

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA HIDRÓLISE DA SACAROSE

C.P.B. QUITETE¹, V.L. XIMENES¹, A.C. FRAGA¹ e B.G. PALMA¹

¹ PETROBRAS / CENPES

E-mail para contato: crisponentes@petrobras.com.br

RESUMO – Neste estudo, a reação de hidrólise da sacarose foi realizada empregando como catalisador a resina sulfônica comercial Amberlyst 36, obtendo conversão próxima a 100% e seletividades à glicose e frutose próximas a 50% após otimização. Um planejamento factorial 2² com três réplicas no ponto central foi proposto para avaliar o efeito das variáveis temperatura e tempo reacional na conversão da reação. Como reagente, foi utilizada uma solução aquosa de sacarose com concentração de 60% m/m. A quantidade de catalisador foi definida a partir da razão mássica entre catalisador e sacarose, para um valor de 4,2% m/m. Os níveis dos fatores foram 35°C, 55°C e 75°C, para a temperatura, e 0,5h, 2,0h e 3,5h, para o tempo de reação. Em modo contínuo, o desempenho da Amberlyst 36 na reação de hidrólise da sacarose foi investigado em reator de leito fixo, indicando que a desativação foi bem pequena nas condições da reação, durante o período de 48 horas. Os parâmetros cinéticos foram determinados nas três temperaturas, usando oito tempos de amostragem.

1. INTRODUÇÃO

A sacarose é o principal componente do caldo da cana-de-açúcar. Sua molécula contém dois monossacarídeos, glicose e frutose, unidos por uma ligação glicosídica do tipo α -1, β -2. A quebra desta ligação através de sua hidrólise fornece glicose e frutose em proporção equimolar. Outros dissacarídeos, como a celobiose (ligação β -1,4) e a maltose (ligação α -1,4), são usados como compostos modelos para estudar a hidrólise da celulose e do amido. As ligações glicosídicas α -1,4 e β -1,4 são muito menos reativas que a ligação α -1, β -2, tornando a sacarose um dissacarídeo mais suscetível à hidrólise (Marzo *et al.*, 2012; Quitete *et al.*, 2013). A lise da ligação glicosídica pode ser realizada com enzimas ou ácidos inorgânicos, como ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Os ácidos inorgânicos, apesar de serem muito eficientes, possuem desvantagens como o elevado potencial de corrosividade, a maior degradação dos açúcares e a necessidade de tratamento de rejeitos. Uma alternativa à catálise homogênea é o uso de sólidos ácidos, como as resinas de troca iônica (ex.: Amberlyst 36, Amberlite IR 200), as zeólitas, entre outros (Marzo *et al.*, 2012; Abbadi *et al.*, 1998; Bodamer e Kunin, 1951).

A resina Amberlyst 36 contém grupos sulfônicos em sua estrutura, possuindo uma elevada acidez de Bronsted (4,7 mmol H⁺/g), o que lhe confere atividade comprovada na reação de hidrólise da sacarose (Bodamer e Kunim, 1951). Além disso, a Amberlyst 36 possui um tamanho médio de poros de 24 nm, valor alto em relação ao tamanho da molécula de sacarose (1 a 2 nm), o que minimiza o efeito difusional intrapartícula. Outra vantagem deste catalisador é o elevado

grau de reticulação da resina, o que torna seus sítios ácidos ainda mais acessíveis (Whyman, 2013).

