



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

HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DA GLICOSE UTILIZANDO CATALISADOR BIMETÁLICO SUPOSTADO EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

SILVA TEP¹, GUSMÃO CA¹, WANDERLEY AS¹, SANTOS, VH¹, MEDEIROS EBM¹ e LIMA FILHO NM¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: thiago_pe@ig.com.br

RESUMO – *O presente trabalho avaliou o processo de hidrogenação da glicose, em meio aquoso neutro e acético, utilizando-se catalisador de níquel-rutênio suportado em carvão ativado (Ni-7%-Ru-2%/C). A caracterização foi realizada pelas técnicas de BET, DRX, TGA e Absorção atômica. O mesmo apresentou uma área superficial de 544 m².g⁻¹, volume dos poros de 0,3 m³.g⁻¹. A forma e intensidade dos picos no DRX possuem características predominantes das formas Ni⁰ e Ru⁰. A TGA indicou que os materiais apresentam elevada estabilidade térmica e a absorção atômica um percentual de níquel em torno de 7%. A reação de hidrogenação em meio aquoso, apresentou conversão superior a 99% e seletividade em sorbitol em torno de 91,6%, enquanto que em meio acético, a conversão foi de 97,85% e a seletividade de 87,04%. Estes resultados demonstram a eficiência do catalisador no processo de hidrogenação da glicose em diferentes meios reacionais.*

1. INTRODUÇÃO

A disponibilidade de carboidratos na natureza, conduz a iniciativas quanto às possibilidades de suas transformações por vias químicas e bioquímicas. A versatilidade dos catalisadores suportados, em razão de suas estruturas e composições, sugere possibilidades de aplicações às transformações dos carboidratos. A seletividade e a acidez de superfície, combinadas a uma fase metálica suportada, se situam como propriedades potenciais para atividades de hidrogenação dos catalisadores. Em meio hidrogenante, e na presença de catalisadores a base de níquel, cobre, rutênio, platina e ródio suportados em carvão ativado, dióxido de titânio, sílica e zeólitas dentre outros, identificam-se produtos provenientes de processos de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise de mono, di e polissacarídeos (Zhao *et al.*, 2010).

Segundo Sapunov *et al.* (2013), os catalisadores de níquel são bastante utilizados na transformação da glicose em sorbitol, principalmente, pelo seu baixo custo, mesmo o níquel podendo apresentar problema de lixiviação. Os catalisadores de rutênio também são utilizados neste processo, apresentam maior estabilidade à perda de sítios ativos quando comparado ao níquel, porém possuem um custo muito elevado.

O presente trabalho teve como objetivo formular um catalisador bimetálico a base de níquel e rutênio suportado em carvão ativado comercial, para ser utilizado no processo de hidrogenação da glicose. Avaliando a conversão da glicose e a seletividade em sorbitol em



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

meio aquoso neutro e em meio acético.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparação do catalisador

O catalisador foi preparado a partir do método de impregnação por via úmida utilizando sal precursor de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que foram dissolvidos em água, colocados em contato com o suporte carvão ativado comercial (CARBOMAFRA S/A) na granulometria (20μ). Após a etapa de impregnação o material foi colocado em rota- evaporador a 70°C por 5 h para a eliminação de água, e em seguida, foi colocado em estufa a 60°C por 24 horas para a secagem completa do material.

Em seguida o material seco foi levado ao reator tubular de cerâmica e acoplado ao forno para reação de calcinação, com taxa de aquecimento linear de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até 500°C , onde permaneceu por 5h com fluxo de N_2 e vazão de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Após a finalização da etapa de calcinação, o material foi submetido a uma nova impregnação de uma solução contendo o sal precursor de rutênio por 24h sob agitação. Após a etapa de impregnação o material foi rota- evaporador a 70°C e em seguida colocado em estufa a 60°C por 24 horas para a secagem completa do material. E levado ao reator para etapa de redução, utilizando-se vazão volumétrica de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de hidrogênio na temperatura de 500°C por 5h.

A caracterização foi realizada pelos métodos de caracterização textural (*Brunauer, Emmett, Teller* – BET- N_2), difração de raios-X (DRX), Análise termogravimétrica (TGA) e Absorção atômica.

