



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

THIAGO EMANOEL PEREIRA DA SILVA

**HIDRÓLISE-HIDROGENAÇÃO DO AMIDO COM PRODUÇÃO DIRETA DE  
SORBITOL E DERIVADOS**

Recife

2019

THIAGO EMANOEL PEREIRA DA SILVA

**HIDRÓLISE-HIDROGENAÇÃO DO AMIDO COM PRODUÇÃO DIRETA DE  
SORBITOL E DERIVADOS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Área de concentração:** Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

**Orientador:** Prof<sup>o</sup>. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

**Coorientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.

Recife

2019

Catálogo na fonte

Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira,

CRB-4 / 1469

S586h Silva, Thiago Emanuel Pereira da.  
Hidrólise-hidrogenação do amido com produção direta de sorbitol e derivados /  
Thiago Emanuel Pereira da Silva. - 2019.  
140 folhas, il., tabs., abr., sigl. e símb.

Orientador. Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química, 2019.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Catalisador. 3. Carvão ativado. 4. Hidrólise.  
5. Hidrogenação. 6. Hidrogenólise. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de (Orientador).  
II. Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-171

THIAGO EMANOEL PEREIRA DA SILVA

**HIDRÓLISE-HIDROGENAÇÃO DO AMIDO COM PRODUÇÃO DIRETA DE  
SORBITOL E DERIVADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em: 12/03/2019.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros (Coorientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Externo)  
Universidade de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Sérgio Lucena (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho a minha mãe  
Rosa Maria Pereira da Silva.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha família por todo alicerce proporcionado: minha mãe Rosa Pereira, meu pai Marcos Silva e meus irmãos Hélder e Michelle e também a Albertina Oliveira, Severina Pereira, Maria das Neves, Cátia Oliveira, Cláudia Oliveira, Jessika Maria, Carlos Leite, Herika Silva, Socorro Pereira, Simone Muniz, Mércia Bezerra, Elida Oliveira, Nathalie Santos, Karina carvalho e Leonam Oliveira.

Aos meus orientadores: Prof.<sup>a</sup> Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho e Prof.<sup>a</sup> Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros pela atenção, comprometimento, apoio, incentivo, disponibilidade e confiança.

Aos meus amigos Marconi Cruz, Elida Oliveira, Victor Oliveira, Paula Coutinho, Bárbara Oliveira, Amanda Higino, Arley Nascimento, Arlindo Teixeira, Marcela Albuquerque, Tiago Barbosa, Thiago Paiva, Tom Zahir, Rhuan Goulart, Genisson Teixeira, Renata Oliveira, Maria de Fátima, Kleber Silva, João Marcelo, Luis Rodrigues, Nado Ribeiro, Alex Bernardo, Arthur Ferraz e José Luis Sagaceta.

A todos os meus amigos do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE, em especial a Camila Teixeira, Victor Vital, Brígida Gama, Thiago Cavalcanti, Sibéria Moraes, Lea Zaidan, Letícia de Paula, Maressa Maria, Renata Sales, Lilian Araújo, Cristiane Moraes, André Ribeiro, Jhonatan Douglas, Ana Arcanjo, Santiago Arias, Ana Sena, Lenivaldo Júnior, Deyvid Moraes e Priscila Macedo.

Aos alunos de estágio e iniciação científica do Laboratório de Processos Catalíticos (LPC), Victor Hugo Santos e Ayrton Souza, que foram fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os amigos do Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) por todo companheirismo, colaboração, incentivo e descontração, em especial a Bruno Santos, Cícero Henrique, Jackson Henrique, Thaylana Gomes, Delma Sarmento, Eustáquio Brainer, Luis Fonseca, Santulla Carvalho, Ivana Simões, Carolina Gusmão, Julia Gabriela, Iara Alves, Adilson de Oliveira, Lilian Ferreira, Paulo Henrique, Rayssa Karla, Luccas Ribeiro, Rafael Melo, Chesque Cavassano, Ana Maria Bastos, Taciana Albuquerque, Laura Vargoz e Sarah Hrane.

Ao Laboratório de Processos Catalíticos, em especial aos professores Mohand Benachour, Cesar Abreu, Sandra Sarmento, Luciano Costa, Celmy Bezerra, Sérgio

Lucena, Manoel Farias e Laísse Maranhão por toda colaboração e aprendizado proporcionados no decorrer desta pesquisa.

A todos os professores do departamento de Engenharia Química que contribuíram para a minha formação acadêmica e profissional, em especial a Elisa Soares, Leandro Danielski, José Geraldo Pacheco, Valdinete Lins, Luis Stragevitch, Maria de Los Angeles, Olga Martins e Marta Duarte.

Ao Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM) do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pelas análises: termogravimétricas (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).

Agradeço a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa durante todo o período da realização deste doutorado.

## RESUMO

O presente trabalho avaliou o processo de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise a partir do amido de milho, levando em consideração diferentes tipos de catalisadores, o teor de metal na sua superfície, a pressão, a temperatura e a influência do meio ácido/básico sobre as reações. Foram preparados, pelo método de impregnação úmida, catalisadores monometálicos (níquel), bimetálicos (níquel-rutênio) e trimetálico (níquel-rutênio-cálcio) suportados em dois tipos de carvão ativado comercial: 141-S (C1) e o 118-L (C2), avaliando-se a influência do teor dos metais sobre as reações. A caracterização dos catalisadores foi realizada pelas técnicas de adsorção/dessorção de  $N_2$ , difração de raios-x, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho, absorção atômica, determinação da acidez pelo método de Boehm e ponto de carga zero. Na reação de hidrólise do amido, foi obtido um valor máximo de  $62,0 \text{ g.L}^{-1}$  de glicose a  $170^\circ\text{C}$ . Nas reações de hidrogenação, em meio aquoso neutro, observou-se um aumento da conversão de glicose com o aumento da temperatura, que correspondeu a um valor máximo de 99,3% com seletividade em sorbitol de 86,6% para o catalisador Ni (10%)/C1 na melhor temperatura de  $160^\circ\text{C}$ . Para o catalisador Ni-10%-Ru-2%/C1, em meio neutro a  $160^\circ\text{C}$ , a conversão chegou a 97,8%, com seletividade em sorbitol de 91,6% e rendimento da reação de 91,4%; quando em meio aquoso acético a conversão foi de 97,8%, seletividade em sorbitol de 87,0% e rendimento de 85,2%, que evidenciou a estabilidade do catalisador em meio ácido. No processo de hidrólise-hidrogenação, realizado de forma direta, observou-se uma conversão do amido de 100%, com a concentração de sorbitol chegando a  $71,1 \text{ g.L}^{-1}$  com o catalisador Ni-(10%)-Ru-(2%)/C2 na temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , em 4h de reação. Nestas reações, o aumento da temperatura e do teor de rutênio favoreceram a formação de sorbitol. Para as reações de hidrogenólise, com o catalisador bimetálico, observou-se que o aumento da temperatura favoreceu a conversão do sorbitol que chegou até 71,6%, com seletividades de 40,7% em 1,2-propanodiol, 26,5% em etileno glicol e 25,8% em glicerol a  $220^\circ\text{C}$ . Para o catalisador trimetálico, a conversão do sorbitol foi a mais baixa observada dentre os três catalisadores avaliados, com a seletividade mais alta em produtos voláteis (44,8%). O mecanismo proposto de modelo cinético levou em consideração os efeitos do meio reacional homogêneo, responsável pela hidrólise ácida, associado aos efeitos de superfície, responsáveis pelas etapas de hidrogenação-hidrogenólise, segundo à hipótese de Langmuir-Hinshelwood, e considerando todas as etapas reacionais de primeira

ordem, com um bom ajuste das equações diferenciais do modelo, e obtendo erro relativo da ordem de 4,31%.

**Palavras-chave:** Catalisador. Carvão ativado. Hidrólise. Hidrogenação. Hidrogenólise.

## ABSTRACT

The present work evaluated the hydrolysis, hydrogenation and hydrogenolysis process from corn starch, taking into account different types of catalysts, the metal content on its surface, the pressure, the temperature and the influence of the acid / basic medium on the reactions. Monomethyl (nickel), bimetallic (nickel-ruthenium) and trimetallic (nickel-ruthenium-calcium) catalysts were prepared by the wet impregnation method supported on two types of commercial activated carbon: 141-S (C1) and 118-L (C2), evaluating the influence of the metal content on the reactions. The characterization of the catalysts was carried out by N<sub>2</sub> adsorption / desorption techniques, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, atomic absorption, Boehm acid determination and zero load point. In the hydrolysis reaction of the starch, a maximum value of 62.0 g.L<sup>-1</sup> of glucose was obtained at 170 ° C. In the hydrogenation reactions, in neutral aqueous medium, an increase of the conversion of glucose with the temperature increase was observed, which corresponded to a maximum value of 99.3% with sorbitol selectivity of 86.6% for the Ni (10%)/C1 at the best temperature of 160°C. For the Ni-10% -Ru-2%/C1 catalyst, in neutral medium at 160 ° C, the conversion reached 97.8%, with sorbitol selectivity of 91.6% and reaction yield of 91.4%; when in aqueous acetic medium the conversion was 97.8%, selectivity in sorbitol of 87.0% and yield of 85.2%, which evidenced the stability of the catalyst in acid medium. In the direct hydrolysis-hydrogenation process, a 100% starch conversion was observed, with the sorbitol concentration reaching 71.1 gL<sup>-1</sup> with the Ni- (10%) - Ru- (2 %)/C2 at the temperature of 200°C, in 4h of reaction. In these reactions, the increase in temperature and the ruthenium content favored the formation of sorbitol. For the hydrogenolysis reactions, with the bimetallic catalyst, it was observed that the temperature increase favored the conversion of sorbitol to 71.6%, with selectivities of 40.7% in 1,2-propanediol, 26.5% in ethylene glycol and 25.8% in glycerol at 220 ° C. For the trimetallic catalyst, the conversion of sorbitol was the lowest observed among the three catalysts evaluated, with the highest selectivity in volatile products (44.8%). The proposed mechanism of kinetic model took into account the effects of the homogenous reaction medium, responsible for the acid hydrolysis, associated to the surface effects, responsible for the hydrogenation-hydrogenolysis stages, according to the Langmuir-Hinshelwood hypothesis, and considering all the reaction stages of first order, with a

good adjustment of the differential equations of the model, and obtaining a relative error of the order of 4.31%.

**Keywords:** Catalyst. Activated carbon. Hydrolysis. Hydrogenation. Hydrogenolysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura da amilose.....	22
Figura 2 -	Estrutura da aminorpecina.....	22
Figura 3 -	Orbitais ligantes e antiligantes das moléculas de hidrogênio.....	25
Figura 4 -	Curva da energia potencial.....	26
Figura 5 -	Mecanismo de hidrólise da $\alpha$ -amilose.....	29
Figura 6 -	Hidrogenação da glicose em sorbitol com possibilidade de outros produtos.....	31
Figura 7 -	Mecanismo de reação da hidrogenação da glicose em sorbitol.....	32
Figura 8 -	Esquema da reação de hidrogenólise do sorbitol.....	35
Figura 9 -	Esquema de reação da hidrogenólise de sacarídeos.....	36
Figura 10 -	Mecanismo de hidrogenólise de polióis.....	37
Figura 11 -	Esquema de reação da hidrogenólise do Sorbitol.....	38
Figura 12 -	Vias de reação para a hidrogenólise de sorbitol para glicóis em solução aquosa na presença de CaO.....	39
Figura 13 -	Mecanismo simplificado utilizado para a modelagem cinética.....	43
Figura 14 -	Dispositivo experimental do reator PARR.....	57
Figura 15 -	Difratograma de raios-X do catalisador: A) Ni(10%)-Ru(2%)/C1; B) Ni(10%)-Ca(5%)-Ru(2%)/C2.....	62
Figura 16 -	Análise termogravimétrica do carvão ativado A) C1 e B) C2.....	64
Figura 17 -	FT-IR do carvão ativado comercial C1.....	66
Figura 18 -	Ponto de carga zero dos carvões ativados comercial C1 e C2.....	67
Figura 19 -	Hidrólise ácida do amido (T = 160°C, 180°C e 200°C).....	70
Figura 20 -	Hidrólise ácida do amido (1,25 g.L-1 ácido acético; T = 170oC).....	71
Figura 21 -	A) Conversão da glicose (%); B) Seletividade em sorbitol (%).....	73
Figura 22 -	A) Conversão da glicose (%); B) Seletividade em sorbitol (%).....	74
Figura 23 -	A) Hidrogenação em meio aquoso; B) Hidrogenação em meio acético.....	76
Figura 24 -	A) Hidrólise-hidrogenação (T=180°C) Ni(10%)-Ru(2%)/C1; B) Hidrólise-hidrogenação (T =180°C) Ni(10%)-Ru-(2%)/C2.....	80
Figura 25 -	A) Hidrólise-hidrogenação (T=200°C) Ni(10%)-Ru-(2%)/C2; B) Hidrólise-hidrogenação (T=200°C) Ni-(10%)-Ru(1%)/C2.....	81

