

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JACKSON HENRIQUE DA SILVA SANTOS

PRODUÇÃO DE ETILENO GLICOL POR HIDROGENAÇÃO DOS ÁCIDOS
OXÁLICO E GLICÓLICO UTILIZANDO CATALISADORES SUPORTADOS A
BASE DE RUTÊNIO

RECIFE

2017

JACKSON HENRIQUE DA SILVA SANTOS

PRODUÇÃO DE ETILENO GLICOL POR HIDROGENAÇÃO DOS ÁCIDOS
OXÁLICO E GLICÓLICO UTILIZANDO CATALISADORES SUPORTADOS A
BASE DE RUTÊNIO

Dissertação submetida ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientador: Prof. Dr. Mohand Benachour

RECIFE
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

- S237p Santos, Jackson Henrique da Silva.
Produção de etileno glicol por hidrogenação dos ácidos oxálico e glicólico utilizando catalizadores suportados a base de Rutênio / Jackson Henrique da Silva Santos. – 2017.
99 folhas.: il., fig. tab.
- Orientadores: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.
Prof. Dr. Mohand Benachour.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.
Inclui Referências, Apêndices e Anexos.
1. Engenharia Química. 2. Hidrogenação. 3. Rutênio. 4. Carvão ativado. 5. Ácido oxálico. 6. Ácido glicólico. 7. Etileno glicol. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de (Orientador). II. Benachour, Mohand (Orientador). III. Título.

660.2 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG – 2018/186

**PRODUÇÃO DE ETILENO GLICOL POR HIDROGENAÇÃO DOS ÁCIDOS
OXÁLICO E GLICÓLICO UTILIZANDO CATALISADORES SUPORTADOS
A BASE DE RUTÊNIO**

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 28 de dezembro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Coorientador)

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu/DEQ - UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Deivson César Silva Sale/TEC. DA ENERGIA-UPE-POLI
(Examinador Externo)

Prof^a. Dr^a. Sandra Maria Sarmiento/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

DEDICO ESTE TRABALHO

Em memória do meu avô, Manoel Francisco dos Santos, falecido durante a conclusão do presente trabalho. Exemplo de vida, homem marcado e respeitado pela sua honestidade, sua simplicidade, seu respeito ao próximo e seu amor incondicional pela família. À minha família, em especial aos meus pais, José Cícero e Josefa Bezerra por terem me fornecido o alicerce necessário para alcançar meus objetivos, a minha irmã, Jacksilane da Silva, quem foi e é uma das minhas maiores apoiadoras e à minha namorada, Jadiete Thaylana, que me ajudou em todos os momentos ao longo dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho por todo apoio, ensinamento, paciência e confiança depositada em mim. Um exemplo de excelente profissional e de ótimo amigo.

Ao meu co-orientador, professor Dr. Mohand Benachour, que sempre soube como motivar seus alunos, pelos ensinamentos e pronto auxílio em todas as etapas da pesquisa. À professora Dr. Eliane Bezerra Moraes Medeiros, pela amizade, pela atenção e por todos os ensinamentos que foram passados.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química da UFPE pela oportunidade de ingressar no curso de mestrado, a todos os professores do programa de pós-graduação que são profissionais exemplares.

Aos companheiros de mestrado e de Laboratório (LPC): Jônatas, Manoel, Rodrigo, Davison, Júlia, Nicole, Cristiane, Arnóbio, Delma, Bruno e Chesque. Em especial ao Cícero, Rafael, Thiago e Eustáquio que foram solidários desde a minha entrada ao laboratório e foram cruciais para a conclusão da dissertação.

Aos meus dois grandes amigos, Gisely e Stênio, que me acolheram tão bem e ajudaram-me em todos os aspectos da minha estadia em Recife durante o mestrado.

Aos meus amigos, todos meus familiares e pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e a CAPES pela concessão da bolsa.

RESUMO

O início do século 21 vem sendo marcado por vários foros científicos de discussão ligados as oportunidades reais para instalar a inovação química através da agregação de valor às matérias-primas renováveis, permitindo assim que se passe de uma economia de exportação de *commodities* para uma economia de produtos inovadores e de alto valor agregado. As reações de hidrogenação catalítica do ácido oxálico e do ácido glicólico estudadas neste trabalho de pesquisa se enquadram no conceito da química verde, onde leva a adquirir conhecimentos essenciais das etapas envolvidas no processo. A reação de hidrogenação do ácido oxálico se deu em duas principais etapas: Etapa 1, com a hidrogenação de um dos grupos carboxílicos do ácido; Etapa 2, com prováveis reações consecutivas de hidrogenólise das ligações C-O do ácido glicólico formado a partir da hidrogenação do ácido oxálico. No intuito de investigar a possibilidade do processamento ideal aplicado a hidrogenação do ácido oxálico e do ácido glicólico de forma direta para obtenção de etileno glicol, foram realizadas as reações de hidrogenação na presença de catalisadores suportados a base de rutênio. O catalisador Ru(5%)/C foi preparado a partir da técnica de impregnação úmida e caracterizações morfológicas foram realizadas tanto para o catalisador como do suporte de carvão ativado-C190 (CARBOMAFRA). As reações foram conduzidas em um reator do tipo de leito de lama, operando em sistema aberto para a fase gasosa (H₂) e fechado para a fase líquida (solução aquosa de ácido glicólico ou oxálico) e sólida (catalisador suportado). Na hidrogenação do ácido glicólico, além do catalisador Ru(5%)/C, o catalisador Ru(1%)-Ni(5%)/TiO₂ também foi avaliado na hidrogenação, que foi estudada em diferentes temperaturas (120°C, 150°C e 180°C), nas seguintes condições experimentais: 80 bar (pressão total do sistema), 20 g/L (concentração inicial da solução), 500 rpm (agitação) e massa de catalisador de 1 g. Os resultados obtidos a partir dessas condições levaram a uma máxima conversão do ácido glicólico de 27,15% (180°) e uma máxima seletividade em etileno glicol de 73,04% (120°C) após 240 min de reação. Além da funcionalização por hidrogenação na presença do catalisador Ru(5%)/C, foi avaliado outro catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C, empregando-se condições já otimizadas no processamento inerente a hidrogenação do ácido oxálico: temperaturas de 120°C, 130°C, 140°C e 150°C, 80 bar (pressão total do sistema), 40 g/L (concentração inicial da solução aquosa), 500 rpm (agitação) e massa de catalisador de 5 g. Os resultados obtidos a partir das condições otimizadas levaram a uma conversão do ácido oxálico de 93,46% e seletividade em etileno glicol, ácido glicólico e ácido acético de 15,53%, 48,24% e 10,91%, respectivamente, além da formação de produtos voláteis provavelmente, oriundos das reações de hidrogenólise com quebras de ligações C-O a partir do ácido glicólico formado durante a reação de hidrogenação do ácido oxálico. A partir de proposição de modelos matemáticos levando em consideração os efeitos de superfícies segundo hipótese de Langmuir-Hinshelwood, foi possível prever a evolução dos perfis de composição de reagentes e produtos em função do tempo, com um coeficiente de correlação (R²) acima de 90%.

PALAVRAS CHAVE: Hidrogenação. Rutênio. Carvão ativado. Ácido oxálico. Ácido glicólico. Etileno glicol.

ABSTRACT

The early 21st century has been punctuated with several scientific forums where has been discussed real opportunities for chemistry innovation by adding value to raw materials, allowing the economy to switch from a commodity export-oriented type to an economy with innovative and high value-added products. The catalytic hydrogenation reactions of oxalic acid and glycolic acid studied in this research work follows the concept of green chemistry, where it acquires essential knowledge of the surrounding steps of the process. The hydrogenation reaction of oxalic acid occurred in two key steps: Step 1, was a hydrogenation in one of the carboxylic groups present in the acid; Step 2, with probable consecutive reactions of hydrogenolysis of the C-O bonds of the glycolic acid formed from the oxalic acid. In order to investigate the possibility of optimum processing for the direct hydrogenation of oxalic acid and glycolic acid to ethylene glycol, the hydrogenation reactions were performed in the presence of ruthenium based catalysts. The Ru(5%)/C catalyst was prepared by the conventional impregnation method and both active carbon-C190 (CARBOMAFRA) and Ru(5%)/C were characterized. The reactions were performed in a slurry type reactor, operating in an open system for the gaseous phase (H_2) and closed to the liquid phase (aqueous solution of glycolic acid and oxalic acid). In the hydrogenation of glycolic acid the Ru(1%)-Ni(5%)/TiO₂ catalysts were also analyzed as well as the Ru(5%)/C at different temperatures (120°C, 150°C and 180°C) under the following conditions: 80 bar (total system pressure), 20g/L (initial concentration of the aqueous solution), 500rpm (stirring) and 1 g of catalyst. The results obtained from these conditions led to a maximum conversion of glycolic acid of 27.15% (160°C) and the highest ethylene glycol yield of 73.04% (120°C) at a reaction time of 240 min. In addition to the functionalization by hydrogenation in the presence of the Ru(5%)/C, another Ru(2%)-Ni(10%)/C, catalyst was analyzed using optimized conditions without processing inherent to oxalic acid hydrogenation: 120°C, 130 °C, 140 °C and 150 °C, 80 bar (total system pressure), 40 g/L (initial concentration of the aqueous solution), 500 rpm (stirring) and mass of catalyst of 5 g. The results obtained from the optimized conditions led to a conversion of 93.46% oxalic acid and selectivity to ethylene glycol, glycolic acid and acetic acid of 15.53%, 48.24% and 10.91%, respectively, the formation of volatile products was probably due to the hydrogenolysis reactions with breaks of C-O bonds from the glycolic acid formed during the hydrogenation reaction of oxalic acid. From the proposition of mathematical models taking into consideration of Langmuir-Hinshelwood hypothesis, it was possible to predict the development of composite profiles of reactants and products as a function of time, with correlation coefficient (R^2) above 90%.

KEY-WORDS: Hydrogenation. Ruthenium. Active carbon. Oxalic acid. Glycolic acid. Ethylene glycol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ácidos carboxílicos em reações de transformação catalítica	21
Figura 2 - Reação de descarboxilação cetônica de um ácido carboxílico	21
Figura 3 - Reação de hidrogenólise do ácido acético	22
Figura 4 - Comparação da ordem de polaridade do grupo carbonila	28
Figura 5 - Rotas reacionais do ácido succínico e do ácido adípico	30
Figura 6 - Rota principal da hidrogenação catalítica do ácido succínico	30
Figura 7 - Mecanismo proposto para hidrogenação do grupo carbonila sob o catalisador Ru/Ti	33
Figura 8 - Caminho reacional da hidrogenação catalítica do ácido levulínico.....	34
Figura 9 - Comparação da atividade catalítica de Ru(5%)/C e Ru(0.6%)/TiO ₂ na hidrogenação dos ácidos levulínico, succínico e itacônico. Condições reacionais: 150°C e 35 bar de pressão de hidrogênio	35
Figura 10 - Mecanismo da hidrogenação catalítica do ácido láctico para produção de 1,4 prapionodiol na presença do catalisador Ru-MoO _x /C	36
Figura 11 - Sistema onde foram realizadas as reações	41
Figura 12 - FT-IR do carvão ativado comercial (Carbomafra), com picos em três regiões distintas: (a) 2100 – 2260 cm ⁻¹ ; (b) 2300 – 2400 cm ⁻¹ e (c) 2500 – 2800 cm ⁻¹	48
Figura 13 - Ponto de carga zero do carvão ativado comercial (Carbomafra).....	49
Figura 14 - Análise termogravimétrica do carvão ativado comercial (Carbomafra).....	50
Figura 15 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ pelo catalisador Ru(5%)/C.....	52
Figura 16 - Difratoograma de raios-x do catalisador sintetizado Ru(5%)/C	53
Figura 17 - Análise termogravimétrica do catalisador Ru(5%)/C	55
Figura 18 - Evolução da concentração do ácido glicólico no processo de hidrogenação utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: T=150°C, P=80 bar, CAGo=20 g/L, t=240 min, mcat=1 g, N=500 rpm, V=0,5 L	56

Figura 19 - Evolução da concentração do ácido glicólico no processo de hidrogenação utilizando o catalisador Ru(1%)-Ni(5%)/TiO ₂ . Condições operacionais: T=150°C, P=80 bar, C _{AG₀} =20 g/L, t =240 min, m _{cat} =1 g, N=500 rpm, V=0,5 L.....	57
Figura 20 - Efeito da temperatura na hidrogenação do ácido glicólico. Condições operacionais: P=80 bar, C _{AG₀} =20 g/L, t =240 min, m _{cat} =1 g, N=500 rpm, V=0,5 L.	58
Figura 21 - Evolução da concentração do ácido oxálico no processo de hidrogenação utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: T=120°C, P=80 bar, C _{AO₀} =40 g/L, t ₀ =24 min, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V=1 L	61
Figura 22 - Evolução da concentração do ácido oxálico no processo de hidrogenação utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: T=130°C, P=80 bar, C _{AO₀} =40 g/L, t ₀ =27 min, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V=1 L	62
Figura 23 - Evolução da concentração do ácido oxálico no processo de hidrogenação utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: T=140°C, P=80 bar, C _{AO₀} =40 g/L, t ₀ =30 min, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V=1 L	62
Figura 24 - Evolução da concentração do ácido oxálico no processo de hidrogenação utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: T=150°C, P=80 bar, C _{AO₀} =40 g/L, t ₀ =32 min, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V=1 L	63
Figura 25 - Conversão do ácido oxálico e seletividade dos produtos obtidos utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: T=120°C, P=80 bar, C _{AG₀} =40 g/L, t ₀ = 24 min, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V=1L.....	63
Figura 26 - Conversão do ácido oxálico e seletividade dos produtos obtidos utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: T=130°C, P=80 bar, C _{AG₀} =40 g/L, t ₀ = 27 min m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V=1 L.....	64
Figura 27 - Efeito da temperatura no consumo de ácido oxálico ao longo da reação	66
Figura 28 - Evolução do processo de hidrogenação do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C. Condições operacionais: T=130°C, P=80 bar, C _{AG₀} =40 g/L, t ₀ =27 min, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V=1 L	67
Figura 29 - Mecanismo simplificado (I) para a reação de hidrogenação do ácido oxálico	68

Figura 30 - Mecanismo simplificado (II) para a reação de hidrogenação do ácido oxálico	69
Figura 31 - Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) pelo tempo, obtidos na reação de hidrogenação do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C seguindo o mecanismo (I). Condições operacionais: P=80 bar, T=120°C, t=7 h, C _{A0} =40 g/L, m _{cat} =5g, N=500 rpm, V=1 L.....	74
Figura 32 - Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) pelo tempo, obtidos na reação de hidrogenação do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C seguindo o mecanismo (I). Condições operacionais: P=80 bar, T=130°C, t=7 h, C _{A0} =40 g/L, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V= 1 L.....	75
Figura 33 - Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) pelo tempo, obtidos na reação de hidrogenação do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C seguindo o mecanismo (II). Condições operacionais: P=80 bar, T=120°C, t=7 h, C _{A0} =40 g/L, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V=1 L.....	79
Figura 34 - Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) pelo tempo, obtidos na reação de hidrogenação do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C seguindo o mecanismo (II). Condições operacionais: P=80 bar, T=130°C, t=7 h, C _{A0} =40 g/L, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V= 1 L.....	79
Figura 35 - Curva analítica para o ácido oxálico.....	89
Figura 36 - Curva analítica para o ácido glicólico	89
Figura 37 - Curva analítica para o ácido acético	90
Figura 38 - Curva analítica para o etileno glicol	90
Figura 39 - Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC.....	96
Figura 40 - Tipos de histerese de acordo com a classificação da IUPAC.....	96
Figura 41 - Etapas de preparação do catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C	97
Figura 42 - Difratoograma obtido para o catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C.....	98
Figura 43 - Micrografia obtido para o catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações para o etileno glicol	24
Tabela 2 - Informações sobre os materiais utilizados nos experimentos	38
Tabela 3 - Valores calculados para preparação de 20g de catalisador Ru(5%)/C.....	39
Tabela 4 - Condições operacionais utilizadas na avaliação da hidrogenação do ácido glicólico	41
Tabela 5 - Condições operacionais utilizadas na hidrogenação do ácido oxálico	42
Tabela 6 - Quantificação das etapas de perda de massa da amostra de carvão ativado comercial (Carbomafra).....	50
Tabela 7 - Características morfológicas do carvão ativado utilizado como suporte e do catalisador sintetizado.....	51
Tabela 8 - Resultados dos difratogramas obtidos pelos autores Su <i>et al.</i> (2007), Kumar <i>et al.</i> (2014) e Lou <i>et al.</i> (2016).....	54
Tabela 9 - Quantificação das etapas de perda de massa da amostra do catalisador sintetizado Ru(5%)/C	55
Tabela 10 - Resultados das hidrogenações catalíticas do ácido glicólico obtidas por Carnahan <i>et al.</i> (1955)	59
Tabela 11 - Estudo da influência da temperatura na reação de hidrogenação do ácido oxálico usando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: P=80 bar, $C_{AO}=40$ g/L, t=7 h, $m_{cat}=5$ g, N=500 rpm, V=1 L.....	63
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos e de equilíbrio estimados na modelagem da reação de hidrogenação do ácido oxálico utilizando Ru(5%)/C. Valores para as temperaturas de 120°C e 130°C seguindo o mecanismo (I). Condições operacionais: P=80 bar, t=7 h, $C_{AO}=40$ g/L, $m_{cat}=5$ g, N=500 rpm, V=1 L	73
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos e de equilíbrio estimados na modelagem da reação de hidrogenação do ácido oxálico utilizando Ru(5%)/C. Valores para as temperaturas de 120°C e 130°C seguindo o mecanismo (II). Condições operacionais: P=80 bar, t=7 h, $C_{AO}=40$ g/L, $m_{cat}=5$ g, N=500 rpm, V=1 L	78

Tabela 14 - Hidrogenação catalítica do ácido glicólico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=120°C, P=80 bar, C _{AGo} = 20g/L, t=240 min, m _{cat} =1 g, N=500 rpm, V=0,5 L	91
Tabela 15 - Hidrogenação catalítica do ácido glicólico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=150°C, P=80 bar, C _{AGo} =20 g/L, t=240 min, m _{cat} =1 g, N=500 rpm, V=0,5 L	91
Tabela 16 - Hidrogenação catalítica do ácido glicólico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=180°C, P=80 bar, C _{AGo} =20 g/L, t=240 min, m _{cat} =1 g, N=500 rpm, V=0,5 L	92
Tabela 17 - Hidrogenação catalítica do ácido glicólico utilizando o catalisador Ru(1%)-Ni(5%)/TiO ₂ . Condições operacionais: Condições operacionais: T=150°C, P=80 bar, C _{AGo} =20 g/L, t=240 min, m _{cat} =1 g, N=500 rpm, V=0,5 L	92
Tabela 18 - Hidrogenação catalítica do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=120°C, P=80 bar, C _{AOo} =40 g/L, t ₀ =24 min, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V=1 L	93
Tabela 19 - Hidrogenação catalítica do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=130°C, P=80 bar, C _{AOo} =40 g/L, t ₀ =27 min, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V=1 L	93
Tabela 20 - Hidrogenação catalítica do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=140°C, P=80 bar, C _{AOo} =40 g/L, t ₀ =30 min, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V=1 L	94
Tabela 21 - Hidrogenação catalítica do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=150°C, P=80 bar, C _{AOo} =40 g/L, t ₀ =32 min, m _{cat} =5 g, N=500 rpm, V=1 L	94
Tabela 22 - Hidrogenação catalítica do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=130°C, P=80 bar, C _{AOo} =40 g/L, t ₀ =27 min, m _{cat} =1 g, N=500 rpm, V=1 L	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Determinação da Área Superficial (Brunnauer, Emmett e Tyler)
DRX	Difração de Raios-X
TGA	Análise Termogravimétrica
FT-IR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
pH_{pcz}	Ponto de Carga Zero
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
EG	Etileno Glicol
AG	Ácido Glicólico
VLT	Voláteis (C_n mais CO_2)
AA	Ácido Acético
AO	Ácido Oxálico

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{AG}	Concentração de ácido glicólico	(mol/L)
C_{AA}	Concentração de ácido acético	(mol/L)
C_{EG}	Concentração de etileno glycol	(mol/L)
C_{AO}	Concentração de ácido oxálico	(mol/L)
C_{VLT}	Concentração de voláteis	(mol/L)
C_{AG_0}	Concentração inicial de ácido oxálico	(mol/L)
C_{AG_0}	Concentração inicial de ácido glicólico	(mol/L)
K_{H_2}	Constante de equilíbrio do hidrogênio	(1/bar)
P_{H_2}	Pressão de hidrogênio	(bar)
V	Volume da solução	(L)
m_{cat}	Massa de catalisador	(g)
K_{AO}	Constante de equilíbrio do ácido oxálico	(L/mol)
K_{AG}	Constante de equilíbrio do ácido glicólico	(L/mol)
K_{EG}	Constante de equilíbrio do etileno glicol	(L/mol)
K_{VLT}	Constante de equilíbrio dos voláteis	(L/mol)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	17
1.2	OBJETIVOS	18
1.2.1	Objetivo Geral	18
1.2.2	Objetivos Específicos	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	20
2.1.1	Ácido Oxálico.....	22
2.1.2	Ácido Glicólico.....	23
2.2	ETILENO GLICOL.....	23
2.3	HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA.....	25
2.3.1	Hidrogenação Catalítica de Ácidos Carboxílicos.....	27
2.4	CATALISADORES.....	31
2.4.1	Catalisadores Heterogêneos.....	31
2.4.2	Catalisadores a base de Rutênio.....	32
2.5	CARVÃO ATIVADO.....	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	MATERIAIS.....	38
3.2	METODOLOGIA.....	39
3.2.1	Preparação do Catalisador Suportado.....	39
3.2.2	Atividade Catalítica.....	40
3.2.2.1	<i>Reator do Tipo Leito de Lama.....</i>	<i>40</i>
3.2.2.2	<i>Ácido glicólico como reagente.....</i>	<i>41</i>
3.2.2.3	<i>Ácido oxálico como reagente.....</i>	<i>42</i>
3.2.3	Metodologia Analítica.....	43
3.2.4	Reutilização do Catalisador.....	44
3.3	CARACTERIZAÇÕES DO SUPORTE.....	45
3.3.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR).....	45

3.3.2	Determinação do Ponto de Carga Zero.....	45
3.3.3	Análise Termogravimétrica.....	45
3.4	CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR.....	46
3.4.1	Caracterização Textural.....	46
3.4.2	Difração de Raios-X.....	46
3.4.3	Análise Termogravimétrica.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	CARACTERIZAÇÕES DO SUPORTE.....	47
4.1.1	Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR).....	47
4.1.2	Determinação do Ponto de Carga Zero.....	49
4.1.3	Análise Termogravimétrica.....	50
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	51
4.2.1	Área Superficial Específica (BET).....	51
4.2.2	Difração de Raios-X.....	53
4.2.3	Análise Termogravimétrica.....	54
4.3	AVALIAÇÃO DA HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO GLICÓLICO.....	56
4.3.1	Efeito do Tipo de Catalisador.....	56
4.3.2	Efeito da Temperatura.....	58
4.4	AVALIAÇÃO DA HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO.....	60
4.5	MODELAGEM MATEMÁTICA DA HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO.....	68
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	81
5.1	CONCLUSÕES.....	81
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
	REFERÊNCIAS.....	83
	APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS.....	89
	APÊNDICE B – DADOS BRUTOS (ÁCIDO GLICÓLICO).....	91
	APÊNDICE C – DADOS BRUTOS (ÁCIDO OXÁLICO).....	93
	ANEXO A.....	96
	ANEXO B.....	97

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Ao longo dos anos, fontes fósseis de energia e combustíveis têm sido motivo de preocupação crescente, tanto por suas limitações quanto por questões ambientais, como a poluição do meio ambiente e o aquecimento do planeta. Além disso, a busca pela redução de emissões de dióxido de carbono antropogênico tem gerado a necessidade de desenvolvimento de estratégias inovadoras para a produção sustentável de combustíveis e produtos químicos a partir de matérias-primas renováveis (YUE; ZHAO; GONG, 2012).

O biodiesel tem se destacado entre os biocombustíveis, sendo um substituto natural ao diesel proveniente do petróleo. Sua produção se dá a partir de fontes renováveis, principalmente através da reação de transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool primário (etanol ou metanol). Nessa reação, além do biodiesel, tem-se a obtenção de cerca de 10% de glicerol (em volume), como principal subproduto (NETO, 2012).

Devido à quantidade excedente de glicerol, ocasionada pelo aumento contínuo na produção de biodiesel, tem-se buscado rotas tecnológicas que proporcionem a valorização desse subproduto e, conseqüentemente, da cadeia produtiva do biodiesel. Dentre as alternativas propostas, encontra-se a produção de ácidos orgânicos como, por exemplo, os ácidos oxálico, tartrônico, glicérico e glicólico, a partir da oxidação do glicerol (NETO, 2012).

É possível ainda dar continuidade à cadeia produtiva do glicerol através de transformações catalíticas daqueles ácidos carboxílicos. Reações como a descarboxilação cetônica para a formação de cetonas, a hidrogenólise e a hidrogenação para a obtenção de álcoois, entre outras, têm sido amplamente estudadas a fim de propor rotas alternativas à produção de produtos químicos que, até então, eram obtidos via reações com compostos oriundos dos destilados do petróleo (TOMAS; RENZ; CORMA, 2017).

Em se tratando de reações catalíticas de redução, uma atenção especial tem sido dada aos ácidos carboxílicos, uma vez que muitos desses produtos são derivados de

fontes renováveis. Desta forma, a conversão desses substratos é considerada um importante passo na direção da obtenção de plataformas químicas a partir de matérias-primas sustentáveis (KORSTAJE *et al.*, 2015).

A redução catalítica, de forma sustentável, de ácidos carboxílicos a álcoois é considerada uma tarefa desafiadora na química orgânica. Trata-se de um entre os diversos métodos existentes para obtenção de álcoois e se apresenta como uma metodologia direta e eficiente. Esta reação, que envolve o uso de hidrogênio molecular como agente redutor, pode ser conduzida tanto em catálise homogênea como em heterogênea (KORSTAJE *et al.*, 2015).

Através da hidrogenação catalítica do ácido oxálico (obtido na oxidação do glicerol) é possível obter o ácido glicólico. Esse último pode ainda sofrer hidrogenação, para a obtenção de etileno glicol, composto que, devido as suas propriedades físico-químicas, apresenta ampla aplicação industrial em setores que vão desde a produção de resinas de poliéster à síntese de explosivos (YUE; ZHAO; GONG, 2012).

Ao longo dos anos, a hidrogenação catalítica de ácidos carboxílicos tem sido estudada na busca de condições operacionais que possibilitem alta conversão para os produtos de interesse, assim como a redução nos custos operacionais. Uma vez que, ao depender do catalisador empregado e das condições reacionais impostas, há a possibilidade de ocorrência de reações paralelas e a escolha de um catalisador efetivo se torna imprescindível (PRITCHARD *et al.*, 2015).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho visa à produção de etileno glicol a partir da hidrogenação dos ácidos carboxílicos oxálico e glicólico, empregando-se catalisadores metálicos à base de rutênio.