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de uma resina de troca iônica com sítios sulfônicos na reação de hidrólise de uma corrente sintética de xarope de cana, empregando para isso a resina comercial Amberlyst 36 e uma solução concentrada de sacarose. O produto da hidrólise do xarope pode ser empregado em outros processos, como, por exemplo, na hidrogenação de glicose e frutose a sorbitol e manitol respectivamente, que podem ser convertidos posteriormente a isossorbida e isomanida (Almeida *et al.*, 2010).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As reações de hidrólise foram conduzidas em um reator batelada com agitação magnética, acoplado a um condensador de refluxo e com controle de temperatura através de um banho termostático. A concentração de sacarose (fornecida pela Sigma-Aldrich) empregada foi 60% m/m e a razão catalisador/sacarose igual a 4,2% m/m. Um planejamento fatorial 2^2 com três réplicas no ponto central foi utilizado para avaliação do efeito da temperatura e do tempo de reação na hidrólise da sacarose com a resina Amberlyst 36. Os níveis para a temperatura foram 35°C, 55°C e 75°C, nos tempos de 0,5h, 2,0h e 3,5h. Curvas cinéticas foram obtidas nas três temperaturas para determinação da energia de ativação. As análises de todos os produtos foram realizadas em um HPLC da Agilent Technologies série 1100, com a coluna AMINEX HPX 87 H, capaz de detectar carboidratos, ácidos orgânicos e compostos de degradação (ex.: 5-HMF e furfural). A estabilidade térmica dos açúcares na forma anidra (glicose, frutose e sacarose) foi determinada através de análise termogravimétrica em atmosfera inerte, usando uma vazão de nitrogênio de 40 ml/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até 600°C. Após os testes em batelada, a hidrólise foi conduzida em unidade contínua, utilizando um reator de leito fixo operando em fluxo ascendente, e sob as condições de 75°C e LHSV de 2h^{-1} .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinação dos parâmetros cinéticos

A ordem da reação foi determinada através do método integral para as três temperaturas, confirmando os resultados da literatura, que indicavam que a reação de hidrólise da sacarose segue uma cinética de primeira ordem (Buttersack e Laketic, 1994). Conhecendo o modelo cinético que rege a reação, a velocidade específica de reação foi determinada para as três temperaturas, permitindo a determinação da energia de ativação da reação ao utilizar a Amberlyst 36 como catalisador, através da equação de Arrhenius. Os valores encontrados para as velocidades específicas foram $0,00074 \text{ mol}/\text{min}^{-1}$ para 35°C, $0,00302 \text{ mol}/\text{min}^{-1}$ para 55°C e $0,01462 \text{ mol}/\text{min}^{-1}$ para 75°C, fornecendo uma energia de ativação de 66,3 kJ/mol. As curvas

para as três temperaturas podem ser vistas na Figura 1.

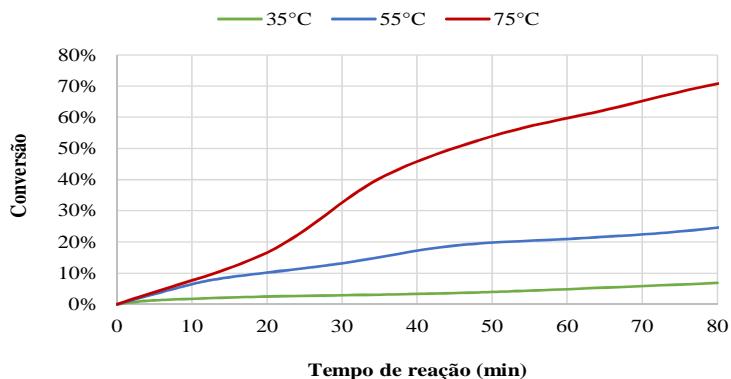


Figura 1 – Curvas cinéticas para a hidrólise da sacarose em três diferentes temperaturas.

A formação de 5-HMF no meio reacional aumenta com o tempo, como mostra a Figura 2, alcançando um valor de 488 mg/kg após 140 minutos de reação, estando em acordo com os dados publicados por Moreau *et al.* (2000). A produção de 5-HMF está relacionada à formação de ácidos húmicos e resinas (Carlini *et al.*, 2010), o que promove a coloração do hidrolisado. Essa questão é fundamentalmente importante na indústria de alimentos, mas também possui relevância caso o produto da hidrólise seja usado como carga de outro processo, pois a presença de subprodutos pode vir a causar desativação dos catalisadores das etapas à jusante.