Figura 26 -	Hidrogenólise do sorbitol: Ni(10%)-Ru(2%)/C2 a A) 200°C; B) 220°C.....	83
Figura 27 -	Hidrogenólise do sorbitol: Ni(10%)-Ru(1%)/C2 a A) 200°C; B) 220°C.....	84
Figura 28 -	Hidrogenólise do sorbitol utilizando catalisador Ni(10%)-Ca(5%)-Ru(2%)/C a 220°C.....	86
Figura 29 -	Mecanismo de reação da hidrogenólise do sorbitol.....	87
Figura 30 -	Mecanismo de Hidrólise ácida do amido (LOPES <i>et al.</i> 2014).....	91
Figura 31 -	Modelagem cinética da hidrólise ácida do amido em meio acético. Condições operacionais: T=180°C; V <sub>L</sub> =0,75 L; C <sup>0</sup> <sub>AMC</sub> =100 g.L <sup>-1</sup> ; C <sub>HAC</sub> =2,5 g.L <sup>-1</sup> .....	96
Figura 32 -	Modelagem cinética da hidrólise ácida do amido em meio acético. Condições operacionais: T=170°C; V <sub>L</sub> =0,75x10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> ; C <sup>0</sup> <sub>AMC</sub> =100 g.L <sup>-1</sup> ; C <sub>HAC</sub> =2,5 g.L <sup>-1</sup> .....	96
Figura 33 -	Mecanismo simplificado das etapas de reação consecutivas aplicado a condição de T = 180°C.....	97
Figura 34 -	Ajuste a partir da simulação do modelo consecutivo de formação e degradação da glicose oriunda da hidrólise ácida do amido em meio acético. Condições operacionais: T=180°C; V <sub>L</sub> =0,75x10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> ; C <sup>0</sup> <sub>AMC</sub> =100 g.L <sup>-1</sup> ; C <sub>HAC</sub> =2,5 g.L <sup>-1</sup> .....	99
Figura 35 -	Mecanismo global proposto para a reação de hidrólise-hidrogenação-hidrogenólise direta do amido.....	101
Figura 36 -	Mecanismo Simplificado das Etapas de Reação, para AMD*=A*....	102
Figura 37 -	Mecanismos de reação para hidrogenação-hidrogenólise da glicose.	103
Figura 38 -	Evolução da concentração de constituintes em função do tempo para o ajuste do modelo proposto. Condições operacionais: [A]0=100 g.L <sup>-1</sup> ; T=180°C; Ni(10%)-Ru(1%)/C; m=5 g; V <sub>solução</sub> : 0,750 L; P <sub>H2</sub> = 50 bar; V.A.= 500 rpm.....	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características dos materiais utilizados.....	50
Tabela 2 -	Especificação dos materiais e equipamentos da operação em reator trifásico de leito de lama.....	57
Tabela 3 -	Propriedades texturais dos suportes e catalisadores.....	61
Tabela 4 -	Perda de massa dos materiais com aumento da temperatura.....	65
Tabela 5 -	Determinação da acidez pelo método de Boehm.....	68
Tabela 6 -	Teor dos metais teórico e real na superfície dos catalisadores.....	69
Tabela 7 -	Efeito do teor de níquel no catalisador no processo de hidrogenação da glicose em meio neutro a 160°C em 4 h de reação.....	77
Tabela 8 -	Estudo comparativo de conversão e seletividade de reações de hidrogenação.....	78
Tabela 9 -	Efeito dos fatores estudados sobre o processo de hidrólise-hidrogenação.....	82
Tabela 10 -	Resumo dos dados de conversão e seletividade em 4h de reação.....	87
Tabela 11 -	Resumo comparativo de trabalhos de hidrogenólise de sorbitol da literatura.....	88
Tabela 12 -	Constante de velocidade da reação de hidrólise ácida na presença do ácido acético. Erro médio na T = 160°C de 7,32 e na T = 170°C de 7,21 %.....	95
Tabela 13 -	Constante de velocidade da reação de hidrólise ácida na presença do ácido acético. Erro médio na T = 180oC foi 2,82 %.....	98
Tabela 14 -	Valores das constantes de velocidade e equilíbrio para o catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C2, em meio ácido contendo CH <sub>3</sub> COOH a 180°C.	107

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	<i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
C1	Carvão ativado 141-S
C2	Carvão ativado 118-L
CA	Carvão ativado
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CNT	Nanotubos de carbono
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DRX	Difração de raios-X
EG	Etileno glicol
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
G	Granulometria
GL	Glicerol
IR	Índice de refração
LAMSA	Laboratório de Análises Minerais Solos e Água
LATECLIM	Laboratório de Tecnologias Limpas
LPC	Laboratório de processos Catalíticos
PD	1,2-Propanodiol
pH <sub>PCZ</sub>	Ponto de Carga Zero
TGA	Análise Termogravimétrica
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma$	Orbital ligante das moléculas de hidrogênio
$\sigma^*$	Orbital antiligante das moléculas de hidrogênio
$C$	Curvas de energia potencial para a quimissorção
$C_{base}$	Concentração das bases ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$C_G$	Concentração molar do glicerol
$C_i$	Concentração dos componentes ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$C_0$	Concentração inicial do reagente
$C_t$	Concentração residual do reagente no tempo $t$
$D$	Orbital d
$D$	Coeficiente de difusão molecular ( $\text{m}^2.\text{s}$ )
$D_P$	Diâmetro dos poros ( $\text{Å}$ )
$E_{ai}$	Energia de Ativação ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$K$	Constante de equilíbrio
$k_i$	Constante da taxa de reação ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )
$K_j$	Constante de equilíbrio ( $\text{L.mol}^{-1}$ )
$k_n$	Constantes de velocidade das reações
$k_{oi}$	Fator Pré-Exponencial ( $\text{mol}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )
$M$	Massa (g)
$N$	Velocidade de Agitação (rpm)
$P$	Curvas de energia potencial para a fisissorção
$P_{H_2}$	Pressão de hidrogênio
$Q$	Quantidade de grupos ácidos
$R$	Rendimento (%)
$R$	Constante do gás ideal ( $\text{atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$r_i$	Taxa de reação ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$S$	Seletividade (%)
$S_{BET}$	Área superficial ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )
$t$	Tempo
$v$	Volume
$V_{LT}$	Concentração dos voláteis
$V_P$	Volume dos poros ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )

$X$	Conversão
$\omega$	Proporção da massa do catalisador para o volume do reator ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$z$	Energia de Van der Waals
$\theta$	Sítio ativo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>22</b>
2.1	CARBOIDRATOS.....	22
2.2	CATALISADORES.....	24
2.3	PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	27
2.4	HIDRÓLISE.....	28
2.5	HIDROGENAÇÃO.....	30
2.6	HIDROGENÓLISE.....	34
2.6.1	Mecanismo de reação para o processo de hidrogenólise.....	35
2.6.2	Efeito dos metais na hidrogenólise do sorbitol.....	40
2.6.3	Efeito da pressão parcial de hidrogênio na hidrogenólise.....	41
2.6.4	Efeito da temperatura no processo de hidrogenólise.....	42
2.6.5	Modelagem cinética da reação de hidrogenólise para o glicerol.....	42
2.6.6	Efeito do meio e dos promotores na hidrogenólise do sorbitol.....	45
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>50</b>
3.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	50
3.1.1	Impregnação úmida.....	50
3.1.2	Secagem.....	51
3.1.3	Calcinação.....	51
3.1.4	Redução.....	52
3.1.5	Armazenamento e reutilização.....	52
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	53
3.2.1	Técnica de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	53
3.2.2	Difração de raios-X.....	53
3.2.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	54
3.2.4	Análise Termogravimétrica.....	54
3.2.5	Determinação do Ponto de Carga Zero.....	55
3.2.6	Determinação dos grupos ácidos pelo método de Boehm.....	55
3.2.7	Absorção atômica.....	56
3.3	SISTEMA REACIONAL.....	56
3.4	METODOLOGIA DE ANÁLISE.....	58
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>60</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E DOS CATALISADORES....	60
4.1.1	Técnica de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	60
4.1.2	Difração de raios-X .....	62
4.1.3	Análise Termogravimétrica.....	63
4.1.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	65
4.1.5	Ponto de carga zero.....	67
4.1.6	Determinação dos grupos ácidos pelo método de Boehm.....	68
4.1.7	Absorção atômica.....	68
4.2	HIDRÓLISE DO AMIDO EM MEIO ACÉTICO.....	70
4.2.1	Concentração do ácido acético de 2,5 g.L <sup>-1</sup> .....	70

4.3	PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DA GLICOSE.....	72
4.3.1	<b>Efeito da temperatura na hidrogenação com catalisador de Ni(20%)/C1.....</b>	72
4.3.2	<b>Efeito da temperatura na hidrogenação com catalisador de Ni(10%)/C1.....</b>	74
4.3.3	<b>Influência do catalisador bimetálico e do meio reacional.....</b>	75
4.3.4	<b>Efeito do teor de metal no catalisador no processo de hidrogenação da glicose.....</b>	77
4.4	ETAPA DE HIDRÓLISE-HIDROGENAÇÃO.....	79
4.5	PROCESSO DE HIDROGENÓLISE DO SORBITOL.....	83
4.6	MODELAGEM CINÉTICA HOMOGÊNEA.....	89
4.6.1	<b>Reação em fase homogênea (líquida)</b>	89
4.6.1.1	<i>Influência da Temperatura na Dissociação do Ácido acético.....</i>	90
4.6.2	<b>Mecanismo de Hidrólise Ácida.....</b>	91
4.7	MODELAGEM CINÉTICA HETEROGÊNEA (GÁS-LÍQUIDO-SÓLIDO).....	99
4.7.1	<b>Modelagem cinética heterogênea associada aos efeitos de superfície...</b>	100
5	<b>CONCLUSÃO.....</b>	108
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	109
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	110
	<b>APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS.....</b>	119
	<b>APÊNDICE B – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....</b>	123
	<b>APÊNDICE C - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X.....</b>	127
	<b>APÊNDICE D – ANÁLISES TERMOGRAFI-MÉTRICAS.....</b>	130
	<b>APÊNDICE E – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....</b>	133
	<b>APÊNDICE F – DADOS DAS REAÇÕES.....</b>	134

## 1 INTRODUÇÃO

Produtos de origem vegetal, que são fontes de amido, podem ser potenciais precursores para a síntese de polióis, visto que apresentam baixa toxicidade, baixo custo, abundância na natureza e são geralmente biodegradáveis. Levando-se em consideração as possíveis transformações que podem ser aplicadas aos sacarídeos solúveis de biomassa amilácea, como o amido, podem ser convertidos em produtos de alto valor agregado (WERPY *et al.*, 2004; CLEMENTE *et al.*, 2014; ZHANG, 2018).

O amido é facilmente encontrado, em grande quantidade, em biomassas como a fécula de mandioca, a ervilha, a batata e a farinha de milho, por exemplo. Uma alternativa para a conversão de biomassa em produtos químicos envolve a separação e decomposição de celulose em produtos como a glicose que, por sua vez, pode ser extraída em grande quantidade por meio do processo de hidrólise ácida, utilizando-se geralmente ácido sulfúrico e/ou clorídrico diluídos (MIRANDA *et al.*, 2012; LI, *et al.*, 2017; SHANTHIA *et al.*, 2018; ZHANGA *et al.*, 2019).

O sorbitol, que pode ser produzido por meio da hidrogenação de carboidratos, como a glicose, é um poliol utilizado na indústria alimentícia como adoçante em alimentos dietéticos e atualmente vem sendo observado como uma potencial fonte de produção energética renovável (WERPY *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2019). O sorbitol pode ser convertido, por meio do processo de hidrogenólise, em produtos de relevante importância industrial, como o propileno glicol, o etileno glicol e os butanodióis, glicerol, ácidos orgânicos e alcoóis (GUMINA *et al.*, 2018; SHANTHIA *et al.*, 2018).

Os glicóis são bastante utilizados nas diversas áreas industriais, tais como, farmacêuticas, de perfumes, de polímeros, papel, tintas e petroquímicas. Entretanto, existe uma crescente preocupação mundial com relação à utilização de derivados de petróleo, principalmente, por serem produzidos a partir de materiais fósseis, que são matérias-primas de reservas esgotáveis e também agentes poluidores. Nesse sentido, é importante a busca de alternativas renováveis para obtenção de produtos de interesse industrial (ZHAO *et al.*, 2010; GALLEGOS-SUAREZ *et al.*, 2015; PANG, *et al.*, 2016; ANTONIO NIETO; ALONSO, 2017).

A conversão de biomassa em produtos químicos tem se tornado uma alternativa cada vez mais viável, devido não só a questões ambientais, mas também econômicas, pois são empregados altos investimentos na conversão de alguns produtos derivados de recursos fósseis. Além do mais, a biomassa, geralmente, é proveniente de matéria-prima

abundante e não compromete o equilíbrio do ciclo do carbono no meio ambiente (WERPY *et al.*, 2004; SHANTHIA *et al.*, 2018).

No processo de hidrogenólise pode ocorrer quebra de ligações entre carbonos e entre o carbono-oxigênio. Geralmente o processo ocorre por meio de catalisadores suportados com teores de fases metálicas (níquel, rutênio, ródio, platina, paládio e cobre) bem definidas. Para a preparação de um catalisador eficiente, é importante levar em consideração as características do suporte. A literatura relata diversos tipos de suportes aplicados para esse fim, como por exemplo: sílica, zeólita, alumina, dióxido de titânio, nanofibras de carbono, carvão ativado, dentre outros. Para favorecer o processo, é importante uma considerável dispersão do metal no suporte e a interação do mesmo no meio reacional. O carvão ativado é bastante utilizado nos processos de catálise química, além de possuir elevada área superficial, apresenta estabilidade a temperaturas e a pressões elevadas (ZHAO *et al.*, 2010; SCHMAL, 2011; LIU *et al.*, 2019).

A realização de alguns pré-tratamentos no carvão ativado com ácidos, por exemplo, antes da impregnação do metal, pode melhorar a dispersão do metal na sua superfície (FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989). Na literatura, observa-se que catalisadores produzidos a partir de metais como níquel, rutênio, platina e paládio, são empregados eficientemente na conversão de sorbitol para produção de glicóis (HOFFER; PROCHAZKA, 2010; ZHU-QIAN *et al.*, 2017).