1.2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos deste projeto de pesquisa, têm-se:

- Preparar o catalisador Ru/Carvão Ativado utilizando o método de impregnação úmida.
- Caracterizar o carvão ativado, usado como suporte para catalisador, através das técnicas: espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), determinação do ponto de carga zero, análise termogravimétrica (TGA) e adsorção/dessorção de N_2 (BET).
- Caracterizar o catalisador sintetizado, Ru/Carvão Ativado, através das seguintes técnicas: difração de raios X, adsorção/dessorção de N_2 (BET) e análise termogravimétrica (TGA).
- Avaliar o desempenho do catalisador sintetizado Ru/Carvão Ativado, bem como a influência da temperatura, na reação de hidrogenação dos ácidos oxálico e glicólico.
- Avaliar o catalisador Ru(1%)-Ni(5%)/TiO₂, previamente preparado por Santos (2013), na hidrogenação do ácido glicólico bem como o catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C, previamente preparado por Oliveira (2004), na hidrogenação do ácido oxálico.
- Propor um modelo matemático que descreva a cinética da reação de hidrogenação catalítica do ácido oxálico, levando-se em consideração o fenômeno de superfície e tomando como base o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

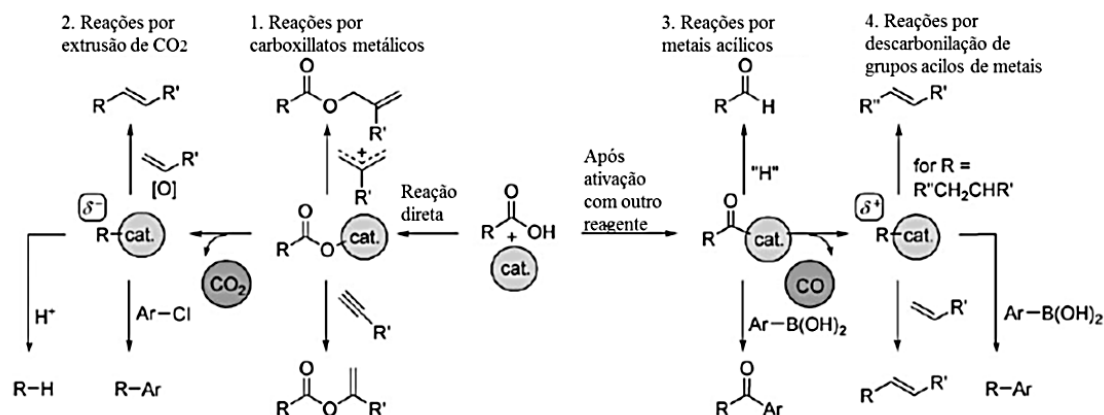
2.1 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Uma vez que o uso de biomassa como matéria-prima na produção de produtos químicos de elevado valor comercial vem crescendo substancialmente ao longo dos anos, a busca por rotas tecnológicas que possibilitam a redução e a valorização dos grupos funcionais contendo oxigênio se tornou crucial. Principalmente as indústrias farmacêuticas e de química fina apresentam interesses em utilizar rotas tecnológicas mais sustentáveis na conversão de ésteres e ácidos carboxílicos em álcoois (KORSTAJE *et al.*, 2015).

O grupo carboxílico (COOH) é encontrado em uma grande variedade de compostos orgânicos, que vão desde produtos naturais biologicamente ativos a produtos farmacêuticos, como os anti-inflamatórios (que não contém esteróides) e antibióticos. A presença e a importância do grupo funcional COOH fazem com que a funcionalização de compostos que o contém se torne uma rota metodológica alternativa de grande interesse para a síntese orgânica de moléculas mais complexas (MORITA *et al.*, 2015).

Nos últimos anos foram estudadas diversas rotas de transformações catalíticas que tornaram possível o uso de ácidos carboxílicos como matéria-prima base para numerosos produtos, sem que haja a necessidade de etapas de ativação adicionais. Um dos motivos para isso se dá pelo fato de que, nos ciclos catalíticos, o gás monóxido de carbono pode ser liberado de complexos de metais acílicos, enquanto que o dióxido de carbono gasoso é liberado de complexos de carboxilatos, fazendo com que diferentes espécies organometálicas sejam formadas nos diferentes casos (GOOßEN; RODRÍGUEZ; GOOßEN, 2008). A Figura 1 contém algumas metodologias de transformação de ácidos carboxílicos.

Figura 1 - Ácidos carboxílicos em reações de transformação catalítica.

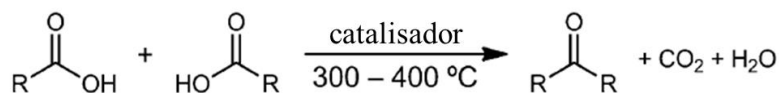


Fonte: Adaptado de Gooßen, Rodríguez e Gooßen (2008).

Os ácidos carboxílicos podem ser reduzidos a aldeídos, para álcoois e até mesmo para um grupo metil. Ácidos insaturados e aromáticos podem ser reduzidos em múltiplas ligações ou anéis aromáticos, respectivamente, podendo ou não reduzir o grupo carboxílico ao mesmo tempo. Frequentemente, produtos de uma redução de um ácido carboxílico são álcoois (HUDLICKÝ, 1984).

Tomas, Renz e Corma (2017) estudaram a reação de descarboxilação cetônica de ácidos carboxílicos para a formação de cetonas. Nessa reação (Figura 2), duas moléculas de ácido carboxílico são convertidas em uma molécula de cetona, uma molécula de dióxido de carbono e uma molécula de água. Trata-se de uma reação que se encaixa no conceito de química verde, uma vez que grande parte dos átomos do reagente são reobtidos no produto formado e, além disso, nenhum outro reagente é necessário além do ácido carboxílico.

Figura 2 - Reação de descarboxilação cetônica de um ácido carboxílico.

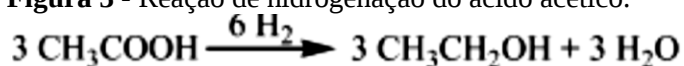


Fonte: Adaptado de Tomas, Renz e Corma (2017).

Li *et al.* (2014) realizaram a reação de hidrogenação de ácidos carboxílicos a produtos químicos alcóolicos. Foram utilizados catalisadores bimetalícos (Ru-Fe) suportados. Esses catalisadores foram aplicados na conversão de ácido acético (AcOH) a etileno glicol (EtOH) (Figura 3). Os efeitos de várias proporções entre os dois metais,

do tipo de suporte, do método de preparo do catalisador (método deposição-redução dos metais, um após o outro, ou co-impregnação – CoIm) e da temperatura de calcinação, foram avaliados. As condições experimentais ótimas obtidas pelos autores foram com catalisador Ru₂– Fe₁/SBA-15-CoIm calcinado a 573 K, com temperatura de reação de 493 K, com 0,2 g de catalisador e pressão P(H₂) de 3,0 MPa, onde conseguiram uma conversão de ácido acético de 57,2% e 76,2% de seletividade para o etileno glicol.

Figura 3 - Reação de hidrogenação do ácido acético.



Fonte: Li *et al.* (2014).

2.1.1 Ácido Oxálico

O ácido oxálico é um composto orgânico de fórmula C₂H₂O₄ sem cor e sem odor, tipicamente encontrado na forma dihidratada C₂H₂O₄.2H₂O. É o ácido dicarboxílico mais simples, sendo assim um ácido orgânico redutor muito utilizado em reações redox com baixa toxicidade. Esse ácido sublima rapidamente em temperaturas acima de 125°C, o que lhe confere a importante característica de poder ser removido facilmente após as reações (SONG *et al.*, 2012). Trata-se de um ânion orgânico natural presente em espécies vegetais, incluindo importantes culturas, desempenhando diferentes papéis nos organismos vivos (SAYYARI *et al.*, 2010). Pode ser obtido naturalmente através de raízes de plantas vasculares e vegetais como espinafre, acelga, ruibarbo e beterraba (CHEN, 2013), pela oxidação do ácido nítrico ou pela oxidação catalítica da glicerina (NETO, 2012).

O ácido oxálico é utilizado como reagente em sínteses na indústria têxtil, de papeis, de cerâmicas, fotográfica, de borrachas, podendo também ser usado na limpeza de metais, madeiras ou equipamentos, como removedor de pinturas ou manchas de ferrugem, ingrediente inerte na formulação de pesticidas e na manufatura de corantes e tintas. Na medicina veterinária, pode ser usado *in vitro* como uma espécie de anticoagulante (POHANISH, 2012).

2.1.2 Ácido Glicólico

O ácido glicólico ($C_2H_4O_3$), de nome químico ácido hidroxietanóico, é um composto não iônico, sem cor e odor, altamente solúvel em água, constituinte do grupo dos alfa-hidroxiácidos. Existem inúmeras rotas conhecidas para produção de ácido glicólico, dentre elas se destaca a reação catalítica entre o monóxido de carbono com formaldeído (SPROGE *et al.*, 2015). Além disso, pode ser produzido a partir do petróleo por meio de vários processos, por rotas bioquímicas enzimáticas que apresentam menos impurezas e necessitam de menos energia quando comparadas as rotas catalíticas e pode, ainda, ser isolado de fontes naturais como cana de açúcar, beterraba, abacaxi (SPROGE *et al.*, 2015).

O ácido glicólico apresenta uma série de aplicações nos mais variados setores industriais, dentre eles: indústrias têxteis, alimentícia, farmacêutica e indústrias de plásticos (SPROGE *et al.*, 2015). Por possuir a menor cadeia carbônica dentre os ácidos do grupo alfa-hidroxiácidos, apresenta um alto poder de penetração na pele, sendo assim considerado um ótimo esfoliante para pele, promovendo sua escamação superficial e ativando mecanismos biológicos que estimulam a renovação e o crescimento celular.

Objeto de estudo de várias pesquisas, o ácido glicólico também é utilizado para sintetizar biomateriais, tais como poli (D,L-lático-co-ácido glicólico), um polímero amplamente utilizado para o sistema de liberação de fármacos (MAKADIA; SIEGEL 2011) que, devido à sua biocompatibilidade, podem ser utilizados em suturas biodegradáveis e próteses.

2.2 ETILENO GLICOL

Etileno glicol (EG), também conhecido como etano-1,2-diol, é o diol mais simples, descoberto pela primeira vez pelo químico francês Charles Adolphe Wurtz em 1859, via saponificação do diacetato de etileno glicol com hidróxido de potássio (YUE; ZHAO; GONG, 2012). É um composto sem cor, praticamente sem odor, pouco volátil, com baixa viscosidade. É um líquido higroscópico, completamente miscível em água e em muitos outros líquidos orgânicos (YUE; ZHAO; GONG, 2012).

Em 2015, a produção global e o consumo do etileno glicol se encontravam em torno de 15 milhões de toneladas, avaliado em mais de \$ 20 bilhões por ano (PEREIRA *et al.*, 2015). A atual produção de etileno glicol é altamente dependente de fontes fósseis, como o petróleo, através de várias etapas de craqueamento, epoxidação e hidratação (WANG; ZHANG, 2013).

O etileno glicol apresenta uma série de aplicações que podem favorecer diversos setores, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Aplicações para o etileno glicol.

Propriedades	Aplicações/Usos
Intermediário químico para resinas	Resinas de poliéster (fibras, containers e filmes); Ésteres de resina tais como plastificantes (Colas, vernizes e esmaltes); Resinas do tipo alquídica (Borrachas sintéticas, adesivos, revestimentos de superfície).
Solvente	Estabilizador contra a formação de gel; Intermediário para suspensão de sais em capacitores eletrolíticos.
Redução no ponto de congelamento	Fluidos de degelo (aviões, pista de decolagem); Fluido para troca de calor (compressor de gás, aquecimento, ventilação, ar condicionado, pistas de gelo).
Substância que promove a retenção de umidade	Fórmulas a base de água (Adesivos, tintas, látex, emulsões asfálticas).
Outros	Formulação de óleos para usinagem; Síntese de explosivos; Formulações de defensivos agrícolas.

Fonte: Adaptado de Yue, Zhao e Gong (2012).

Uma vez que a rota de produção do etileno glicol parte do petróleo, seu preço está atrelado ao preço do óleo. Dessa forma, vários estudos vêm sendo realizados a fim de se encontrar rotas alternativas para sua produção através de fontes renováveis (PRIMO; CONCEPCIÓN; CORMA, 2011). Ji *et al.* (2009) e Sun e Liu (2011) apresentaram trabalhos produzindo etileno glicol a partir de recursos renováveis derivados de açúcar, amido e lignocelulose, através de rotas catalíticas.

Além disso, o etanol, produzido a partir do açúcar, pode ser quimicamente desidratado para a obtenção de etileno, um intermediário na síntese tradicional de etileno glicol (PEREIRA *et al.*, 2015). Embora essas tecnologias, a partir de fontes renováveis, possam atingir uma produção de etileno glicol considerável, elas dependem de processos químicos que exigem relativamente elevado capital e custos operacionais.

2.3 HIDROGENAÇÕES CATALÍTICAS

A hidrogenação catalítica, quando comparada a outras reações de redução de compostos orgânicos, apresenta vantagens de aplicabilidade e simplicidade experimental. Por esse motivo, é uma das reações mais estudadas na catálise heterogênea, sendo aplicada em uma ou mais etapas de diversos processos industriais, nas áreas petroquímica, alimentícia e farmacêutica (NAVARRO; NAVARRO, 2004). A reação consiste em um processo no qual o substrato, normalmente em fase líquida, reage com o gás hidrogênio, na presença de um catalisador metálico ativo, com a finalidade de se obter produtos com propriedades físicas e químicas pré-determinadas. Dessa forma, o processo de redução é acompanhado pelo consumo de hidrogênio no meio reacional. Na hidrogenação catalítica heterogênea, o produto é facilmente recuperado por meio de filtração do catalisador seguida de evaporação do solvente (OLIVEIRA, 2004).

As reações de hidrogenação são exotérmicas e o equilíbrio acontece, na maioria das vezes, do lado do produto hidrogenado. É uma reação influenciada por vários fatores, incluindo a natureza do catalisador, o solvente, a pureza do substrato e os parâmetros reacionais. A temperatura, a pressão, a agitação e o catalisador influenciam tanto a velocidade como a seletividade da hidrogenação. É preciso estabelecer uma

temperatura ideal a fim de permitir a maior atividade do catalisador possível (YAN; LIN; LIU, 2009).

Na grande maioria das reações de hidrogenação, a água é usada como solvente, assim, dois mecanismos envolvendo o solvente devem ser avaliados. A água pode diminuir a energia de ativação devido à co-adsorção de suas moléculas, facilitando assim a hidrogenação do grupo carbonila pela dissociação de hidrogênio. Por outro lado, sua dissociação aumenta a concentração na superfície de átomos de hidrogênio favorecendo assim o processo de hidrogenação. Elucidar esses mecanismos é de suma importância para confirmar o papel da água como fonte de hidrogênio (MICHEL; GALLEZOT, 2015).

A temperatura afeta a posição do equilíbrio, podendo diminuir ou aumentar a seletividade para os produtos desejados. Zhang, Jackson e Miller (2001) no estudo da hidrogenação do ácido láctico para obtenção de propileno glicol, utilizando rutênio suportado em carvão ativado, observaram que a conversão de ácido láctico e a seletividade para propileno glicol aumentam de acordo com a temperatura até 150°C. Em temperaturas mais altas, a seletividade para propileno glicol começou a diminuir devido à desidratação do álcool. Yan, Lin e Liu (2009) estudaram o efeito da temperatura na velocidade reacional da hidrogenação do ácido levulínico e observaram que aumento da temperatura favoreceu a difusão do hidrogênio no meio reacional (solução de metanol). O aumento da temperatura de 60°C para 160°C resultou numa melhora de quase 100% na conversão do ácido láctico. Entretanto, uma vez que a hidrogenação é um processo exotérmico reversível o aumento da temperatura até 160°C desfavoreceu a seletividade do produto desejado (γ -valerolactona).

Os catalisadores podem ser de dois tipos: heterogêneo, que é um sólido que forma fases distintas com o meio; ou homogêneo, que se estabelece no meio líquido na forma de suspensão formando uma única fase. A hidrogenação ocorre na superfície do catalisador heterogêneo, sendo essencial que o mesmo tenha grande superfície de contato. A escolha do catalisador vai depender de uma série de fatores, tais como, o composto orgânico a ser hidrogenado, as condições operacionais, o produto final desejado, entre outros (PRITCHARD *et al.*, 2015).

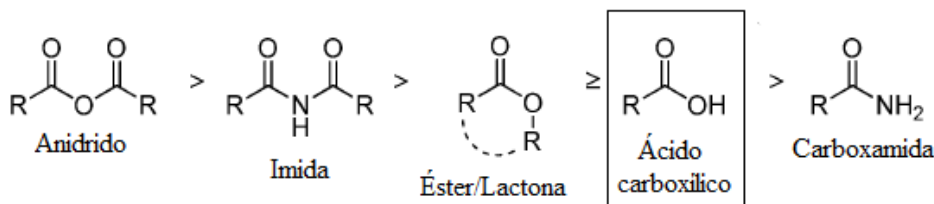
A pressão pode influenciar na velocidade da reação e na posição do equilíbrio do sistema. De modo geral, em sistemas onde ocorre diminuição de volume durante a reação, o aumento da pressão melhora o rendimento da hidrogenação. Akiyama *et al.* (2014), em um de seus testes, estudaram o efeito da pressão de hidrogênio na hidrogenação do ácido láctico utilizando um catalisador bimetálico Ru-Sn/C nas condições operacionais: 190°C de temperatura, 0,8g de massa de catalisador e 1000 rpm. Os autores observaram que o aumento da pressão de 20 bar para 40 bar resultou em um aumento da conversão de 67,1% para 100%. Yan, Lin e Liu (2009) estudaram também o efeito da pressão de hidrogênio na conversão do ácido levulínico. O aumento na pressão de 3 para 12 bar acarretou em uma elevação na velocidade reacional, na conversão de ácido levulínico e na seletividade do produto desejado (γ -valerolactona). Entretanto, para pressões acima de 12 bar a seletividade para a γ -valerolactona começou a diminuir.

2.3.1 Hidrogenação Catalítica de Ácidos Carboxílicos

Por se tratar de uma rota sintética alternativa que proporciona que compostos derivados da produção de biodiesel sejam usados para produção de compostos alcoólicos, a reação de hidrogenação catalítica de ácidos carboxílicos tem atraído, ao longo dos anos, a atenção de grupos de pesquisa (KITANO *et al.*, 2016). Segundo Kitano *et al.* (2016), severas condições reacionais são necessárias para a realização da hidrogenação catalítica de ácidos carboxílicos, com pressões entre 2-6 MPa e temperaturas na faixa de 100 a 300°C.

A hidrogenação catalítica de ácidos carboxílicos é uma transformação desafiadora, uma vez que os mesmos são cinética e termodinamicamente estáveis, particularmente devido à baixa eletrofilicidade e as dificuldades associadas à polarização (baixa reatividade) do grupo carbonila presente nos ácidos carboxílicos. Dos compostos orgânicos que possuem o grupo carbonila, os anidridos são os mais reativos no que diz respeito à redução, seguidos pelas imidas, ésteres/lactonas, ácidos carboxílicos e finalmente as carboxamidas (PRITCHARD *et al.*, 2015), como se pode observar na Figura 4.

Figura 4 - Comparação da ordem de polaridade do grupo carbonila.



Fonte: Adaptado de Pritchard *et al.* (2015).

Numa hidrogenação de ácidos carboxílicos grandes para álcoois podem ocorrer uma série de outras reações secundárias, tais como a descarboxilação para alcanos, a hidrogenólise do álcool produzido para alcanos, a esterificação do álcool produzido e a hidrogenólise de ligações C-C degradando assim o produto gerado (TAKEDA; NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2012). Até em reduções de ácidos dicarboxílicos considerados simples, o aparecimento de outros produtos como éteres, lactonas, hidroxiácidos e hidrocarbonetos pode ser observado. Como resultado da alta resistência à hidrogenação dos ácidos carboxílicos faz-se necessária a formulação de catalisadores mais eficientes. (PRITCHARD *et al.*, 2015).

Carnahan *et al.* (1955) estudaram a hidrogenação direta de ácidos carboxílicos (ácido acético, ácido oxálico, ácido glicólico, ácido succínico e ácido adípico) para produção de álcoois utilizando rutênio suportado em carvão e óxido de rutênio (RuO_2), como catalisadores. As condições experimentais estudadas foram: 94 – 250°C de temperatura, 65 - 990 bar de pressão, 0,15 - 10 h de reação a depender do ácido carboxílico hidrogenado. As conversões dos ácidos foram de 100% e a seletividade para os álcoois variaram entre 4-83%.

Toba *et al.* (1999) estudaram a hidrogenação de vários ácidos dicarboxílicos utilizando $\text{Ru-Sn/Al}_2\text{O}_3$ como catalisador em temperaturas de 250°C e pressões de hidrogênio de 65 bar. Os autores encontram altas conversões (>90%) para a grande maioria dos ácidos, entretanto a seletividade para os álcoois variou bastante. Baixas seletividades para os dióis foram obtidas a partir dos ácidos succínico (10,8%), tereftálico (19,3%) e isoftálico (9,2%). Enquanto que altas seletividades para os dióis foram obtidas a partir dos ácidos glutárico (75,6%), adípico (89,4%), pimélico (74,2%), subérico (85%) e azeláico (89,2%).

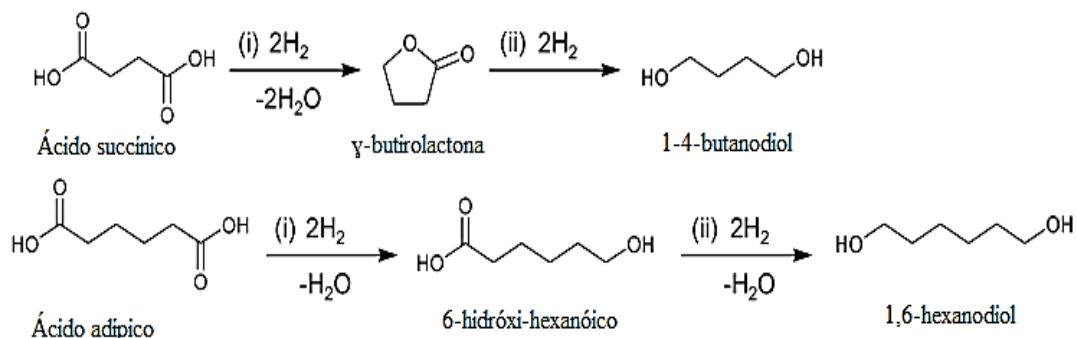
Hara e Endou (2003) estudaram o efeito de catalisadores bimetálicos e trimetálicos (Ru-Sn/C e Ru-Sn-Pt/C) na hidrogenação do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico para obtenção do 1,4-ciclohexanodimetanol. O melhor resultado encontrado pelos autores apresentou 98,4% de conversão e 81,6% de seletividade para o 1,4-ciclohexanodimetanol utilizando o catalisador Ru(6%)-Pt(2%)-Sn(5%)/C, 230°C de temperatura e 85 bar de pressão de hidrogênio.

Yan, Lin e Liu (2009) estudaram a hidrogenação do ácido levulínico na presença do catalisador Ru/C para produção de γ -valerolactona. Os autores encontram o melhor resultado nas condições experimentais: 130°C de temperatura e 12 bar de pressão, utilizando metanol como solvente. A conversão encontrada foi de 92% e a seletividade para a γ -valerolactona foi de 99%, cujo tempo de reação foi de 160 min.

Minh *et al.* (2010) estudaram a hidrogenação do ácido succínico utilizando catalisadores bimetálicos para produção de 1,4-butanodiol. O melhor resultado encontrado utilizou Re(4%)-Ru(2%)/C como catalisador, apresentando uma conversão de 100% e 66% de seletividade para o 1,4-butanodiol, após 77 h de reação. Os parâmetros experimentais foram: 160°C de temperatura e 150 bar de pressão de H₂.

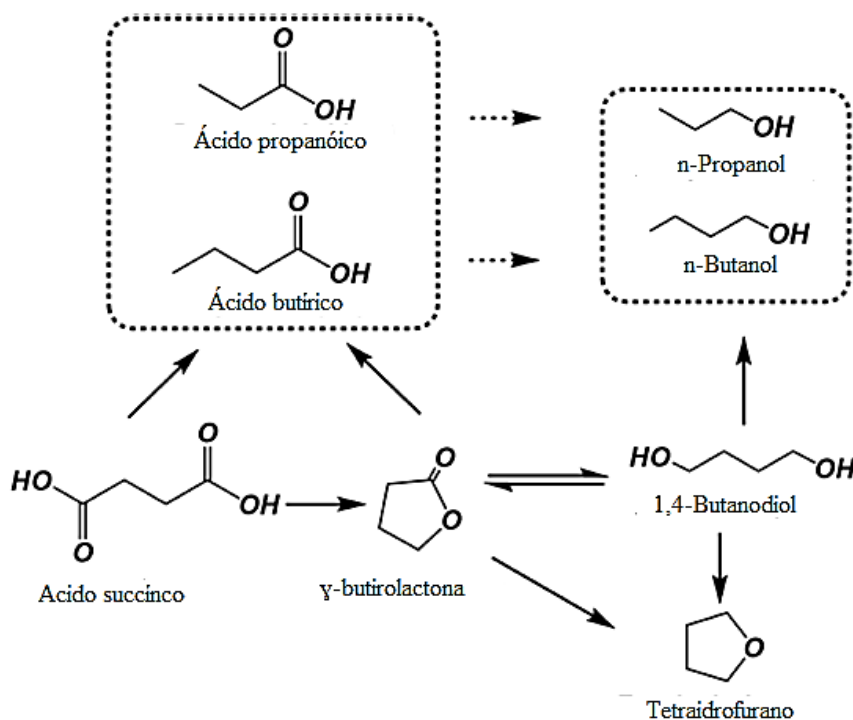
Akiyama *et al.* (2014) estudaram o efeito de catalisadores bimetálicos Ru-Sn suportado em carvão ativado na hidrogenação do ácido láctico para síntese de 1,2-propanodiol. O melhor resultado encontrado apresentou 100% de conversão, 97,3% de seletividade para o 1,2-propanodiol e 2,5% para o 1-propanol, nas condições operacionais: 150°C de temperatura, 60 bar de pressão, 0,55 mol/L de concentração inicial de ácido láctico e 4 h de reação.

Takeda *et al.* (2016) avaliaram a hidrogenação de ácidos dicarboxílicos (ácido succínico, ácido glutárico e ácido adípico) para produção de dióis utilizando Re-Pd/SiO₂ como catalisador, 140°C de temperatura e 80 bar de pressão. Os dióis foram formados a partir de intermediários, lactonas e hidroxiácidos, (Figura 5). Após 96 h de reação os ácidos carboxílicos apresentaram alta seletividade para os dióis (71-89%).

Figura 5 - Rotas reacionais do ácido succínico e do ácido adípico.

Fonte: Adaptado de Takeda *et al.* (2016).

Di *et al.* (2017) analisaram o efeito de catalisadores contendo rênio e rutênio suportados em carvão ativado na hidrogenação do ácido succínico. A interação bimetalica Re-Ru apresentou resultados bem melhores quando comparados aos catalisadores monometálicos e favoreceu a formação do 1,4-butanodiol (apresentando 70,1% de seletividade e 100% de conversão) nas condições reacionais: 160°C de temperatura e 80 bar de pressão de hidrogênio. O aumento da temperatura (>160°C) favoreceu a formação do tetraidrofurano (Figura 6).

Figura 6 - Rota principal da hidrogenação catalítica do ácido succínico.

Fonte: Adaptado de Di *et al.* (2017).

2.4 CATALISADORES

As principais características de um catalisador são: atividade, seletividade e estabilidade. A atividade pode ser definida como a propriedade que aumenta a velocidade da reação nas mesmas condições de temperatura, pressão e concentração. Em termos práticos, é a capacidade de gerar uma quantidade comercialmente importante de produtos por unidade de catalisador sólido, em um tempo razoável. A seletividade é a propriedade do catalisador em favorecer o maior rendimento de determinada espécie entre um conjunto de produtos possíveis de uma reação. Alguns reagentes, especialmente os de natureza orgânica, dão origem as reações paralelas ou sucessivas que permitem obter uma mistura de produtos cuja separação nem sempre é fácil ou econômica. A estabilidade é a propriedade do catalisador em manter suas qualidades, em especial atividade e seletividade, durante um tempo de uso suficiente para o aplicar industrialmente. Em geral, com o tempo, o catalisador perde eficácia devido a mudanças físicas ou químicas ocorridas durante a reação. A estabilidade também pode ser expressa como o tempo de vida útil do catalisador. Um bom catalisador deve se manter sem alterações por um tempo significativo de funcionamento (meses ou anos, dependendo do tipo de reação). A perda de estabilidade é atribuída às seguintes causas: envelhecimento, incrustação e envenenamento.

2.4.1 Catalisadores Heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos se apresentam como materiais ativos, oferecendo participação nas reações químicas, conduzindo à ativação de componentes fluidos em suas superfícies (OLIVEIRA, 2004). Geralmente, esses materiais são constituídos de um metal suportado em um carregador ou suporte. Para que uma reação de hidrogenação seja possível, o metal deve apresentar a habilidade de adsorver o hidrogênio molecular.