2.2. Sistema reacional e metodologia de análise

As reações foram realizadas em um reator agitado trifásico tipo PARR modelo 3543 com capacidade de 1L, operando a pressão de 700 psi, temperatura de 160°C e velocidade de agitação de 500 rpm. Mantendo o volume reacional em 750 mL, concentração inicial de glicose de $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e a massa do catalisador 5 g. O tempo de reação foi de 4h, sendo coletadas amostras com auxílio de um difusor poroso a cada 30 min. Em seguida, as amostras foram resfriadas, diluídas, filtradas e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por índice de refração, utilizando uma coluna AMINEX HPX 87H (Biorad) a $80^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, e água MILI-Q como fase móvel, e vazão de $0,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do catalisador

O resultado da caracterização textural do carvão ativado e do catalisador apresentaram respectivamente área superficial de $710 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $544 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume dos poros de $0,4 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,3 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Foi observada uma diminuição da área superficial e no volume de poros do carvão ativado após a preparação do catalisador, indicando a eficiência do processo de adsorção dos metais na superfície do carvão ativado. Essa diminuição também foi observada por Lazaridis *et al.* (2017) que trabalharam com catalisadores de rutênio suportados em carvão ativado.

A Figura 1 apresenta o resultado do difratograma de raios-x, para o catalisador.

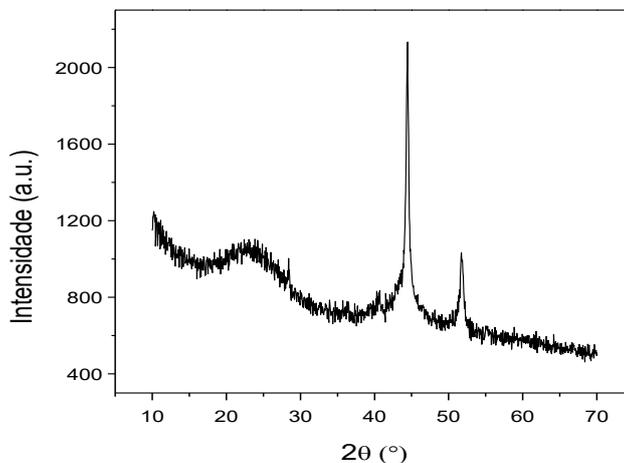


Figura 1 – Difratograma de raios-x do catalisador Ni-7%-Ru-2%/C.

O difratograma apresentou picos de difração a $2\theta = 44,5^\circ$ (111) e $2\theta = 51,7^\circ$ (200) correspondente ao plano cristalográfico do níquel cúbico. A posição e a intensidade dos picos sugerem a presença de nanopartículas Ni^0 , indicando eficiência na etapa de redução. O difratograma sugere, também, a presença de Ru^0 , observadas em $2\theta = 42,2^\circ$ e $2\theta = 43,8^\circ$, indicando o empacotamento hexagonal de nanopartículas de Ru^0 . Ficando assim, os picos mais intensos ($2\theta = 43,8^\circ$ e $2\theta = 44,5^\circ$), sobrepostos. Difratogramas semelhantes foram observados por Romero *et al.* (2017) para Ni-Ru/sílica mesoporosa (MCM-48) e por Lazaridis *et al.* (2017) rutênio/carvão ativado.

A partir do resultado da absorção atômica foi possível quantificar um percentual de 7% de níquel no catalisador, essa perda no percentual de níquel pode estar associada a perdas durante a etapa de impregnação. A análise termogravimétrica demonstrou elevada estabilidade térmica do catalisador em até 800 °C.

3.2. Processo reacional

Observa-se que o maior consumo de glicose na reação de hidrogenação ocorreu em meio aquoso neutro. Após 4h de reação foi obtida uma conversão de 99,84%. Enquanto que em meio aquoso acético a conversão foi de 97,85%. As condições reacionais de temperatura e pressão, além da relação entre o volume da solução e a massa do catalisador, favoreceram o processo. As reações, tanto em meio neutro, quanto em meio ácido, foram bem efetivas. O menor consumo de glicose em meio aquoso acético ocorreu provavelmente devido a competição entre a glicose e H^+ pelos sítios ativos do catalisador.

A maior seletividade em sorbitol ocorreu em meio aquoso neutro em torno de 91,6%. Enquanto que em meio aquoso acético, a seletividade sofreu uma pequena diminuição ficando em torno de 87,04%. A conversão da glicose e a seletividade em sorbitol em função do tempo de reação do processo de hidrogenação, utilizando o catalisador de Ni(7%)-Ru(2%)/C em meio aquoso neutro e ácido, podem ser observadas respectivamente nas Figuras 2A e 2B.