A fase metálica e seus teores nos catalisadores suportados influenciam diretamente na conversão e na seletividade da hidrogenólise (ROSS, 2012). Os catalisadores de rutênio, mesmo sendo um metal de alto valor, são atrativos para o processo de hidrogenólise de sorbitol, em termos de seletividade para glicóis, pois pequenas quantidades podem proporcionar altas conversões (ZHAO *et al.*, 2010). Do ponto de vista econômico e comercial, o níquel é um metal viável para aplicação em processos catalíticos, levando em consideração a relação entre o custo e seu desempenho catalítico (LIU *et al.*, 2015; SHANTHIA *et al.*, 2018).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi à obtenção de sorbitol e derivados a partir do processo de hidrólise-hidrogenação do amido e hidrogenólise do sorbitol, utilizando condições catalíticas pré-estabelecidas. O estudo foi realizado, utilizando-se catalisadores suportados, avaliando-se a influência dos teores das fases metálicas e a combinação de fases metálicas distintas num mesmo catalisador no processo. Além da possibilidade da introdução de uma terceira fase metálica promotora

(cálcio) na superfície do catalisador bimetálico. Com essa finalidade, os objetivos específicos foram:

- Preparar catalisadores mono, bi e tri-metálicos, utilizando-se excesso de solvente, a partir da técnica da impregnação por via úmida;
- Caracterizar os suportes e os catalisadores pelas técnicas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, difração de raios-x, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, Absorção Atômica, acidez de Boehm e ponto de carga zero;
- Realizar testes reacionais com os catalisadores preparados em reator batelada (Modelo PARR);
- Avaliar a influência de diversos parâmetros inerentes aos processos de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise, tais como: concentração inicial do reagente modelo; meio reacional; tipo do catalisador (mono, bi e tri- metálicos); teores das fases metálicas e/ou massa de catalisador; pressão total de hidrogênio; temperatura.
- Realizar o processo direto de hidrólise-hidrogenação do amido e hidrogenólise do sorbitol para obtenção dos glicóis como produto final;
- Adequar a metodologia de análise por cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE, com detecção por índice de refração, para identificação e quantificação de reagente e produtos das reações;
- Elaborar a modelagem cinética no processo reacional, levando em consideração a hipótese de interação na superfície do catalisador.

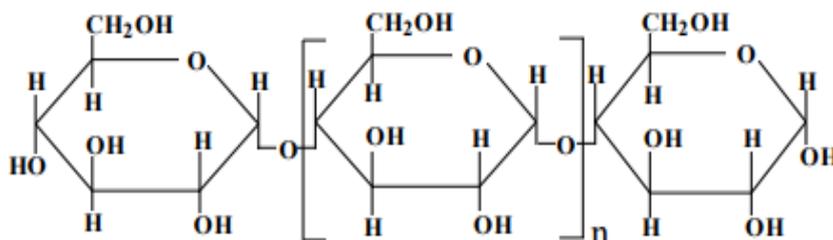
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O amido é um carboidrato formado basicamente por um aglomerado de ligações de glicose.

### 2.1 CARBOIDRATOS

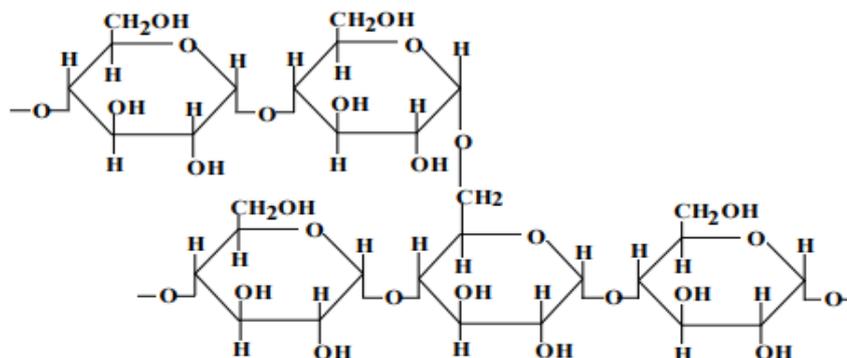
O amido, principal fonte de energia dos vegetais, possui fórmula geral  $(C_6H_{12}O_6)_n$ . Algumas espécies de vegetais têm grande concentração desse composto, tais como: milho, trigo, mandioca, batata entre outros. O amido é composto, predominantemente, por dois polissacarídeos (amilose e amilopectina), que são cadeias poliméricas compostas principalmente por monômeros de glicose (NELSON; COX, 2011; WANG, *et al.*, 2017). As estruturas da amilose e da amilopectina podem ser observadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

**Figura 1** – Estrutura da amilose.



Fonte: Lima Filho (1996).

**Figura 2** – Estrutura da amilopectina.



Fonte: Lima Filho (1996).

Os carboidratos são os componentes orgânicos de maior quantidade presente nos vegetais, são fonte de energia química e estão presentes na constituição dos tecidos de suspensão das plantas e também de alguns animais. A síntese de carboidratos, nas plantas verdes, ocorre por meio do processo de fotossíntese conforme Equação 1 (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).



### [Carboidrato]

Segundo Solomons e Fryhle (2009), através da energia solar, moléculas de dióxido de carbono são fixadas em moléculas de água presentes nos vegetais, gerando os carboidratos. Nos animais, o metabolismo destes compostos é uma relevante fonte de energia para os organismos (SOLOMONS; FRYHLE, 2009; MAHAN, MYERS, 2007).

A funcionalização catalítica a partir de processos como a hidrólise, pode levar a produtos de relevância industrial. Como exemplo, a hidrólise do amido em glicose, a hidrogenação da glicose gerando sorbitol e a hidrogenólise do sorbitol que, com quebra de ligações C-C e/ou C-O, podem gerar glicóis importantes (LI, *et al.*, 2017; ANTONIO NIETO; ALONSO, 2017; SHANTHIA *et al.*, 2018).

O sorbitol é um dos polióis mais utilizados no mercado devido a sua larga aplicação, como em drogas, alimentos e cosméticos, podendo ainda, ser degradado em produtos importantes para a indústria petroquímica como os glicóis (WERPY *et al.*, 2004; GALLEZOT *et al.*, 1994; GUMINA *et al.*, 2018). Os glicóis são alcoóis que contém dois grupos hidroxilas em sua estrutura molecular. No sistema de classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os glicóis, também são chamados de dióis, como, por exemplo, o etileno glicol, 1,2 e 1,3-propanodiol e butanodiol-2,3.

O etileno glicol e o 1,2-propanodiol possuem grande importância industrial, principalmente pela aplicabilidade na síntese de poliésteres. O consumo destes glicóis vem aumentando, principalmente, devido a crescente demanda das indústrias têxteis, de embalagens, de perfumes, de cosméticos, de bebidas e de produção de resinas insaturadas. Além dessa aplicabilidade, quando estes produtos são produzidos a partir de fontes renováveis, reduz a dependência dos recursos energéticos fósseis,

contribuindo para o desenvolvimento sustentável (LÉO *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2014; PANG, *et al.*, 2016; GUO *et al.*, 2017).

Diversas pesquisas mostram que o açúcar de cana (sacarose) e/ou carboidratos oriundos de biomassas vegetais podem ser convertidas em glicóis através de reações com hidrogênio (LIMA FILHO, 1996; BAUDEL, 1999; BARBOSA, 1998; FERNANDES, 2001; MARANHÃO, 2001; ALMEIDA, 2002; CABRAL, 2006), em presença de catalisadores metálicos. Essa tecnologia possibilita que o Brasil, que já tem tecnologia e infraestrutura única no mundo para a produção sacarose de cana-de-açúcar, aumente a competitividade para a produção de glicóis em escala mundial. Por essa razão, justifica-se o investimento no desenvolvimento dessas novas tecnologias como forma de substituir os derivados do petróleo por derivados de biomassa a um custo de produção competitivo, mesmo quando esses custos são comparados aos custos observados pelos produtores mundiais que utilizam matérias-primas de origem fóssil, em condições mais favoráveis.

## 2.2 CATALISADORES

Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos, que apresentam uma fase única no meio líquido reacional; ou heterogêneo, sendo um sólido, formando mais de uma fase com o meio. Os catalisadores heterogêneos que são formados, geralmente, por metais dispersos em suportes, apresentam atividade na interação dos metais nas reações químicas (PRITCHARD *et al.*, 2015).

Os carvões ativados, um dos mais importantes suportes de catalisadores, são amorfos, de elevada porosidade, possuem características carbonáceas e microcristalinidade. Sua carga superficial pode ser positiva ou negativa, dependendo do seu precursor de origem. Possuem características inertes, grande quantidade de sítios ativos, elevada área superficial e grandes volumes dos poros, que favorecem o processo de adsorção de cargas em fase líquida (BUDINOVA *et al.*, 2006; HANK *et al.*, 2014).

Os metais utilizados na preparação de catalisadores devem apresentar efeitos eletrônicos e propriedades geométricas que favoreçam a atividade e a seletividade das reações químicas, tais características podem exercer influência direta na superfície reacional e no processo de adsorção. Os metais de transição são bastante utilizados no processo de catalise por apresentarem orbitais *d*. Entretanto, quando apresentam orbitais *d* completos, a densidade eletrônica intersticial é baixa, desfavorecendo a formação de

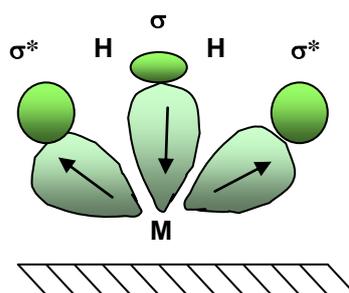
ligações e o processo de adsorção. Porém, a atividade catalítica do metal pode ser modificada utilizando suportes não inertes ou combinando-o com outro metal, para modificar sua estrutura geométrica e eletrônica (ARVELA *et al.*, 2005).

Na literatura, observa-se que catalisadores produzidos a partir de metais como níquel, rutênio, platina e paládio, são empregados eficientemente na conversão de sorbitol para produção de glicóis (HOFFER; PROCHAZKA, 2010).

Considerando como exemplo os catalisadores à base níquel, onde os reagentes (hidrogênio e sacarídeos) interagem com o níquel favorecendo reações de hidrogenólise. Este fenômeno deve-se ao fato de ser o níquel um metal de transição com dois orbitais *d* semi-preenchidos, o que torna a superfície do níquel susceptível ao ataque nucleofílico de outras moléculas. A maioria das moléculas de hidrogênio sofre dissociação quando ocorre quimissorção sobre a superfície do níquel (LIMA FILHO, 1996).

Na quimissorção, a reação química toma lugar entre os átomos adsorventes e a superfície catalítica. Como resultado, espécies quimissorvidas são fortemente fixadas à superfície com ligações químicas, dificilmente removíveis. Considerando a adsorção química de hidrogênio sobre o níquel, as reações envolvem a quebra das ligações H-H e formação de duas ligações Ni-H na superfície. Isto se procede através dos orbitais ligantes ( $\sigma$ ) e antiligantes ( $\sigma^*$ ) das moléculas de hidrogênio, com a formação final de duas espécies M-H na superfície (Figura 3) (OLIVEIRA, 2004).

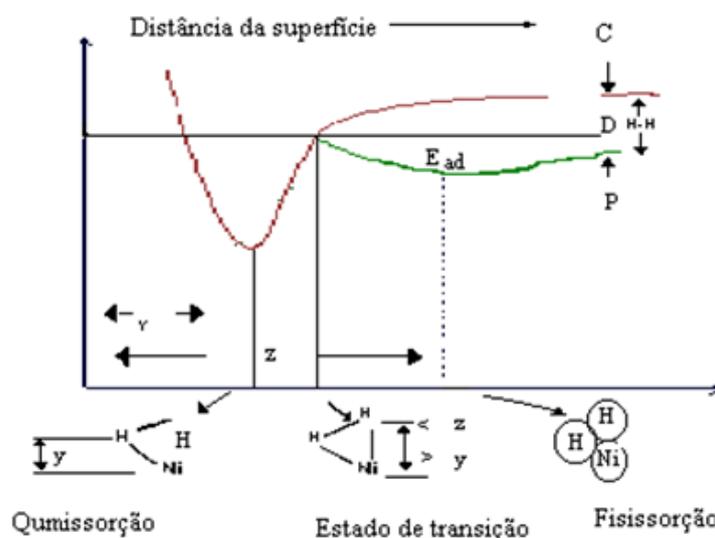
**Figura 3** – Orbitais ligantes e antiligantes das moléculas de hidrogênio.



Fonte: Oliveira (2004).

As energias de ativação envolvidas na quimissorção são usualmente baixas, e algumas vezes podendo ser zero. A razão para esta baixa energia de ativação é mostrada na Figura 4, com ilustração das curvas de energia potencial para a fisissorção curva (P) e quimissorção curva (C) do hidrogênio na superfície do níquel (OLIVEIRA, 2004).

**Figura 4** – Curva da energia potencial.



Fonte: Oliveira (2004).

Na Figura 4, observa-se o estágio inicial da reação que envolve a fisissorção do hidrogênio sobre o níquel com a mínima energia da curva P, que corresponde à soma das energias de Van der Waals do hidrogênio e do níquel ( $z$ ). Este processo de fisissorção torna as moléculas de hidrogênio próximas o suficiente do níquel possibilitando uma interação atômica dos átomos desemparelhados com os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  do hidrogênio. Quanto mais forte for esta interação, mais próximas estarão as moléculas de hidrogênio da superfície do níquel, e desta forma a energia potencial para a interação aumenta, como mostra a curva de fisissorção (P), fazendo uma interseção com a curva de quimissorção (C). Neste ponto, forças atrativas predominantes resultam na diminuição das distâncias dos comprimentos das ligações Ni-H, rompendo as ligações H-H. O valor mínimo da energia potencial de quimissorção corresponde à soma das energias atômicas dos átomos de Ni e H ( $y$ ), que resulta na formação da ligação Ni-H (OLIVEIRA, 2004).