Os efeitos eletrônicos, diferentes para cada metal, e as propriedades geométricas das partículas do metal podem afetar as atividade e seletividade da reação de hidrogenação, influenciando tanto a superfície de reação quanto à adsorção, sendo este um pré-requisito de qualquer reação com catalisadores heterogêneos. Os metais de

transição usados em catálise apresentam orbitais d completos e parcialmente completos. Uma vez com o orbital completo, o metal apresenta uma baixa atividade catalítica, como é o caso da prata, do ouro e do cobre, quando se encontram no estado metálico. A densidade eletrônica intersticial desses metais é baixa e a formação de ligações é prejudicada e, portanto, não apresentam adsorção. As propriedades eletrônicas do metal ativo podem ser modificadas através do uso de um promotor, podendo este ser um suporte não inerte, um segundo metal (sendo chamados de catalisadores bimetálicos), um óxido ou outro aditivo que seja capaz de causar mudanças na estrutura geométrica e eletrônica da superfície do metal ativo. Além disso, os suportes inertes podem formar ligas com o metal ativo (ARVELA *et al.*, 2005).

Melhoras no desempenho de catalisadores heterogêneos surgiram a partir do reconhecimento da importância da sinergia entre metal-metal e metal-suporte. Catalisadores bimetálicos são bastante efetivos em hidrogenações, pois um metal facilita na cisão heterolítica do H_2 e acelera alguns passos da hidrogenação, enquanto que o outro metal ativa o grupo carbonila presente na molécula do ácido carboxílico. Os metais nobres Rutênio (Ru), Platina (Pt) e Paládio (Pd) apresentam ótima sinergia com os metais promotores estanho (Sn), Rênio (Re) e molibdênio (Mo) e são bastante efetivos na hidrogenação catalítica de ácidos carboxílicos para álcoois. Além da sinergia entre os metais, os suportes também podem agir como promotores e auxiliar na ativação do grupo carbonila (PRITCHARD *et al.*, 2015).

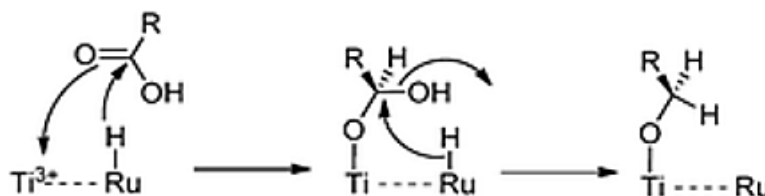
2.4.2 Catalisadores a base de Rutênio

O rutênio vem ganhando muita atenção para hidrogenação de vários ácidos carboxílicos e ésteres, devido principalmente à sua excelente atividade intrínseca para hidrogenação (PRIMO; CONCEPCIÓN; CORMA, 2011).

Mendes *et al.* (2001) estudaram a performance dos catalisadores Ru-Sn/TiO₂ e Ru/TiO₂ na hidrogenação em fase líquida do ácido oleico visando a obtenção de álcoois. O catalisador Ru-Sn/TiO₂ apresentou maior seletividade para o álcool oleílico. Já o catalisador monometálico foi mais ativo para essa reação e favoreceu a seletividade para o 1-octadecanol. Uma vez que o catalisador Ru/TiO₂ se mostrou capaz de hidrogenar o grupo carbonila, os autores propuseram um mecanismo. O mecanismo propôs que existe

uma forte interação metal-suporte, onde a titânio não só estabiliza a grande dispersão das partículas de rutênio, mas também tem um papel crucial na polarização do grupo carbonila (Figura 7).

Figura 7 - Mecanismo proposto para hidrogenação do grupo carbonila sob o catalisador Ru/Ti.



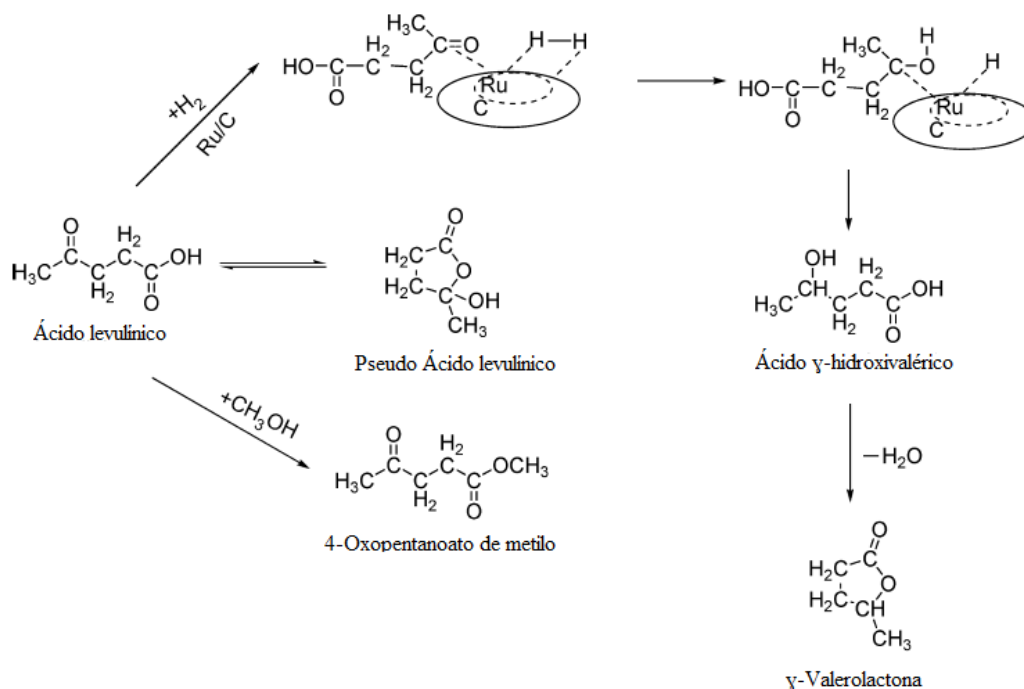
Fonte: Adaptado de Mendes *et al.* (2001).

Fabre, Gallezot e Perrard (2002) estudaram o efeito de catalisadores à base de rutênio na hidrogenação do ácido arabinônico, que pode ser produzido a partir da descarboxilação da glicose. Em baixas temperaturas (80 - 100°C), os catalisadores Ru/TiO₂ e Ru/C apresentaram altas conversões, utilizando 100 bar de pressão de hidrogênio. Entretanto o catalisador mais ativo de Ru(5,1%)/C necessitou de um promotor à base de sódio (2-antraquinona sulfonato de sódio) para atingir a maior seletividade para o arabinol (99%).

Zhu *et al.* (2006) estudaram o efeito do catalisador Ru-Sn na hidrogenação do ácido ciclo-hexano-1,4-dicarboxílico, para produção de ciclo-hexano-1-4-dimetanol. O suporte Al₂O₃ apresentou o melhor resultado, melhorando a atividade da hidrogenação e fornecendo 98% de seletividade para o ciclo-hexano-1-4-dimetanol. A presença de estanho, associado ao rutênio no catalisador, suprime a hidrogenação das ligações C-C e promove a polarização do grupo carbonila pela interação com os sítios ácidos de Lewis favorecendo assim a hidrogenação da ligação C=O (PRITCHARD *et al.*, 2015).

Yan, Lin e Liu (2009) avaliaram o efeito do catalisador Ru/C na hidrogenação do ácido levulínico e propuseram o mecanismo, apresentado na Figura 8, para a interação do rutênio com o ácido.

Figura 8 - Caminho reacional da hidrogenação catalítica do ácido levulínico.



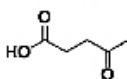
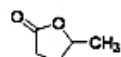
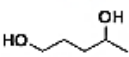
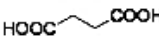
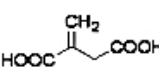
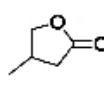
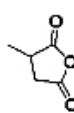
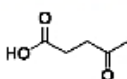
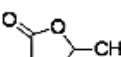
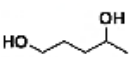
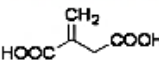
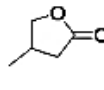
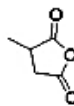
Fonte: Adaptado de Yan, Lin e Liu (2009).

Os autores sugeriram que o primeiro passo durante a reação de hidrogenação foi a adsorção química do hidrogênio e do ácido levulínico. O hidrogênio foi adsorvido na superfície do rutênio através da formação de ligações de hidrogênio. O ácido levulínico foi adsorvido na superfície do rutênio pela combinação do rutênio com a carbonila ($\text{C}=\text{O}$), em seguida, aconteceu a divisão do átomo de H_2 . Os dois átomos de H foram transferidos separadamente. Quando o primeiro átomo de H foi adicionado à molécula de ácido oxálico, um intermediário conectado por uma ligação σ foi formado, e estabilizado pelas interações com o rutênio. O ácido γ -hidroxivalérico ligado à superfície do rutênio foi então formado quando esse intermediário recebeu mais um átomo de hidrogênio.

Primo, Concepción e Corma (2011) compararam a atividade de nanopartículas de rutênio suportadas em TiO_2 e carvão ativado na hidrogenação do ácido láctico. O catalisador Ru/TiO_2 foi mais seletivo na produção de dióis para essa reação. A grande atividade desse catalisador foi atribuída à forte interação metal-suporte. O dióxido de titânio favoreceu a formação e dispersão das pequenas (2 nm) nanopartículas de rutênio. Os autores também estudaram a atividade dos catalisadores na hidrogenação de outros ácidos carboxílicos (Figura 9).

Figura 9 - Comparação da atividade catalítica de Ru(5%)/C e Ru(0.6%)/TiO₂ na hidrogenação dos ácidos levulínico, succínico e itacônico. Condições reacionais: 150°C e 35 bar de pressão de hidrogênio.

Fonte: Adaptado de Primo, Concepción e Corma (2011).

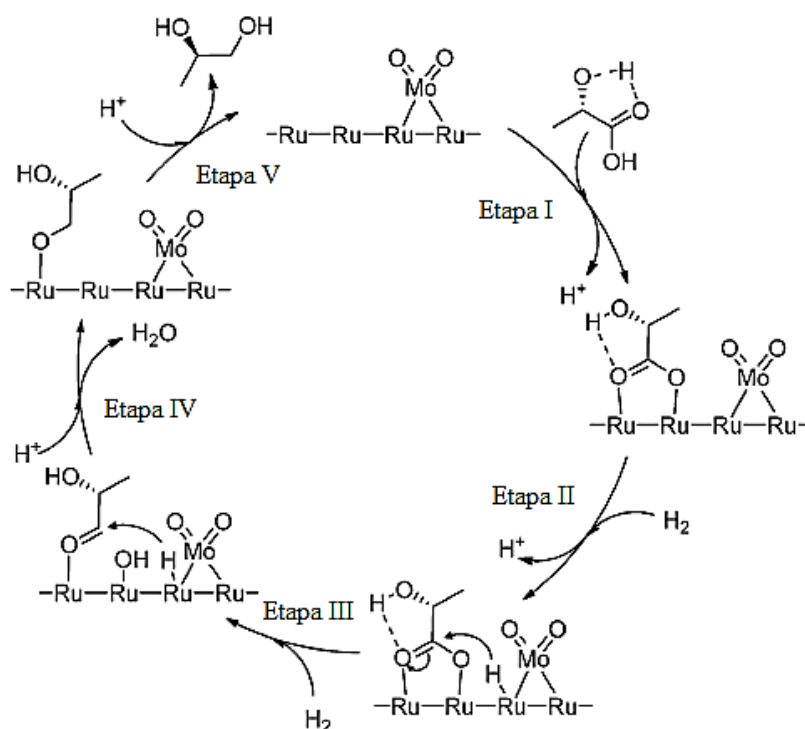
Substrato	Conversão (%)	Seletividade (%)		
Ru(5%)/C				
Ácido levulínico 	100	90 	10 	
Ácido succínico 	75		90 	
Ácido itacônico 	100	30 	44 	25 
Ru(0.6%)/TiO ₂				
Ácido levulínico 	100	93 	7 	
Ácido succínico 	100		98 	
Ácido itacônico 	100	32.4 	58 	9.6 

Chen *et al.* (2012) estudaram o efeito da adição e da proporção de molibdênio ao catalisador monometálico Ru/ZrO₂ na hidrogenação do ácido propanoico. O aumento da quantidade de molibdênio ao catalisador aumentou a seletividade para hidrogenação da ligação C=O, favorecendo assim a produção dos produtos desejados (propanol e propano), diminuindo a seletividade para a hidrogenólise das ligações C-C presentes na molécula. O melhor resultado encontrado apresentou 58% de conversão e 64% de seletividade para o propanol, para os parâmetros experimentais utilizados: 190°C e 64 bar de pressão de hidrogênio.

Takeda *et al.* (2015) estudaram o efeito da adição de óxido de molibdênio aos catalisadores Ru/C e Ru/SiO₂ na hidrogenação do ácido láctico. Os catalisadores

demonstraram notável melhora com a adição de molibdênio e atingiram ótimas conversões de ácido láctico e seletividade para o propanodiol, sob as condições operacionais: 80°C e 80 bar de pressão de hidrogênio. Os autores também propuseram o seguinte mecanismo para a hidrogenação do ácido (Figura 10).

Figura 10 - Mecanismo da hidrogenação catalítica do ácido láctico para produção de 1,2-propanodiol na presença do catalisador Ru-MoO_x/C.



Fonte: Adaptado de Takeda *et al.* (2015).

A primeira etapa consistiu na adsorção do ácido na superfície do rutênio, na forma de um intermediário carboxilato. A Etapa II aconteceu nos pares de Ru/MoO_x e envolveu a dissociação heterolítica do H₂, formando assim hidretos de rutênio. Esses hidretos atacavam o carbono que continha o grupo carbonila do carboxilato formando um aldeído intermediário. A Etapa IV consistiu na hidrogenação desse aldeído. A última Etapa (V) envolvia a dessorção do grupo alcóxi do rutênio para então formação do produto final (propanodiol).

2.5 CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade. É considerado um trocador iônico natural, sendo essa uma propriedade enriquecida pela ativação química. A superfície do carvão tem tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas) para atrair íons livres em solução ou suspensão. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores, que podem ser utilizados na purificação de água (separação de metais pesados como Hg, As, Zn, Pb e Cd), ar, na separação de gases, na medicina e em catálise (BUDINOVA *et al.*, 2006).

O carvão ativado é considerado um material inerte, se comparado com outros suportes catalíticos, mas sua interface tem uma quantidade considerável de sítios ativos, provenientes de valências insaturadas das bordas do carvão ativado e dos defeitos existentes nas camadas grafíticas. O aumento desses sítios ativos promove tanto o aumento da porosidade quanto da área superficial. A formação de sítios ativos constituídos pela presença de heteroátomos (O, N e H) pode ser responsável pela acidez e basicidade do sólido, assim como por suas propriedades redox (MENENDEZ-DIAZ; MARTIN-GULLÓN, 2006).

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície, por exemplo, a presença de oxigênio na superfície do carvão pode influenciar a hidrofilicidade do catalisador e, conseqüentemente, o rendimento no produto desejado (CASTILLA, 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os reagentes usados, os métodos aplicados no desenvolvimento da reação de hidrogenação catalítica dos ácidos glicólico e oxálico e como foram tratados os dados.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Informações sobre os materiais utilizados nos experimentos.

Composto	Grau de pureza (%)	Fabricante	Utilização
Ácido glicólico ($C_2H_4O_3$)	98,0	VETEC	Reagente utilizado na reação de hidrogenação e na padronização externa.
Ácido oxálico dihidratado ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)	98,0	VETEC	
Cloreto de rutênio tri-hidratado ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$)	$Ru \geq 37,0$	MERCK	Preparação do catalisador (Fase metálica).
Carvão ativado	-	CARBOMAFRA	Preparação do catalisador (Suporte).
Hidrogênio industrial de alta pureza	99,9	White Martins	Gás utilizado no processo de redução do catalisador e como fase gasosa durante a reação de hidrogenação.
Ácido acético	99,7	Química Moderna	Utilizado na cromatografia para padronização externa.
Etileno Glicol ($C_2H_6O_2$)	99,0	Mallinckrodt	

3.2 METODOLOGIA

A seguir encontram-se descritos os métodos de preparação do catalisador, das caracterizações realizadas no carvão ativado comercial utilizado e no catalisador sintetizado, além do processamento e análises das reações de hidrogenação dos ácidos oxálico e glicólico.

3.2.1 Preparação do Catalisador Suportado

O catalisador sintetizado foi composto de rutênio (fase ativa) e carvão ativado (suporte) recebendo a nomenclatura de Ru(5%)/C, os 5% correspondem a quantidade teórica de rutênio em massa presente no catalisador. A síntese foi realizada pelo método de impregnação úmida conforme a sequência a seguir:

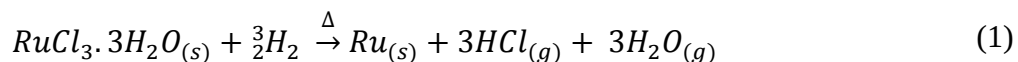
- i) Impregnação úmida: Os valores a serem pesados para síntese do catalisador se encontram descritos na Tabela 3. O carvão ativado foi macerado até um diâmetro médio de 0,285 mm, em seguida, foi lavado com água morna e submetido à secagem em estufa (60°C) por um período de 24 h. O sal do metal precursor ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foi diluído em 300 mL de água destilada e adicionado o suporte pretendido (carvão ativado). O material permaneceu sob agitação magnética (≈ 200 rpm) durante 48 h.

Tabela 3 - Valores calculados para preparação de 20 g de catalisador Ru(5%)/C.

Massa de rutênio (5%)	1 g
Massa de carvão ativado necessário	19 g
Massa de sal de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	2,034 g
Massa de sal de rutênio acrescida de 10%	2,244 g

- ii) Secagem: Após as 48 h, o material foi submetido a uma secagem lenta no evaporador rotativo à vácuo (70°C), de fabricante Marconi e Modelo MA-120, acoplado a uma bomba de vácuo, para a eliminação da grande quantidade de água, e em estufa à 60°C por 24 h, para a desumidificação do material.

- iii) Redução: Uma vez com o material seco, o mesmo foi submetido à redução no forno de aquecimento de fabricante LINDBERG/BUE e Modelo TF55030C conectado a um sistema de gás. Para a realização da redução operou-se com uma mistura de hidrogênio e nitrogênio na proporção 1:1, na vazão de 50 cm³/min. Foi utilizada uma temperatura de 350°C, por 4 h. Esta etapa (Equação 1) é realizada para a obtenção do metal em sua fase metálica.



- iv) Armazenamento: Logo após a redução o catalisador foi armazenado em um recipiente de vidro fechado com o intuito de se evitar o efeito da umidade.

3.2.2 Atividade Catalítica

3.2.2.1 Reator do tipo leito de lama

Os experimentos de hidrogenação dos ácidos glicólico e oxálico foram realizados em um reator trifásico (tipo leito de lama) Modelo PARR, da série 4530, com controlador de Modelo 4848, projetado para suportar altas temperaturas (< 350°C) e altas pressões (< 200 bar). O sistema operou de forma fechada para as fases sólida e líquida e aberta para a fase gasosa. O hidrogênio foi introduzido por meio de uma válvula localizada no topo do reator mantendo-se a pressão do mesmo constante, medida através de um transdutor. Para retirada do hidrogênio do sistema, foi utilizado uma tubulação acoplada a uma válvula de alívio que levava o hidrogênio para fora do laboratório. A temperatura da reação foi medida através de termopares e mantida constante com o auxílio de uma válvula solenoide que controla a vazão de água para uma serpentina interna ao sistema, como mostra a Figura 11.

Figura 11 - Sistema onde foram realizadas as reações.



1. Controlador 4848.
2. Cilindro de hidrogênio.
3. Saída da água quente.
4. Forno utilizado para o aquecimento.
5. Sistema pneumático.
6. Entrada e controle de hidrogênio no sistema.
7. Entrada de água fria na válvula solenoide.
8. Suporte para o reator.

3.2.2.2 Ácido glicólico como reagente

Na primeira etapa da hidrogenação catalítica do ácido glicólico, foram utilizados dois catalisadores nas mesmas condições operacionais, como mostra a Tabela 4. O catalisador Ru(1%)-Ni(5%)/TiO₂ já se encontrava disponível no laboratório de processos catalíticos (LPC), tendo sido preparado por Santos (2013), pela técnica de impregnação úmida. O outro catalisador utilizado foi o Ru(5%)/C, sintetizado no presente trabalho.

Tabela 4 - Condições operacionais utilizadas na avaliação da hidrogenação do ácido glicólico.

Temperatura	150°C
Pressão	80 bar
Concentração inicial	20 g/L
Massa de catalisador	1 g

Em seguida, o catalisador que apresentou a melhor seletividade para o etileno glicol foi utilizado para se estudar o efeito da temperatura e da pressão na hidrogenação do ácido glicólico. As temperaturas estudadas foram: 120°C, 150°C e 180°C. O estudo da hidrogenação do ácido glicólico teve como objetivo avaliar a estabilidade e a viabilidade nas conversão e seletividade do ácido carboxílico na obtenção de etileno glicol. Foram coletadas alíquotas do sistema trifásico a partir de um difusor poroso imerso no seio do líquido em intervalos de 30 min, até o tempo final de 240 min. As coletas foram realizadas tomando como tempo inicial do processo, "t₀", o tempo a partir do momento em que o mesmo atingiu a temperatura e pressão de operação. Em seguida, as amostras foram esfriadas e filtradas.

3.2.2.3 Ácido oxálico como reagente

Na hidrogenação do ácido oxálico, a temperatura foi o parâmetro avaliado. O estudo ocorreu nas temperaturas reacionais de 120°C, 130°C, 140°C e 150°C em presença do catalisador sintetizado Ru(5%)/C. Uma vez determinada a temperatura que apresentou a melhor conversão e seletividade para o produto desejado (etileno glicol), foi então realizado um último teste com o catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C preparado por Oliveira (2004), segundo metodologia descrita na Figura 41 do Anexo B. A Tabela 5 mostra as condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos:

Tabela 5 - Condições operacionais utilizadas na hidrogenação do ácido oxálico.

Temperatura	120°C a 150°C
Pressão	80 bar
Concentração inicial	40 g/L
Massa de catalisador	5 g

Da mesma forma como descrito anteriormente, foram coletadas alíquotas do sistema trifásico a partir de um difusor poroso imerso no seio do líquido só que em intervalos diferentes. Nos primeiros 120 min foram coletadas alíquotas em intervalos de 30 min, a partir daí, as amostras foram coletadas em intervalos de 60 min até o tempo final 420 min.

3.2.3 Metodologia Analítica

Os reagentes utilizados e os produtos obtidos nas hidrogenações foram analisados pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), usando-se um detector por índice de refração (IR). A vazão em todas as análises foi de 0,6 ml/min, sendo controlada por uma bomba VARIAN *prostar*. Uma solução aquosa de ácido sulfúrico 0,005 M foi utilizada como fase móvel. A coluna utilizada nas análises cromatográficas foi uma Aminex HPX 87H, à temperatura de 60°C. Os dados de retenção dos compostos dentro da coluna foram interpretados pelo *software* VARIAN STAR.

A determinação das concentrações dos produtos e do reagente foi realizada pelo método de padronização externa, que consiste na injeção de soluções de concentrações conhecidas, obtendo-se assim suas áreas. A partir da relação entre área e concentração é gerada, portanto, uma curva analítica. Foram obtidas as curvas de calibração para os ácidos glicólico, oxálico, acético e para o etileno glicol (Apêndice A). Os parâmetros para análise dos resultados foram conversão, seletividade e rendimento. A conversão foi avaliada em termos de consumo de substrato em função do tempo de reação (Equação 2).

$$X = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Sendo:

X = Conversão percentual do reagente no tempo *t*, (%);

C_o = Concentração inicial do reagente, (mol/L);

C_t = Concentração residual do reagente no tempo *t*, (mol/L).

Já a seletividade (Equação 3) dos produtos formados na reação foi avaliada pela relação entre a concentração do produto em questão dividido pelo somatório de todos os produtos formados em um determinado instante.

$$Seletividade \text{ (\%)} = \frac{(C_{produtoX})_t}{\sum_i^n (C_{produtos})_t} \times 100 \quad (3)$$

Sendo:

$(C_{produtoX})_t$ = Concentração de um determinado produto formado na hidrogenação no tempo t , (mol/L);

$\sum_i^n (C_{produtos})_t$ = Somatório das concentrações dos produtos encontrados na amostra no tempo t , (mol/L).

O rendimento é definido como a multiplicação entre a seletividade do composto em questão e a conversão, sendo tudo isso dividido por 100.

$$R_e = \frac{X \times Seletividade}{100} \quad (4)$$

Sendo:

R_e = Rendimento do produto desejado, (%);

X = Conversão percentual do reagente no tempo t , (%);

A concentração dos voláteis (VLT) formados nas reações de hidrogenação dos ácidos oxálico e glicólico foram calculadas a partir de um balanço molar (Equação 4).

$$VLT = C_o - \left[C_t + \left(\sum_i^n (C_{produtos})_t \right) \right] \quad (5)$$

Sendo:

C_o = Concentração inicial do reagente, (mol/L);

C_t = Concentração residual do reagente no tempo t , (mol/L);

$\sum_i^n (C_{produtos})_t$ = Somatório das concentrações dos produtos encontrados na amostra no tempo t , (mol/L).

3.2.4 Reutilização do Catalisador

Uma etapa muito importante conduzida com muito cuidado, foi a reutilização dos catalisadores empregados nos processos de hidrogenação. Ao final de cada reação, os catalisadores foram lavados com água destilada fervente ($\approx 1,5L$), utilizando-se um processo de filtração à vácuo. Após a lavagem, o catalisador foi levado à estufa sob uma temperatura de $60^\circ C$ por 24 h, sendo em seguida armazenado em um recipiente de

vidro, a fim de se evitar contato com a luz e com a umidade, para uso em uma reação posterior.

3.3 CARACTERIZAÇÕES DO SUPORTE

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

A amostra de carvão ativado comercial (CARBOMAFRA) foi conduzida em um espectrômetro FT-IR Bruker Tensor 27, utilizando a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros de absorção foram obtidos na região do infravermelho de (4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} . Os dados obtidos foram tratados através do *software* OPUS - Versão 7.2.

3.3.2 Determinação do ponto de carga zero

Para obtenção do ponto de carga zero do carvão ativado comercial (CARBOMAFRA), foi utilizada a metodologia descrita por Regalbuto (2016). A medida foi realizada colocando-se 0,1 g desse suporte em contato com água destilada, numa faixa de pH's entre 2 e 11, que foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (0,1 M) e hidróxido de sódio (0,1 M), com auxílio de um pHmetro, sob agitação de 300 rpm. O pH foi medido novamente após o tempo de contato, de 24 h.

3.3.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica do carvão ativado foi realizada no laboratório LATECLIM/UFPE, em uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000, com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de 20 mL/min de N_2 . A massa de material utilizado nos cadinhos de platina foi fixada em 10 mg e as mesmas foram aquecidas de 30°C a 800°C . Os resultados obtidos foram tratados com o auxílio do *Software* Pyris Data Analysis, Versão 11.

3.4 CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR

3.4.1 Caracterização textural

As características texturais do catalisador sintetizado utilizado neste trabalho foram determinadas pelo método de fissorção, através da adsorção de N₂ (*Brunauer, Emmett, Teller* – BET) a 77 K em um equipamento QUANTACHROME, modelo NOVA 1000, no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da UFPE. Para remoção da umidade da superfície da amostra, foi realizado um pré-tratamento a 393 K sob vácuo por 3 h.

3.4.2 Difração de Raio-X

A análise do catalisador sintetizado foi realizada no CETENE, em um Difratorômetro de Raios-X BRUKER (modelo D8 ADVANCE) por meio de uma fonte de radiação de Cu-K α com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 2 θ de 10° a 70° com passo de 0,05° e passo no tempo de 2,0 s.

3.4.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica do catalisador foi realizada exatamente da mesma forma como o do carvão ativado (Tópico 3.3.3).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados referentes à caracterização, à avaliação do suporte utilizado e do catalisador sintetizado no processamento das hidrogenações dos ácidos glicólico e oxálico, o estudo cinético do processo de hidrogenação do ácido oxálico, assim como a validação do modelo cinético desenvolvido.