Além do tempo, a temperatura e a concentração de catalisador possuem efeito na formação de 5-HMF. Moreau *et al.* (2000) encontraram maiores concentrações de 5-HMF ao aumentar a temperatura, alcançando valores iguais a 17 mg/kg, 685 mg/kg e 825 mg/kg a 75°C, 85°C e 95°C, respectivamente. A conversão de sacarose foi igual a 72,5% e 100% nas demais temperaturas. Logo, os níveis de temperatura (35°C e 75°C) empregados no planejamento foram escolhidos através destas informações.

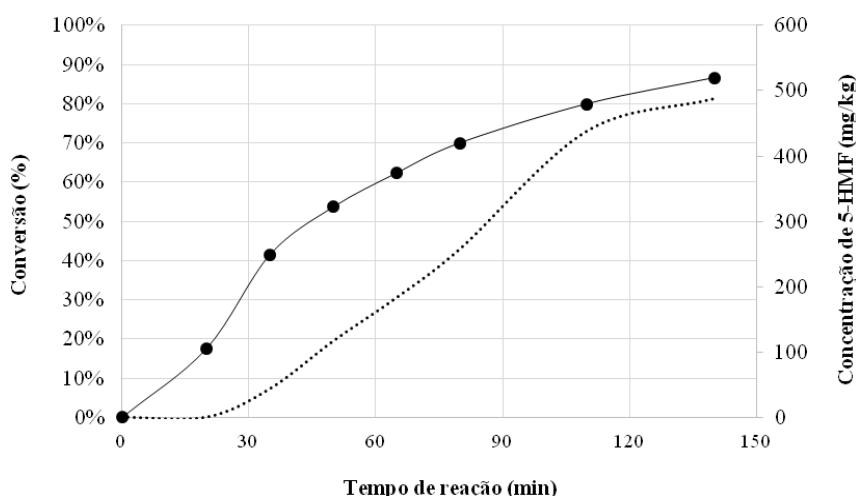


Figura 2 – Curvas cinéticas obtidas a partir a 75°C e a concentração de 5-HMF formada durante a reação.

3.2. Planejamento experimental e avaliação estatística

Os resultados de conversão da sacarose para o planejamento proposto, que seguiu uma distribuição normal e foram analisados pelo teste t-Student, são apresentados na Tabela 1. Observou-se que a seletividade à glicose e à frutose foram próximas a 50% nas condições estudadas. Somente a temperatura e o tempo reacional foram importantes a um nível de 5% de significância. A interação dos fatores não apresentou efeito relevante, não sendo apresentada na Figura 3.

Tabela 1 – Condições experimentais e resultados de conversão do planejamento fatorial.

| Temperatura | Tempo | Conversão |
|-------------|-------|-----------|
| 35°C | 0,5h | 3% |
| 35°C | 3,5h | 13% |
| 55°C | 2,0h | 39% |
| 55°C | 2,0h | 40% |
| 55°C | 2,0h | 45% |
| 75°C | 0,5h | 63% |
| 75°C | 3,5h | 97% |