A evolução do desempenho dos catalisadores heterogêneos está diretamente ligada à observação da interação sinérgica entre os metais e entre o metal-suporte. Catalisadores bimetálicos, geralmente favorecem o processo de hidrogenação, pois, enquanto um metal facilita a cisão heterolítica do  $H_2$ , o outro metal ativa o grupo carbonila das moléculas. Além da interação e da influência dos metais, os suportes também podem atuar facilitando a ativação do grupo carbonila (PRITCHARD *et al.*, 2015).

Como visto, normalmente, os catalisadores são constituídos por uma fase ativa, um suporte e por promotores. A função da fase ativa é reacional, ou seja, garante que a reação ocorra em determinado meio. O suporte tem a função de dispersar o catalisador, favorecendo um maior contato do material no meio reacional. Os promotores são substâncias adicionadas com o intuito de potencializar a atividade, a seletividade e a estabilidade do catalisador (ROSS, 2012).

A forma de preparação, o tratamento, o tipo de suporte e principalmente o tipo de catalisador e a carga do metal, dentre outros aspectos, afetam diretamente os processos catalíticos. Estão disponíveis, na literatura, diversas pesquisas sobre a influência do tipo de catalisador sobre os processos de hidrogenação e hidrogenólise (CREZEE *et al.* 2003).

A reação de hidrogenação, por exemplo, ocorre quando o hidrogênio é adicionado a uma ligação dupla ou tripla de uma cadeia carbônica. Geralmente, é realizada através do uso de um catalisador metálico como platina, paládio, ródio e rutênio (SOLOMONS; FRYHLE, 2009), com a finalidade de se obter produtos com propriedades físicas e químicas pré-determinadas.

O níquel é um metal de transição branco prateado, inerte na forma maciça, não reage com ar ou com a água à temperatura ambiente. Possui ponto de fusão 1455°C, ponto de ebulição 2920°C e densidade de 8,91 g.cm<sup>-3</sup>. Pertence ao grupo VIII B da tabela periódica, sendo um elemento considerado moderadamente abundante na crosta terrestre (22º na ordem de abundância relativa). Sua obtenção ocorre a partir de seus minérios (LEE, 2000).

O rutênio é um metal de transição, pertencente também ao grupo VIII B da tabela periódica. É considerado um metal muito raro (77º na ordem de abundância relativa na crosta terrestre). É um metal bastante resistente ao ataque de ácidos, obtido por meio do depósito anódico que se acumula no refino eletrolítico de níquel. Possui ponto de fusão 2282°C, ponto de ebulição 4050°C e densidade de 12,41 g.cm<sup>-3</sup> (LEE, 2000).

### 2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Alguns materiais possuem a capacidade de atrair substâncias líquidas ou sólidas em sua superfície, esse processo de transferência de massa na interface sólido/fluido é chamado de adsorção. A adsorção se subdivide em física ou fisissorção, sendo um fenômeno reversível relacionado as interações de Van Der Waals e a formação de

multicamadas; e a adsorção química ou quimissorção, na qual ocorre a formação de ligações químicas, sendo um processo de difícil reversibilidade e ocorre a formação de monocamadas (SKOOG; WEST; HOLLER 2005; WALTON *et al.*, 2014; YOUSSEF *et al.*, 2004).

Norskov *et al.* (1981) mencionaram que a adsorção do hidrogênio na superfície dos metais ocorre de forma associativa-dissociativa-ativada ou não-ativada. Em seus estudos, eles consideram que o processo de adsorção de hidrogênio na superfície de metais pode ocorrer de acordo com as seguintes etapas:

- A molécula de hidrogênio é direcionada a uma região da superfície de menor barreira onde existe um estado de molecularidade quimissorvida com comprimento de ligações ligeiramente superior ao da molécula de hidrogênio livre;

- A molécula ao se acomodar neste estado é quase livre para se mover ao longo da superfície, isto é, tem uma fraca energia de ativação para migração;

- A dissociação da molécula em dois átomos de hidrogênio separados ocorre na ligação energeticamente mais favorável.

Deste modo a quimissorção dissociativa do hidrogênio molecular, a subsequente capacidade de permeação do hidrogênio atômico na massa metálica e a consequente capacidade de armazenar hidrogênio apresentada por alguns metais é de fundamental importância nas reações de hidrogenação e hidrogenólise.

De acordo com Bond (1987), os metais de transição possuem a capacidade de ativar o hidrogênio devido aos elétrons do subnível *d* desemparelhados, que ligam as moléculas do adsorvente à superfície.

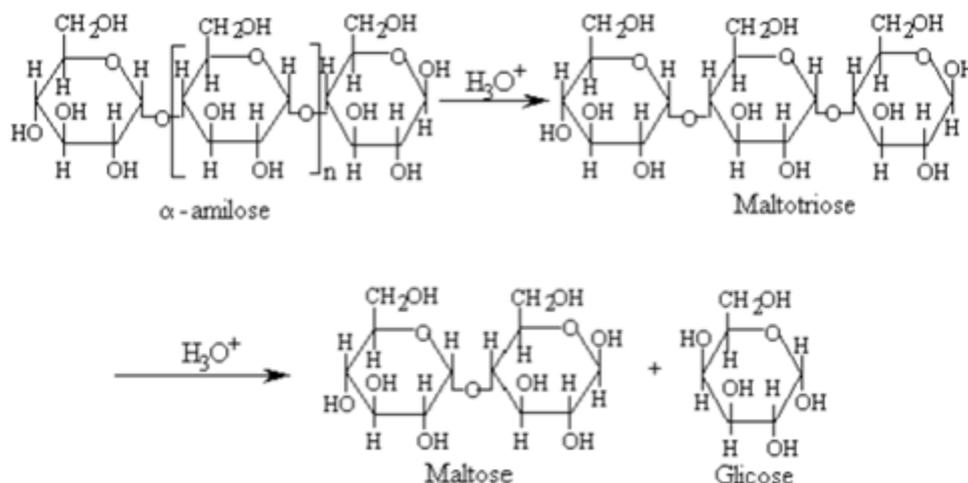
## 2.4 HIDRÓLISE

Como os derivados fósseis são oriundos de fonte não renovável e não sustentável, existe, atualmente, uma demanda para a transformação de biomassa em produtos químicos. Uma alternativa para esta questão está associada à transformação de biomassa lignocelulósica em produtos químicos envolvendo a separação de celulose e sua decomposição em produtos intermediários, como a glicose e o sorbitol (SHANTHIA *et al.*, 2018).

A hidrólise ácida é bastante utilizada para a conversão de biomassas em produtos químicos como a glicose, que pode ser convertida em diversos outros produtos

(WANG *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2017). O mecanismo da reação da hidrólise ácida pode ser observado na Figura 5.

**Figura 5** - Mecanismo de hidrólise da  $\alpha$ -amilose.



Fonte: Lima Filho (1996).

A hidrólise consiste em quebrar ligações glicosídicas entre os monômeros do polímero adicionando uma molécula de água na estrutura até a formação de simples moléculas de glicose. Alguns fatores podem afetar diretamente a reação, como por exemplo, a concentração de amido, a concentração do ácido, o tipo do ácido, temperatura, pressão e o tempo de reação (MIRANDA *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2017).

Miranda *et al.* (2012) realizaram hidrólise ácida para a extração do açúcar de microalgas *Scenedesmus obliquus*, que tem um alto teor de açúcar, visando a otimização da produção de bioetanol. Os melhores resultados foram obtidos, utilizando-se ácido sulfúrico (2 N) a  $120^\circ\text{C}$ . No experimento, partindo da concentração de  $100\text{ g.L}^{-1}$  da biomassa, obtiveram cerca de 62% de glicose. Concluíram que as microalgas podem ser uma fonte de alto rendimento para a produção de biocombustíveis.

Li *et al.* (2017) estudaram a hidrólise do amido da batata granular utilizando ácido clorídrico ( $15\text{ mol.L}^{-1}$ ). Observaram a quebra da molécula do amido em três etapas, inicialmente os íons de hidrogênio quebravam a cristalinidade dos grânulos, em seguida atacavam a região amorfa; e na terceira etapa, a região cristalina remanescente era hidrolisada lentamente. Demonstrando a efetiva ação do ácido clorídrico na hidrólise do amido.

Jianga *et al.* (2018) estudaram os efeitos da hidrólise ácida nas propriedades físicas do amido da goma xantana utilizando ácido clorídrico. Observaram que o grau de hidrólise ácida possui grande influência na atividade físico-química das propriedades dos sistemas de amido diluído em ácido, sendo o grau de hidrólise o efeito dominante em sistemas mistos.

Zhanga *et al.* (2019) utilizaram a hidrólise ácida para avaliar as propriedades físico-químicas do amido de ervilha, com o objetivo de potencializar a capacidade de obtenção de filmes biodegradáveis a partir de fontes renováveis. Utilizaram grânulos de amido de ervilha nativa, que foram parcialmente hidrolisados com ácido clorídrico a 2%. Observaram que a quebra das cadeias na estrutura do amido ocorria principalmente nas regiões de material amorfo. Concluíram que a hidrólise ácida é um método eficaz para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes.

## 2.5 HIDROGENAÇÃO

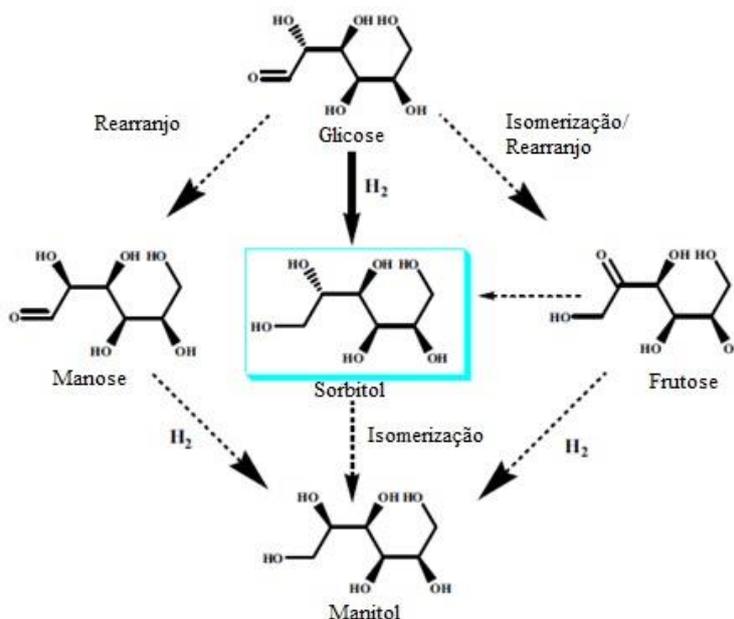
O processo de hidrogenação geralmente é realizado com um catalisador heterogêneo que envolve um metal específico disperso na superfície de um suporte, que pode ser o carvão ativado. O gás hidrogênio é adicionado à reação para que ocorra sua adsorção na superfície do metal. Quando o composto orgânico entra em contato com a superfície do metal, ele também é adsorvido, entrando em contato com o hidrogênio no catalisador, fazendo com que este hidrogênio seja transferido para a molécula orgânica antes que a mesma deixe a superfície do catalisador (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

Geralmente, no processo de hidrogenação não catalítico existe uma elevada energia de ativação, entretanto, na presença de um catalisador, esta reação ocorre mais rapidamente devido a diminuição da energia de ativação. Nas reações de hidrogenação (ou redução) são mais utilizados metais de transição, principalmente do Grupo VIII B (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; LEE, 2000; SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

De acordo com Kiperman (1986) as reações de hidrogenação em fase líquida possuem características específicas que devem ser consideradas no estudo cinético, sendo estudada, geralmente, em sistemas fechados. Porém, quando a concentração de hidrogênio for superior a concentração correspondente à sua solubilidade em fase líquida, a reação pode ser realizada em sistema aberto. Nestes casos, as bolhas de hidrogênio entram na fina camada limite do líquido que está ao redor das partículas do

catalisador. As possíveis rotas para a hidrogenação da glicose podem ser observadas na Figura 6.

**Figura 6** – Hidrogenação da glicose em sorbitol com possibilidade de outros produtos.

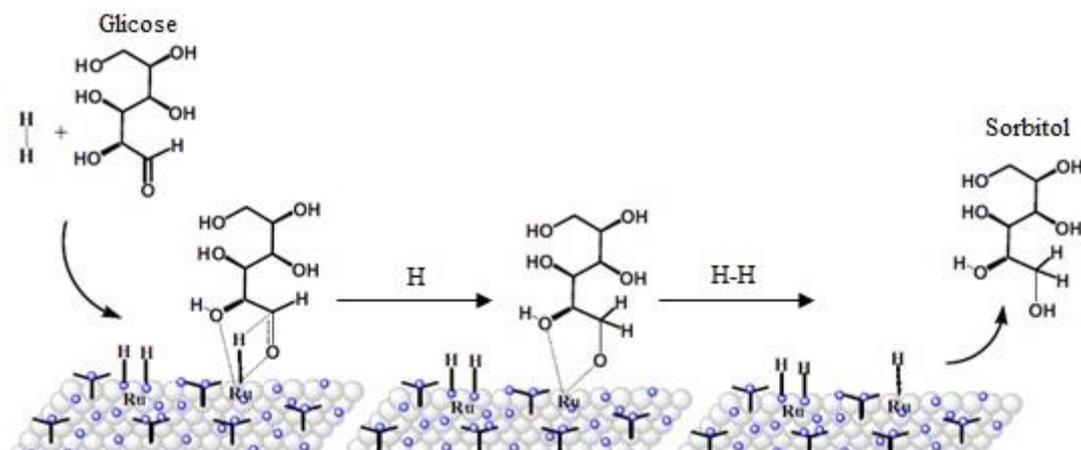


Fonte: Adaptado de Dabbawala *et al.* (2016).