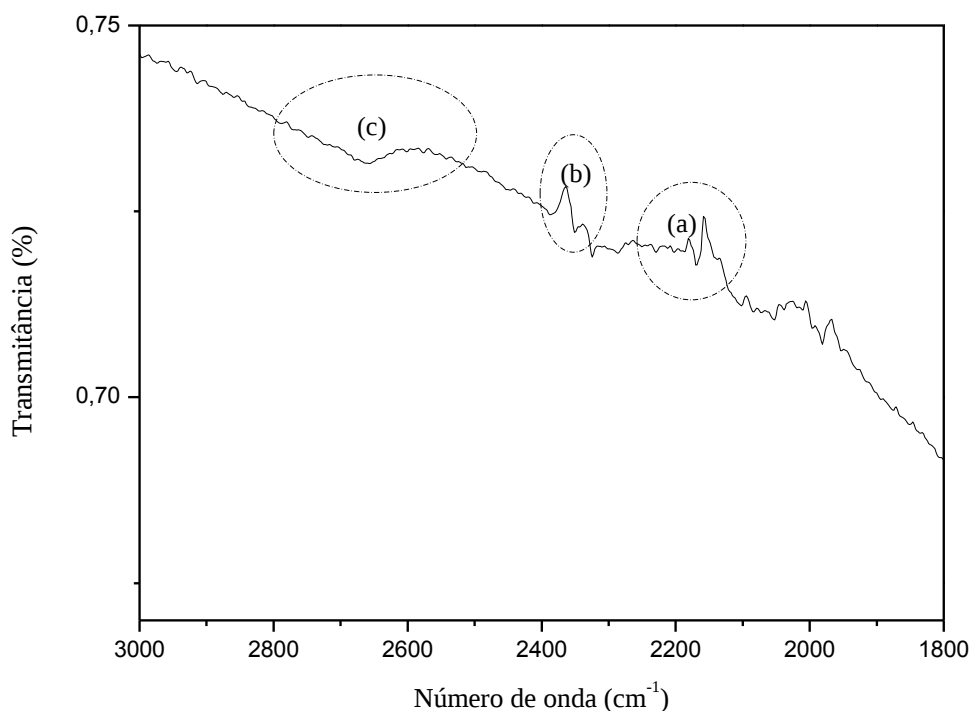
4.1 CARACTERIZAÇÕES DO SUPORTE

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam no processo de adsorção, como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do meio. Sendo assim, foram realizadas caracterizações do carvão ativado utilizado como suporte no catalisador sintetizado Ru(5%)/C, consideradas efetivas, a fim de entender melhor as suas respectivas estruturas.

4.1.1 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

O FT-IR do carvão ativado comercial (CARBOMAFRA) se encontra disposto na Figura 12.

Figura 12 - FT-IR do carvão ativado comercial (Carbomafra), com picos em três regiões distintas: (a) 2100 – 2260 cm^{-1} ; (b) 2300 – 2400 cm^{-1} e (c) 2500 – 2800 cm^{-1} .



Os picos da Região (a) presentes na Figura 12 correspondem as ligações triplas carbono-carbono, que geralmente não são muito fortes e que vibram em frequências mais altas do que as ligações duplas e as ligações simples (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

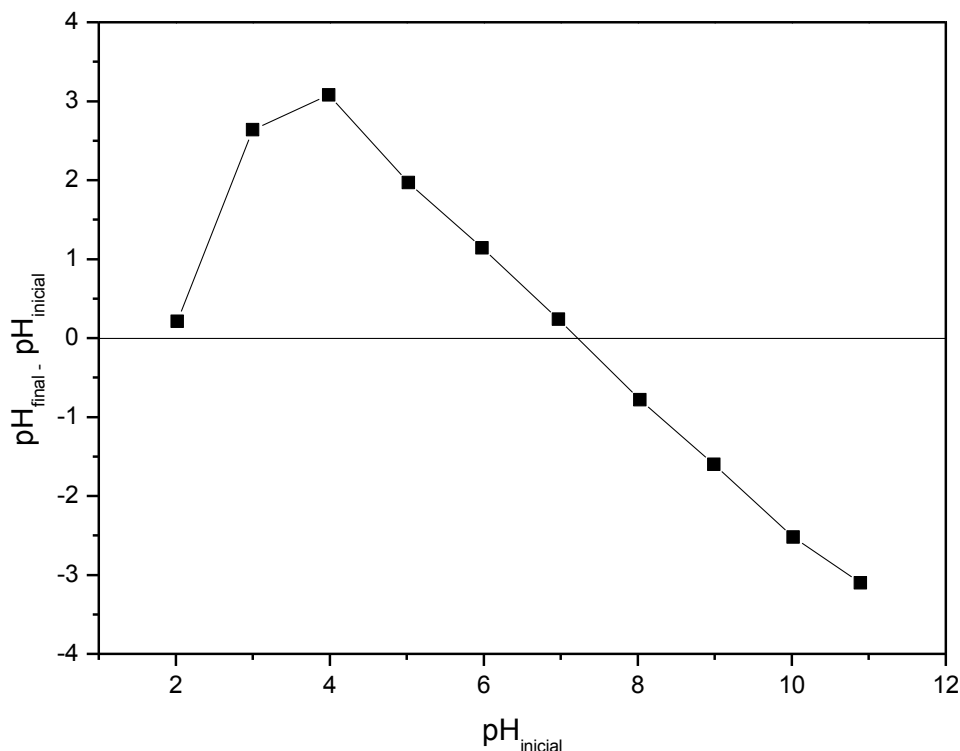
O pico observado em aproximadamente 2362 cm^{-1} demonstra a provável presença de material lignocelulósico (SOLOMONS; FRYHLE, 2009; ZHONG *et al.*, 2012). As bandas localizadas na Região (b) são bandas de $\text{CH/CH}_2/\text{CH}_3$ (ANGIN, 2014).

As bandas localizadas na Região (c) são características de ácidos carboxílicos (com ligação de hidrogênio) (SOLOMONS; FRYHLE, 2009). Geralmente, atribui-se a acidez de um carvão ativado à presença de grupos ácidos contendo oxigênio em sua superfície, principalmente carboxílicos (BUNDINOVA *et al.*, 2006).

4.1.2 Determinação do ponto de carga zero

A Figura 13 apresenta o ponto de carga zero (PCZ) do carvão ativado comercial (CARBOMAFRA).

Figura 13 - Ponto de carga zero do carvão ativado comercial (Carbomafra).

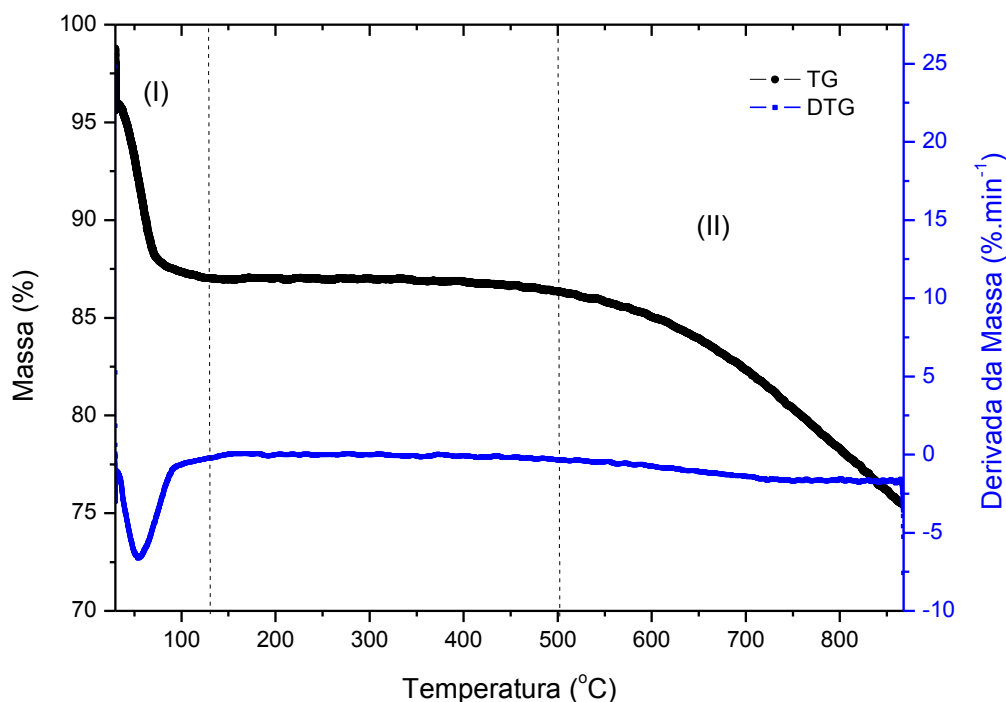


De acordo com a Figura 13, o valor do pH_{PCZ} do carvão comercial foi de 7,2 logo o material possui carga superficial positiva. Quando um material sólido entra em contato com uma solução líquida onde $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a superfície do material fica carregada negativamente, devido a interação eletrostática do material com as maiores quantidades de íons OH^- presentes na solução, favorecendo, assim, a adsorção de cátions pela superfície do material. Para $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, existem hidroxilas protonadas (H_2O^+) que favorecem a adsorção de compostos aniônicos (REGALBUTO, 2016). No presente experimento foi utilizado um pH inferior (6,5) ao pH_{PCZ} na adsorção do rutênio (Ru^{+3}) ao carvão ativado, sendo assim, seria ideal operar em uma solução onde o pH fosse maior que o pH_{PCZ} ($\text{pH} > 7,2$) pois resultaria numa maior interação entre o adsorvente e o adsorbato, uma vez que não haveria repulsão eletrostática.

4.1.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica acoplada à análise térmica diferencial (TG/DTG), foi realizada a fim de avaliar o comportamento térmico do carvão ativado. A curva de decomposição térmica e de sua derivada se encontra na Figura 14.

Figura 14 - Termograma do carvão ativado comercial (Carbomafra).



Foram observadas duas regiões de perdas de massa significativas. Na Tabela 6 constam os valores percentuais de perda de massa correspondentes às duas regiões.

Tabela 6 - Quantificação das etapas de perda de massa da amostra de carvão ativado comercial (Carbomafra).

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Perda Total (%)
Carvão ativado	28 - 130	9,0	19,8
	500 - 800	10,8	

A perda de massa na Região (I) foi provocada pela perda de umidade e/ou água da estrutura (TONGPOOTHORN *et al.*, 2011). Já na Região (II), a perda de massa observada possivelmente ocorreu devido à decomposição de uma estrutura complexa,

provavelmente a lignina, estrutura presente em materiais de origem vegetal que possui grande estabilidade e que apresenta, segundo a literatura, degradação em altas temperaturas (YAGMUR; OZMAK; AKTAS, 2008).

4.2 CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR

Seguindo a metodologia citada no capítulo anterior, o catalisador foi preparado para que pudesse ser aplicado às reações de hidrogenação dos ácidos glicólico e oxálico. O rutênio foi escolhido como fase metálica ativa do catalisador devido à pesquisa literária realizada (Tópico 2.4.2), que mostrou que o rutênio suportado em diversos carvões e óxidos apresentou maior eficiência em converter compostos que apresentam o grupo funcional carbonila em respectivos álcoois (MICHEL; GALLEZOT, 2015).

4.2.1 Área Superficial específica (BET)

A área superficial específica, bem como o volume e o diâmetro médio dos poros do carvão ativado e do catalisador sintetizado foram obtidos pela adsorção e desorção de nitrogênio. As características texturais são apresentadas na Tabela 7.

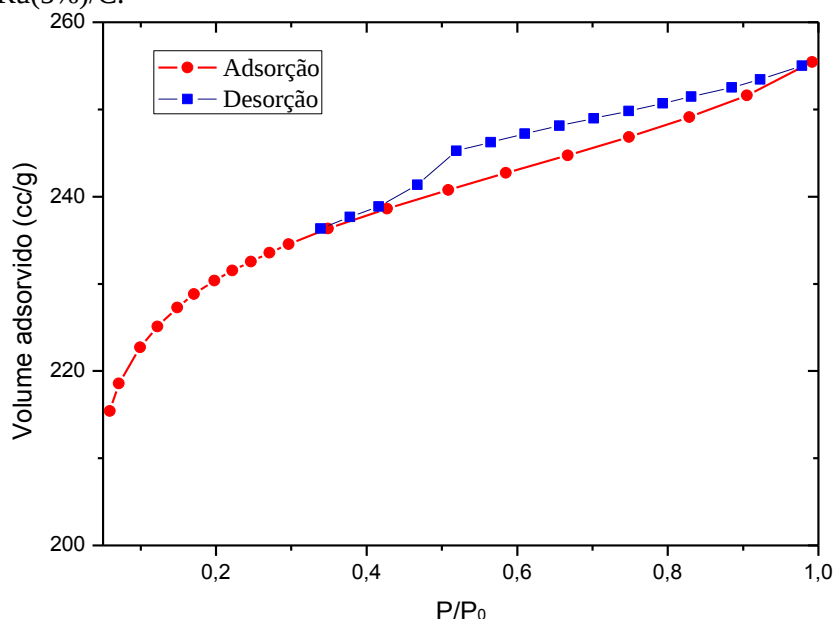
Tabela 7 - Características texturais do carvão ativado utilizado como suporte e do catalisador sintetizado.

Amostra	Área superficial (m²/g)	Volume total dos poros (cm³/g)	Diâmetro médio dos poros (nm)
Carvão ativado comercial	829	0,476	1,12
Ru(5%)/C	710	0,395	1,11

Analisando-se a Tabela 7, observou-se que tanto a área superficial como o volume total dos poros da amostra de carvão ativado comercial sofreu um decréscimo, correspondendo a 14,4% e 17%, respectivamente, devido à adsorção das partículas do metal ao suporte. É importante ressaltar que, para que haja uma adsorção efetiva do metal ao suporte, o diâmetro do átomo do metal deve ser menor que o diâmetro médio dos poros do suporte. De acordo com Haynes *et al.* (2014), o diâmetro do átomo de rutênio gira em torno de 0,272 a 0,426 nm (a depender do método de medição).

Carvões ricos em microporos (diâmetro < 2 nm) são mais adequados para o estudo de adsorção de gases, enquanto que carvões com meso (diâmetro entre 2 – 50 nm) ou macroporos (diâmetro > 50 nm) são preferíveis para adsorção de solutos em solução, porque os poros mais largos facilitam a difusão do soluto nas partículas (MENENDEZ-DIAZ, 2006). A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio para o catalisador Ru(5%)/C encontra-se na Figura 15.

Figura 15 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ pelo catalisador Ru(5%)/C.



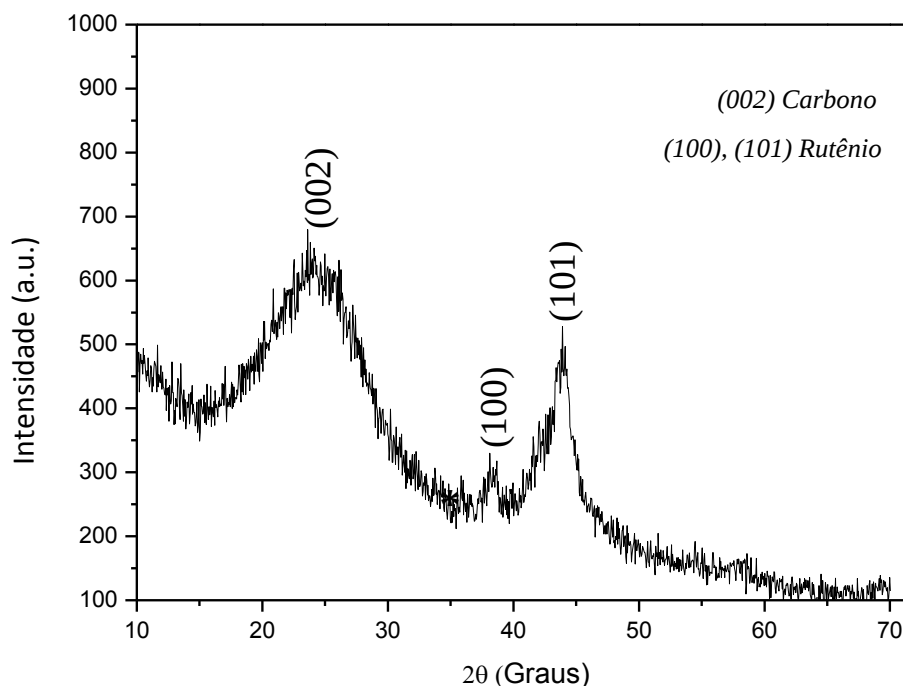
De acordo com as Figuras A.1 e A.2 presentes no Anexo A associadas ao resultado encontrado pela Figura 15, o catalisador apresenta uma isoterma do Tipo IV com o Tipo H3 de histerese, conforme a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), essa isoterma geralmente apresenta uma transição da microporosidade para a mesoporosidade (GUO *et al.*, 2016). Este tipo de isoterma serve como uma impressão digital da geometria específica da estrutura dos poros. A histerese se encontra numa região onde a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção e quanto menor sua inclinação mais homogênea é a distribuição de tamanho de poros (TONGPOOTHORN *et al.*, 2011).

De acordo com Sing e Williams (2004) o início das histereses tipo H3 geralmente se encontra na região onde a pressão relativa é 0,42, bem semelhante ao resultado encontrado na Figura 15. De modo geral a histerese encontra-se numa região onde a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção.

4.2.2 Difração de raios-X

O difratograma do catalisador de rutênio suportado em carvão ativado, utilizado nas reações de hidrogenação dos ácidos oxálico e glicólico, é dado na Figura 16.

Figura 16 - Difratograma de raios-x do catalisador sintetizado Ru(5%)/C.



O modelo de difração contém muito da informação da estrutura dos catalisadores, pois a posição angular das reflexões é relatada pelo tamanho e forma da unidade celular (a unidade repetida do cristal), enquanto a intensidade reflete a simetria e a densidade do elétron (praticamente as posições e tipos dos átomos) dentro da unidade da célula. O pico observado em 25° corresponde ao grafite (Carbono) (LIU; BAI; ZHAO, 2011) que é atribuído como (002) de acordo com os padrões de DRX obtidos pelo *International Center for Diffraction Data of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS-ICDD) cartão número 75-1621. Em 38,4° e 44° observam-se a presença de picos de difração correspondente a um arranjo hexagonal de rutênio na estrutura do catalisador (LIU; BAI; ZHAO, 2011), que são atribuídos como (100) e (101), respectivamente, de acordo com o JCPDS-ICDD cartão número 06-0663 (SU *et al*, 2007). A baixa cristalinidade do rutênio em 38,4° e 44° pode estar associada à faixa de absorção de raios-X do rutênio, cujo coeficiente de absorção mássica é de 183

cm²/g, desta forma, os cristais de rutênio absorvem mais radiação e difratam menos, apresentando uma baixa cristalinidade (OLIVEIRA, 2004).

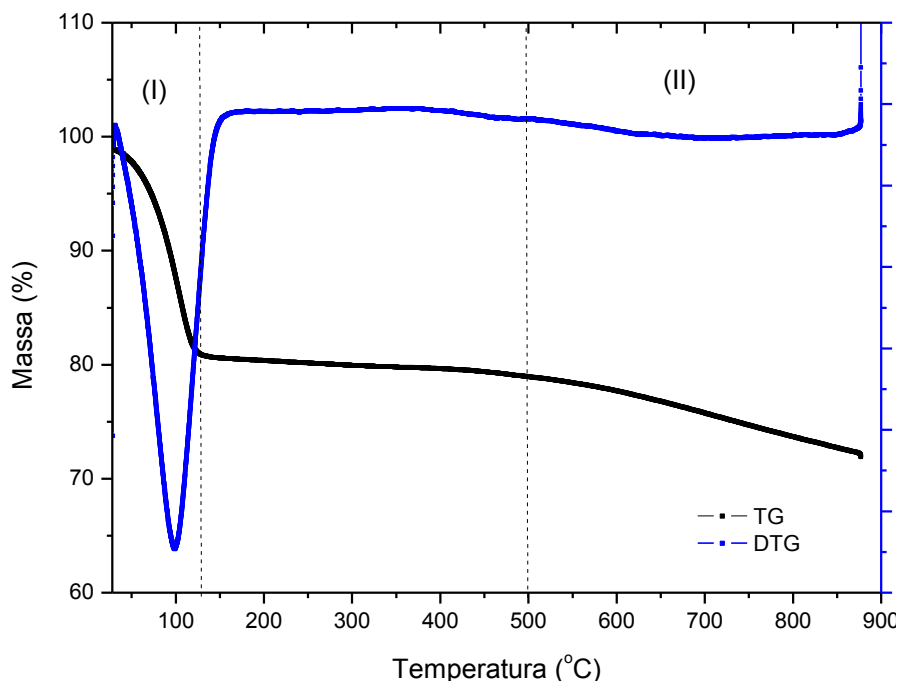
Su *et al.* (2007), Kumar *et al.* (2014) e Lou *et al.* (2016) encontraram difratogramas similares em seus respectivos trabalhos, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados dos difratogramas obtidos pelos autores Su *et al.* (2007), Kumar *et al.* (2014) e Lou *et al.* (2016).

Autores	Catalisadores estudados	Picos	Estrutura correspondente
		25°	Carbono.
Su <i>et al.</i> (2007)	Ru(8%)/C	28.1°, 35.1°, 44.0°, 54.4°, e 57.7°.	Cristal anidro de RuO ₂ .
	Ru(9,8%)/C	38.3°, 42.2°, 44.0°, 58.3°, 69.5° e 78.4°	Arranjo hexagonal de rutênio.
Kumar <i>et al.</i> (2014)	Nanopartículas de rutênio	38.4°, 42.2°, 44.0°, 58.2°, 69.6° e 78.4°	Arranjo hexagonal de rutênio.
		22.2° e 43.4°	Grafite.
Lou <i>et al.</i> (2016)	Ru(1,5%)/C	38.3°, 42.2°, 44.0°, 58.3°, 69.4° e 78.4°	Arranjo hexagonal de rutênio.

4.2.3 Análise termogravimétrica

A curva de decomposição térmica e de sua derivada do catalisador sintetizado se encontra na Figura 17.

Figura 17 - Análise termogravimétrica do catalisador Ru(5%)/C.

Foram observadas duas regiões de perdas de massa significativas. Na Tabela 9 constam os valores percentuais de perda de massa correspondentes às duas regiões.

Tabela 9 - Quantificação das etapas de perda de massa da amostra do catalisador sintetizado Ru(5%)/C.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Perda Total (%)
Ru(5%)/C	28 - 130	18,1	26,5
	500 - 870	8,4	

De forma análoga ao suporte (carvão ativado), a análise térmica do catalisador apresentou duas regiões de perdas de massa significativas. Entretanto, a perda de massa na Região (I) foi bem maior em relação à amostra de carvão ativado, indicando uma parcela maior de umidade e/ou água presente na estrutura (TONGPOOTHORN *et al.*, 2011). Por outro lado, a perda de massa característica da Região (II) se mostrou semelhante à análise termogravimétrica do suporte. Sendo assim, o catalisador sintetizado se mostrou hábil para atuar nas hidrogenações dos ácidos carboxílicos do presente trabalho sem que haja a deterioração do seu material, uma vez que tais processos demandam altas temperaturas ($< 200^{\circ}\text{C}$) e altas pressões (80 bar), a exposição

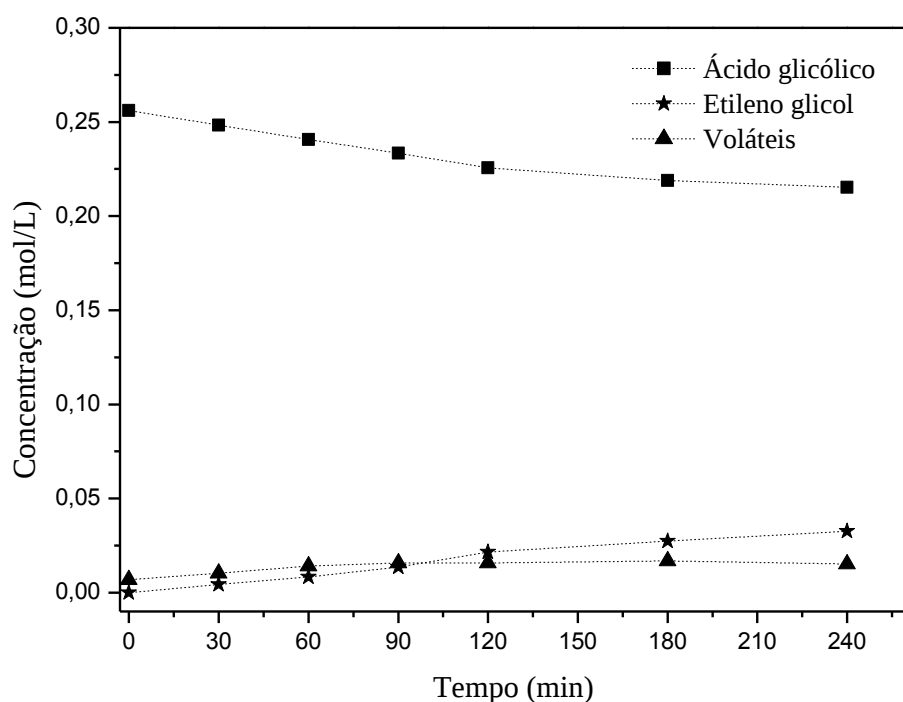
a essas condições, algumas vezes, pode alterar a estrutura química do material e, consequentemente, alterar suas propriedades físicas (KITANO *et al.*, 2016),

4.3 AVALIAÇÃO DA HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO GLICÓLICO

4.3.1 Efeito do tipo de catalisador

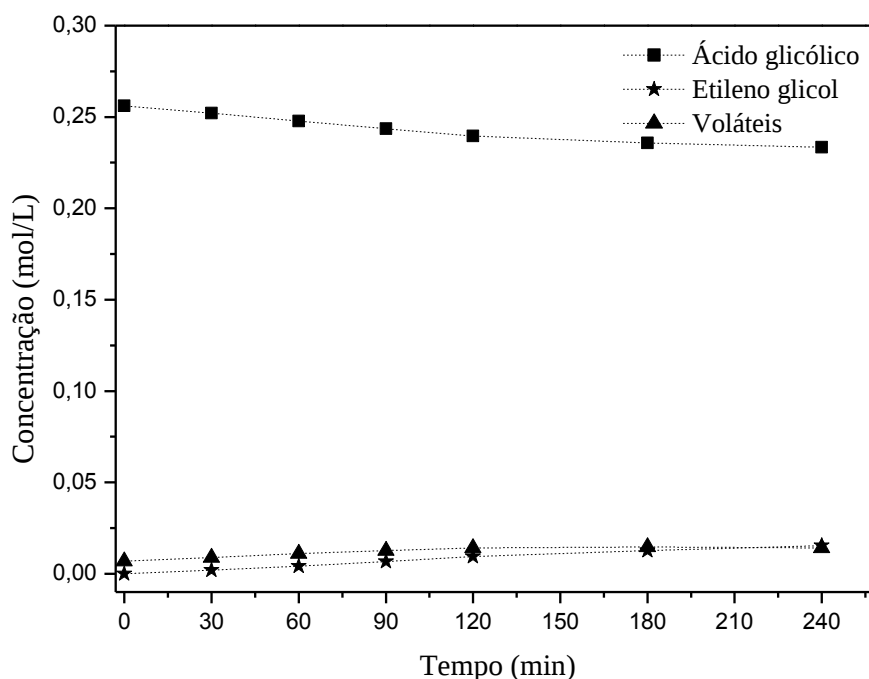
Tendo como objetivo estudar a atividade dos catalisadores, a estabilidade do menor alfa-hidroxiácido (ácido glicólico) e a viabilidade da conversão na obtenção de etileno glicol em condições mais brandas que as usadas no estudo de Carnahan *et al.* (1955), foram testados dois Ru(1%)-Ni(5%)/TiO₂ e Ru(5%)/C. A presença do rutênio como fase metálica ativa em ambos os catalisadores utilizados foi justificada pela sua eficiência em converter compostos que apresentam o grupo funcional carbonila, como dito anteriormente. As condições operacionais aplicadas foram: velocidade de agitação de 500 rpm, pressão de H₂ de 80 bar, concentração inicial de ácido glicólico de 20 g/L, massa de catalisador de 1 g, volume reacional de 500 mL, duração da reação de 240 min e temperatura de 150°C. A atividade do Ru(5%)/C pode ser vista na Figura 18.

Figura 18 - Evolução da concentração do ácido glicólico no processo de hidrogenação utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: T=150°C, P=80 bar, C_{AG0}=20 g/L, t=240 min, m_{cat}=1 g, N=500 rpm, V=0,5 L.