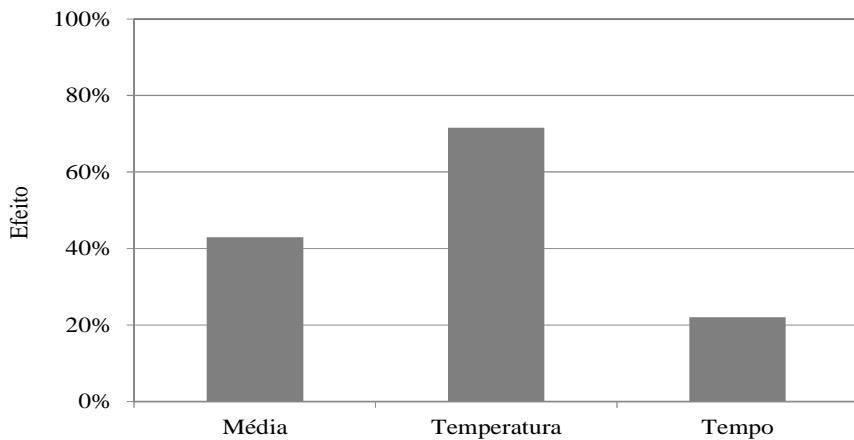


Figura 3 – Gráfico de Pareto para o planejamento experimental.

O coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 99,4%, indicando que 99,4% da variação total poderia ser explicada pela regressão e 0,6% pelos resíduos. O modelo obtido para a conversão de sacarose (Y) e a análise dos coeficientes da regressão são apresentados na Equação 2 e na Tabela 2:

$$Y = 42,96 + 35,78 \times T + 11,00 \times t$$

(Equação 2)

Tabela 2 – Parâmetros do modelo obtido através do planejamento experimental.

| Fatores | Coeficiente (%) | Erro padrão do coeficiente (%) | IC (-95%) | IC (+95%) |
|-----------------|-----------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| Média | 42,956 | 1,08 | 38,33 | 47,58 |
| Temperatura (L) | 35,781 | 1,42 | 29,66 | 41,90 |
| Tempo (L) | 11,002 | 1,42 | 4,88 | 17,12 |

A Figura 4 mostra que é possível obter uma elevada conversão da sacarose a 75°C, já em um tempo de reação inferior a uma hora. Entretanto, em níveis inferiores de temperatura, as conversões obtidas não atingem o patamar desejado, mesmo em elevados tempos de reação. Deve-se avaliar a influência da temperatura na formação de produtos de degradação ao empregar

as resinas.

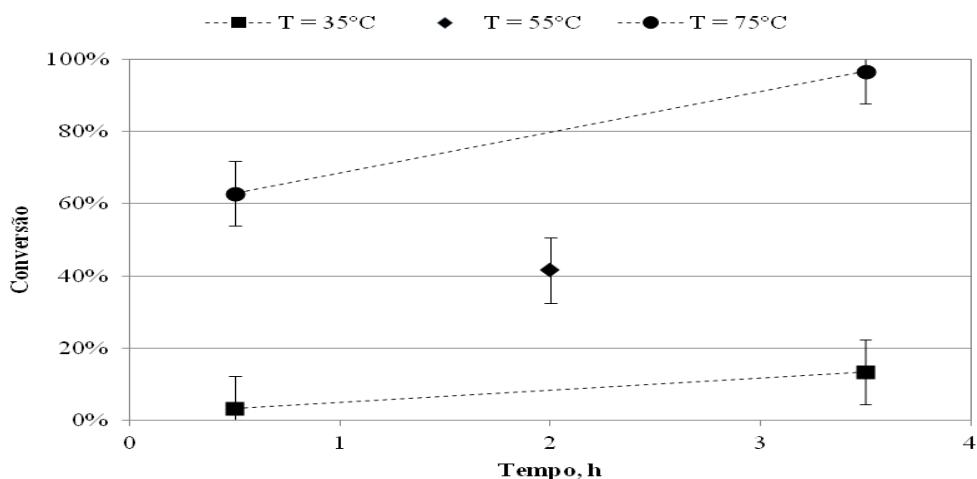


Figura 4 – Resultados do planejamento experimental nas condições testadas.