De acordo com a Figura 6, existem diversas rotas possíveis para o processo de hidrogenação da glicose a sorbitol. Um grupo aldeído ( $-CH=O$ ) é reduzido para a produção do sorbitol, parecendo ser um processo simples. No entanto, alguns produtos secundários podem ser formados durante a hidrogenação, decorrente de isomerização e/ou rearranjos de Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein, como a frutose e a manose; podendo ocorrer também a produção de manitol proveniente da isomerização do sorbitol (KUSSEROW *et al.*, 2003; DABBAWALA *et al.* 2016).

O mecanismo de reação da hidrogenação da glicose em sorbitol proposto por Dabbawala *et al.* 2016, levando em consideração a interação da glicose na superfície do catalisador, podendo ser observado na Figura 7.

**Figura 7** – Mecanismo de reação da hidrogenação da glicose em sorbitol.



Fonte: adaptado de Dabbawala *et al.* (2016).

Na Figura 7, observa-se a hidrogenação da glicose, utilizando-se catalisadores metálicos suportados, é uma reação catalítica trifásica. De acordo com Dabbawala *et al.* (2016), na hidrogenação da glicose para sorbitol, o hidrogênio da fase gasosa é primeiramente disperso na interface do líquido, e em seguida interage com os sítios ativos metálicos da superfície do catalisador. O grupo carbonila da glicose reage com este hidrogênio na superfície dos metais ativos, gerando uma estrutura de transição (decorrente da interação do hidrogênio com os metais do catalisador e a molécula de glicose) produzindo o sorbitol, que, posteriormente, é desorvido do catalisador e se difunde na fase líquida.

Boyers (1959) patenteou um processo de hidrogenação de carboidratos que foram transformados em poliálcoois correspondentes, utilizando diferentes catalisadores de rutênio. Além de utilizar dois tipos suportes (alumina e carvão ativado) com variação da concentração de 0,1 a 10%, em massa, do metal ativo. A pressão de hidrogênio variou numa faixa de 100 a 150 atm. Já Balandim (1964), fez um estudo do processo de hidrólise-hidrogenação de celulose, utilizando catalisador de rutênio, a temperatura de 180°C e pressão de hidrogênio variando de 50 a 100 atm. Verificou que em baixas pressões utilizadas, a reação não ocorria.

Turek *et al.* (1980) reuniram em uma gama de estudos os fatores que influenciavam diretamente o processo de hidrogenação da glicose. Dentre eles: o tipo do catalisador, a concentração da solução de glicose, a pressão, o pH, os promotores e os tipos de solventes utilizados. As temperaturas das reações foram 100, 130 e 170°C, com

variação das pressões de hidrogênio de 20 a 80 atm, utilizando catalisadores de níquel de Raney e cromita de cobre.

Philipps *et al.* (1986) realizaram a hidrogenação de uma mistura de glicose com quantidades menores de frutose, utilizando catalisador de níquel suportado em carvão ativado. Os principais produtos obtidos foram o sorbitol e o manitol, nas pressões de 22, 35 e 90 atm, com temperatura de 142°C e tempo de reação de 5 h.

Arena (1992) estudou o processo de hidrogenação da glicose com catalisadores de rutênio suportado em alumina, observando o processo de desativação no decorrer das reações. Observou que o rutênio tem tendência para formar aglomerados e que a alumina sofria alterações nas suas propriedades físicas, na presença de ferro, enxofre, e ácidos glucônico. Justificando que estes comportamentos favoreciam a desativação do catalisador.

Déchamps *et al.* (1995) estudaram o processo de hidrogenação da glicose em alta pressão, utilizando um reator leito gotejante com fluxo descendente e catalisador de níquel suportado sobre sílica-alumina. A variação da temperatura foi de 70 a 130°C e a variação da pressão de 40 a 120 atm. Os resultados cinéticos foram avaliados de acordo com o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Schimpf, Louis e Claus (2007) avaliaram a influência da carga de catalisadores de níquel, preparados a partir do complexo etilenodiamina, suportados em sílica, sobre o processo de hidrogenação da glicose. Observaram uma mínima lixiviação de níquel, quando comparados a um catalisador comercial. Bem como que os catalisadores que sofreram calcinação antes da redução, para todos os casos, tiveram maior conversão e também maior seletividade para o sorbitol.

Mishra *et al.* (2014) realizaram estudo da hidrogenação da glicose utilizando catalisador de rutênio suportado em nanopartículas de zeólita HY (Ru/ZHY). Os estudos cinéticos mostraram que a velocidade de reação possuía dependência de primeira ordem em relação a glicose e hidrogênio. O intervalo de temperatura reacional foi de 100 a 140°C e a pressão de hidrogênio variou entre 20 e 55 bar. A seletividade melhorou ligeiramente à medida que a pressão de hidrogênio aumentou e a temperatura da reação diminuiu no intervalo. Alta seletividade do sorbitol chegou até 98,7%. Com a provável isomerização e produção de manitol como subproduto. O catalisador Ru/ZHY pode ser usado para todas as aplicações industriais de hidrogenação de açúcar de hidratos de carbono para os álcoois de açúcar.

Romero *et al.* (2016) estudaram a conversão de biomassa em sorbitol; hidrólise da celulose em peneiras moleculares MCM-48 e da hidrogenação da glicose em Ru/MCM-48. O rutênio suportado em nanopartículas de MCM-48 foram preparados por impregnação úmida. Os processos de hidrogenação foram realizados numa faixa de temperaturas de 80 a 120°C e a 2,5 MPa de pressão de H<sub>2</sub> usando uma velocidade de agitação de 1400 rpm. Seu comportamento foi comparado com Ru depositada sobre TiO comercial e com Ru/Carvão comercial, revelando altas atividade e seletividade para D-Sorbitol.

Dabbawala *et al.* (2016) estudaram a hidrogenação da glicose em sorbitol, utilizando catalisador de rutênio suportado em aminas fracionadas em nanoporos poliméricos. Utilizando um catalisador com 1% de rutênio, obtiveram uma conversão de 15% da glicose com seletividade de 94% em sorbitol; tendo em seu melhor resultado, a conversão de 69% da glicose, com seletividade em sorbitol de 98% e catalisador com teor de 5% de rutênio. As reações foram realizadas a 100°C, pressão de 5,5 Mpa e velocidade de agitação de 1000 rpm. Observaram também que, o aumento da pressão parcial do hidrogênio aumenta a dissociação do hidrogênio no centro do metal, fazendo com que a adsorção na superfície do metal seja maior, aumentando a conversão da glicose e a formação de produtos.

Singh *et al.* (2018) estudaram a hidrogenação da glicose a sorbitol utilizando catalisador mesoporoso de Ni/NiO não suportado. A reação foi realizada a 50 bar e a temperatura variou de 100 a 150°C. A conversão foi de aproximadamente 95% e o rendimento em sorbitol foi de 84%, obtido a 130°C.

As reações de hidrogenação seguidas das reações de hidrogenólise com quebras de ligações C-C e/ou C-O aparecem na literatura registrada por Zartman e Adkins (1933), quando avaliaram o comportamento de carboidratos na presença de hidrogênio.

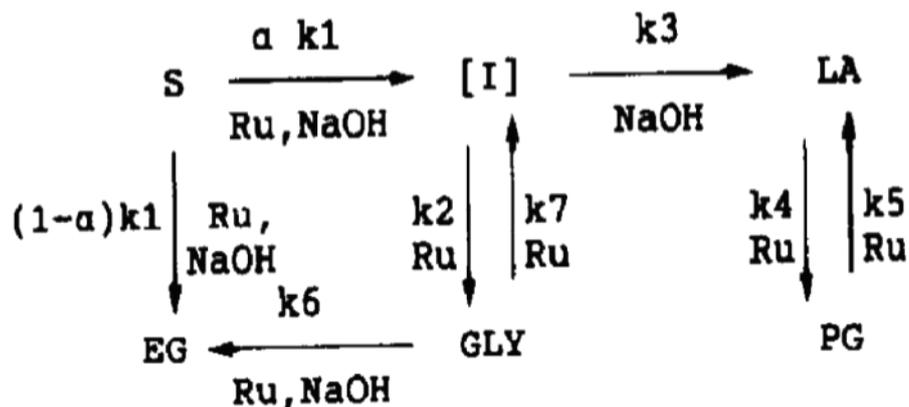
## 2.6 HIDROGENÓLISE

No processo de hidrogenólise, ocorre a quebra de ligações entre carbonos de uma molécula; e em seguida, ocorre hidrogenação das moléculas adsorvidas, ocasionando compostos com menos átomos de carbono do que a molécula inicial. A hidrogenólise é favorecida quando existe uma grande área da superfície contendo o metal. Geralmente são utilizados catalisadores metálicos pertencentes ao grupo VIII B, como o níquel e o rutênio (SCHMAL, 2011; LEE, 2000).

### 2.6.1 Mecanismo de reação para o processo de hidrogenólise

Tronconi *et al.* (1992) utilizaram um catalisador Ru(5%)/C em meio alcalino, na presença de hidróxido de sódio como promotor, e verificaram duas rotas possíveis a partir do sorbitol, conforme esquema apresentado na Figura 8.

**Figura 8** - Esquema da reação de hidrogenólise do sorbitol.



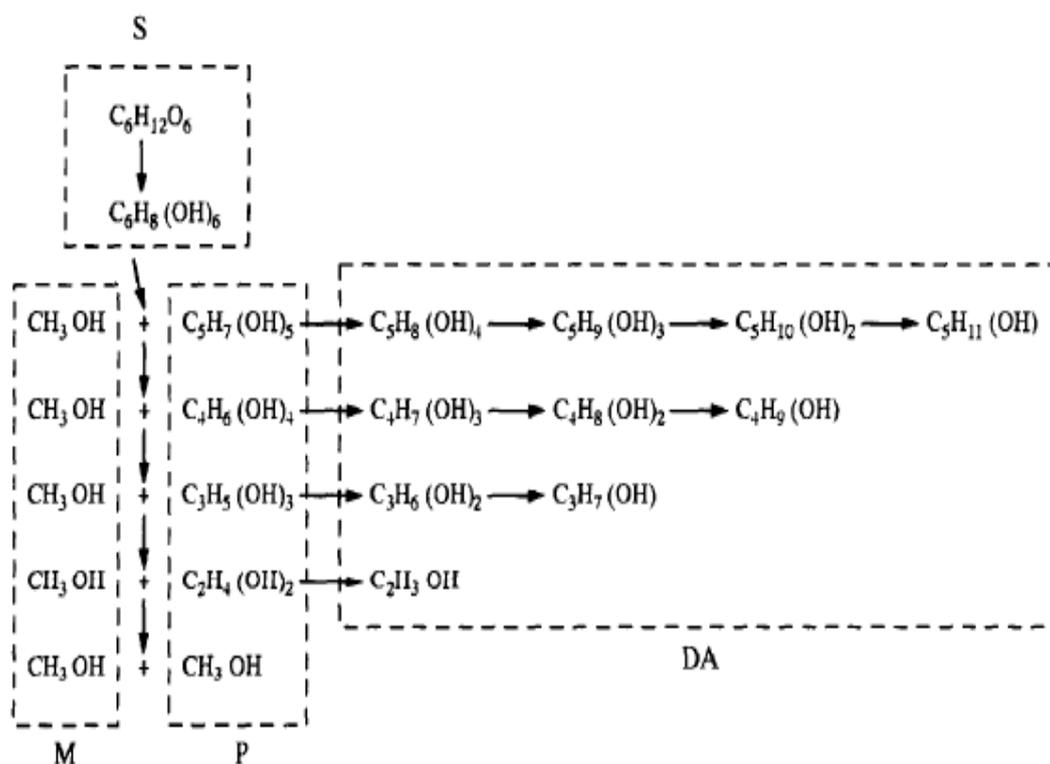
\* S- sorbitol; EG- etileno glicol; I- intermediários; GLY- glicerol; LA- ácido láctico; PG - propanodiol.

Fonte: Tronconi *et al.*, (1992).

De acordo com a Figura 8, a primeira rota sugere que a ação combinada do catalisador com o promotor básico produz diretamente etileno glicol. Já na segunda, este efeito combinado produz intermediários como o ácido láctico devido à presença do hidróxido de sódio, que em seguida é convertido pela ação do rutênio em 1,2-propanodiol, ou ainda estes intermediários podem produzir glicerol pela ação do catalisador que em seguida é convertido em etileno glicol pela ação combinada do catalisador-promotor alcalino (TRONCONI *et al.*, 1992).

Segundo Abreu *et al.* (1995), o mecanismo fenomenológico, Figura 9, pode traduzir as reações de hidrogenólise conduzida em presença de rutênio suportado em carvão ativado.

]Figura 9 - Esquema de reação da hidrogenólise de sacarídeos.

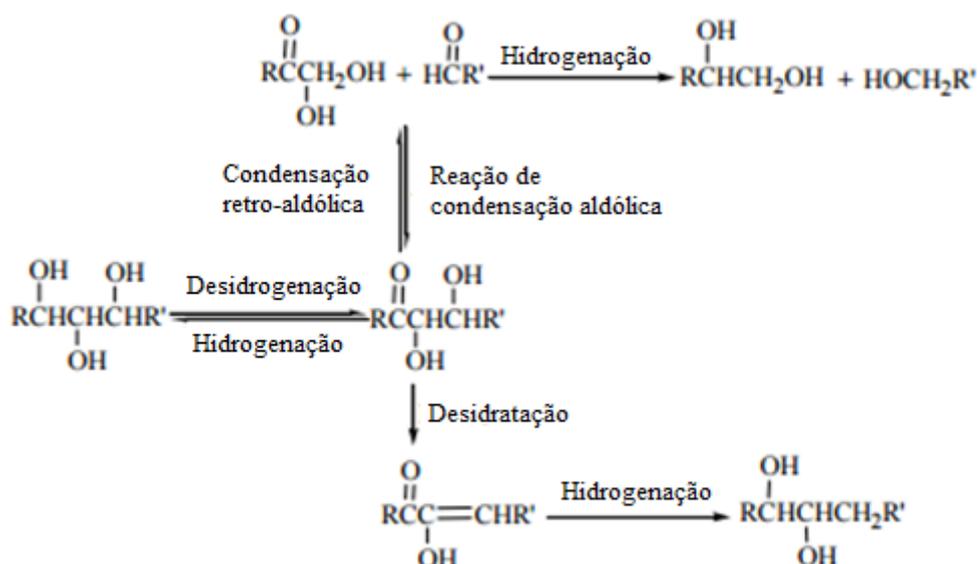


Fonte: Abreu *et al.* (1995).