A conversão máxima obtida de ácido glicólico (AG) foi de 18,2%, com seletividade máxima para etileno glicol (EG) de 68,13%, em 240 min. O remanescente correspondeu a produtos C_1 - C_2 (entre eles o CO_2 que é produzido via descarboxilação) na fase gasosa (PRITCHARD *et al.*, 2015). Postula-se que houve formação de produtos em fase gasosa devido ao mínimo decréscimo da pressão do sistema reacional. Ao mesmo em tempo em que havia o consumo de hidrogênio (devido à hidrogenação do ácido), produtos mais leves eram formados, mantendo-se assim a pressão total do sistema em 80 bar. Como não foi possível analisar e determinar quais eram esses produtos, uma vez que método de análise foi a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), os mesmos foram denominados como Voláteis (VLT), calculados por um balanço molar segundo a Equação 4. Um segundo teste utilizando Ru(1%)-Ni(5%)/TiO₂ como catalisador foi realizado, e os resultados se encontram na Figura 19.

Figura 19 - Evolução da concentração do ácido glicólico no processo de hidrogenação utilizando o catalisador Ru(1%)-Ni(5%)/TiO₂. Condições operacionais: T=150°C, P=80 bar, C_{AG0} =20 g/L, t =240 min, m_{cat} =1 g, N=500 rpm, V=0,5 L.



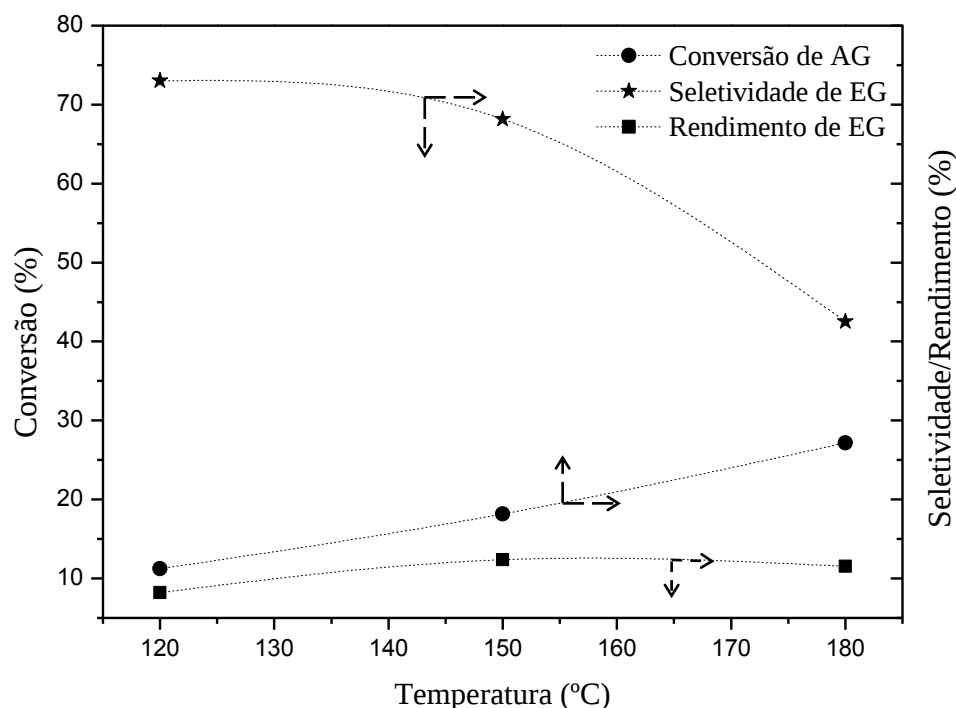
A conversão máxima obtida foi de 11,2 % e a seletividade para etileno glicol foi de 52,4%, em t=240 min. Observou-se que o catalisador Ru(1%)-Ni(5%)/TiO₂ apresentou menores conversão do ácido glicólico e seletividade para etileno glicol, quando comparado ao catalisador Ru(5%)/C durante a hidrogenação. Isso pode estar

associado ao menor teor mássico de rutênio presente ao catalisador Ru(1%)-Ni(5%)/TiO₂, visto que metais nobres são os que apresentam os melhores resultados nas reações de hidrogenação de ácidos carboxílicos. Outro fator seria a interação entre o rutênio e o níquel, pois o rutênio apresenta melhor sinergia com outros metais promotores, como o estanho, o paládio e a platina nessas reações (PRITCHARD *et al.*, 2015). Com relação aos suportes, ambos são aplicados nas reações de hidrogenação de ácidos carboxílicos, como visto no Tópico 2.4.2.

4.3.2 Efeito da Temperatura

Uma vez que o catalisador Ru(5%)/C apresentou melhores resultados em relação ao catalisador Ru(1%)-Ni(5%)/TiO₂ (maior conversão e maior seletividade para o diol desejado), estudou-se a influência da temperatura na evolução da reação em relação aos produtos obtidos utilizando esse catalisador. Foram mantidas a pressão em 80 bar, a concentração inicial de ácido glicólico em 20 g/L, a massa de catalisador igual em 1 g e 240 min de processo. Operou-se a reação nas temperaturas de 120°C, 150°C e 180°C. Os resultados obtidos encontram-se dispostos na Figura 20.

Figura 20 - Efeito da temperatura na hidrogenação do ácido glicólico. Condições operacionais: P=80 bar, C_{AG0}=20 g/L, t=240 min, m_{cat}=1 g, N=500 rpm, V=0,5 L.



De acordo com os resultados obtidos, a elevação da temperatura resultou em um aumento da conversão do ácido glicólico, passando de 11,22% em 120°C para 27,15% em 180°C, fato que pode estar associado ao aumento da difusão de hidrogênio ao meio reacional (YAN; LIN; LIU, 2009). No entanto, o aumento da temperatura acabou diminuindo a seletividade (de 73,04% para 42,54% nas temperaturas de 120 e 180°C, respectivamente) para a formação do diol (produto de interesse) e favorecendo a formação de produtos mais leves. Além disso, postula-se que temperaturas acima de 180°C poderá também causar a desidratação do álcool encontrado (ZHANG; JACKSON; MILLER, 2001). Portanto, se o objetivo primário for a obtenção de etileno glicol seria ideal operar o processo em temperaturas próximas a 150°C (onde a conversão de ácido glicólico foi de 18,17%, a seletividade para etileno glicol foi de 68,3% e o rendimento foi de 12,38%) utilizando-se o catalisador Ru(5%)/C e as condições experimentais citadas.

Takeda *et al.* (2015) estudaram a hidrogenação do ácido láctico e outros ácidos carboxílicos na presença de catalisadores à base de rutênio. Na avaliação utilizando ácido glicólico como reagente, 120°C de temperatura, 80 bar de pressão e rutênio (5%) suportado em carvão ativado como catalisador, o mesmo encontrou 18% de conversão, 88% de seletividade para etileno glicol (EG), 1,6% de ácido acético (AA) e 4,2% de voláteis, apresentando similaridade com os resultados obtidos neste trabalho.

Carnahan *et al.* (1955) estudaram a hidrogenação catalítica direta de ácidos carboxílicos para álcoois utilizando carvão ativado como suporte e em sua grande maioria rutênio como metal ativo. Os resultados onde se utilizou ácido glicólico como reagente encontram-se dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados das hidrogenações catalíticas do ácido glicólico obtidas por Carnahan *et al.* (1955).

Ensaio	Catalisador	C _o (g/L)	t _r (h)	T (°C)	P (bar)	M _{cat} (g)	Conversão (%)	Produto - Seletividade (%)
1	Ru(10%)/C	250	1	145- 150	650- 710	10	100	Etileno glicol – 80

Tabela 10 - Continuação.

2	Ru(10%)/C	250	1	149- 155	660- 700	3	100	Etileno glicol – 68
3	Ru(10%)/C	250	0.18	144- 145	660- 690	3	100	Etileno glicol – 4
4	Ru(10%)/C	250	1	97- 111	660- 705	3	100	Nenhum

C₀: Concentração inicial; t_r: Tempo de reação; T: Temperatura; P: Pressão; M_{cat}: Massa de catalisador.

Carnahan *et al.* (1955) operaram em condições elevadas de concentração inicial, pressão, teor mássico de Ru e massa de catalisador, em relação ao presente trabalho, garantindo assim maior quantidade de reagente, gás H₂ e sítios ativos no meio reacional, o que justifica as altas conversões e seletividades (ensaios 1 e 2) encontradas. Uma vez que o estudo realizado visa também por encontrar uma rota alternativa viável para produção direta de etileno glicol, considera-se que trabalhar em condições em excesso apresentadas pela Tabela 10 seria inviável economicamente.

4.4 AVALIAÇÃO DA HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO

Com base na literatura estudada, ácidos dicarboxílicos apresentaram boas seletividades para dióis (TAKEDA *et al.*, 2016), sendo assim, optou-se por se trabalhar na hidrogenação do ácido oxálico, que se encontra em grande maioria das vezes, na sua forma de hidrato cristalino (COOH)₂·2H₂O (ácido oxálico dihidratado). O parâmetro estudado para hidrogenação desse ácido foi a temperatura, que por sua vez é um dos parâmetros mais importantes (se não o mais importante) nas hidrogenações, pois influencia diretamente na velocidade da reação.

O efeito da temperatura (120°C, 130°C, 140°C e 150°C) na conversão do ácido oxálico e na seletividade dos produtos foi avaliado. O catalisador utilizado nas reações foi, em sua grande maioria, o catalisador sintetizado Ru(5%)/C, tendo também um último teste utilizando Ru(2%)-Ni(10%)/C sido conduzido.

Com base nos resultados obtidos das avaliações experimentais com o ácido glicólico, foram elevados os valores dos parâmetros operacionais concentração inicial e massa do catalisador, visando a obtenção de conversão do ácido oxálico e seletividade para o etileno glicol superiores àquelas encontradas com o ácido glicólico. As condições experimentais utilizadas foram: velocidade de agitação de 500 rpm; pressão de H_2 de 80 bar; concentração inicial de ácido oxálico de 40 g/L; massa de catalisador de 5 g; volume reacional de 1 L; duração da reação de $t_0 + 420$ min. As Figuras 21, 22, 23 e 24 abaixo mostram os resultados da evolução do processo de hidrogenação para as temperaturas estudadas. Uma vez que, em cada experimento reacional, tem-se a ocorrência de uma rampa de aquecimento não isotérmica até que se alcance a temperatura da reação e o processo seja iniciado de forma isotérmica, cada reação apresenta como tempo inicial o tempo “ t_0 ”, que correspondeu a 24min, 27min, 30 min e 32 min em 120°C, 130°C, 140°C e 150°C, respectivamente.

Figura 21 - Evolução da concentração do ácido oxálico no processo de hidrogenação utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: $T=120^\circ\text{C}$, $P=80$ bar, $C_{AO_0}=40$ g/L, $t_0=24$ min, $m_{cat}=5$ g, $N=500$ rpm, $V=1$ L.

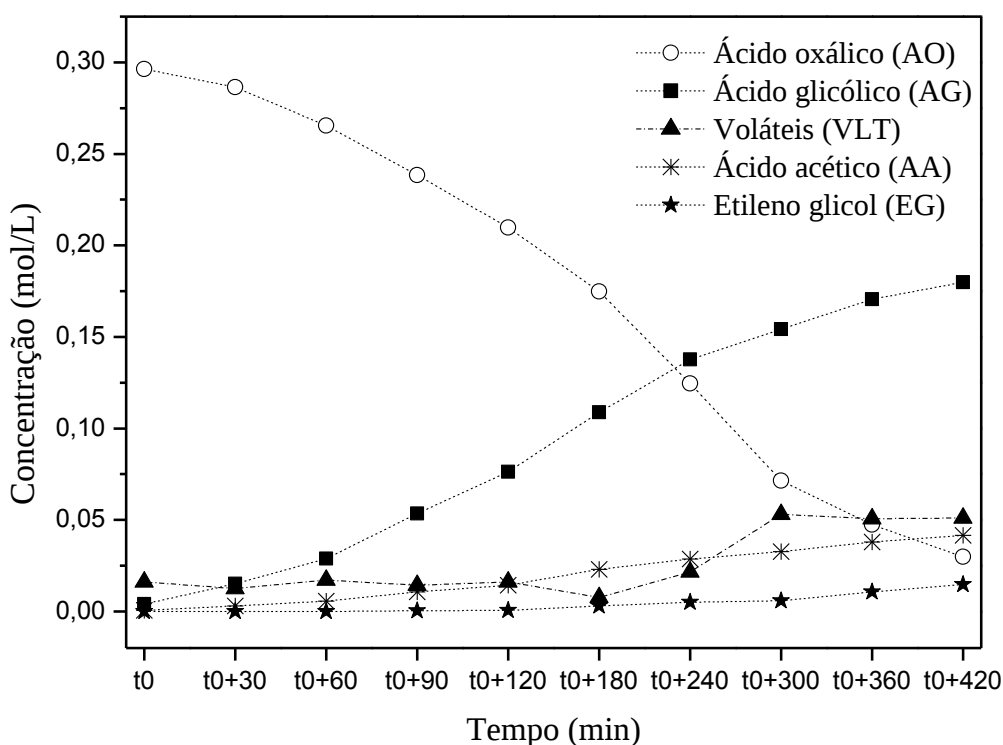


Figura 22 - Evolução da concentração do ácido oxálico no processo de hidrogenação utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: $T=130^{\circ}\text{C}$, $P=80\text{ bar}$, $C_{\text{AO}_0}=40\text{ g/L}$, $t_0=27\text{ min}$, $m_{\text{cat}}=5\text{ g}$, $N=500\text{ rpm}$, $V=1\text{ L}$.

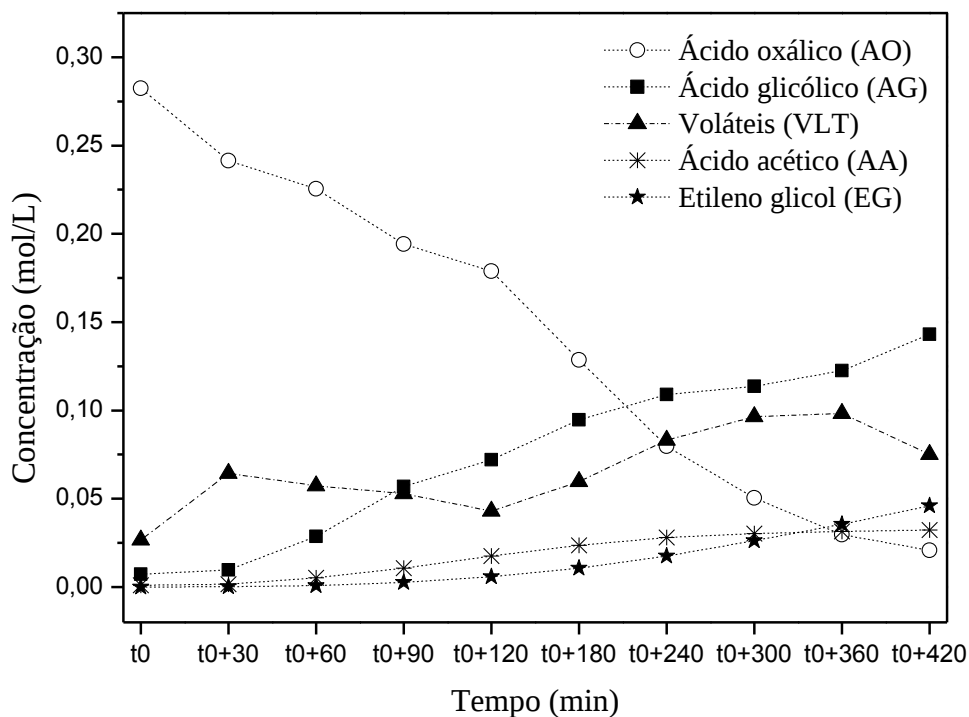


Figura 23 - Evolução da concentração do ácido oxálico no processo de hidrogenação utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: $T=140^{\circ}\text{C}$, $P=80\text{ bar}$, $C_{\text{AO}_0}=40\text{ g/L}$, $t_0=30\text{ min}$, $m_{\text{cat}}=5\text{ g}$, $N=500\text{ rpm}$, $V=1\text{ L}$.

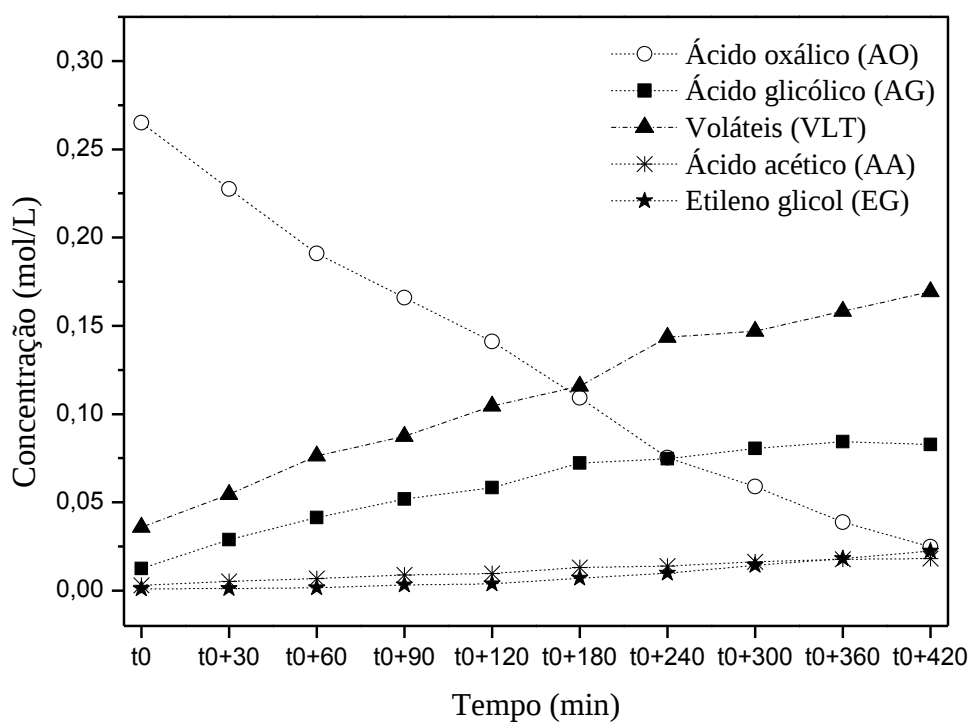
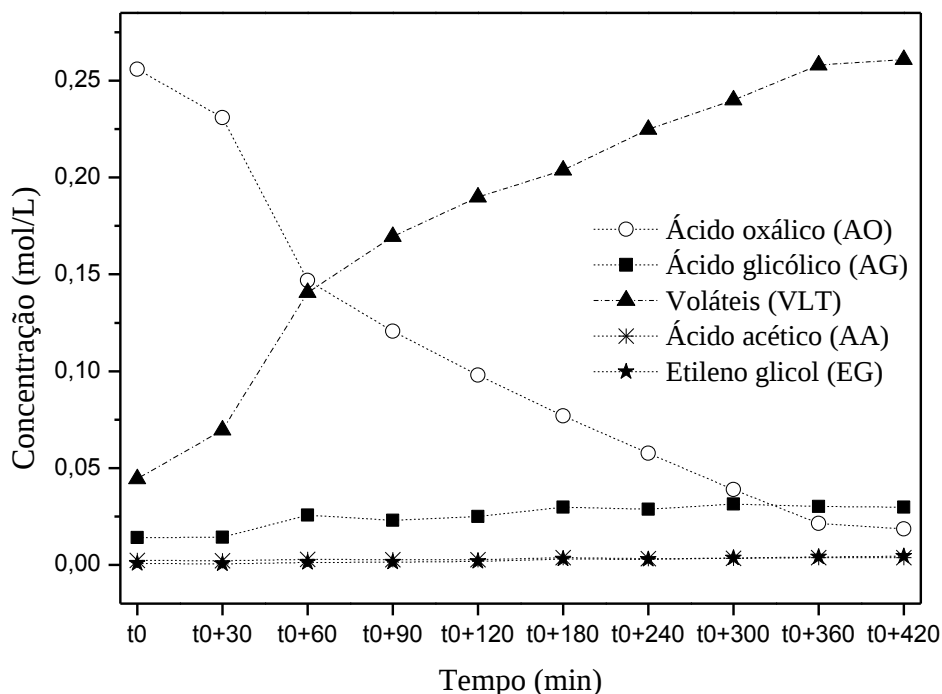


Figura 24 - Evolução da concentração do ácido oxálico no processo de hidrogenação utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: $T=150^{\circ}\text{C}$, $P=80$ bar, $C_{\text{AG}_0}=40$ g/L, $t_0=32$ min, $m_{\text{cat}}=5$ g, $N=500$ rpm, $V=1$ L.



Na Tabela 11 se encontram listados os valores da conversão do ácido oxálico, da seletividade para os produtos ácido glicólico, ácido acético, etileno glicol e voláteis (calculados segundo a Equação 5) e para o rendimento de etileno glicol (Equação 4), quando foi variada a temperatura de 120 a 150°C , ao final da reação.

Tabela 11 - Estudo da influência da temperatura na reação de hidrogenação do ácido oxálico usando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: $P=80$ bar, $C_{\text{AG}_0}=40$ g/L, $t=t_0+420$ min, $m_{\text{cat}}=5$ g, $N=500$ rpm, $V=1$ L.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Conversão (%)	Seletividade (%)				Rendimento (%)
		AG	AA	EG	VLT	
120	90,57	62,62	14,46	5,15	17,77	4,66
130	93,46	48,24	10,91	15,53	25,32	14,51
140	92,20	28,29	6,23	7,62	57,86	7,02
150	94,16	9,95	1,24	1,48	87,33	1,39

O consumo de reagente em todas as temperaturas foi quase que completo e os experimentos apresentaram conversões superiores a 90%, cuja maior seletividade e rendimento para o etileno glicol foram obtidos em 130°C . Os experimentos realizados

em 120°C e 130°C mostraram que o ácido glicólico aparece como um produto intermediário na hidrogenação direta do ácido oxálico a etileno glicol, apresentando alta seletividade nos primeiros minutos (até 180 min em 120°C e até 120 min em 130°C) de reação como mostram as Figuras 25 e 26.

Figura 25 - Conversão do ácido oxálico e seletividade dos produtos obtidos utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: T=120°C, P=80 bar, $C_{AG0}=40$ g/L, $t_0=24$ min, $m_{cat}=5$ g, N=500 rpm, V=1 L.

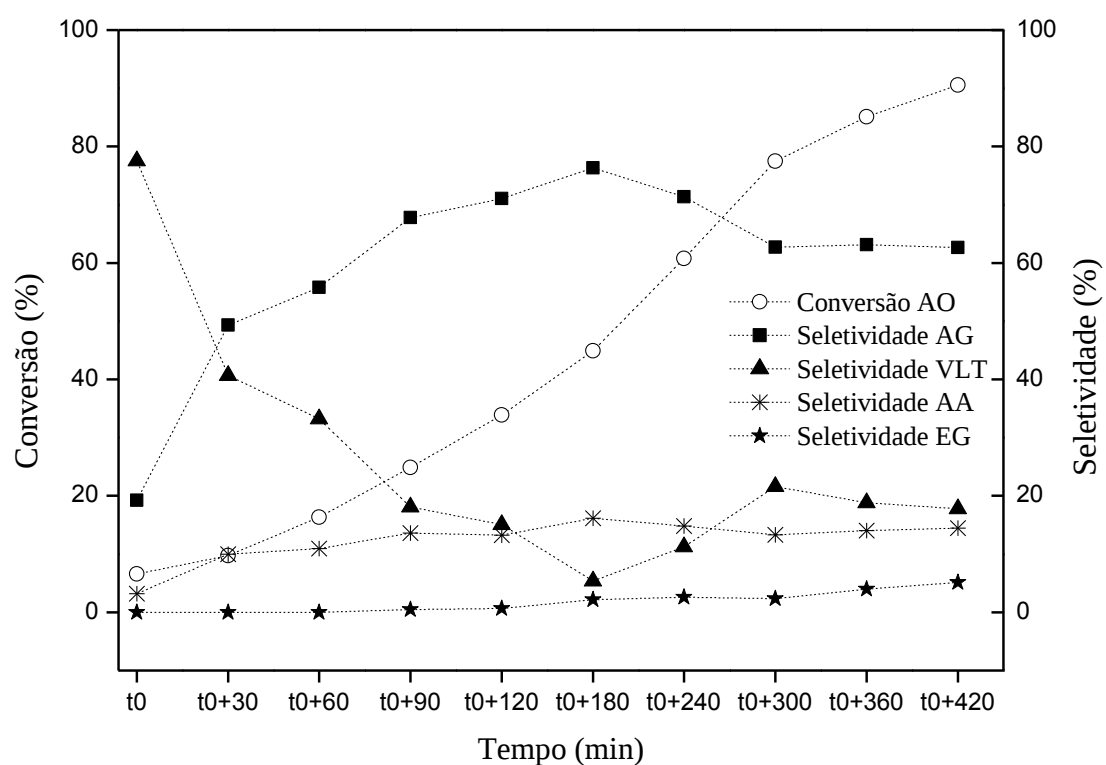
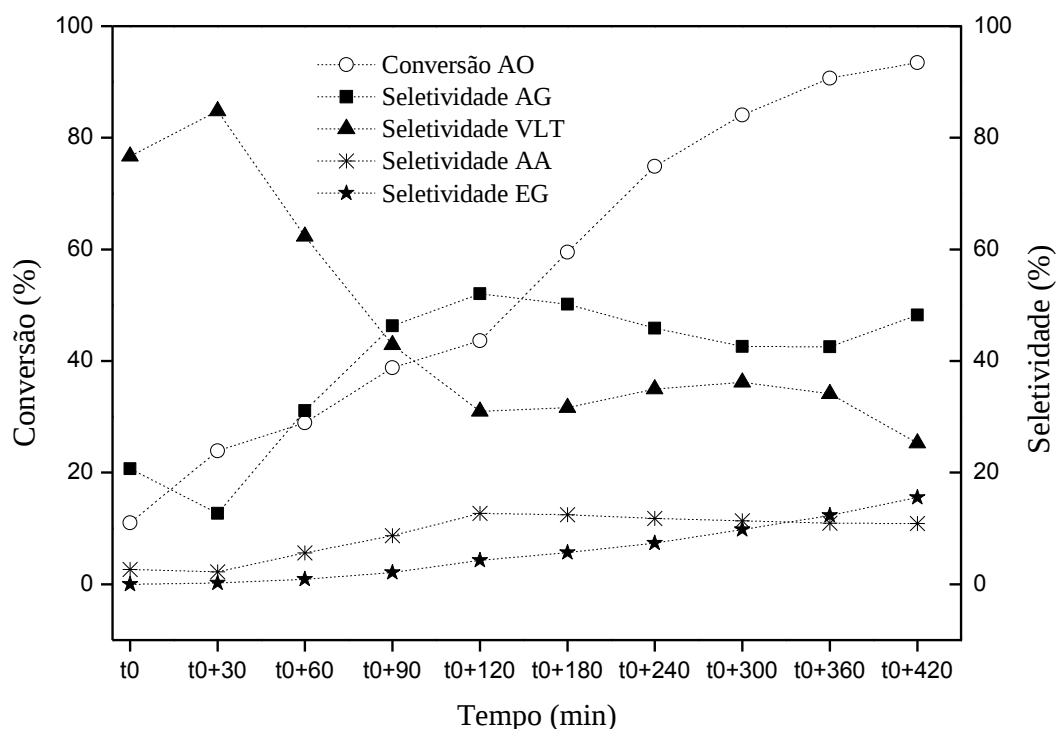


Figura 26 - Conversão do ácido oxálico e seletividade dos produtos obtidos utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: T=130°C, P=80 bar, $C_{\text{AGo}}=40$ g/L, $t_0=27$ min, $m_{\text{cat}}=5$ g, N=500 rpm, V=1 L.

