta para o cálculo é derivada da equação de Langmuir aplicada à condensação polimolecular que permite, a partir de dados experimentais, determinar o volume de nitrogênio necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido.



Figura 1 - Equipamento BET.

-Determinação da área superficial específica metálica - adsorção química

A amostra foi tratada sob fluxo constante de hélio e aquecida para remoção da umidade. Após o tratamento, a amostra foi analisada em um equipamento da marca Quanta Chrome modelo TPR Win 2.0 (figura 2). Os resultados foram tratados pelo software específico. A determinação da área superficial específica metálica dentro do catalisador foi feita utilizando a técnica de pulsos. Esta técnica consiste em arrastar um adsorbato (gás CO) sobre o catalisador num fluxo de gás inerte, onde

será quimissorvido.



Figura 2 - Analisador de quimissorção.

-Análise quantitativa do metal precioso

A técnica utilizada para determinação quantitativa do metal precioso contido no catalisador foi a espectroscopia atômica. O catalisador foi digerido no digestor por microondas da marca MILESTONE. Com a amostra digerida, os padrões foram preparados e utilizados para calibração do equipamento ICP-OES modelo VISTA-MPX da marca Varian.

-Medida da atividade catalítica

A determinação da atividade catalítica consistiu em medir o consumo de hidrogênio durante a reação de hidrogenação do ácido cinâmico durante 6 minutos de reação, utilizando-se o analisador de atividade catalítica. A atividade catalítica é definida pela taxa ou velocidade de conversão de reagentes no produto desejado, num certo intervalo de tempo, com relação aos sítios ou centros ativos do catalisador. Essa hidrogenação é um teste padrão Evonik para aprovação dos catalisadores.

$$\textit{Atividade} = \frac{mLH_2}{g \textit{ catalisador} \times \textit{tempo} \textit{ (min)}}$$

2.3 Reação de hidrogenação

Os testes de hidrogenação foram realizados em reator autoclave de 1L (figura 3). No reator foram adicionados o breu e o catalisador (1%) equivalente à massa de breu.

Primeiramente, um fluxo de nitrogênio foi submetido para garantir uma atmosfera inerte. O aquecimento foi iniciado e um fluxo de hidrogênio introduzido no reator até alcançar a pressão de 1200 psi. Quando o reator atingiu a temperatura de 100 °C, a agitação foi iniciada e após alcançada a temperatura de reação, 250 °C, consideramos 4 horas de reação. Após esse período a reação foi finalizada, o fluxo de hidrogênio e aquecimento interrompidos e um fluxo de nitrogênio foi novamente estabelecido para garantir uma atmosfera inerte. O reator foi aberto e todo o produto formado transferido para outro recipiente.



Figura 3 – Reator autoclave e sala de controle a prova de explosão

O produto formado foi filtrado em filtro pressurizado BHS Santhofen – TMG400 para separação das partículas de catalisador. Foram filtrados 400ml a 6bar com controle de temperatura de aproximadamente 100 °C, pois abaixo dessa temperatura o breu solidifica.

2.4 Análise cromatográfica do produto

A determinação da composição consistiu em obter informações sobre a composição do produto após a reação de hidrogenação, utilizando o cromatógrafo gasoso Hewlett Packard – modelo 5890 Séries II, coluna FID1 B de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura e com o seguinte programa de aquecimento: 50 °C (5 min) até 250 °C (16 °C min⁻¹); 250 °C (30 min). Como gás de arraste foi utilizado o nitrogênio. As temperaturas do injetor e detetor foram de 220 e 250 °C, respectivamente. Picos com área menor do que 1% da área total não foram considerados.

Os principais produtos formados foram o ácido dehidroabiético, ácido dihidroabiético, ácido tetrahydroabiético e ácido neoabiético. Como efeito comparativo de eficiência reacional, a composição do produto formado foi comparada à composição do breu (bruto) e também com uma amostra comercial de breu hidrogenado.

3. RESULTADOS

3.1 Adsorção física – determinação da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros.

A tabela 1 apresenta os resultados de adsorção física obtidos utilizando o método de BET para o cálculo da área superficial, e a equação proposta por BJH para o cálculo do volume e diâmetro médio dos poros.

Tabela 1: Comparação entre os catalisadores quanto à adsorção física de N₂.

Catalisador	Média do diâmetro de poros (Å)	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
A	39	869	0,69
B	31	671	0,65

Para o catalisador A, os resultados de área superficial, volume de poros e média do diâmetro dos poros foram respectivamente 22,8%, 6% e 20,5% maiores que no catalisador B. Comparando-se esses resultados com o histórico de produção Evonik, que por confidencialidade será omitido, observa-se que a adsorção metálica não ocasionou mudanças significativas na área superficial, no volume e diâmetro dos poros do carvão.

Com os dados da distribuição de volume de poros em relação ao tamanho, pode-se determinar a porcentagem de micro, meso e macro poros existente em cada catalisador (figura 4).

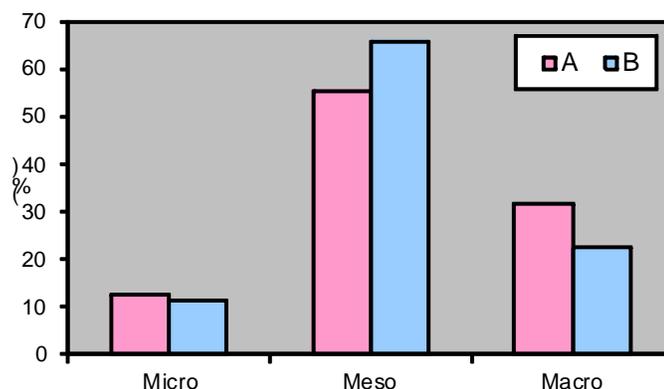


Figura 4 - Distribuição do tamanho de poros nos catalisadores.