Do ponto de vista da relação entre produto desejado e catalisador suportado, o enfoque no produto desejado e a escolha do mesmo são de fundamental importância. A eficiência catalítica de um sólido poroso depende da facilidade de acesso das moléculas reagentes aos sítios ativos na superfície metálica. Uma vez adsorvidos sobre os sítios ativos, a atividade química desempenha o papel de facilitar o ato químico. Dessa maneira a seletividade em produtos desejados poderá ser aumentada com a adição de cátions promotores ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), facilitando a quebra das ligações C-C ou C-O, junto ao rutênio-níquel suportado na forma metálica (LIMA FILHO, 1996).

Wang, Hawley e Furney (1995) propuseram um mecanismo que governa as reações de hidrogenólise de polióis. Neste mecanismo, a reação de retro-condensação aldólica é predominante na quebra das ligações entre carbonos, conforme pode ser observado na Figura 10.

**Figura 10** - Mecanismo de hidrogenólise de polióis.

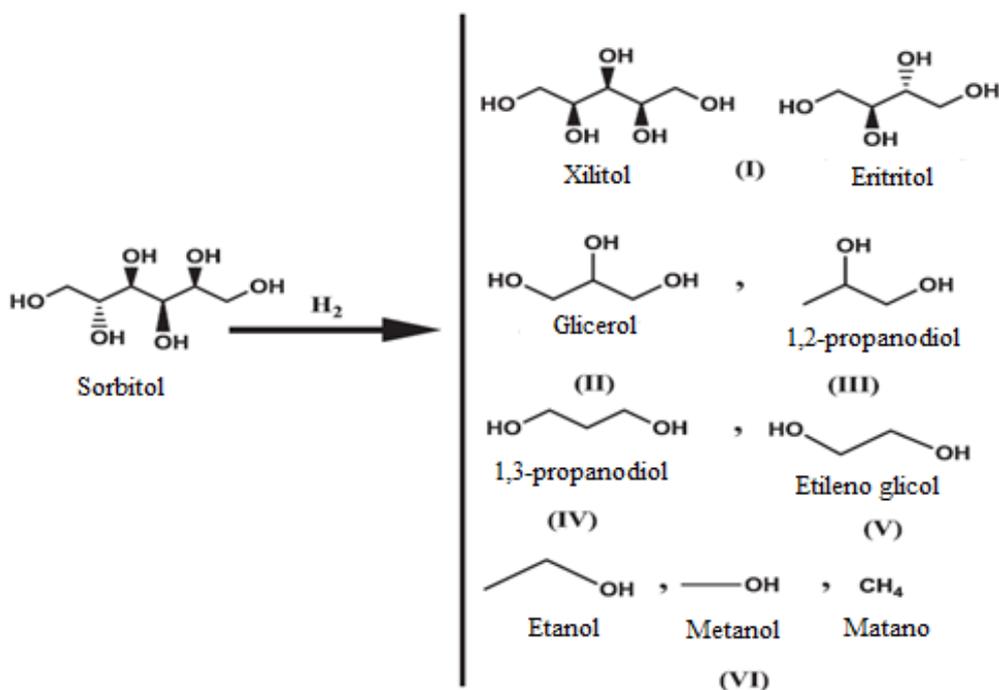


Fonte: adaptado de Wang, Hawley e Furney (1995).

De acordo com a Figura 10, partindo-se de um poliól (1,3 diol), Wang, Hawley e Furney (1995) identificaram este mecanismo de clivagem na hidrogenólise de polióis. De acordo com o mecanismo proposto, o efeito de promoção do óxido de cálcio é causado por  $\text{OH}^-$  (liberado quando o  $\text{CaO}$  reage com a água), que pode catalisar a condensação retro-aldol do aldeído intermediário para gerar glicóis. No entanto, a condensação retro-aldol é o segundo passo para a hidrogenólise de sorbitol e só ocorre após a desidrogenação do sorbitol para alguns aldeídos intermediários sobre o catalisador. Dessa forma, apenas através da combinação com um catalisador metálico, ( $\text{Ru/CNFs}$ ,  $\text{CaO}$ ) pode ocorrer a promoção da hidrogenólise do sorbitol.

Banu *et al.* (2011) propuseram um modelo para rota dos principais produtos oriundos da hidrogenólise catalítica do sorbitol (Figura 11).

**Figura 11** - Esquema de reação da hidrogenólise do Sorbitol.

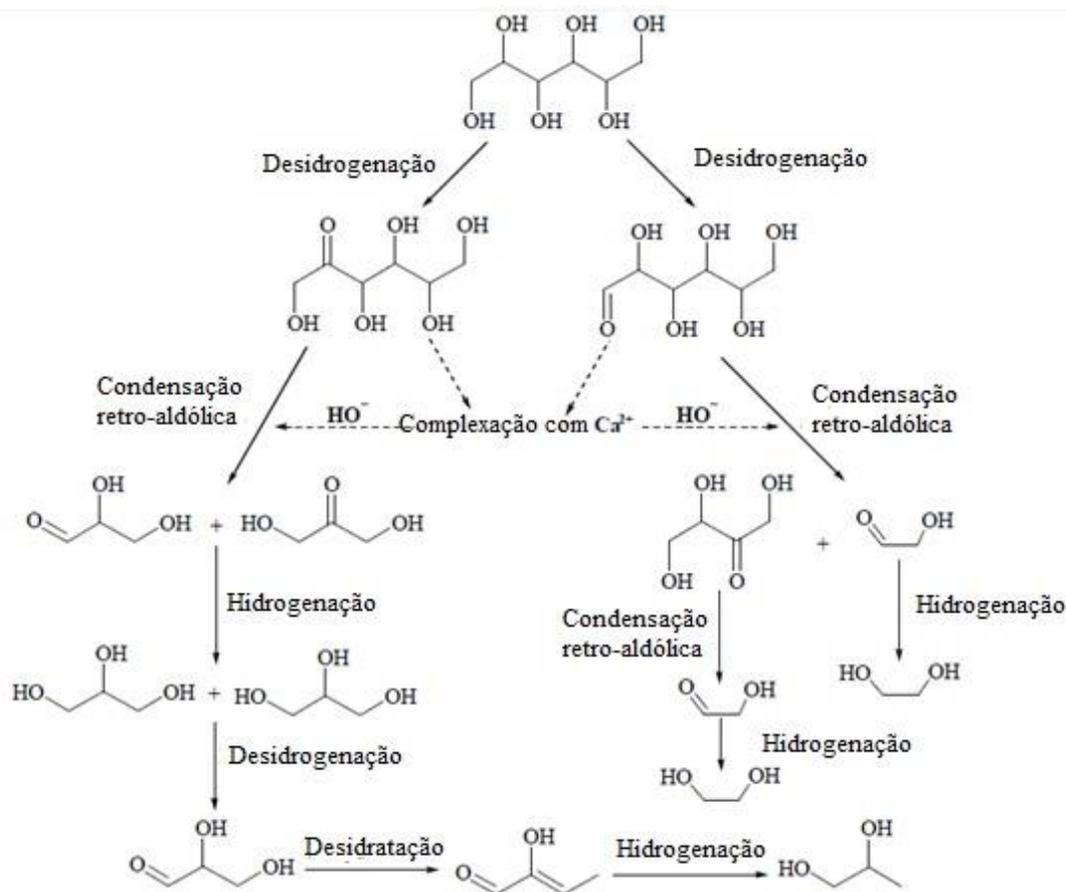


Fonte: Banu *et al.* (2011).

Conforme Banu *et al.* (2011), a clivagem da ligação central de C-C levou exclusivamente ao glicerol (II). Os outros produtos (III a VI) foram obtidos diretamente a partir de sorbitol ou a partir de (I) ou (II) de acordo com a clivagem de ligações diferentes. Experimentos usando glicerol como reagente revelou que este sofreu baixa hidrogenólise (< 2% de conversão), utilizando mais de 1% Pt suportada em zeólita Nay, embora a conversão significativa (32%) do glicerol foi notada com mais de 6% Ni-Nay, os principais produtos com ambos os catalisadores foram metanol e etanol.

Zhou *et al.* (2014) estudaram a hidrogenólise do sorbitol, utilizando catalisadores de rutênio suportados em nanofibras de carbono (Ru/CNFs) e promovidos com CaO. Eles sugeriram vias de reação para todo o processo de hidrogenólise, baseado-se nos mecanismos disponíveis na literatura, conforme pode ser observado na Figura 12.

**Figura 12** - Vias de reação para a hidrogenólise de sorbitol a glicóis em solução aquosa na presença de CaO.



Fonte: Adaptado de Zhou *et al.* (2014).

Segundo Zhou *et al.* (2014), no início do processo ocorre a desidrogenação do sorbitol na superfície das partículas de rutênio. Em seguida, os intermediários sofrem condensação reto-aldol, simultaneamente com a complexação de íons  $\text{Ca}^{2+}$  com intermediários. A condensação retro-aldol de aldeído intermediário gera glicolaldeído que posteriormente é hidrogenado para etileno glicol. A condensação retro-aldol de intermediários com um grupo carbonilo ou di-hidroxiacetona gera gliceraldeído, que são hidrogenados para glicerol. O glicerol sofre desidrogenação, desidratação, e depois hidrogenação novamente na superfície das partículas de rutênio para gerar propileno glicol. A complexação entre o  $\text{Ca}^{2+}$  e intermediários ajuda a liberar mais  $\text{OH}^-$  e acelerar a condensação retro-aldol para se obter gliceraldeído ou glicolaldeído, e estes são ainda mais hidrogenados na superfície do rutênio para a obtenção de etileno glicol e propileno glicol. O CaO atua como base e proporciona a complexação do cátion. A quantidade de

CaO acrescentado afeta a competição entre a condensação retro-aldol e complexação com os intermediários desidrogenados, governando os caminhos da reação.

Wang *et al.* (2015) estudaram a hidrogenólise do sorbitol para glicerol e glicóis utilizando catalisadores M/MgO (M= Ni; Co; Cu). De acordo com a atividade e seletividade observadas, sugeriram uma via de reação da hidrogenólise do sorbitol para polióis C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> e uma maior degradação dos polióis C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> sob condições hidrotérmicas de hidrogenação sobre o catalisador M-MgO. De um modo geral, destacaram que a capacidade de hidrogenólise utilizando os catalisadores de Cu e Co na quebra de ligações C-C é considerada fraca, enquanto que o catalisador de Ni favorecia fortemente a clivagem C-O. Logo, o Cu e o Co são catalisadores adequados para a conversão de glicerol em propileno glicol com alta seletividade, sem quebra de ligação C-C. Quando foi adicionado MgO, a atividade e a seletividade para os polióis inferiores aumentaram para todos os catalisadores, sugerindo que o metal e o MgO desempenham papéis importantes na promoção da reação. Quando Ca(OH)<sub>2</sub> foi adicionado, a atuação na reação foi melhorada significativamente.

## 2.6.2 Efeito dos metais na hidrogenólise do sorbitol

Na literatura, observa-se que catalisadores produzidos a partir de metais como níquel, rutênio, platina e paládio, são empregados eficientemente na conversão de sorbitol para produção de glicóis (HOFFER; PROCHAZKA, 2010).

Do ponto de vista econômico e comercial, o níquel é um metal viável para aplicação em processos catalíticos, levando em consideração a relação entre o custo e seu considerável desempenho catalítico (LIU *et al.*, 2015). A quantidade do teor de metal na superfície do catalisador influencia diretamente na conversão e na seletividade num processo de hidrogenólise (ROSS, 2012). Catalisadores de rutênio, mesmo sendo um metal de alto custo, são atrativos para o processo de hidrogenólise de sorbitol, em termos de seletividade para glicóis, pois pequenas quantidades podem proporcionar altas conversões (ZHAO *et al.*, 2010).

Segundo Banu *et al.* (2011), o catalisador de níquel suportado em zeólita NaY favorece a produção de 1,2-propanodiol, e a platina favorece a produção de glicerol, pois ambos os produtos decorrentes da quebra da ligação C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. Sugeriram ainda que a platina atua na quebra da ligação C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> levando preferencialmente ao glicerol, enquanto que o níquel atua na hidrogenação do C<sub>3</sub>-O/C<sub>4</sub>-O auxiliando simultaneamente na

hidrogenólise da ligação C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> produzindo principalmente 1,2-propanodiol. Além de concluir que a adsorção na platina ocorria principalmente na posição dos átomos de carbono C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>.

Ye *et al.* (2012) utilizaram vários catalisadores de níquel suportados em alumina e observaram que os produtos obtidos foram, principalmente, glicerol, etileno glicol e 1,2-propanodiol. A seletividade em etileno glicol foi constante ao longo do tempo de reação. Já para o 1,2-propilenoglicol a seletividade foi aumentando, enquanto que para o glicerol diminuiu. Estes resultados indicam que provavelmente ocorreu clivagem da ligação C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> para gerar glicerol e etileno glicol, como produtos primários, o 1,2-propilenoglicol é essencialmente derivado de glicerol devido a clivagem da ligação C-O no primeiro átomo de carbono. Quando utilizaram o cério para promover o Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>DP (DP: Deposição-Precipitação), observaram que a conversão melhorou significativamente com um aumento da carga de cério. Quando o tempo de reação foi prolongado de 2 para 8 h, o catalisador com um teor de 2% de cério resultou em 100% de conversão de sorbitol, no entanto, o resultado teve menor seletividade para glicóis. De acordo com os autores, esse efeito estava relacionado com o aumento na quantidade de H<sub>2</sub> quimissorvido sobre os catalisadores contendo cério, uma vez que os catalisadores podem causar substancial reforma do sorbitol para gerar CO e H<sub>2</sub>.