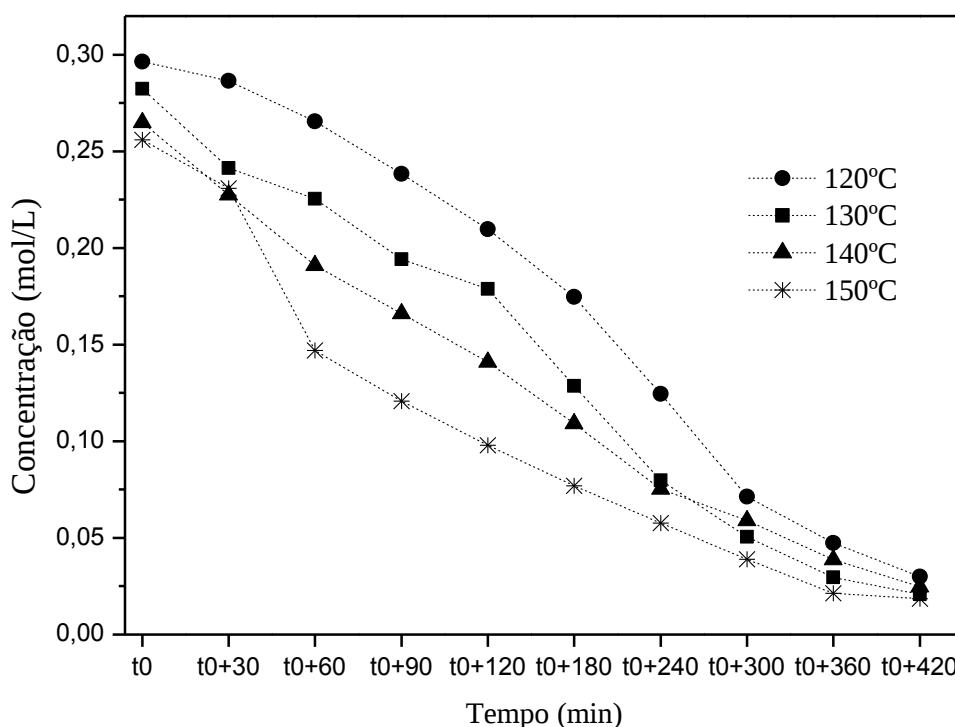


O α -hidroxiácido (glicólico) foi hidrogenado para produção de etileno glicol, como mostrou o estudo realizado no tópico 4.3. Como a taxa de transformação do ácido glicólico aconteceu de forma muito mais lenta em relação ao ácido oxálico, postula-se que a presença de ácido glicólico nos sítios ativos do catalisador foi suprimida pela presença de ácido oxálico. Comportamentos semelhantes foram encontrados por Takeda *et al.* (2016), na hidrogenação do ácido adípico (ácido dicarboxílico). A reação aconteceu em duas etapas, conforme a Figura 5, na qual seletividade do 6-hidróxi-hexanóico foi diminuindo com o aumento do tempo de reação enquanto que a seletividade para 1,6-hexanodiol foi aumentando.

O aumento da temperatura utilizando Ru(5%)/C como catalisador resultou no aumento da seletividade para os compostos voláteis, em consequência, a seletividade para os demais produtos diminuiu. As temperaturas acima de 130°C promoveram a hidrogenólise da ligação C-O (observado através da formação de ácido acético) presente na molécula e a descarboxilação para produção de CO₂ (PRITCHARD *et al.*, 2015). A melhor seletividade para ácido glicólico e ácido acético foi encontrada na temperatura de 120°C, correspondendo a 62,62% e 14,5%, respectivamente. A temperatura de

130°C, por outro lado, favoreceu a seletividade para etileno glicol, correspondendo a 15,5%. Sendo assim, utilizando-se o catalisador Ru(5%)/C e as condições experimentais descritas, seria ideal operar em temperaturas próximas ou abaixo de 120°C se o produto desejado for o ácido glicólico. Entretanto, se produto desejado for o etileno glicol, seria ideal operar em temperaturas próximas a 130°C. De modo geral, o aumento da temperatura favoreceu o consumo de reagente devido a maior difusão de hidrogênio no meio reacional, como observado nos resultados obtidos nas hidrogenações no ácido glicólico. O experimento realizado a 150°C apresentou as maiores conversões no menor intervalo de tempo, como mostra a Figura 27.

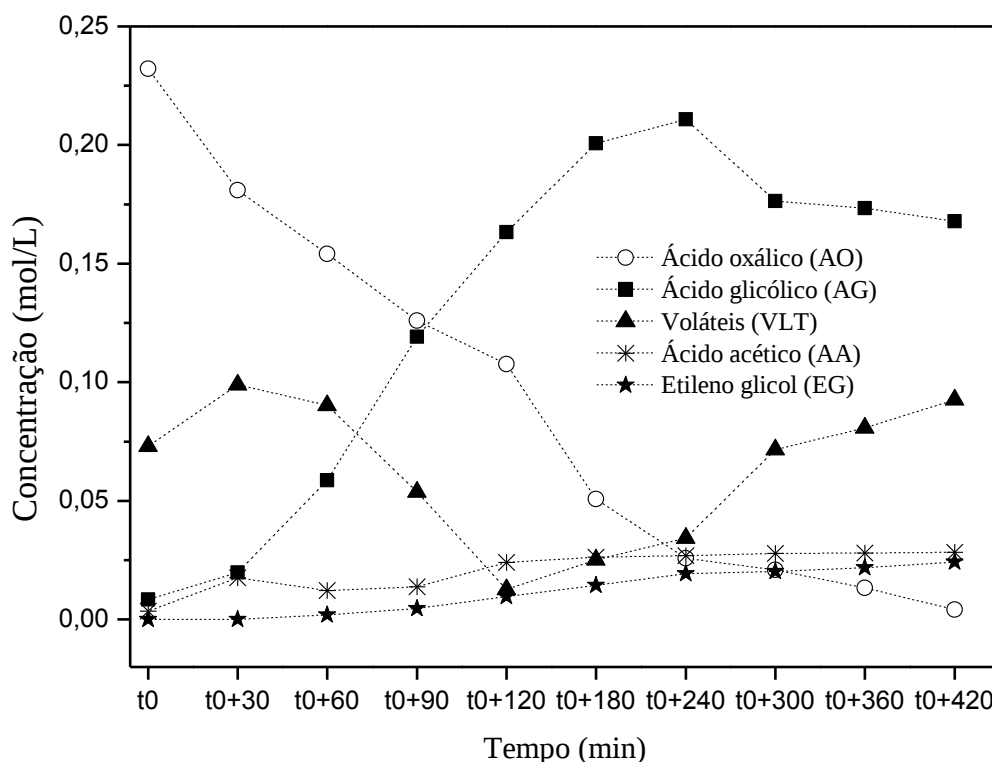
Figura 27 - Efeito da temperatura no consumo de ácido oxálico ao longo da reação.



Uma vez que o processo realizado à 130°C utilizando Ru(5%)/C apresentou a melhor seletividade para o diol, realizou-se um último teste empregando-se o catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C. Como o rutênio é um metal nobre e, por sua vez, de alto valor, o estudo ao longo da utilização de catalisador bimetálico teve como objetivo encontrar uma possível alternativa para diminuir o custo do catalisador sem alterar drasticamente as suas características. Metais básicos como o níquel, sofrem por suas baixas atividade, estabilidade e seletividade, especialmente em condições operacionais necessárias para

hidrogenação de ácidos carboxílicos (altas temperaturas e pressões), entretanto, a combinação dos dois metais ativos é uma forma bastante promissora para se otimizar os catalisadores em termo de propriedades mecânicas e viabilidade econômica. O resultado da hidrogenação se encontra na Figura 28.

Figura 28 - Evolução do processo de hidrogenação do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C. Condições operacionais: $T=130^{\circ}\text{C}$, $P=80\text{ bar}$, $C_{\text{AG}_0}=40\text{g/L}$, $t_0=27\text{ min}$, $m_{\text{cat}}=5\text{ g}$, $N=500\text{ rpm}$, $V=1\text{ L}$.



A presença do teor de níquel (10%) presente ao catalisador bimetálico proporcionou um aumento na velocidade da reação de hidrogenação. Foi possível observar um maior consumo de hidrogênio (observação visual através da queda de pressão total do sistema) nos primeiros minutos de reação (t_0), em comparação as demais avaliações realizadas, com a conversão do reagente já correspondendo a mais de 45%. Postula-se que tal observação esteja associada ao maior teor (teórico) de metais presente ao catalisador, em relação ao catalisador 5%/C. Mesmo diante desse comportamento, o catalisador Ru(5%)/C ainda apresentou um melhor resultado no que diz respeito a obtenção de etileno glicol. Entretanto, se o principal objetivo for a diminuição dos custos associados ao catalisador, a adição de níquel ao catalisador se

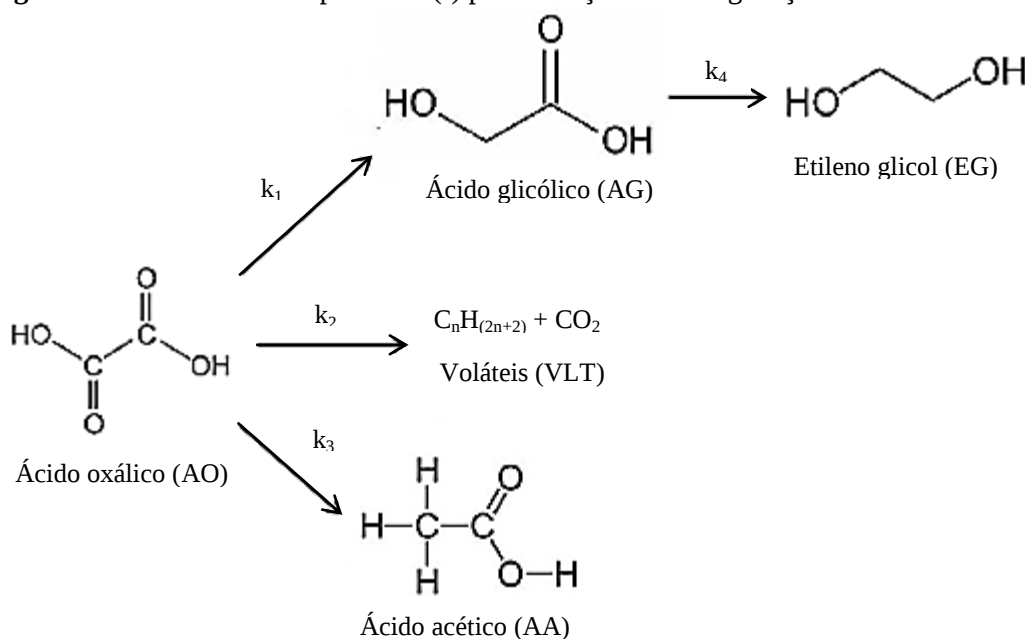
mostrou uma alternativa interessante. A conversão do ácido oxálico foi de 98,71% e as seletividades dos produtos obtidos foram de 53,6% para o ácido glicólico, 29,6% para os voláteis, 9,1% para o ácido acético e 7,7% para o etileno glicol, ao fim da reação.

4.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO

A reação de hidrogenação do ácido oxálico, utilizando Ru(5%)/C como catalisador, resultou na produção de ácido glicólico, etileno glicol, ácido acético e produtos voláteis (etano, metano e CO₂ etc.), conforme Figuras 21, 22, 23 e 24.

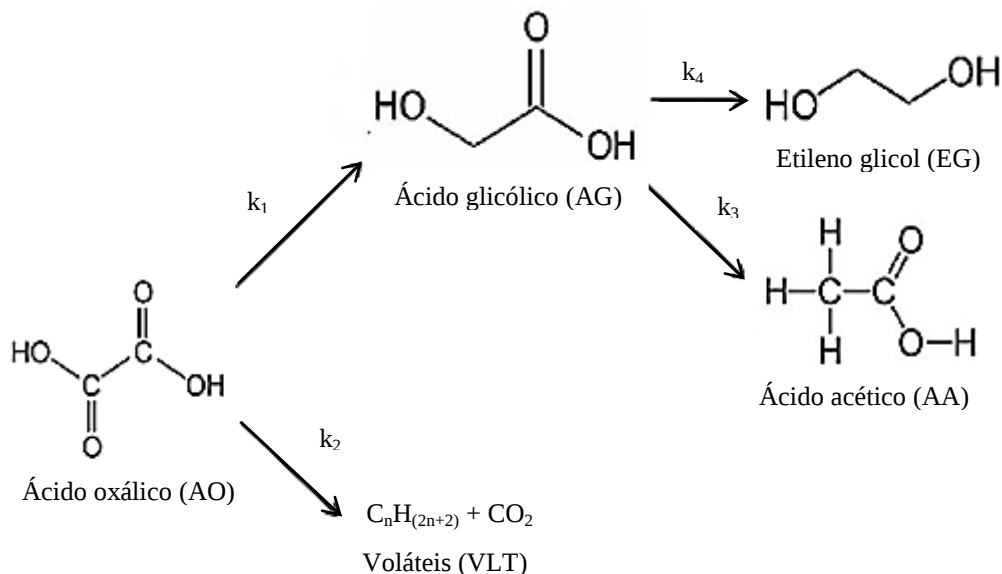
Visando descrever o comportamento cinético da reação de hidrogenação do ácido oxálico, foram propostos dois modelos fenomenológicos segundo hipóteses de Langmuir-Hinshelwood a partir dos mecanismos simplificados (Figura 29 e 30). Os modelos consideram a adsorção das moléculas orgânicas, do ácido oxálico, do ácido glicólico, do etileno glicol e do ácido acético, em um tipo de sítio ativo, e adsorção das moléculas de hidrogênio em outro tipo de sítio ativo. Foi considerado que a reação ocorreu em regime químico, ou seja, a velocidade de reação foi a etapa controladora do processo.

Figura 29 - Mecanismo simplificado (I) para a reação de hidrogenação do ácido oxálico.



Fonte: Elaboração própria.

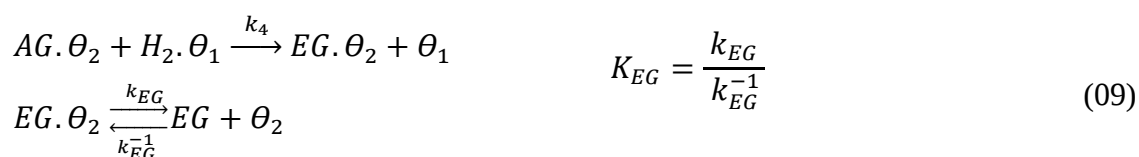
Figura 30 - Mecanismo simplificado (II) para a reação de hidrogenação do ácido oxálico.

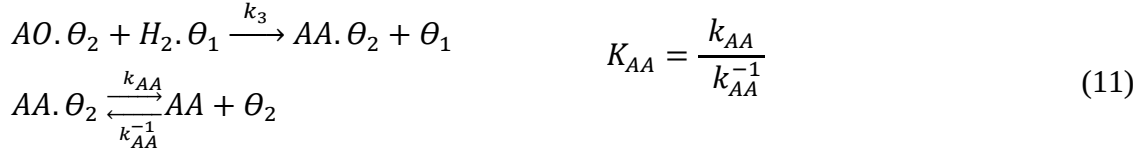
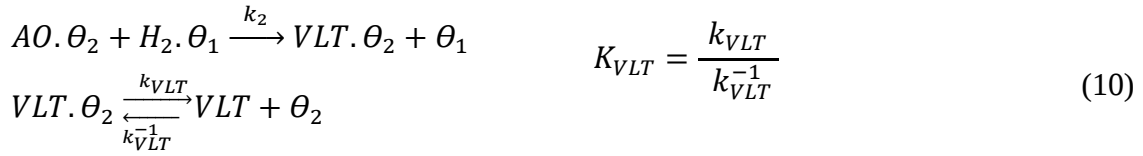


Fonte: Elaboração própria.

❖ Mecanismo (I)

O mecanismo (I) foi proposto com base nos resultados experimentais obtidos no presente trabalho, considerando-se que o ácido acético não foi formado a partir da hidrogenação do ácido glicólico, mas sim a partir do ácido oxálico, como mostra a Figura 29. Foram propostas as etapas reacionais levando-se em consideração a adsorção e a dessorção dos componentes e que o sistema encontra-se em equilíbrio:





Sendo, θ_1 a fração de sítio ativo para o hidrogênio e θ_2 correspondendo aos sítios ativos para as moléculas orgânicas que, por sua vez, apresentam adsorção competitiva entre si. Considerando que a adsorção dos componentes da fase líquida e do hidrogênio acontece em sítios distintos e a suposição de estado estacionário para os compostos adsorvidos, as taxas dos componentes são expressas como:

$$r_{AO} = -(k_1 + k_2 + k_3)\theta_{AO}\theta_{H_2} \quad (12)$$

$$r_{AG} = k_1\theta_{AO}\theta_{H_2} - k_4\theta_{AG}\theta_{H_2} \quad (13)$$

$$r_{VLT} = k_2\theta_{AO}\theta_{H_2} \quad (14)$$

$$r_{AA} = k_3\theta_{AO}\theta_{H_2} \quad (15)$$

$$r_{EG} = k_4\theta_{AG}\theta_{H_2} \quad (16)$$

Sendo:

$$\theta_{H_2} = \frac{K_{H_2}P_{H_2}}{1 + K_{H_2}P_{H_2}} \quad (17)$$

$$\theta_{AO} = \frac{K_{AO}C_{AO}}{1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG}} \quad (18)$$

$$\theta_{AG} = \frac{K_{AG}C_{AG}}{1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG}} \quad (19)$$

Efetuada-se os balanços de massa para o ácido oxálico, ácido glicólico, etileno glicol, ácido acético e voláteis associados às Equações (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18) e (19), obtêm-se as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{dC_{AO}}{dt} = \frac{m}{V} \left[- \frac{(k_1 + k_2 + k_3)K_{AO}C_{AO}K_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})(1 + K_{H_2}P_{H_2})} \right] \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{AG}}{dt} = \frac{m}{V} \left[\frac{k_1C_{AO}K_{AO}K_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})(1 + K_{H_2}P_{H_2})} \right. \\ \left. - \frac{k_4C_{AG}K_{AG}K_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})(1 + K_{H_2}P_{H_2})} \right] \quad (21) \end{aligned}$$

$$\frac{dC_{VLT}}{dt} = \frac{m}{V} \left[\frac{k_2K_{AO}C_{AO}K_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})(1 + K_{H_2}P_{H_2})} \right] \quad (22)$$

$$\frac{dC_{AA}}{dt} = \frac{m}{V} \left[\frac{k_3K_{AO}C_{AO}K_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})(1 + K_{H_2}P_{H_2})} \right] \quad (23)$$

$$\frac{dC_{EG}}{dt} = \frac{m}{V} \left[\frac{k_4K_{AG}C_{AG}K_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})(1 + K_{H_2}P_{H_2})} \right] \quad (24)$$

Uma vez que as reações ocorreram sob pressão constante de hidrogênio (80 bar), os parâmetros relacionados com o mesmo podem ser considerados como constantes e novas constantes cinéticas, k'_i são obtidas.

$$k'_i = \frac{m}{V} \frac{k_i K_i K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2})} \quad (25)$$

Sendo, K_i a constante referente tanto ao ácido glicólico (K_{AG}) quanto ao ácido oxálico (K_{AO}). Com as seguintes mudanças, as taxas reacionais podem ser apresentadas em termos das novas constantes cinéticas, como mostram as equações a seguir:

$$\frac{dC_{AO}}{dt} = - \frac{(k'_1 + k'_2 + k'_3)C_{AO}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{AG}}{dt} = \frac{k'_1C_{AO}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})} \\ - \frac{k'_4C_{AG}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})} \quad (27) \end{aligned}$$

$$\frac{dC_{VLT}}{dt} = \frac{k'_2C_{AO}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})} \quad (28)$$

$$\frac{dC_{AA}}{dt} = \frac{k'_3 C_{AO}}{(1 + K_{AO} C_{AO} + K_{AG} C_{AG} + K_{VLT} C_{VLT} + K_{AA} C_{AA} + K_{EG} C_{EG})} \quad (29)$$

$$\frac{dC_{EG}}{dt} = \frac{k'_4 C_{AG}}{(1 + K_{AO} C_{AO} + K_{AG} C_{AG} + K_{VLT} C_{VLT} + K_{AA} C_{AA} + K_{EG} C_{EG})} \quad (30)$$

Considerando-se as seguintes condições iniciais para os balanços molares:

$$C_{AO}(t_0) = C_{AO_0} = 0,32 \text{ mol/L} \quad (31)$$

$$C_{AG}(t_0) = C_{AG_0} = 0 \quad (32)$$

$$C_{EG}(t_0) = C_{EG_0} = 0 \quad (33)$$

$$C_{VLT}(t_0) = C_{VLT_0} = 0 \quad (34)$$

$$C_{AA}(t_0) = C_{AA_0} = 0 \quad (35)$$

A variável t_0 corresponde ao tempo inicial de reação, ou seja, o tempo em que a mistura reacional atinge a temperatura e a pressão desejadas. O sistema de equações diferenciais encontrados a partir do modelo de Langmuir-Hinshelwood foi resolvido utilizando-se a ferramenta computacional MATLAB pelo método Range-Kutta de quarta ordem, usando a subrotina *ode45*, visando obter os perfis de concentrações teóricos que foram comparados graficamente com os respectivos resultados experimentais. O procedimento de otimização recorreu à minimização entre os resultados experimentais e teóricos e os parâmetros cinéticos otimizados foram determinados usando a subrotina *fmincon*. As constantes de adsorção e as constantes cinéticas aparentes para as temperaturas de 120°C e 130°C seguindo o mecanismo (I) se encontram dispostas na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos e de equilíbrio estimados na modelagem da reação de hidrogenação do ácido oxálico utilizando Ru(5%)/C. Valores para as temperaturas de 120°C e 130°C seguindo o mecanismo (I). Condições operacionais: P=80 bar, t=7 h, $C_{AO}=40$ g/L, $m_{cat}=5$ g, N= 500 rpm, V= 1 L.

Parâmetro	Temperatura (°C)		Seletividade cinética (%)		Unidade
	120	130	120	130	
k'_1	0,18	0,17	66,67	70,83	$\frac{1}{h}$
k'_2	0,04	0,04	14,81	16,67	$\frac{1}{h}$
k'_3	0,04	0,01	14,81	4,17	$\frac{1}{h}$
k'_4	0,01	0,02	3,71	8,33	$\frac{1}{h}$
K_{AO}	20,70	12,02	-	-	$\frac{L}{mol}$
K_{AG}	2,73	1,04	-	-	$\frac{L}{mol}$
K_{EG}	0,48	0,01	-	-	$\frac{L}{mol}$
K_{VLT}	1,60	1,11	-	-	$\frac{L}{mol}$
K_{AA}	1,22	0,14	-	-	$\frac{L}{mol}$

As estimativas das constantes cinéticas aparentes mostraram que a formação dos ácido glicólico e ácido acético foi favorecida na temperatura de 120°C enquanto que a formação do etileno glicol foi favorecida na temperatura de 130°C. A maior temperatura também foi propícia à formação dos voláteis, comportamento este similar ao que foi obtido experimentalmente.

Baseado nos parâmetros de equilíbrio listados na Tabela 12, observou-se que a constante de adsorção no equilíbrio do ácido oxálico foi maior em relação aos dos produtos, para ambas as temperaturas, indicando que o ácido oxálico teve maior afinidade pelos sítios ativos do catalisador. A forte adsorção do ácido oxálico nos sítios ativos na superfície do catalisador comprovou o favorecimento da hidrogenação do ácido oxálico no sentido das formações dos produtos. Os valores das constantes de

equilíbrio diminuíram com o aumento da temperatura e estão de acordo com a equação de Van't Hoff, uma vez que, a reação de hidrogenação é uma reação exotérmica (YAN; LIN; LIU, 2009).

Uma vez determinados os parâmetros das constantes aparentes cinéticas e das constantes de equilíbrio, foi realizado o cálculo dos perfis de concentração do reagente e dos produtos segundo o modelo cinético proposto. Os resultados experimentais associados aos resultados encontrados pelo modelo (teóricos) para as temperaturas de 120°C e 130°C estão dispostos nas Figuras 31 e 32, respectivamente:

Figura 31 - Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) pelo tempo, obtidos na reação de hidrogenação do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C seguindo o mecanismo (I). Condições operacionais: $P=80$ bar, $T=120^{\circ}\text{C}$, $t=7$ h, $C_{A0}=40$ g/L, $m_{\text{cat}}=5$ g, $N=500$ rpm, $V=1$ L.

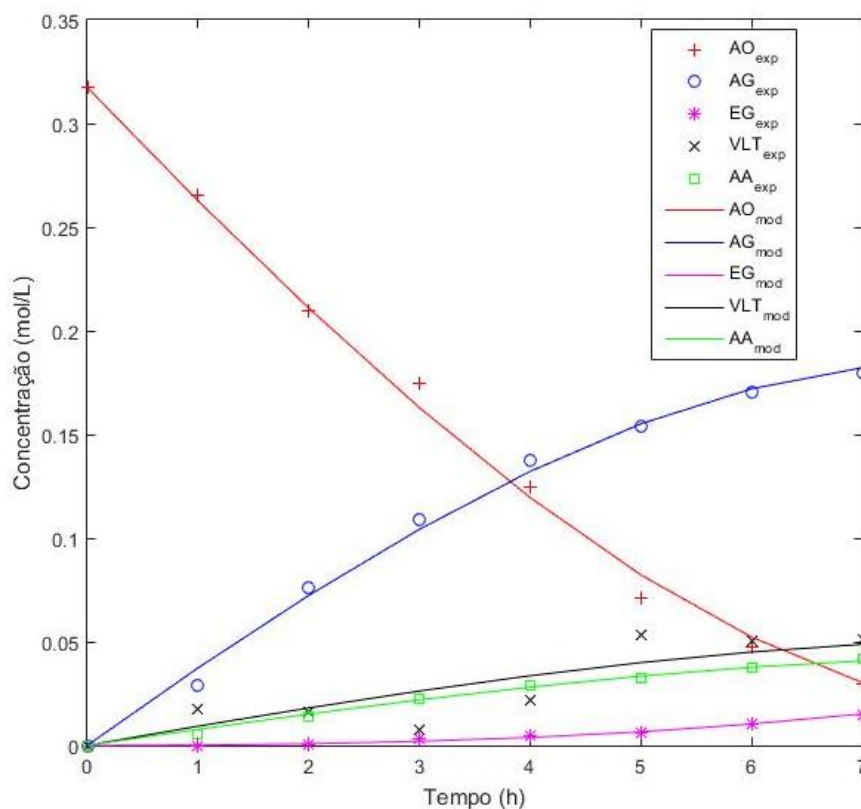
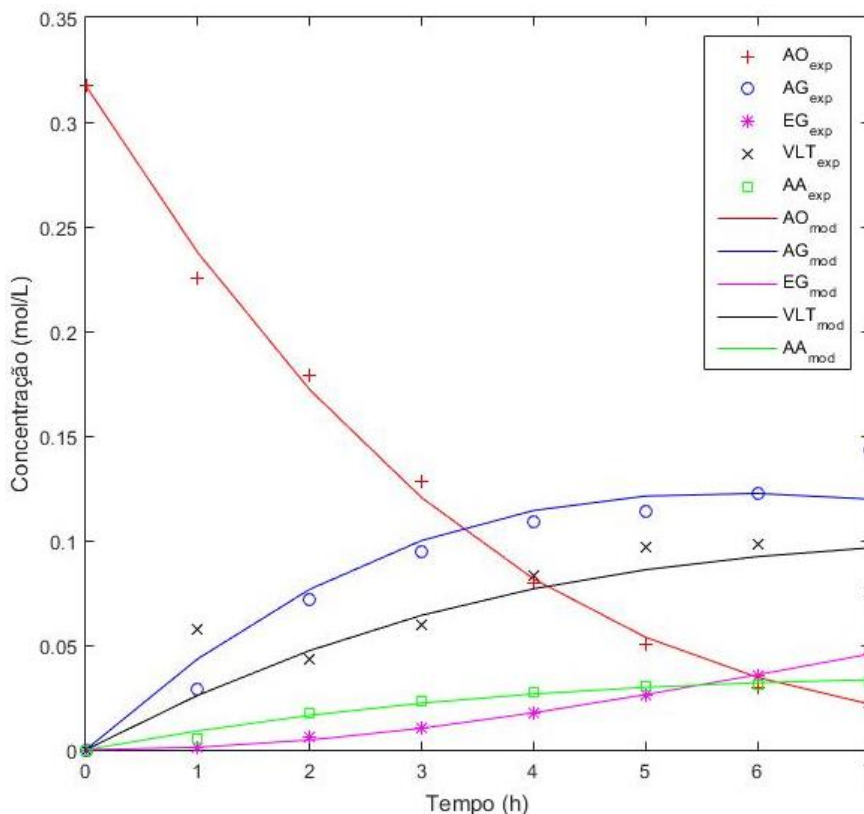


Figura 32 - Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) pelo tempo, obtidos na reação de hidrogenação do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C seguindo o mecanismo (I). Condições operacionais: P=80 bar, T=130°C, t=7 h, $C_{A0}=40$ g/L, $m_{cat}=5$ g, N=500 rpm, V= 1 L.

