



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

OBTENÇÃO DE ISOSSORBIDA POR DESIDRATAÇÃO DO SORBITOL UTILIZANDO CATALISADOR HETEROGENEO

SANTOS J H L¹, LIMA J C S¹, CAVALCANTI F M², ABREU C A M¹, SOUSA-AGUIAR E F³, BARBOSA C M B M¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

² Universidade de São Paulo, Escola Politécnica

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química

E-mail para contato: jeanheliton@yahoo.com.br

RESUMO – *A desidratação de sorbitol a isossorbida usando rutênio suportado em carvão ativado (Ru/CB), apresentou bom desempenho catalítico com conversão de 90% do sorbitol e rendimento em isossorbida de 40% a 190°C. O Ru/CB provou ainda ser reutilizável sem a necessidade de uma calcinação. Tornando-se um catalisador potencial para produção de isossorbida, partindo do sorbitol ou de outros carboidratos.*

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas têm sido desenvolvidas na valorização da biomassa lignocelulósica no incremento de novos insumos de valor agregado, como é o caso da hidrogenação hidrolítica de celulose que pode ser convertida em sorbitol (Dhyani e Bhaskar, 2017; Romero *et al.*, 2016), produto bastante utilizado na indústria química. A desidratação do sorbitol pode fornecer o anidrosorbitol (sorbitano) e a isossorbida (Polaert *et al.*, 2013), produtos químicos valiosos, com aplicações em polímeros, fármacos, combustíveis ou aditivo de combustível (Rose e Palkovits, 2012).

A isossorbida pode ser obtida da desidratação do sorbitol com uso de catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos, a altas temperaturas (Dhepe e Fukuoka, 2008). Catalisadores de rutênio se apresentam como eficazes na transformação de carboidratos e os catalisadores com metais suportados em carvões ativados têm sido utilizados (Lazaridis *et al.*, 2017).

Este trabalho visa a transformação do sorbitol em isossorbida utilizando catalisador de Ru suportado em carvão ativado, como estudo preliminar na conversão da glicose a isossorbida.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação e caracterização do carvão ativado e do catalisador

A matéria-prima utilizada para a preparação do carvão ativado foi o resíduo (lignina) do processo final do etanol 2G. O resíduo com o agente ativante ($ZnCl_2$) ficou sob agitação por 1 h à 80°C, seco por 12 h. A etapa de pirólise foi em um forno tubular a 400°C. O carvão foi lavado e seco por 12 h para remoção da água e obtenção do carvão ativado, denominado de CB.

O catalisador de Ru foi preparado por impregnação úmida em evaporador rotativo, contendo o CB e solução aquosa de $RuCl_3 \cdot H_2O$ (5% do Ru). Em seguida, o material foi seco



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

por 10 h a 100°C em forno tubular, seguido por tratamento a 300°C/3 h sob fluxo de H₂. O catalisador foi denominado como Ru/CB. Foi realizada a caracterização textural para o CB e o Ru/CB, e Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia para o Ru/CB.

2.2. Procedimento reacional

A desidratação do sorbitol foi realizada em reator Parr 4843. O sorbitol (20 g), o catalisador (0,2 g) e água (200 g) foram carregados no reator e purgado com N₂ até total retirada de oxigênio presente no reator. A reação ocorreu a 235°C, 500 rpm por 180 min. Foram retiradas alíquotas e quantificadas no Cromatógrafo CG 410-B com índice de refração (CG 480-E), coluna HPX 87H, fase móvel: H₂SO₄ (0,5 mmol.L⁻¹); fluxo 0,6 mL.min⁻¹. As equações de conversão, rendimento e seletividade foram adotadas conforme Dabbawala et al. (2015).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização textural por medida de adsorção/dessorção de N₂

Resultados da caracterização textural, catalisador e carvão ativado, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização textural do resíduo, catalisador e carvão ativado.

| Materiais | S _{BET} (m ² .g ⁻¹) | A _{Microporo} (m ² .g ⁻¹) | V _{Microporo} (cm ³ .g ⁻¹) | V _{Mesoporo} (cm ³ .g ⁻¹) | V _P (cm ³ .g ⁻¹) | D _P (nm) |
|-----------|--|--|---|--|---|------------------------|
| Ru/CB | 317 | 231 | 0,11 | 0,01 | 0,12 | 1,7 |
| CB | 341 | 291 | 0,11 | 0,03 | 0,15 | 1,8 |
| Resíduo | 28 | 19 | 0,03 | 0,001 | 0,03 | 2,3 |

Na Tabela 1 é possível afirmar que ativação química proporcionou significativo aumento da área BET do carvão ativado, formando-se mais poros, conforme resultados de área microporos e os volumes de micro e mesoporos. Há redução da área superficial do catalisador em relação ao suporte, na qual pode ser atribuída à presença dos metais ou de seus óxidos.