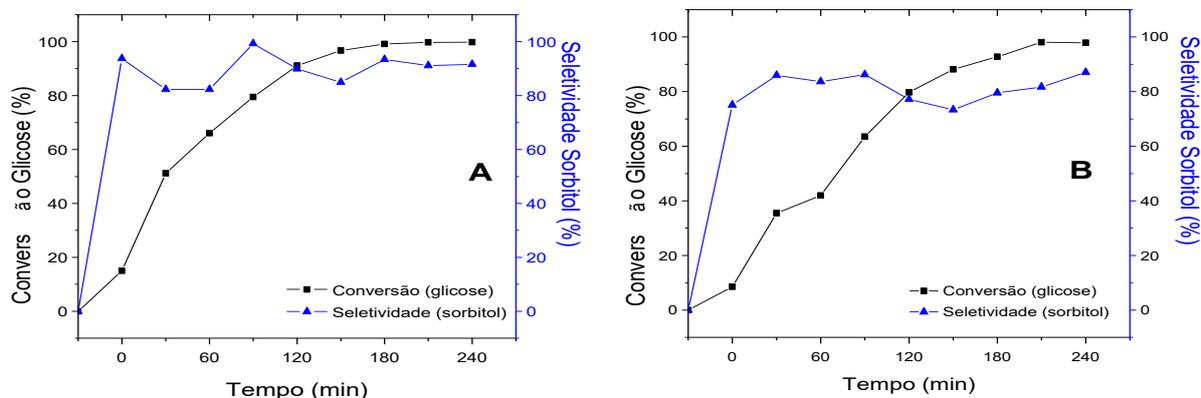


Figura 2 – A) Hidrogenação em meio aquoso; B) Hidrogenação em meio acético.

Os resultados obtidos foram praticamente semelhantes aos obtidos por Romero *et al.* (2017), que trabalharam com catalisadores bimetálicos de Ru-Ni/SiO₂ mesoporoso (razão molar entre os metais 0,15-1,39), obtendo seletividade entre 29-100% em sorbitol. Também foram obtidos resultados semelhantes aos de Aho *et al.* (2015), que trabalharam com catalisadores de rutênio suportados em nanotubos de carbono para hidrogenação de glicose, obtendo seletividade em sorbitol entre 28,8 - 96,1%.

4. CONCLUSÃO

O catalisador de níquel-rutênio promoveu uma conversão superior a 95%, com a melhor seletividade em sorbitol ocorrendo em meio aquoso neutro em torno de 91,6% nos dois meios avaliados nas mesmas condições reacionais. Já a estabilidade reacional do catalisador não só aconteceu em meio aquoso neutro, como também em meio aquoso acético.

5. REFERÊNCIAS

- AHO A, ROGGAN S, SALMIKOVA OA, SALMI T, MURZIN DY, Structure sensitivity in catalytic hydrogenation of glucose over ruthenium. *Cat. Today*, v. 241, p. 195–199, 2015.
- LAZARIDIS PA, KARAKOULIAB SA, TEODORESCUC C, APOSTOLC N, MACOVEIC D, PANTELIA A, DELIMITISB A, COMAND SM, PARVULESCUD VI, TRIANTAFYLLIDISA KS, High hexitols selectivity in cellulose hydrolytic hydrogenation over platinum (Pt) vs. ruthenium (Ru) catalysts supported on micro/mesoporous carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 214, p. 1–14, 2017.
- ROMERO A, NIETO-MÁRQUEZ A, ALONSO E, Bimetallic Ru:Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of glucose into sorbitol. *A. C. A: General*, v. 529, p. 49-59, 2017.
- SAPUNOV VN, GRIDORYEV MY, SULMAN EM, KONYAEVA MB, d-Glucose Hydrogenation over Ru Nanoparticles Embedded in Mesoporous Hypercrosslinked Polystyrene. *The J. of Physical Chemistry*, v. 117 (20), p. 4073–4083, 2013.
- ZHAO L, ZHOUB JH, SUIA ZJ, ZHOUA X G, Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofiber supported ruthenium catalyst. *Chem. Eng. Science*, v. 65, p. 30-35, 2010.