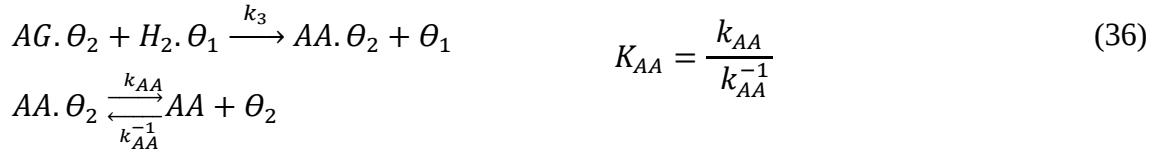


A partir das Figuras 31 e 32, verificou-se que o modelo proposto se ajustou adequadamente aos dados experimentais, apresentando correlações (R^2) superiores a 95% e um erro relativo médio de 6,02% e 6,04% para as temperaturas de 120°C e 130°C, respectivamente. Geralmente, quando $R^2 > 90\%$, o modelo cinético mostra-se eficaz para descrever a reação (ZHOU *et al.*, 2017).

❖ Mecanismo (II)

O mecanismo (II) foi proposto numa junção entre os resultados encontrados no presente trabalho e nos resultados encontrados por Takeda *et al.* (2015), considerando-se assim que o ácido acético é formado a partir da hidrogenação do ácido glicólico (Figura 30). O raciocínio tomado para montar as equações foi similar ao empregado no

Mecanismo (I). Considerando-se agora o mecanismo da Figura 30, as Equações de (6) a (10) permanecem as mesmas, no entanto a Equação (11) transforma-se na Equação (36):



A consideração de que a adsorção dos componentes da fase líquida e do hidrogênio acontece em sítios distintos e a suposição de estado estacionário para os compostos adsorvidos permanecem, sendo assim, as taxas dos componentes são expressas como:

$$r_{AO} = -(k_1 + k_2)\theta_{AO}\theta_{H_2} \quad (37)$$

$$r_{AG} = k_1\theta_{AO}\theta_{H_2} - (k_3 + k_4)\theta_{AG}\theta_{H_2} \quad (38)$$

$$r_{VLT} = k_2\theta_{AO}\theta_{H_2} \quad (39)$$

$$r_{AA} = k_3\theta_{AG}\theta_{H_2} \quad (40)$$

$$r_{EG} = k_4\theta_{AG}\theta_{H_2} \quad (41)$$

Efetuada-se os balanços de massa para o ácido oxálico, ácido glicólico, etileno glicol, ácido acético e voláteis, associados às Equações (37), (38), (39), (40), (41) obtêm-se as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{dC_{AO}}{dt} = \frac{m}{V} \left[- \frac{(k_1 + k_2)K_{AO}C_{AO}K_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})(1 + K_{H_2}P_{H_2})} \right] \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{AG}}{dt} = \frac{m}{V} \left[\frac{k_1C_{AO}K_{AO}K_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})(1 + K_{H_2}P_{H_2})} \right. \\ \left. - \frac{(k_3 + k_4)C_{AG}K_{AG}K_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})(1 + K_{H_2}P_{H_2})} \right] \quad (43) \end{aligned}$$

$$\frac{dC_{VLT}}{dt} = \frac{m}{V} \left[\frac{k_2K_{AO}C_{AO}K_{H_2}P_{H_2}}{(1 + K_{AO}C_{AO} + K_{AG}C_{AG} + K_{VLT}C_{VLT} + K_{AA}C_{AA} + K_{EG}C_{EG})(1 + K_{H_2}P_{H_2})} \right] \quad (44)$$

$$\frac{dC_{AA}}{dt} = \frac{m}{V} \left[\frac{k_3 K_{AG} C_{AG} K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{AO} C_{AO} + K_{AG} C_{AG} + K_{VLT} C_{VLT} + K_{AA} C_{AA} + K_{EG} C_{EG})(1 + K_{H_2} P_{H_2})} \right] \quad (45)$$

$$\frac{dC_{EG}}{dt} = \frac{m}{V} \left[\frac{k_4 K_{AG} C_{AG} K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{AO} C_{AO} + K_{AG} C_{AG} + K_{VLT} C_{VLT} + K_{AA} C_{AA} + K_{EG} C_{EG})(1 + K_{H_2} P_{H_2})} \right] \quad (46)$$

Como as reações ocorreram sob pressão constante de hidrogênio (80 bar), os parâmetros relacionados com o mesmo podem ser considerados como constantes e novas constantes cinéticas, k'_i , podem ser obtidas, como apresentado na equação (25). Dadas as seguintes mudanças, as taxas reacionais podem ser apresentadas em termos das novas constantes cinéticas, de acordo com as equações abaixo:

$$\frac{dC_{AO}}{dt} = - \frac{(k'_1 + k'_2) C_{AO}}{(1 + K_{AO} C_{AO} + K_{AG} C_{AG} + K_{VLT} C_{VLT} + K_{AA} C_{AA} + K_{EG} C_{EG})} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{AG}}{dt} = & \frac{k'_1 C_{AO}}{(1 + K_{AO} C_{AO} + K_{AG} C_{AG} + K_{VLT} C_{VLT} + K_{AA} C_{AA} + K_{EG} C_{EG})} \\ & - \frac{(k'_3 + k'_4) C_{AG}}{(1 + K_{AO} C_{AO} + K_{AG} C_{AG} + K_{VLT} C_{VLT} + K_{AA} C_{AA} + K_{EG} C_{EG})} \end{aligned} \quad (48)$$

$$\frac{dC_{VLT}}{dt} = \frac{k'_2 C_{AO}}{(1 + K_{AO} C_{AO} + K_{AG} C_{AG} + K_{VLT} C_{VLT} + K_{AA} C_{AA} + K_{EG} C_{EG})} \quad (49)$$

$$\frac{dC_{AA}}{dt} = \frac{k'_3 C_{AG}}{(1 + K_{AO} C_{AO} + K_{AG} C_{AG} + K_{VLT} C_{VLT} + K_{AA} C_{AA} + K_{EG} C_{EG})} \quad (50)$$

$$\frac{dC_{EG}}{dt} = \frac{k'_4 C_{AG}}{(1 + K_{AO} C_{AO} + K_{AG} C_{AG} + K_{VLT} C_{VLT} + K_{AA} C_{AA} + K_{EG} C_{EG})} \quad (51)$$

Considerando-se as mesmas condições iniciais para os balanços molares, descritos pelas equações (30), (31), (32), (33) e (34). As constantes de adsorção e as constantes aparentes cinéticas para as temperaturas de 120°C e 130°C, seguindo agora o mecanismo (II), encontram-se dispostas na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros cinéticos e de equilíbrio estimados na modelagem da reação de hidrogenação do ácido oxálico utilizando Ru(5%)/C. Valores para as temperaturas de 120°C e 130°C seguindo o mecanismo (II). Condições operacionais: P=80 bar, t=7 h, C_{AO}=40 g/L, m_{cat}=5 g, N=500 rpm, V=1 L.

Parâmetro	Temperatura (°C)		Seletividade cinética (%)		Unidade
	120	130	120	130	
k'_1	0,21	0,20	67,74	50,00	$\frac{1}{h}$
k'_2	0,04	0,10	12,90	25	$\frac{1}{h}$
k'_3	0,05	0,05	16,13	12,5	$\frac{1}{h}$
k'_4	0,01	0,05	3,22	12,5	$\frac{1}{h}$
K _{AO}	20,10	13,58	-	-	$\frac{L}{mol}$
K _{AG}	4,33	2,40	-	-	$\frac{L}{mol}$
K _{EG}	1,39	0,90	-	-	$\frac{L}{mol}$
K _{VLT}	0,97	0,88	-	-	$\frac{L}{mol}$
K _{AA}	2,17	1,04	-	-	$\frac{L}{mol}$

O segundo mecanismo também representou o favorecimento da formação de ácido glicólico na temperatura de 120°C e do etileno glicol na temperatura de 130°C. Assim como no mecanismo (I) as constantes de equilíbrio sofreram um acréscimo com o aumento da temperatura, obedecendo a equação de Van't Hoff e as constantes para o ácido oxálico foram maiores em relação aos produtos em ambas as temperaturas, indicando uma maior afinidade do ácido oxálico pelos sítios ativos. Similarmente ao mecanismo (I) foram calculados os perfis de concentração do reagente e dos produtos de acordo com o segundo modelo cinético proposto. Os resultados experimentais associados aos resultados encontrados pelo modelo para as temperaturas de 120°C e 130°C se encontram dispostos nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

Figura 33 - Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) pelo tempo, obtidos na reação de hidrogenação do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C seguindo o mecanismo (II). Condições operacionais: $P=80$ bar, $T=120^{\circ}\text{C}$, $t=7$ h, $C_{A0}=40$ g/L, $m_{\text{cat}}=5$ g, $N=500$ rpm, $V=1$ L.

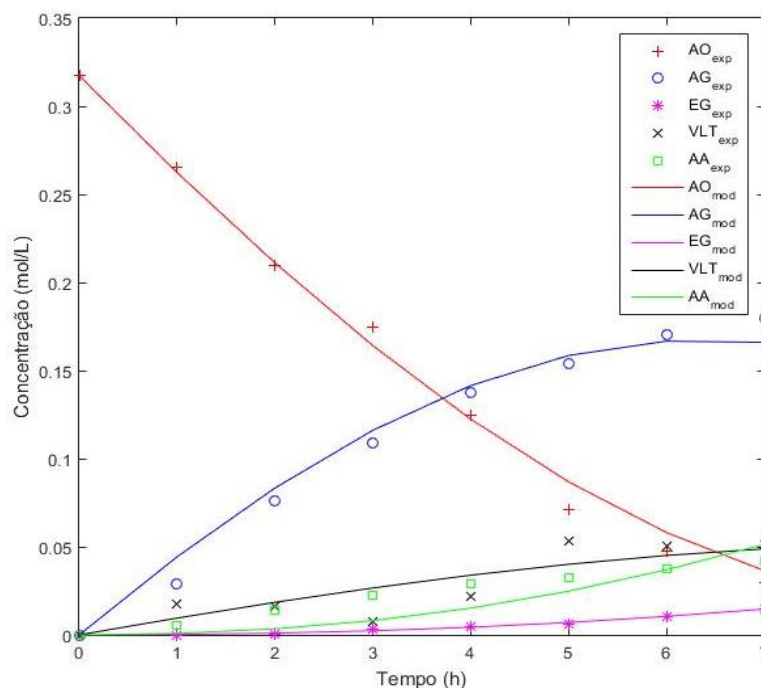
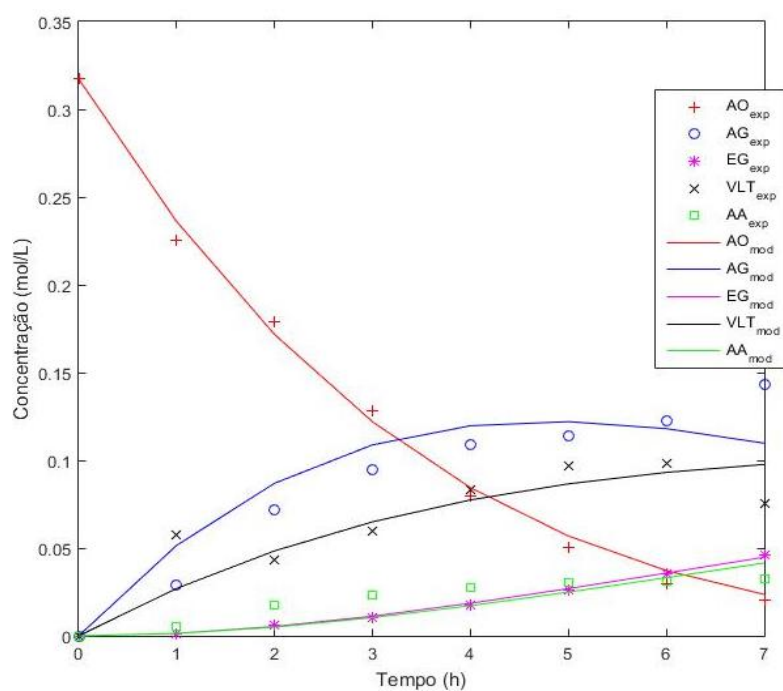


Figura 34 - Perfil de concentração dos dados experimentais (pontos) e da modelagem (linha) pelo tempo, obtidos na reação de hidrogenação do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C seguindo o mecanismo (II). Condições operacionais: $P=80$ bar, $T=130^{\circ}\text{C}$, $t=7$ h, $C_{A0}=40$ g/L, $m_{\text{cat}}=5$ g, $N=500$ rpm, $V=1$ L.



Verificou-se que o modelo proposto se ajustou adequadamente aos dados experimentais, apresentando correlações (R^2) superiores a 95% para os ácidos oxálico e glicólico e para o etileno glicol. A modelagem para o ácido acético e para os voláteis apresentou uma correlação inferior a 90%. O erro relativo médio foi de 11,42% e 12,65% para as temperaturas de 120°C e 130°C, respectivamente.

Uma vez que a mudança apenas no caminho de formação do ácido acético foi levada em conta entre os modelos propostos, o mecanismo II apresentou um decréscimo na correlação entre os resultados experimentais e os dados teóricos do ácido acético e um aumento no erro relativo médio em relação ao mecanismo I, dessa maneira, é possível afirmar que o mecanismo que melhor descreve a cinética de hidrogenação do ácido oxálico (nas condições deste trabalho e utilizando o catalisador Ru(5%)/C) é o mecanismo I.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Este trabalho teve por finalidade o preparo, a caracterização e a avaliação de um catalisador monometálico à base de rutênio suportado em carvão ativado, que fosse capaz de operar em meio ácido num reator do tipo leito de lama na transformação direta de ácidos oxálico e glicólico em etileno glicol. A avaliação dos resultados permitiram a elaboração das seguintes conclusões:

- ❖ O estudo do carvão ativado através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho mostrou a presença de ligações triplas entre carbono e carbono, a presença de um possível material lignocelulósico e a presença de ácidos carboxílicos na estrutura do carvão. A técnica de determinação do ponto de carga zero mostrou que o carvão possui um $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 7,2$, e que a adsorção dos metais de rutênio ao carvão seria favorecida em soluções que possuíssem pH acima pH_{PCZ} . Já as análises térmicas mostraram duas perdas de massa significativas no carvão, a primeira devido à perda de umidade/ou água da amostra e a segunda perda de massa significativa devido à decomposição de uma estrutura complexa, provavelmente a lignina.
- ❖ Formulou-se um catalisador de rutênio suportado em carvão ativado com teor metálico de 5%, cuja presença de rutênio foi detectada pela análise de difração de raios-X. As características texturais do catalisador revelaram uma área superficial de $710 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,3951 \text{ cm}^3/\text{g}$ volume total dos poros e $1,11 \text{ nm}$ diâmetro médio das partículas, a curva de adsorção-dessorção mostrou que o catalisador apresentou uma isoterma do tipo IV com o tipo H3 de histerese o que caracteriza uma transição da microporosidade para mesoporosidade.
- ❖ Dentre os catalisadores $\text{Ru}(1\%)\text{-Ni}(5\%)/\text{TiO}_2$ e $\text{Ru}(5\%)/\text{C}$ investigados na hidrogenação do ácido glicólico, o catalisador sintetizado $\text{Ru}(5\%)/\text{C}$ apresentou o melhor resultado, no que diz respeito à conversão e obtenção de etileno glicol. O aumento da temperatura da reação resultou num aumento da conversão, entretanto diminuiu a seletividade para etileno glicol. A temperatura de 180°C apresentou a maior conversão (18,2%), a temperatura de 120°C apresentou a melhor

seletividade para o etileno glicol (73,04%) e a temperatura de 150°C apresentou o melhor rendimento (12,38%).

- ❖ Na hidrogenação do ácido oxálico, as temperaturas (120°C, 130°C, 140°C e 150°C) apresentaram um valor da conversão acima de 90%. O aumento da temperatura desfavoreceu a formação dos produtos na fase líquida (ácido glicólico, ácido acético e etileno glicol) e favoreceu a formação de componentes voláteis. A temperatura de 120°C apresentou a melhor seletividade para ácido glicólico (62,62%) e a temperatura de 130°C apresentou a maior seletividade para formação de etileno glicol (15,53%) e o maior rendimento (14,51%). A presença de níquel apareceu como uma alternativa para diminuir os custos com o catalisador e o mesmo Ru(2%)-Ni(10%)/C acelerou a velocidade da reação em relação ao catalisador Ru(5%)/C, porém apresentou uma menor seletividade para o etileno glicol (7,74%)
- ❖ Aplicando-se o modelo fenomenológico simplificado incorporado aos balanços de massa apresentados para os constituintes, obteve-se uma descrição adequada do comportamento reacional de acordo com a hipótese de Langmuir-Hinshelwood relativa à interação de reagentes e produtos na superfície do catalisador. Foram propostos dois mecanismos para hidrogenação do ácido glicólico e formação de seus produtos, o mecanismo (I) apresentou um ajuste mais preciso aos dados experimentais em relação ao mecanismo (II), apresentando um erro relativo médio de 6,02% e 6,04% para as temperaturas de 120°C e 130°C, respectivamente.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, podem-se estudar o efeito da temperatura de redução na síntese dos catalisadores além da técnica de impregnação do metal ao suporte. O efeito da adição de um segundo metal promotor, como estanho, molibdênio ou rênio ao catalisador a base de rutênio, uma vez que tais metais apresentam ótima sinergia entre si e podem ser mais efetivos na hidrogenação do grupo carbonila presente nos ácidos glicólico e oxálico, além do efeito do sal precursor desses metais na hidrogenação desses ácidos. Podem-se também analisar o efeito de outros solventes além da água, o estudo de outros tipos de reatores na hidrogenação dos ácidos e a elaboração de modelos mais robustos.

REFERÊNCIAS

AKIYAMA, S.; KAKIO, T.; INDOU, S.; OIKAWA, R.; UGOU, K.; HIRAKI, R.; SANO, M.; SUZUKI, T.; MIYAKE, T. Preparation of Ru-Su/C catalysts and their performance in hydrogenation of lactic acid. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 57, p. 216-224, 2014.

ANGIN, D. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v.168, p.259-266, 2014.

ARVELA, P.; HAJEK, M.; SALMI, J.; MURZIN, T.; Yu D. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 292, p. 1, 2005.

SANTOS, Bruno F. **Hidrogenólise Catalítica da Glicerina para Produção de Glicóis (1,2 – Propanodiol e Etilenoglicol)**. Dissertação de mestrado. Recife, PE: UFPE, 2013.

BUDINOVA, T.; EKINCI, E.; YARDIM, F.; GRIMM, A.; BJÖRNBOM, E.; MINKOVA, V.; GORANOVA, M., Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation, **Fuel Processing Technology**, 87: 899, 2006.

CARNAHAN, J.E.; FORD, T.A.; GRESHAM, W.F.; GRIGSBY W.E.; HAGER G.F. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of acid to alcohols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, p. 3766-3768, 1955.

CASTILLA, C.M. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**. v.42(1), p.83, 2004.

CHEN, L.; ZHU, Y.; ZHENG, H.; ZHANG, C.; LI, Y. Aqueous-phase hydrogenation of propanoic acid over the Ru/ZrO₂ and Ru-Mo/ZrO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 411, p. 95-104, 2012.

CHEN, W.-R.; LIU, C.; BOYD, S.A.; TEPPEN, B.J.; LI, H. Reduction of carbadox mediated by reaction of Mn(III) with oxalic acid. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 1357-1364, 2013.

DI, X.; LI, C.; QI, J.; LI, W.; SU, D.; LIANG, C. Role of Re and Ru in Re-Ru/C bimetallic catalysts for the aqueous hydrogenation of succinic acid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.56, p. 4672-4683, 2017.

FABRE, L.; GALLEZOT, P. ; PERRARD, A. Catalytic hydrogenation of arabinoic acid and lactones to arabitol. **Journal of catalysis**, v. 208, p. 247-254, 2002.

GOOßEN, L.J.; RODRÍGUEZ, N.; GOOßEN, K. Carboxylic acids as substrates in homogeneous catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, p. 3100-3120, 2008.

GUO, X.; DONG, H.; LI, B.; DONG, L.; MU, X.; CHEN, X. Influence of the functional groups of multiwalled carbon nanotubes on performance of Ru catalysts in sorbitol hydrogenolysis to glycols. **Jornal of molecular catalysis A: Chemical**, v. 426, p.79-87, 2016.

HARA, Y.; ENDOU, K. The drastic effect of platinum on carbon-supported ruthenium-tin catalysts used for hydrogenation reactions of carboxylic acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 239, p. 181-195, 2003.

HAYNES, W.M.; LIDE, D.R.; BRUNO, T.J. **Handbook of Chemistry and Physics**. 95ed. CRC PRESS, 2014. p. 9-59. International standard Book Number – 13: 978-1-4822-0868-9 (eBook – PDF). Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=bNDMBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Atomic+Radii+in+Crystals&ots=H86CytxF&sig=buejsz6GjydS5ZO5k5uby6wl9kY4#v=onepage&q=ruthenium&f=false>>. Acesso em: 11 de Agosto de 2017.

HUDLICKÝ, Milos. **Reductions in organic chemistry**, 1. ed. West Sussex, England: Ellis Horwood Limited, 1984.

JI N.; ZHANG T.; ZHENG M.; WANG A.; WANG H.; WANG X.; SHU Y.; Stottlemeyer A.L.; Chen J.G. Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts. **Catal Today** v.147, p.77–85, 2009.

KITANO, S.; YAMAUCHI, M.; HATA, S.; WATANABE, R.; SADAKIYO, M. Hydrogenation of oxalic acid using light-assisted water electrolysis for production of an alcoholic compound. **Green Chemistry**, v. 18, p. 3700-3706, 2016.

KORSTAJE, T.J.; VLUGT, J.I.V.D.; ELSEVIER, C.J.; BRUIN, B. Hydrogenation of carboxylic acids with a homogeneous cobalt catalyst. **Science**, v. 350, p. 298-302, 2015.

KUMAR, A.P.; BAEK, M.-W.; SRIDHAR, C.; KUMAR, B.P.; LEE, Y. Synthesis and catalytic applications of ruthenium (0) nanoparticles in click chemistry. **Bulletin Korean Chemical Society**, v. 35, p.1144-1148, 2014.

LI, W.; YE, L.; LONG, P.; CHEN, J.; ARIGA, H.; ASAKURA, K.; YUAN, Y. Efficient Ru-Fe catalyzed selective hydrogenolysis of carboxylic acids to alcoholic chemicals. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, p. 29072-29082, 2014.

LIU, J.; BAI, P.; ZHAO, X.S. Ruthenium nanoparticles embedded in mesoporous carbon microfibers: preparation, characterization and catalytic properties in the hydrogenation of D-glucose. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 3758-3763, 2011.

LOU, B.-S.; VEERAKUMAR, P.; CHEN S.-M; VEERAMANI, V.; MADHU, R.; LIU S-B. Ruthenium nanoparticles decorated curl-like porous carbons for high performance supercapacitors. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1-11, 2016.

MAKADIA, H.K.; SIEGEL, S.J. Poly lactic-co-glycolic acid (PLGA) as biodegradable controlled drug delivery Carrier. **Polymers**, Basel, v. 3,n.3, 1377-1397, Sept. 2011.

MENDES, M.J.; SANTOS, O.A.A.; JORDAO, E.; SILVA, A.M. Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 217, p. 253-262, 2001.

MENENDEZ-DIAZ, J. A. A.; MARTIN-GULLÓN, I. **Types of carbon adsorbents and their production. In: Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation.** New York: Elsevier, 2006.

MICHEL, C.; GALLEZOT, P. Why is Ruthenium an Efficient Catalyst for the Aqueous-Phase Hydrogenation of Biosourced Carbonyl Compounds?. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 4130-4132, 2015.

MINH, D.P.; BESSON, M.; PINEL, C.; FUERTES, P.; PETIJEAN, C. Aqueous-phase hydrogenation of biomass-based succinic acid to 1,4-butanediol over supported bimetallic catalysts. **Topics in Catalysis**, v.53, p. 1270-1273, 2010.

MORITA, Y.; YAMAMOTO, T.; NAGAI, H.; SHIMIZU,Y.; KANAI, M. Chemoselective boron-catalyzed nucleophilic activation of carboxylic acids for Mannich-type reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, p. 7075-7078, 2015.

NAVARRO, D.M.A.F.; NAVARRO, M.; Hidrogenação de compostos orgânicos utilizando método eletroquímico para geração de hidrogênio *in situ*: Hidrogenação eletrocatalítica. **Química nova**, v. 27, p. 301-307, 2004.

NETO, José E. B. **Biorefino da glicerina para produção de ácido glicérico e propileno glicol.** Dissertação de mestrado. Recife, PE: UFPE, 2012.

OLIVEIRA, Tatiana A. **Valorização de resíduos amiláceos por hidrogenação catalítica. Modelagem cinética do processo.** Dissertação de mestrado. Recife, PE: UFPE, 2004.

PEREIRA, B.; ZHANG H.; DE MEY M.; LIM C. G.; LI Z.; STEPHANOPOULOS G. Engineering a Novel Biosynthetic Pathway in *Escherichia coli* for Production of Renewable Ethylene Glycol. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 113, n. 2, p. 376–383, 2015.

POHANISH, P. Richard. **Sittig's handbook of toxic hazardous chemicals and carcinogens.** 6ed. United states of America: Elsevier, p. 2028, 2012.

PRIMO, A.; CONCEPCIÓN, P.; CORMA, A. Synergy between the metal nanoparticles and the support for the hydrogenation of functionalized carboxylic acids to diols on Ru/TiO₂. **Chemical Communications**, v. 47, p. 3613-3615, 2011.

PRITCHARD, J.; FILONENKO, G.A.; PUTTEN, R.V.; HENSEN, E.J.M.; PIDKO, E.A. Heterogenous and homogeneous catalysis for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives: history, advances and future directions. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 3808-3833, 2015.

REGALBUTO, Jonh. **Catalyst preparation: Science and engineering**. 1 ed. New York: CRC Press, 2016. 488p.

SANTOS, Bruno F. **Hidrogenólise Catalítica da Glicerina para Produção de Glicóis (1,2 – Propanodiol e Etilenoglicol)**. Dissertação de mestrado. Recife, PE: UFPE, 2013.

SAYYARI, M.; VALERO, D.; BABALAR, M.; KALANTARI, S.; ZAPARA, P.J.; SERRANO, M. Prestorage oxalic acid treatment maintained visul quility, bioactive compounds, and antioxidant potencial of pomegranate after long-term storage at 2°C. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p.6804-6808, 2010.

SING, K.S.W.; WILLIAMS, R.T. Physiorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Meterials. **Adsorption Science &Technology**, v. 22, p. 773-782 , 2004.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, B. **Química Orgânica**. 9ed. Rio de Janeiro: LTC, p.715, 2009.

SONG, P.; ZHANG, X.; SUN, M.; CUI, X.; LIN,Y. Synthesis of grapheme nanosheets *via* oxalic acid-induced chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 2, p. 1168-1173, 2012.

SPROGE, E.; CHORNAJA, S.; DUBENCOVS, K.; KAMPARS, V.; KULIKOVA, L.; SERGA V.; KARASHANOVA D. Production of glycolic acid from glycerol using novel fine-disperse platinum catalysts. **Materials Science and Engineering**. v. 77, 2015.

SU, F.; LEE, F.Y.; LV L.; LIU J.; TIAN X.N.; ZHAO X.S. Sandwiched ruthenium/C nanostructures for highly active heterogeneous hydrogenation. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 1926-1931, 2007.

SUN, J.; LIU, H. Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts. **Green Chem**, v.13, p.135–142, 2011.

TAKEDA, Y.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Selective hydrogenation of higher saturated carboxylic acids to alcohols. **Catalysis Science & Technology**. v. 2. p. 2221–2223, 2012.