Segundo Chen *et al.* (2013) a forte basicidade do catalisador de Ni/MgO avaliado no processo de hidrogenólise, foi favorável para a clivagem de C-C na condensação retro-aldol. O sorbitol e intermediários podem também ser adsorvidos abundantemente nos sítios alcalinos disponíveis para melhorar a velocidade de reação.

Jia e Liu (2015) analisando o processo de hidrogenólise do sorbitol, observaram que a presença de paládio no catalisador Pd-Cu/ZrO<sub>2</sub> evitou a aglomeração de partículas de cobre aumentando a estabilidade e a reciclagem do catalisador no processo. Tal efeito promotor do paládio sobre a atividade e a estabilidade do Pd-Cu pode estar diretamente relacionada ao contato devido à forte interação entre os dois metais e que provavelmente ocorreu a transferência de elétrons do paládio para cobre.

### **2.6.3 Efeito da pressão parcial de hidrogênio na hidrogenólise**

Zhao *et al.* (2010) realizaram o estudo do efeito da pressão de hidrogênio no processo de hidrogenólise do sorbitol utilizando catalisador de rutênio suportado em nanofibras de carbono. A influência da pressão parcial de hidrogênio foi avaliada para

6,0, 7,0, 8,0, 9,0 e 10,0 MPa na temperatura de 493 K. O aumento da pressão de hidrogênio aumentou a concentração de hidrogênio dissolvido na mistura aquosa para que mais moléculas de hidrogênio acessassem sítios ativos de rutênio, o que representou um aumento da conversão de sorbitol à pressão de hidrogênio de 6,0 a 8,0 MPa. No entanto, um aumento da pressão de hidrogênio mais acentuado 8,0 a 10,0 MPa diminuiu ligeiramente a conversão de sorbitol.

Diversos trabalhos disponíveis na literatura, que estudaram a hidrogenólise de sorbitol, utilizaram uma pressão que variou de 4 a 8 MPa para favorecimento do processo (CHEN *et al.*, 2013; LEO *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2014; JIA E LIU, 2015; WANG *et al.*, 2015).

#### **2.6.4 Efeito da temperatura no processo de hidrogenólise**

Diversos estudos realizaram hidrogenólise de sorbitol utilizando temperatura de reação que variaram de 473 a 493 K para favorecimento do processo (ZHOU *et al.*, 2014; JIA E LIU, 2015; WANG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2016).

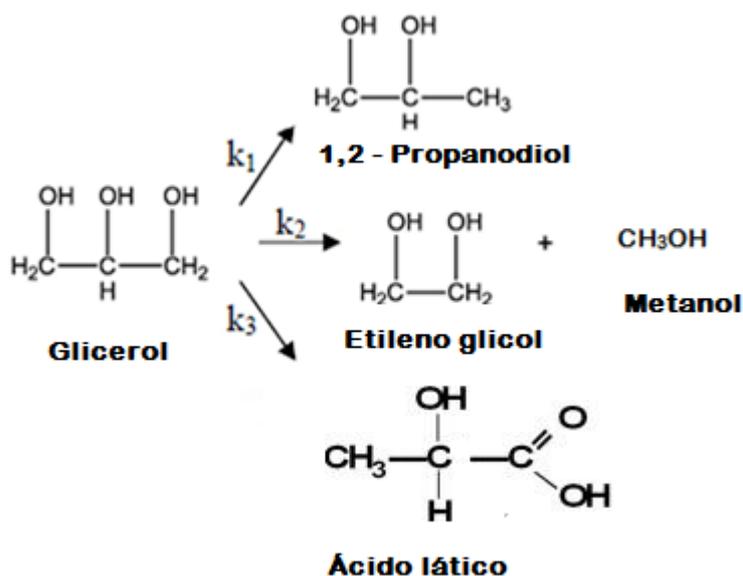
Banu *et al.* (2011) estudaram o efeito da temperatura (variando de 473 a 503 K), no processo de hidrogenólise do sorbitol utilizando catalisador de níquel suportado em zeólita NaY. Observaram que, inicialmente, ocorreu um aumento considerável na conversão em torno de 473 a 493 K, mas o aumento não foi significativo entre 493 e 503 K. A seletividade para 1,2-propanodiol aumentou sensivelmente com o aumento da temperatura. Posteriormente, realizaram as demais análises utilizando a temperatura fixa de 493 K para favorecer o processo, visto que em temperaturas superiores não ocorria um aumento significativo da conversão; e que em temperaturas abaixo desse valor, ocorria uma diminuição da conversão do sorbitol.

#### **2.6.5 Modelagem cinética da reação de hidrogenólise para o glicerol**

Segundo Santos (2013), para a cinética da reação de hidrogenólise do glicerol, existe um mecanismo de reação para produção do 1,2-propanodiol que se baseia na adsorção do glicerol em sítios ácidos do suporte  $\text{TiO}_2$  onde ocorrem dois passos consecutivos, o glicerol é desidratado a acetol e, em seguida o acetol é hidrogenado para 1,2-propanodiol. Considerando o acetol um intermediário instável sendo, portanto, de existência transitória, propôs um mecanismo simplificado, onde o glicerol é desidratado

e hidrogenado de forma rápida produzindo o 1,2-propanodiol. O mecanismo proposto para etileno glicol e ácido láctico supôs que ambos foram produzidos diretamente a partir do glicerol. A Figura 13 apresenta as simplificações consideradas para o desenvolvimento da modelagem.

**Figura 13** - Mecanismo simplificado utilizado para a modelagem cinética.



Fonte: Santos (2013).

Santos (2013) realizou a modelagem do processo descontínuo de hidrogenólise em reator de leito de lama pressurizado seguindo a constituição das equações de balanço de massa referentes aos reagentes e produtos presentes na fase líquida. Considerou as taxas de reações heterogêneas do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H). Admitindo que no catalisador existem dois tipos de sítios ativos: no primeiro tipo, sítio ácido do suporte  $\text{TiO}_2$ , onde ocorre a adsorção das moléculas orgânicas. Para efeito de simplificação considerou-se apenas a adsorção do glicerol; no outro tipo, sítios do(s) metal(is) disperso sobre o suporte, ocorrendo a adsorção do hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e sua dissociação. O modelo dos dois sítios e a adsorção dissociativa ocorre na superfície do metal. O mecanismo de reação assim descrito se apresenta da seguinte forma:



Em que  $\theta_1$  e  $\theta_2$  correspondem aos dois tipos de sítios, sendo o primeiro para o hidrogênio e o segundo para a molécula orgânica;  $b_G$  e  $b_{H_2}$  são as constantes de equilíbrio de adsorção para o glicerol, hidrogênio, respectivamente.  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ , são as constantes de velocidade das reações das etapas de hidrogenólise a 1,2 - propanodiol, de hidrogenólise a etileno glicol e produção de ácido láctico, respectivamente.

Santos (2013) considerou a hipótese de estado estacionário segundo abordagem de Langmuir-Hinshelwood e que a adsorção dos componentes da fase líquida e do hidrogênio ocorria em sítios distintos. As expressões das taxas para as três reações podem ser descritas por:

$$r_1 = k_1\theta_G\theta_{H_2} \quad (7)$$

$$r_2 = k_2\theta_G\theta_{H_2} \quad (8)$$

$$r_3 = k_3\theta_G\theta_{H_2} \quad (9)$$

Sendo:

$$\theta_{H_2} = \frac{b_{H_2}P_{H_2}}{1+b_{H_2}P_{H_2}} \quad (10)$$

$$\theta_G = \frac{b_Gc_G}{1+b_Gc_G} \quad (11)$$

Em que  $c_G$  é a concentração molar do glicerol e  $P_{H_2}$  é a pressão de hidrogênio.

As reações de hidrogenólise, realizadas por Santos (2013), ocorreram sob pressão constante de hidrogênio, assim os parâmetros relacionados à pressão de

hidrogênio podem ser considerados como novas constantes e incorporados a constante reacional. Nesse caso, as equações foram reescritas como:

$$r_1 = k'_1 \theta_G \quad (12)$$

$$r_2 = k'_2 \theta_G \quad (13)$$

$$r_3 = k'_3 \theta_G \quad (14)$$

Efetuada o balanço de massa para o reator em batelada para o glicerol, 1,2 – propanodiol, etileno glicol e ácido láctico foram obtidas as seguintes equações diferenciais:

$$\frac{dC_G}{dt} = \frac{m}{V} \left[ \frac{(k'_1 + k'_2 + k'_3) b_G c_G}{(1 + b_G c_G)} \right] \quad (15)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{m}{V} \left[ \frac{k'_1 b_G c_G}{(1 + b_G c_G)} \right] \quad (16)$$

$$\frac{dC_{EG}}{dt} = \frac{m}{V} \left[ \frac{k'_2 b_G c_G}{(1 + b_G c_G)} \right] \quad (17)$$

$$\frac{dC_{AL}}{dt} = \frac{m}{V} \left[ \frac{k'_3 b_G c_G}{(1 + b_G c_G)} \right] \quad (18)$$

Em que m representa a massa de catalisador, V representa o volume de solução,  $C_G$ ,  $C_P$ ,  $C_{EG}$  e  $C_{AL}$  são as concentrações molares do glicerol, 1,2 – propanodiol, etileno glicol e ácido láctico, respectivamente.

### 2.6.6 Efeito do meio e dos promotores na hidrogenólise do sorbitol

A hidrogenólise do sorbitol pode ser afetada diretamente pela basicidade da solução, devido à interação de promotores alcalinos com o catalisador, podendo potencializar sua atividade na reação (JIN *et al.*, 2015).

Banu *et al.* (2011), observaram experimentalmente que os mecanismos para a transformação de sorbitol são diferentes quando se utilizam catalisadores ácidos e catalisadores básicos. Sendo os básicos, mais ativos do que os catalisadores ácidos.

Observaram também que o aumento do teor de metal nos catalisadores aumentava a conversão de sorbitol, provavelmente devido ao aumento de sítios ativos.

Zhou *et al.* (2014) avaliando o processo de hidrogenólise do sorbitol, utilizando catalisadores de rutênio suportados em nanofibras de carbono (Ru/CNFs), observaram que o óxido de cálcio utilizado para promover a reação, fornecia OH<sup>-</sup> e acelerava a reação retro-aldol provocando clivagem de ligações C-C, aumentando a conversão do sorbitol; e simultaneamente fornecendo cátions Ca<sup>2+</sup> para complexação com os aldeídos intermediários, liberando mais hidroxilas, que aumentou ainda mais a reação retro-aldol, interferindo na seletividade dos glicóis.

Wang *et al.* (2015) estudaram a hidrogenólise do sorbitol a glicerol e glicóis utilizando catalisadores M/MgO (M= Ni; Co; Cu). Observaram que com a adição de Ca(OH)<sub>2</sub> ocorreu aumento da seletividade em etileno glicol, sugerindo que o Ca(OH)<sub>2</sub> aumentava a clivagem C-C na posição C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> por meio de condensação retro-aldol.

Zhao *et al.* (2010) realizaram a hidrogenólise de sorbitol utilizando catalisador de rutênio suportado em nanofibras de carbono. No estudo da pressão, observaram que a pressão de 8,0 MPa, favoreceu a seletividade para glicóis. Comparando o efeito do promotor hidróxido de cálcio com o hidróxido de sódio, constataram que o primeiro aumentou a seletividade para glicóis. Observaram também que o aumento da carga do catalisador aumentou a conversão em etileno glicol.

Em seus trabalhos, Banu *et al.* (2011) citaram que as reações de hidrogenólise catalítica do sorbitol foram realizadas na presença de catalisadores de níquel, platina e níquel-platina todos suportados em zeólita NaY. As reações foram desenvolvidas em reator descontínuo a uma pressão de hidrogênio de 60 bar e temperatura de 220°C, utilizando uma solução aquosa inicial de sorbitol de 15% em massa e os catalisadores testados com teores mássicos de níquel de 2, 4 e 6% suportados em NaY, com e sem platina no teor mássico de 1%. O produto principal obtido na reação foi o 1,2-propanodiol para o catalisador de níquel e glicerol como produto principal para o catalisador de platina (1%) suportado em NaY. A adição de platina (1%) ao catalisador de níquel, não causou nenhum efeito significativo a conversão e a seletividade em produtos finais. Já a adição de Ca(OH)<sub>2</sub> ao meio reacional como promotor de ambos catalisadores monometálicos testados de níquel e platina aumentou significativamente a conversão, sem qualquer efeito significativo sobre a seletividade.

Ye *et al.* (2012) avaliando a adição de cério em catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observaram um efeito promotor significativo no desempenho catalítico do processo de

hidrogenólise de sorbitol para produzir glicóis. O efeito desta adição foi observado por meio de catalisadores preparados através de métodos de deposição-precipitação (DP) ou co-precipitação (CP). No entanto, o catalisador Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DP) passou por desativação rápida durante processos consecutivos. O catalisador Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP foi recuperado facilmente por separação magnética e reutilizados mais de dez vezes. A uma temperatura de 513 K e pressão de 7,0 MPa, o catalisador Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CP manteve a conversão do sorbitol acima de 90% e a seletividade para o glicol a 55-60% durante 12 h. O método de co-precipitação foi favorável para a preparação do catalisador com uma elevada estabilidade térmica. A desativação do catalisador ocorreu devido à aglomeração das nanopartículas de níquel durante o processo de hidrogenólise.