3.2. Espectrometria fluorescência de Raio-X por dispersão de energia

O resultado de 4,4% de Ru presente no catalisador, indicou que o método de impregnação foi satisfatório.

3.3. Avaliação cinética

Estudos cinéticos foram realizados usando o Ru/CB, seguindo o esquema de reação da Figura 1, na reação de desidratação do sorbitol a isossorbida conforme mostra a Figura 2.

O processamento do sorbitol a isossorbida permitiu um rendimento de 40% de isossorbida no tempo 150 minutos, com uma conversão de 90% do sorbitol e 100% aos 180 min. A Tabela 2, mostra resultados da desidratação do sorbitol encontrados na literatura.

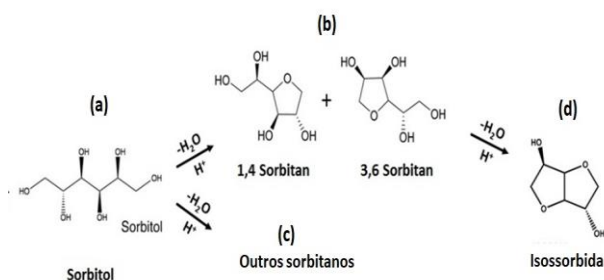


Figura 1 - Esquema de reação catalítica da conversão de sorbitol a isossorbida.

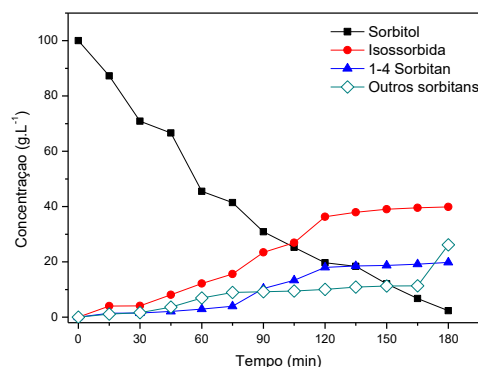


Figura 2 – Sorbitol a isossorbida.

Tabela 2 – Comparativo de resultados da desidratação do sorbitol.

| Catal | T (°C) | Razão Catal/Sorb (g) | t (h) | V _{H₂O} (mL) | Conv (%) | Seletividade (%) | | | Autores |
|--------------------|--------|----------------------|-------|----------------------------------|----------|------------------|----|--------|----------------------------|
| | | | | | | IS | ST | Outros | |
| S-TiO ₂ | 190 | 0,2/10 | 2 | 50 | 100 | 55 | 17 | 17 | Ahmed <i>et al.</i> (2013) |
| Zeolita Beta (75) | 200 | 0,2/10 | 18 | 15 | 87 | 33 | 44 | 10 | Otomo <i>et al.</i> (2015) |
| CCS | 200 | 0,1/1,0 | 1 | 30 | 80 | 42 | 40 | N/I | Zou <i>et al.</i> (2016) |
| Ru/CB | 200 | 0,2/200 | 3 | 200 | 90 | 40 | 20 | 23 | Este trabalho |

Catal - Catalisador, Sorb - Sorbitol, Conv – Conversão do sorbitol, IS - isossorbida, ST - 1,4-sorbitan+1,5-sorbitan, N/I – não informado.