TAKEDA, Y.; SHOJI, T.; WATANABE, H.; TAMURA, M.; NAKAGAWA, Y.; OKUMURA K.; TOMISHIGE, K.; Selective hydrogenation of lactic acid to 1,2-propanediol over highly active ruthenium-molybdenum oxide catalysts. **ChemSusChem**, v. 8, p. 1170-1178, 2015.

TAKEDA, Y.; TAMURA, M.; NAKAGAWA, Y.; OKUMURA, K.; TOMISHIGE, K. Hydrogenation of dicarboxylic acids to diols over Re-Pd catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 5668-5683, 2016.

TOBA, M.; TANAKA, S.; NIWA, S.; MIZUKAMI, F.; KOPPÁNY, Z.; GUEZI, L.; CHEAH, K.; TANG, T. Synthesis of alcohol and diols by hydrogenation of carboxylic acids and esters over Ru-Sn-Al₂O₃. **Catalysts, Appl. Catal.: General A**. v.189, p.243-250, 1999.

TOMAS, B.O.; RENZ, M.; CORMA, A. Ketone formation from carboxylic acids by ketonic decarboxylation: The exceptional case of the tertiary carboxylic acids. **Chemistry a European Journal**, v. 23, p. 12900-12908, 2017.

TONGPOOTHORN, W.; SRIUTTHA, M.; HOMCHAN, P.; CHANTHAI, S.; RUANGVIRIYACHAI, C. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical engineering research and design**, v. 89, p. 335–340, 2011.

WANG, A.; ZHANG, T. A. O. One-Pot Conversion of Cellulose Tungsten-Based Catalysts. **American Chemical Society**. v. 46, n. 7, p. 1377–1386, 2013.

YAGMUR, E.; OZMAK, M.; AKTAS, Z. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. **Fuel**, v. 87, p. 3278–3285, 2008.

YAN, Z.-P.; LIN, L.; LIU, S. Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid over Ru/C catalyst. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 3853-3858, 2009.

YUE, H.; ZHAO, Y.; GONG, J. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications **Chemical Society Reviews**. v. 41, n. 11, p.4218-4244, 2012.

ZHANG, Z.; JACKSON, J. E.; MILLER, D. J. Aqueous-phase hydrogenation of lactic acid to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v. 219, p. 89-98, 2001.

ZHONG, Z-Y.; YANGA, Q.; LI, X-M.; LUOA, K.; LIUA, Y.; ZENG, G-M. Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p.178– 185, 2012.

ZHOU, M.; ZHANG, H.; MA, H.; YING, W. Kinetic modeling of acetic acid hydrogenation to ethanol over k-modified PtSn catalyst supported on alumina. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.56, p. 8833-8842, 2017.

ZHU, Z.; ZIHONG, L.; BIN, L.; GUO, S. Characterization of bimetallic Ru-Sn supported catalysts and hydrogenation of 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid. **Applied catalysis A: General**, v. 302, p. 208-214, 2006.

APÊNDICES

APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS

No apêndice A encontram-se a construção das curvas analíticas dos reagentes e produtos (curvas de calibração) a partir do método de padronização externa.

Figura 35 - Curva analítica para o ácido oxálico.

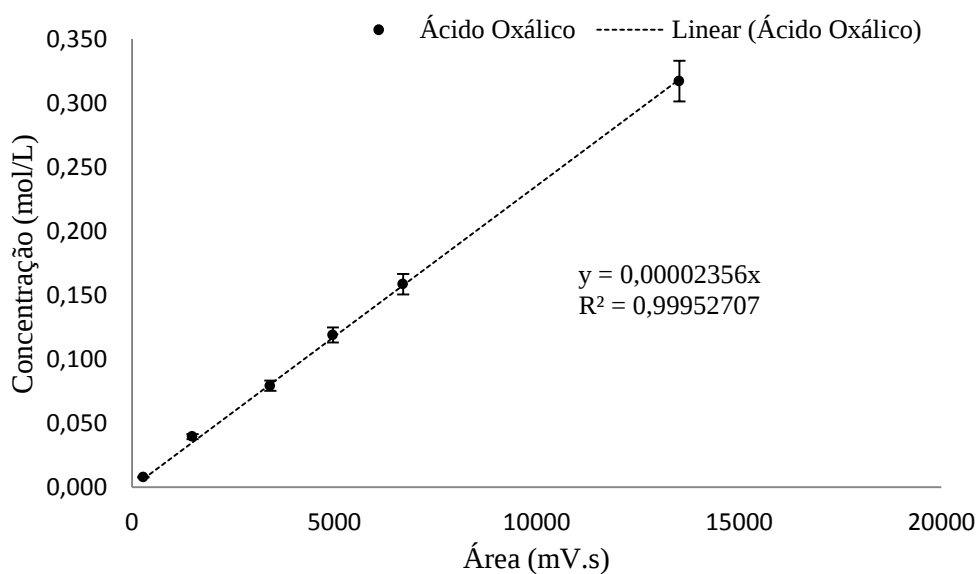


Figura 36 - Curva analítica para o ácido glicólico.

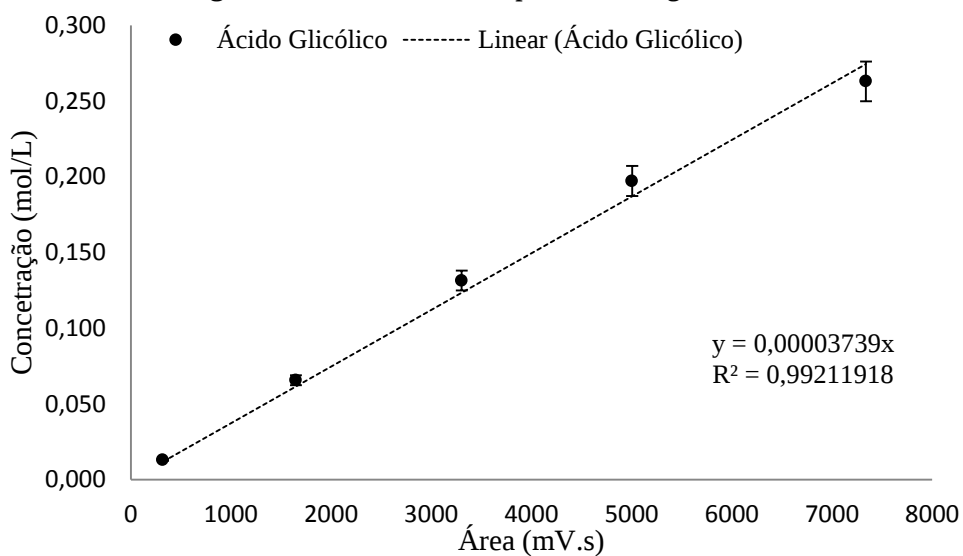
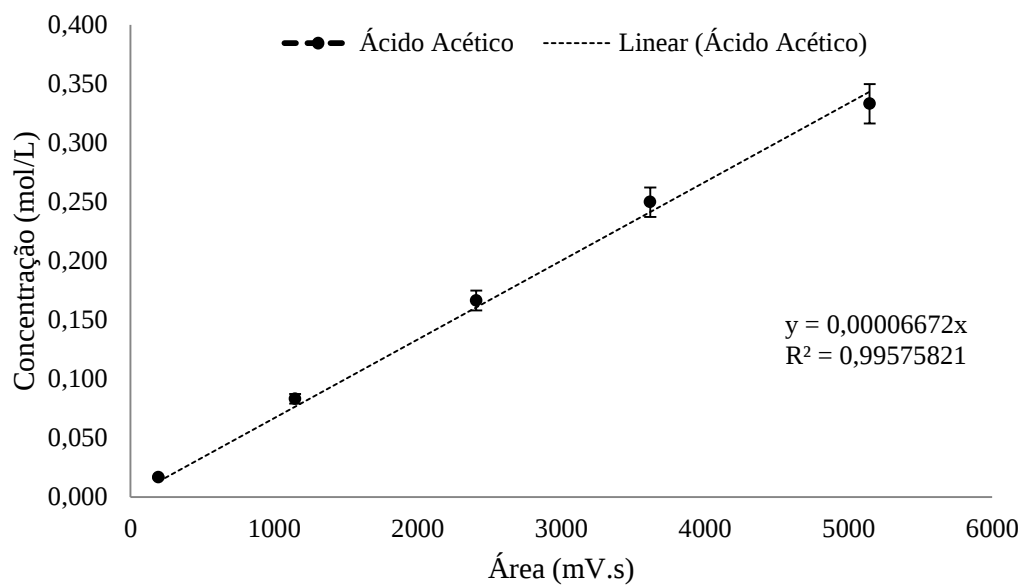
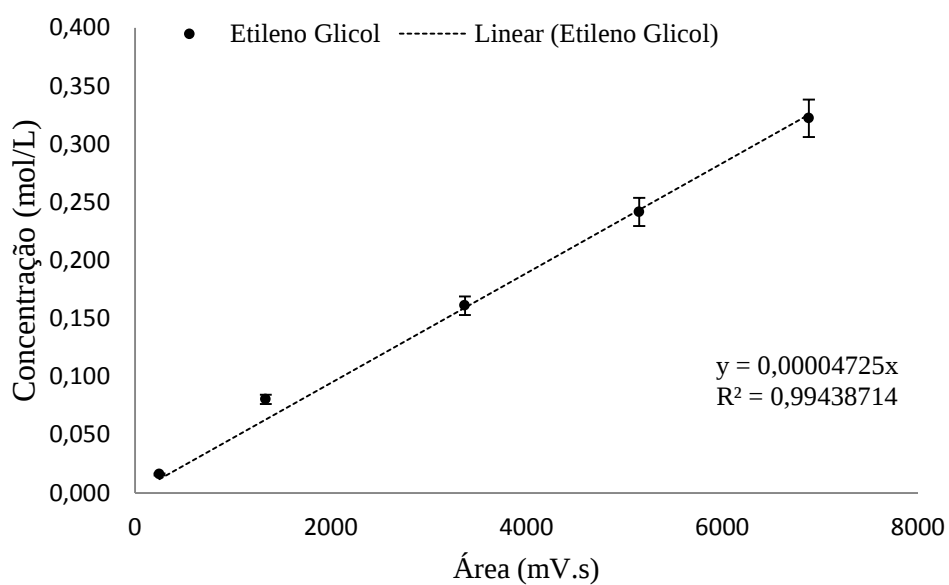


Figura 37 - Curva analítica para o ácido acético.**Figura 38** - Curva analítica para o etileno glicol.

APÊNDICE B – DADOS BRUTOS (ÁCIDO GLICÓLICO)

O apêndice B consiste nos resultados obtidos nas reações de hidrogenação do ácido glicólico realizadas no presente trabalho.

Tabela 14 - Hidrogenação catalítica do ácido glicólico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=120°C, P=80 bar, C_{AGo}=20 g/L, t=240 min, m_{cat}=1 g, N=500 rpm, V=0,5 L.

Tempo (min)	Concentrações dos produtos e reagente (mol/l)		
	Ácido glicólico	Etileno glicol	Voláteis
0	0,26001	0,00000	0,00299
30	0,25556	0,00236	0,00508
60	0,25171	0,00425	0,00704
90	0,24838	0,00751	0,00711
120	0,24606	0,01091	0,00602
180	0,23806	0,01630	0,00864
240	0,23350	0,02155	0,00795

Tabela 15 - Hidrogenação catalítica do ácido glicólico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=150°C, P=80 bar, C_{AGo}=20 g/L, t=240 min, m_{cat}=1 g, N=500 rpm, V=0,5 L.

Tempo (min)	Concentrações dos produtos e reagente (mol/l)		
	Ácido glicólico	Etileno glicol	Voláteis
0	0,25612	0,00000	0,00688
30	0,24838	0,00425	0,01037
60	0,24068	0,00827	0,01405
90	0,23350	0,01366	0,01584
120	0,22565	0,02155	0,01581
180	0,21888	0,02731	0,01681
240	0,21522	0,03256	0,01523

Tabela 16 - Hidrogenação catalítica do ácido glicólico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=180°C, P=80 bar, C_{AGo}=20 g/L, t=240 min, m_{cat}=1 g, N=500 rpm, V=0,5 L.

Tempo (min)	Concentrações dos produtos e reagente (mol/l)		
	Ácido glicólico	Etileno glicol	Voláteis
0	0,25178	0,00000	0,01122
30	0,24348	0,00425	0,01526
60	0,23309	0,00685	0,02306
90	0,22643	0,01262	0,02395
120	0,22041	0,01658	0,02600
180	0,20310	0,02353	0,03637
240	0,19159	0,03038	0,04103

Tabela 17 - Hidrogenação catalítica do ácido glicólico utilizando o catalisador Ru(1%)-Ni(5%)/TiO₂. Condições operacionais: Condições operacionais: T=150°C, P=80 bar, C_{AGo}=20 g/L, t=240 min, m_{cat}=1 g, N=500 rpm, V=0,5 L.

Tempo (min)	Concentrações dos produtos e reagente (mol/l)		
	Ácido glicólico	Etileno glicol	Voláteis
0	0,25178	0,00000	0,01122
30	0,24348	0,00425	0,01526
60	0,23309	0,00685	0,02306
90	0,22643	0,01262	0,02395
120	0,22041	0,01658	0,02600
180	0,20310	0,02353	0,03637
240	0,19159	0,03038	0,04103

APÊNDICE C – DADOS BRUTOS (ÁCIDO OXÁLICO)

O apêndice C consiste nos resultados obtidos nas reações de hidrogenação do ácido oxálico realizadas no presente trabalho.

Tabela 18 - Hidrogenação catalítica do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=120°C, P=80 bar, C_{AOo} =40 g/L, t₀=24 min, m_{cat}=5 g, N=500 rpm, V=1 L.

Tempo (min)	Concentrações dos produtos e reagente (mol/l)				
	Ácido oxálico	Ácido glicólico	Etileno glicol	Ácido acético	Voláteis
t0	0,29641	0,00402	0,00000	0,00067	0,01619
t0+30	0,28644	0,01522	0,00000	0,00307	0,01255
t0+60	0,26552	0,02888	0,00000	0,00567	0,01720
t0+90	0,23836	0,05352	0,00037	0,01074	0,01428
t0+120	0,20975	0,07639	0,00069	0,01424	0,01620
t0+180	0,17479	0,10873	0,00308	0,02299	0,00770
t0+240	0,12444	0,13758	0,00501	0,02859	0,02166
t0+300	0,07139	0,15423	0,00581	0,03273	0,05312
t0+360	0,04733	0,17050	0,01075	0,03796	0,05074
t0+420	0,02992	0,17994	0,01479	0,04157	0,05106

Tabela 19 - Hidrogenação catalítica do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=130°C, P=80 bar, C_{AOo} =40 g/L, t₀=27, m_{cat}=5 g, N=500 rpm, V=1 L.

Tempo (min)	Concentrações dos produtos e reagente (mol/l)				
	Ácido oxálico	Ácido glicólico	Etileno glicol	Ácido acético	Voláteis
t0	0,28241	0,00722	0,00000	0,00092	0,02673
t0+30	0,24137	0,00965	0,00018	0,00169	0,06439
t0+60	0,22542	0,02857	0,00082	0,00518	0,05729
t0+90	0,19425	0,05698	0,00256	0,01068	0,05281
t0+120	0,17875	0,07213	0,00591	0,01761	0,04288
t0+180	0,12854	0,09475	0,01068	0,02355	0,05976
t0+240	0,07973	0,10892	0,01753	0,02796	0,08315
t0+300	0,05054	0,11370	0,02613	0,03036	0,09655
t0+360	0,02961	0,12245	0,03558	0,03143	0,09821
t0+420	0,02073	0,14305	0,04607	0,03236	0,07507

Tabela 20 - Hidrogenação catalítica do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=140°C, P=80 bar, C_{AOo} =40 g/L, t₀=30 min, m_{cat}=1 g, N=500 rpm, V=1 L.

Tempo (min)	Concentrações dos produtos e reagente (mol/l)				
	Ácido oxálico	Ácido glicólico	Etileno glicol	Ácido acético	Voláteis
t0	0,26503	0,01241	0,00096	0,00298	0,03590
t0+30	0,22759	0,02883	0,00111	0,00516	0,05459
t0+60	0,19098	0,04147	0,00164	0,00694	0,07626
t0+90	0,16600	0,05190	0,00313	0,00881	0,08744
t0+120	0,14108	0,05825	0,00378	0,00967	0,10449
t0+180	0,10918	0,07227	0,00704	0,01301	0,11578
t0+240	0,07530	0,07467	0,00988	0,01401	0,14343
t0+300	0,05902	0,08054	0,01432	0,01641	0,14699
t0+360	0,03869	0,08439	0,01819	0,01775	0,15827
t0+420	0,02476	0,08274	0,02230	0,01821	0,16926

Tabela 21 - Hidrogenação catalítica do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(5%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=150°C, P=80 bar, C_{AOo} =40 g/L, t₀=32 min, m_{cat}=1 g, N=500 rpm, V=1 L.

Tempo (min)	Concentrações dos produtos e reagente (mol/l)				
	Ácido oxálico	Ácido glicólico	Etileno glicol	Ácido acético	Voláteis
t0	0,25589	0,01410	0,00062	0,00234	0,04434
t0+30	0,23084	0,01428	0,00051	0,00214	0,06951
t0+60	0,14690	0,02565	0,00124	0,00288	0,14062
t0+90	0,12070	0,02303	0,00133	0,00272	0,16950
t0+120	0,09792	0,02501	0,00170	0,00274	0,18991
t0+180	0,07697	0,02976	0,00300	0,00380	0,20375
t0+240	0,05765	0,02875	0,00287	0,00314	0,22487
t0+300	0,03892	0,03144	0,00351	0,00340	0,24001
t0+360	0,02132	0,03006	0,00415	0,00370	0,25805
t0+420	0,01852	0,02973	0,00442	0,00371	0,26091

Tabela 22 - Hidrogenação catalítica do ácido oxálico utilizando o catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C. Condições operacionais: Condições operacionais: T=130°C, P=80 bar, C_{AO_0} =40 g/L, t_0 =27 min, m_{cat} =1 g, N=500 rpm, V=1 L.

Tempo (min)	Concentrações dos produtos e reagente (mol/l)				
	Ácido oxálico	Ácido glicólico	Etileno glicol	Ácido acético	Voláteis
t0	0,23221	0,00849	0,00000	0,00352	0,07307
t0+30	0,18089	0,01978	0,00000	0,01761	0,09899
t0+60	0,15415	0,05870	0,00196	0,01221	0,09026
t0+90	0,12593	0,11924	0,00466	0,01374	0,05371
t0+120	0,10760	0,16328	0,00973	0,02402	0,01265
t0+180	0,05080	0,20067	0,01441	0,02622	0,02518
t0+240	0,02587	0,21084	0,01933	0,02689	0,03436
t0+300	0,02097	0,17641	0,02036	0,02789	0,07165
t0+360	0,01329	0,17330	0,02188	0,02802	0,08079
t0+420	0,00410	0,16792	0,02424	0,02842	0,09260

ANEXOS

ANEXO A

O anexo A apresenta os seis tipos de Isotermas (Figura 39) e os quatro tipos de histerese (Figura 40), segundo a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).

Figura 39 - Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC.

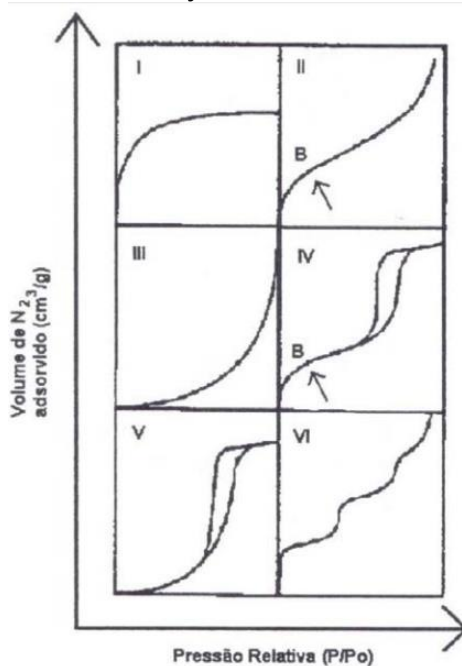
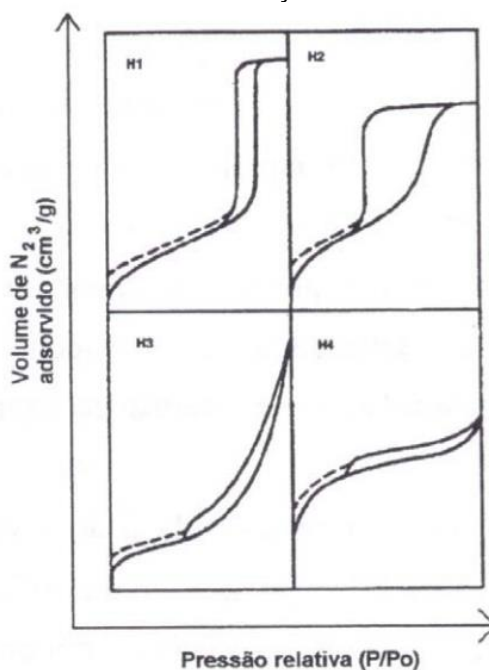


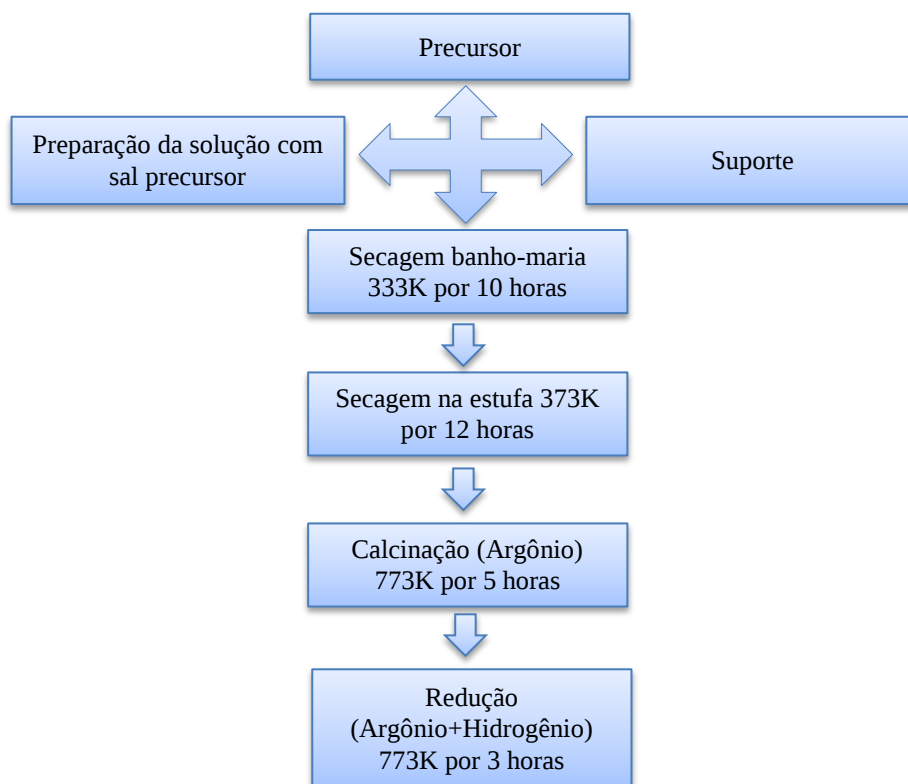
Figura 40 - Tipos de histerese de acordo com a classificação da IUPAC.



ANEXO B

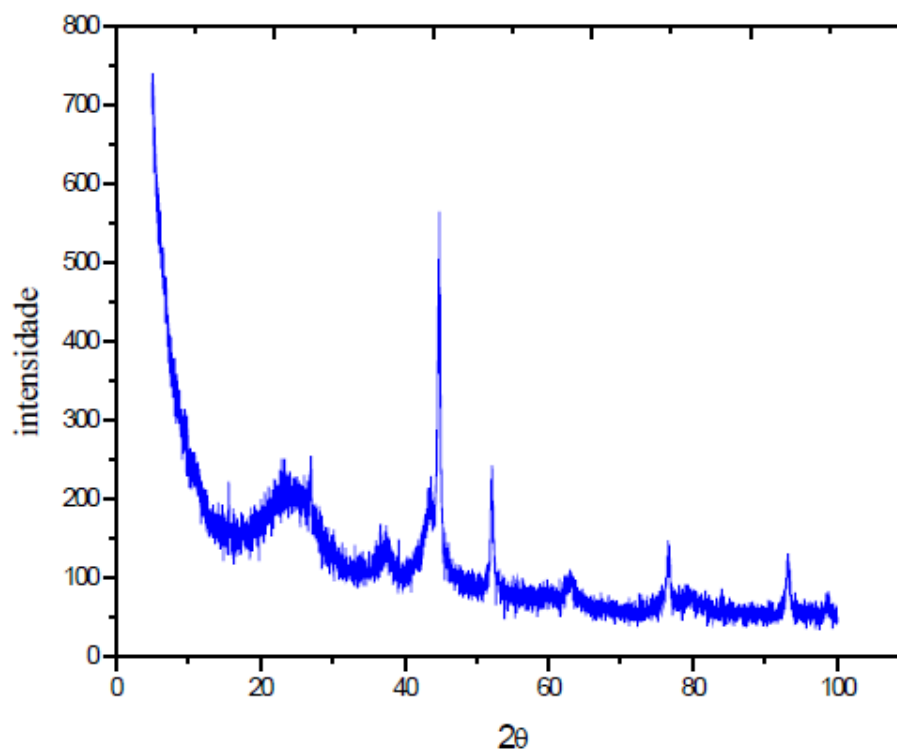
No presente anexo são apresentadas a metodologia de preparo do catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C e as caracterizações aplicadas ao mesmo (OLIVEIRA, 2004).

Figura 41 - Etapas de preparação do catalisador Ru(2%) Ni(10%)/C.



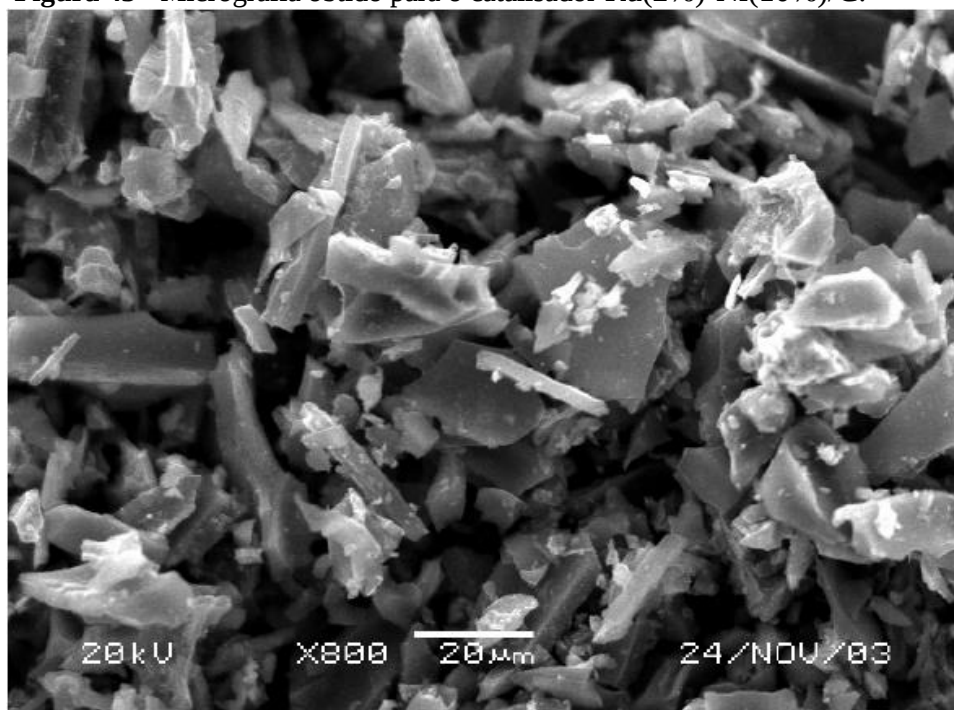
Fonte: Adaptado de Oliveira, 2004.

Figura 42 - Difratoograma obtido para o catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C.



Fonte: Oliveira, 2004.

Figura 43 - Micrografia obtido para o catalisador Ru(2%)-Ni(10%)/C.



Fonte: Oliveira, 2004.