Observa-se uma predominância de mesoporos (20 – 500 Å) em relação aos microporos (20 Å) e macroporos (> 500 Å). O uso de catalisadores mesoporosos é mais vantajoso no que se refere ao acesso dos substratos reacionais aos sítios ativos do catalisador (SILVA et al., 2012).

3.2 Adsorção química - quimissorção

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos através da quimissorção do gás CO nas amostras de catalisadores.

Tabela 2: Resultados de adsorção química encontrada para os catalisadores.

Catalisador	Volume de CO adsorvido (μL)	Quimissorção CO (mLCO/gcat)	Tamanho cristalino médio (Å)	Área metálica (m^2/g)	Dispersão (%)
A	1335	1,98	122	3,68	9,17
B	1675	2,63	94	4,86	12,11

Os resultados apresentados na tabela 2, mostram que o catalisador A quimissorveu um volume de CO 20% menor, possui um tamanho médio do cristalito metálico 23% maior e uma área da superfície metálica 24% menor que o catalisador B.

Esses resultados explicam a atividade catalítica menor do catalisador A, porém, os resultados de atividade mostradas na tabela 4 estão de acordo com a especificação Evonik.

3.3 Análise quantitativa do metal precioso

Na tabela 3 estão apresentados os resultados da análise quantitativa de paládio contido em cada catalisador.

Tabela 3: Resultado do teor de paládio encontrado para cada catalisador.

Catalisador	Metal (%)
Especificação	4,90 – 5,10
Evonik	
A	5,01
B	5,03

3.4 Medida da atividade catalítica

A tabela 4 apresenta os resultados obtidos na hidrogenação do ácido cinâmico na presença dos catalisadores.

Tabela 4: Resultados de atividade catalítica encontrada para os catalisadores.

Catalisador	Atividade (mLH ₂ /gcat.min)
Especificação	>390
Evonik	
A	696
B	807

De acordo com a especificação interna da Evonik, a especificação de atividade para catalisadores reduzidos de 5% Pd em carvão ativo é de no mínimo 390 mL H₂/g cat. min. Com base nessa informação, observa-se que os catalisadores analisados encontram-se dentro da especificação.

3.5 Determinação da composição do produto via CG

As amostras do produto formado durante a reação foram analisadas para determinação de sua composição, como pode ser visto na tabela 5.

Na figura 5 observam-se os possíveis produtos formados no processo de hidrogenação do breu.

Tabela 5: Resultados de concentração dos ácidos abiéticos analisados via CG.

Amostra de breu	Concentração de ácido tetrahydroabiético (%)	Concentração do ácido dihydroabiético (%)	Concentração do ácido dehydroabiético (%)
Especificação do cliente	>40%	~ 8%	< 8%
Padrão	54,88	7,98	5,59
A	50,26	8,95	7,24
B	41,44	8,29	8,48

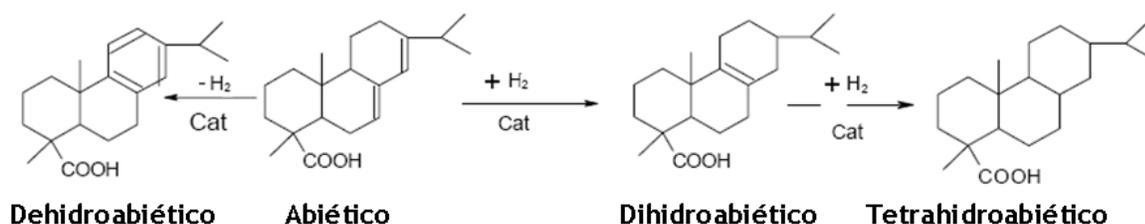


Figura 5 – Possíveis produtos formados no processo de hidrogenação do breu.

4. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados mostraram-se promissores, pois estão similares ao padrão analisado (breu hidrogenado comercial) e de acordo com a referência comercial. Os resultados comprovam que as condições e os catalisadores utilizados são adequados para a reação desejada.

Também foi observado que uma parte do ácido abiético é desidrogenado naturalmente para ácido dehydroabiético, porém, os produtos de interesse são os ácidos abiéticos hidrogenados.

5. REFERÊNCIAS

SOUTO, J.; YUSTOS, P.; LADERO, M.; OCHOA, F; Disproportionation of rosin on an industrial Pd/C catalyst: Reaction pathway and kinetic model discrimination. *Bioresource Technology* ., p. 1 - 5, 2011.

RYLANDER, P. N. Hydrogenation Methods. *Academic Press*, New York, 1985. 29p.

FRAGA, M. A. Preparação e Caracterização de Catalisadores Pt/C. *Dissertação (Doutorado em engenharia química)*. FEQ, Unicamp, Campinas, 2000.

SILVA, A. S.; SILVA, F. L. H.; CARVALHO, M. W. N. C.; PEREIRA, K. R. de O., Hidrólise de celulose por catalisadores mesoestruturados NiO-MCM-41 e MoO3-MCM-41, *Química Nova*, v. 35, n. 4, 2012.