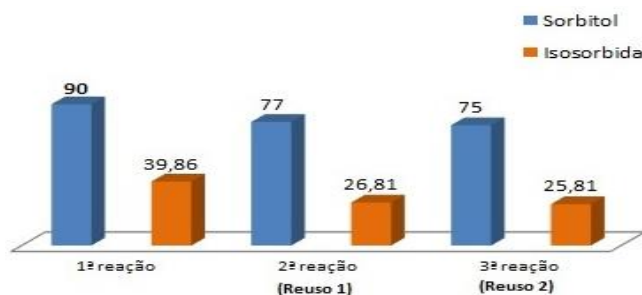


Figura 3 – Reutilização do catalisador na conversão do sorbitol a isossorbida.

É possível notar na Tabela 2, que os resultados encontrados neste trabalho estão dentro dos relatados na literatura. Sendo o Ru/CB tendo uma seletividade mais direcionada para isossorbida em relação aos resultados encontrados por Otomo *et al.* (2015) e Zou *et al.* (2016). O catalisador foi reutilizado em mais duas reações de desidratação. A conversão de sorbitol foi gradualmente diminuída de 90 para 75% através das corridas consecutivas. O rendimento em isossorbida diminuiu de 40% para 26%, conforme a Figura 3. No entanto, não houve



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

diferença significativa de rendimento entre o 1º e o 2º reuso em relação a conversão do sorbitol e o rendimento da isossorbida.

4. CONCLUSÕES

O CB oriundo do resíduo de lignina teve uma área de BET satisfatória, proporcionando bom suporte catalítico ao metal rutenio. A desidratação do sorbitol a isossorbida com conversão e seletividade de isossorbida de 90% e 40% respectivamente, demonstrou que o Ru/CB foi eficiente. E para futuros trabalhos este catalisador se torna promissor para a produção de isossorbida a partir da glicose e/ou celulose.

5. REFERÊNCIAS

- AHMED I, KHAN NA, MISHRA DK, LEE JS, HWANG J-S, JHUNG SH. Liquid-phase dehydration of sorbitol to isosorbide using sulfated titania as a solid acid catalyst. *Chem Eng Sci* 93, 91–95, 2013.
- DABBAWALA AA, MISHRA DK, HUBER GW, HWANG J. Role of acid sites and selectivity correlation in solvent free liquid phase dehydration of sorbitol to isosorbide. *Appl. Catal A: Gen*, v.492, p. 252-261, 2015.
- DHEPE P, FUKUOKA A. Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis. *ChemSusChem* v. 1, p. 969–975, 2008.
- DHYANI V, BHASKAR T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renew Energ*, p. 1-22, 2017.
- LAZARIDIS PA, KARAKOULIA SA, TEODORESCU C, APOSTOL N, MACOVEI D, PANTELI A, DELIMITIS A, COMAN SM, PARVULESCU VI, TRIANTAFYLLIDIS KS. High hexitols selectivity in cellulose hydrolytic hydrogenation over platinum (Pt) vs. ruthenium (Ru) catalysts supported on micro/mesoporous carbon. *Appl Catal B*. 214, 1–14, 2017.
- OTOMO R, YOKOI T, TATSUMI T. Synthesis of isosorbide from sorbitol in water over high-silica aluminosilicate zeolites. *Appl Catal A: Gen* 505, 28–35, 2015.
- POLAERT I, FELIX MC, FORNASERO M, MARCOTTE S, JEAN-CHRISTOPHE B, ESTEL L. A greener process for isosorbide production: Kinetic study of the catalytic dehydration of pure sorbitol under microwave. *Chem Eng J*. 222, 228–239, 2013.
- ROMERO A, ALONSO E, SASTRE A, NIETO-MARQUEZ A. Conversion of biomass into sorbitol: Cellulose hydrolysis on MCM-48 and D-Glucose hydrogenation on Ru/MCM-48. *Micropo Mesopo Mat* 224, 1-8, 2016.
- ROSE M, PALKOVITS R. Isosorbide as a renewable platform chemical for versatile applications—Quo vadis? *ChemSusChem*, v.5, p. 167–176, 2012.
- YAMAGUCHI A, SATO O, MIMURA N, SHIRAI M. One-pot conversion of cellulose to isosorbide using supported metal catalysts and ion-exchange resin. *Catal Commun*, 67, 59–63, 2015.
- ZOU J, CAO D, TAO W, ZHANG S, CUI L, ZENGB F, CAI W. Sorbitol dehydration into isosorbide over a cellulose-derived solid acid catalyst. *RSC Adv*. 6, p. 49528, 2016.