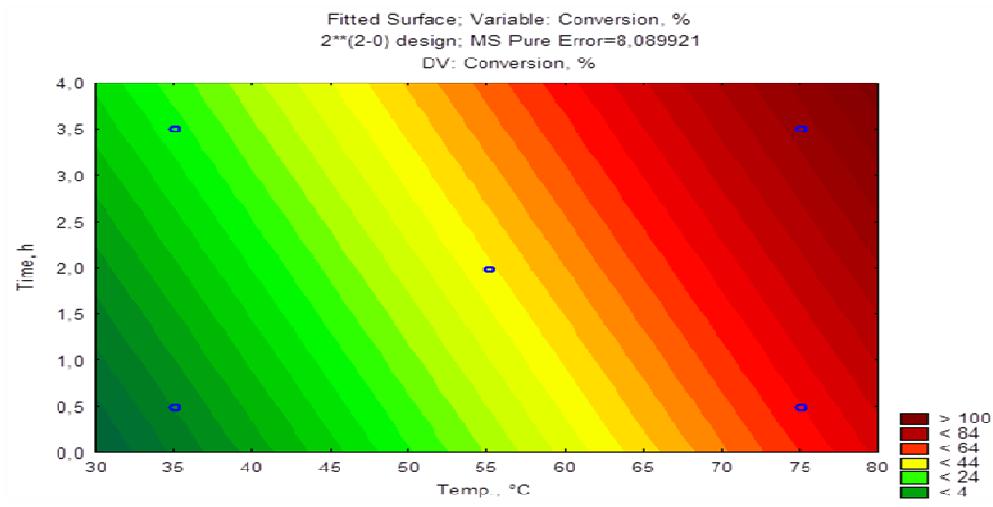


Figura 5 – Curvas de níveis para o modelo obtido através do planejamento experimental.

3.3. Avaliação da reação em regime contínuo

Durante o teste conduzido utilizando um leito fixo em reator PFR, o catalisador apresentou pequeno decréscimo na conversão. Após 48h de reação, a conversão caiu de 98% para 95%, indicando uma redução de atividade de aproximadamente 3%, conforme apresentado na Figura 6.

A seletividade à glicose permaneceu ligeiramente maior do que para a frutose, com valores de 55% e 45%, respectivamente. Teoricamente, esperava-se uma relação molar de 1:1 entre os dois monossacarídeos, de acordo com a estequiometria da reação. Uma provável explicação é a ocorrência de reações paralelas a partir da frutose, já que esta possui menor estabilidade que a glicose e a sacarose, fato verificado através da análise térmica. Na Tabela 3 são apresentados os eventos relevantes durante a análise termogravimétrica realizada nos açúcares, apontando as temperaturas relativas aos processo de fusão e de caramelização.

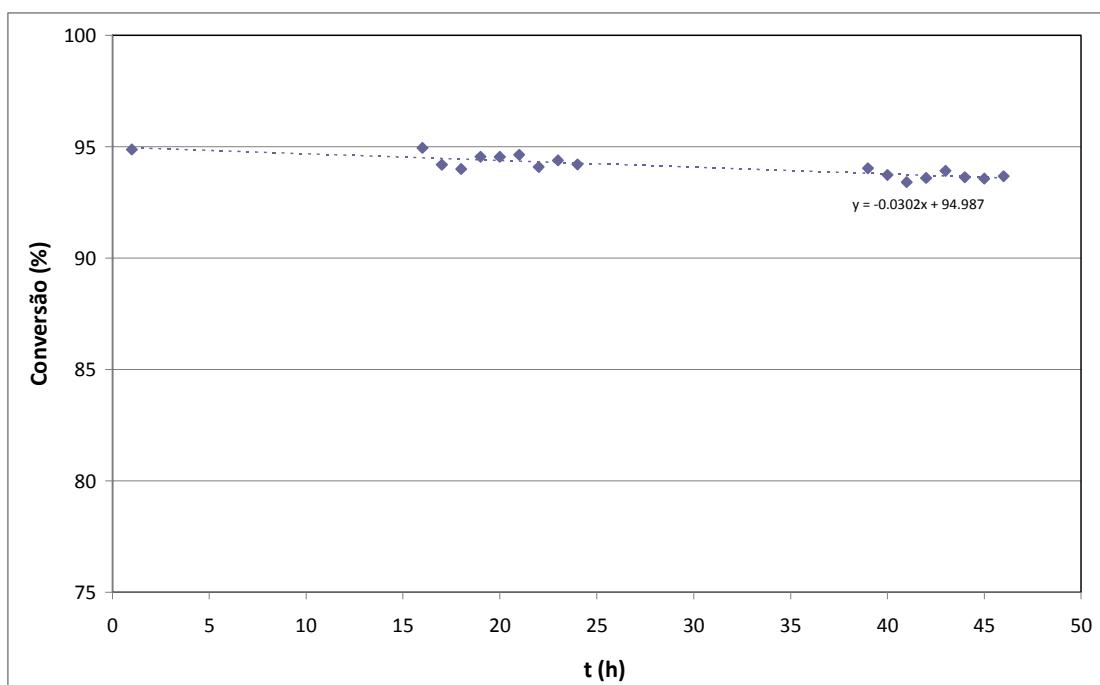


Figura 6- Teste em leito fixo.

Tabela 3 – Eventos térmicos detectados através de termogravimetria dos três açúcares.

| Açúcar | Fusão (pico e faixa) | Caramelização (faixa) |
|----------|------------------------|-----------------------|
| Frutose | 133°C 110°C - 160°C | 160°C - 320°C |
| Glicose | 162°C 140°C - 200°C | 200°C - 350°C |
| Sacarose | 182°C 140°C - 200°C | 200°C - 350°C |

4. CONCLUSÕES

A reação de hidrólise da sacarose pode ser conduzida com a resina comercial Amberlyst 36 até conversão próxima a 100%, na condição ótima obtida através do planejamento experimental. A diferença entre as seletividades em regime contínuo e a avaliação térmica dos açúcares indica que nas condições empregadas, apesar do bom desempenho do catalisador para a conversão de uma solução concentrada de sacarose, ocorre degradação da frutose formada durante a reação.

5. REFERÊNCIAS

- ABBADI, A.; GOTLEIEB, K. F.; BEKKUN, H. V. Study on solid acid catalyzed hydrolysis of maltose related polysaccharides. *Starch*, v. 50, p. 23-28, 1998.
- ALMEIDA, R. M.; JIANRONG, L.; NEDERLOF, C.; O'CONNOR, P.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Cellulose conversion to isosorbide in molten salt hydrate media. *ChemSuschem*, v. 3, p. 325-328, 2010.
- BODAMER, G.; KUNIN, R. Heterogeneous catalytic inversion of sucrose with cation exchange resins. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 43, p. 1082-1085, 1951.
- BUTTERSACK, C.; LAKETIC, D. hydrolysis of sucrose by dealuminated Y-zeolites. *Journal of molecular catalysis*, v. 94, p. 283-290, 1994.
- CARLINI, C.; GIUTTARI, M.; GALLETTI, A. M. R.; SBRANA, G.; ARMAROLI, T.; BUSCA, G. Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 183, p. 295-302, 1999.
- MARZO, M.; GERVASINI, A.; CARNITI, P. Hydrolysis of disaccharides over solid acids catalysts under green conditions. *Carbohydrate research*, v. 347, p. 23-31, 2012.
- MOREAU, C.; DURAN, R.; ALIES, F.; COTILLON, M.; FRUTZ, T.; THÉOLEYRE, M-A. Hydrolysis of sucrose in the presence of H-form zeolites. *Industrial Crops and Products*, v. 11, p. 237-242, 2000.
- WHYMAN, C. E. *Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals*. Reino Unido: Editora Wiley, 2013.
- QUITETE, C. P. B.; XIMENES, V. L.; FRAGA, A. C.; BICUDO, A. A. Hidrólise da celobiose utilizando sólidos ácidos. *Anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise*, Gramado, 2013.