Chen *et al.* (2013) avaliaram catalisadores de Ni/MgO, preparados por co-precipitação, para a hidrogenólise sorbitol, observando os efeitos das variações das razões de níquel/magnésio. O processo foi realizado a 473 K e 4 MPa de pressão de H<sub>2</sub>. O catalisador que obteve o melhor desempenho catalítico foi o de razão de níquel/magnésio de 3:7. O sorbitol foi principalmente convertido em glicerol e glicóis inferiores, principalmente etileno glicol e 1,2-propileno-glicol, apresentando 67,8% de conversão do sorbitol e 80,8% de seletividade total para estes três produtos.

Leo *et al.* (2014) estudaram catalisadores de rutênio suportados (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>), preparados por impregnação úmida, no processo de hidrogenólise de sorbitol. A reação ocorreu numa temperatura de 493K e pressão de hidrogênio igual a 4,0 MPa, que se manteve inalterada durante a reação. Avaliaram o desempenho dos diferentes tipos de suportes e observaram influencias sobre propriedades físico-químicas e o comportamento catalítico das partículas de rutênio suportadas. O suporte tem um efeito significativo sobre as propriedades físico-químicas influenciando sua atividade catalítica. Destacaram ainda que, o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior seletividade para glicóis.

Zhou *et al.* (2014) estudaram a hidrogenólise do sorbitol utilizando catalisadores de rutênio suportados em nanofibras de carbono (Ru/CNFs), analisando a influência de algumas bases promotoras (NaOH, KOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> e CaO). A reação ocorreu com melhor eficiência à 493 K e pressão de hidrogênio de 8,0 MPa. Os resultados indicaram que todas as bases aumentaram a conversão de sorbitol, enquanto que a seletividades em glicóis variou de acordo com o tipo e quantidade de base. O CaO foi a melhor base em termos de seletividade em glicóis. Foi identificada uma razão ótima entre o sorbitol, catalisador Ru/CNFs e CaO, para atingir as seletividades em glicol

favoráveis ao processo. Vias de reação para a hidrogenólise de sorbitol em glicóis, em solução aquosa na presença de CaO, foram propostas com base no estudo mecanicista.

Lazaridis *et al.* (2015) estudaram reações de hidrogenação e hidrogenólise da glicose, com catalisadores de rutênio e platina suportados em carvão ativado, sob pressão de 1,6 MPa e a 180°C. Todos os catalisadores foram muito ativos, apresentando conversão maior que 97%, com os catalisadores de platina bastante seletivos para o sorbitol, maior que 90%, independente do teor do metal. Os catalisadores de rutênio apresentaram uma maior variação na seletividade para sorbitol, de 55 a 93%.

Jia e Liu (2015) realizaram a hidrogenólise de sorbitol par obtenção de glicóis utilizando catalisadores bimetálicos de paládio-cobre suportado em dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) promovida por  $La(OH)_3$ . Os catalisadores bimetálicos Pd-Cu/ $ZrO_2$  apresentaram atividades e seletividades superiores aos etileno-glicol e propileno-glicol, em comparação aos monometálicos de Cu/ $ZrO_2$  e Pd/ $ZrO_2$  sob condições idênticas. Uma conversão de aproximadamente 100% de sorbitol, com uma seletividade de 16,3% em etileno glicol e 36,8% em propanodiol, sendo obtido com o catalisador bimetálico Pd-Cu/ $ZrO_2$  (Cu/Pd = 5) a 493 K e pressão de  $H_2$  de 5,0 MPa. O Pd-Cu/ $ZrO_2$  também apresentou maior estabilidade e reciclabilidade, quando comparado ao catalisador monometálico Cu/ $ZrO_2$ , que sofreu alta desativação devido a aglomeração de partículas de cobre durante o processo. A presença de paládio melhorou não apenas a atividade e a seletividade do catalisador de cobre, mas também a estabilidade hidrotérmica.

Wang *et al.* (2015) estudaram a hidrogenólise do sorbitol para glicerol e glicóis utilizando catalisadores M/MgO (M = Ni; Co; Cu). A reação ocorreu a 473 K e pressão de  $H_2$  de 6,0 MPa. Todos os catalisadores possuíram eficiente conversão de sorbitol em polióis  $C_2$  e  $C_3$ , o glicerol, 1,2-propilenoglicol, e etileno-glicol, mas com seletividade diferente. A base promotora adicionada aumentou o tempo de reação e a conversão do sorbitol para os três catalisadores, porém ocorreu a diminuição da seletividade quando se utilizou o Ni-MgO e o Co-MgO. A seletividade permaneceu praticamente inalterada quando se utilizou o Cu-MgO.

De acordo com Jin *et al.* (2015), a reação de hidrogenólise de sorbitol pode ser considerada complexa, pois envolve vias de múltiplas clivagens de ligações de C-C e C-O. O processo, geralmente, se inicia com a desidrogenação do sorbitol, seguido da formação de ligações C=O, ocorrendo clivagem retro-aldólica das ligações C-C para a formação de moléculas menores, que podem sofrer mais hidrogenação ou

hidrodesoxigenação, proporcionando a formação de glicerol, 1,2-propanodiol e etilenoglicol, que podem ser considerados os principais produtos da reação.

Zhang *et al.* (2016) avaliando a hidrogenólise de sorbitol, sob condições alcalinas utilizando catalisador de níquel suportado em carvão ativado, investigaram os efeitos de dois aditivos alcalinos diferentes,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{La}(\text{OH})_3$ , sobre a formação de ácido láctico durante o processo. A reação ocorreu a uma temperatura de 493 K e pressão de hidrogênio de 5,0 MPa. Para o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a seletividade em ácido láctico foi de 8,9%. Observaram que a seletividade total da reação no sentido de produtos  $\text{C}_2$  e  $\text{C}_4$  foi aumentada pela presença de  $\text{La}(\text{OH})_3$  que resultou também numa conversão de 99% de sorbitol, com pequenas quantidades de ácido láctico.

Zhu-Qian *et al.* (2017) utilizando catalisadores níquel e tungstênio suportados em sílica mesoporosa para a hidrogenólise da celulose, observaram o efeito sinérgico entre os metais nas reações atuava na etapa de craqueamento das ligações C-C e C-O.

Goua *et al.* (2017) estudaram a Influência dos grupos funcionais de nanotubos de carbono sobre o desempenho de catalisadores de rutênio na hidrogenólise de sorbitol para glicóis. Observaram que os grupos funcionais do suporte atuaram favorecendo a dispersão de nanopartículas de rutênio e que a sua acidez/basicidade melhoravam a atividade dos catalisadores de rutênio na hidrogenólise.

Gumina *et al.* (2018), que estudaram diversas rotas para a hidrogenólise do sorbitol, utilizando  $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  como catalisador heterogêneo, observaram rota semelhante de conversão do sorbitol em glicerol e formação de etileno glicol e 1,2-propanodiol. Também, observaram outras rotas para a reação, obtendo no início da reação produtos como o xilitol e o eritritol.

De acordo com Hou *et al.* (2018), que utilizaram catalisador de rutênio-estanho suportado em carvão ativado para hidrogenação-hidrogenólise, o estanho desempenhou papel predominante na condensação retro-aldólica formando intermediário  $\text{C}_2$  e  $\text{C}_3$ . O rutênio atuou principalmente na etapa de hidrogenação, em seus sítios ativos, para formar etileno glicol e 1,2-propanodiol.

Shanthia *et al.* (2018) realizaram hidrogenólise do sorbitol utilizando catalisador de Ni suportado em hidroxiapatita de cálcio e hidroxiapatita de cálcio-estrôncio. Observaram rendimentos dos glicóis de até 60% dependendo das condições. Observaram também que a adição do estrôncio na hidroxiapatita aumentava a atividade do catalisador devido ao aumento da basicidade do suporte.

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo estão especificados os materiais, os equipamentos, os procedimentos experimentais empregados na preparação e suas respectivas caracterizações dos catalisadores, além dos testes catalíticos.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

De uma forma geral, a preparação de um catalisador suportado segue as seguintes etapas: preparação do suporte, impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação a depender do sal precursor e ativação (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

##### 3.1.1 Impregnação úmida

Os sais dos metais que foram utilizados na etapa de impregnação ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) foram dissolvidos em água destilada. A quantidade de água destilada para a preparação das soluções foi determinada seguindo a proporção: 15 ml de água para 1g do carvão ativado utilizado; e os pH's das soluções ficaram em torno de 6,4 e 6,8. As soluções foram colocadas em erlenmeyers devidamente fechados, no qual permaneceram em contato com o suporte sob agitação (Mesa agitadora FISATOM 752A) branda por 72 h. As características dos materiais utilizados na preparação dos catalisadores e nas reações estão descritos a Tabela 1.

**Tabela 1** – Características dos materiais utilizados.

Reagente	Fórmula	Marca	Pureza
Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	(97%)
Cloreto de Rutênio	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck	-
Nitrato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Vetec	(99 – 103)%
Glicose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Vetec	99%
Sorbitol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	Vetec	99%
Amido	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Neupel	-

Fonte: o autor (2018).

As impregnações sucessivas para os catalisadores bi e trimetálicos, seguiu uma sequência do maior teor de metal para o menor. Sendo impregnado primeiro o níquel, a

partir da solução do nitrato, para obtenção de 10%; em seguida impregnando-se o cálcio, a partir da solução de nitrato de cálcio, para obtenção de 5% e; por último a impregnação do rutênio, a partir do cloreto de rutênio, para a obtenção de 1 e 2 % deste metal. Esta sequência foi utilizada para minimizar as perdas do metal mais nobre e devido à interatividade metálica de oxido-redução na superfície do suporte, que favorece o processo de adsorção do rutênio.

Foram utilizados dois tipos de carvão ativado: o carvão da CARBOMAFRA S/A 141-S (C1) e o carvão da CARBOMAFRA S/A 118-L (C2). O carvão ativado C1 foi macerado, peneirado em peneiras de Taylor (*Viatest GmbH*) na granulometria ( $G < 150$  mm) e lavado com água fervente. O carvão C2 foi apenas lavado com água fervente, já que apresentava granulometria  $< 150$  mm.

### **3.1.2 Secagem**

Foram utilizados dois procedimentos para o processo de retirada do excesso de água e secagem do material.

No primeiro, com o carvão ativado C1, a secagem foi realizada em rota- evaporador a  $70^{\circ}\text{C}$  por 5 h para a eliminação de água e, em seguida, foi colocado em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  por 24 h para a secagem completa do material.

No segundo procedimento de preparação do catalisador, com o carvão ativado C2, foi utilizado um processo de filtração simples e em seguida o material foi colocado em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  por 24 h.

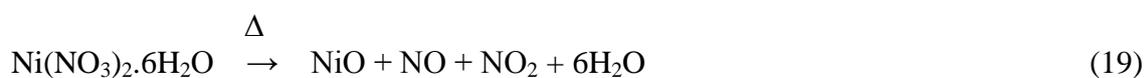
### **3.1.3 Calcinação**

Após a secagem, o precursor catalítico, foi colocado em um reator tubular de cerâmica e acoplado ao forno (LINDBERG/BLUE Modelo TF55030C) para a calcinação dos precursores de nitratos, com taxa de aquecimento linear de  $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  até a temperatura constante de  $500^{\circ}\text{C}$ , por 5 horas com fluxo de nitrogênio a uma vazão de  $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ . O procedimento não se aplicou aos catalisadores preparados para os precursores de cloretos de rutênio.

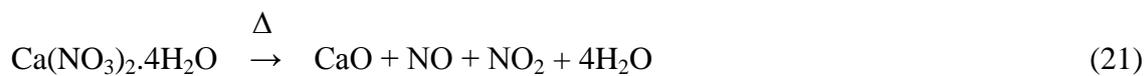
### 3.1.4 Redução

A etapa de redução foi realizada em reator tubular de cerâmica e no mesmo forno, utilizando-se gás hidrogênio com uma vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup>. Para todos os catalisadores preparados, a redução ocorreu a uma temperatura de 500°C por um tempo de 5 h. Foi realizada a calcinação seguida da redução para os sais precursores de nitratos e apenas a etapa de redução para o precursor de cloreto de acordo com as seguintes reações:

Para a obtenção do níquel metálico:



Para obtenção do cálcio metálico:



Para a obtenção do rutênio metálico:



### 3.1.5 Armazenamento e reutilização

Ao final dos procedimentos de preparação, o catalisador foi armazenado em recipiente fechado para evitar a absorção de umidade do ambiente.

Ao final das reações, o catalisador foi lavado com água destilada fervente e filtrado a vácuo. Em seguida, o material foi colocado em estufa por 24 horas a uma temperatura de 60°C. Após estes procedimentos, o catalisador foi reutilizado

sucessivamente até observação da perda de atividade e/ou processo de lixiviação de algum metal para a solução reacional.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos materiais suportes e dos catalisadores preparados foi realizada pelas seguintes técnicas: Técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de *Fourrier* (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TGA), Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>), determinação da acidez pelo método de Boehm e Absorção atômica.

### 3.2.1 Técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

A medida de área superficial de materiais sólidos é realizada pelo método de fisissorção através da adsorção de N<sub>2</sub> e descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, determinando-se também o volume e o diâmetro dos poros. A partir desta técnica, pode-se definir a textura de um sólido com suas características superficiais e morfologia interna, numa escala microscópica, bem como a geometria detalhada dos espaços vazios numa partícula do sólido (RODRIGUES *et al.*, 2011).

A caracterização textural foi realizada através da adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K em um equipamento QUANTACHROME (modelo NOVA E1000) no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da UFPE. A amostra foi submetida a um pré-tratamento a 393 K sob vácuo por 3 h para remoção da umidade.

### 3.2.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X pelos cristais é um fenômeno importante, pois pode ser utilizada para nos informar acerca das posições dos átomos num sólido. Deste modo, os resultados contribuem para a compreensão sobre a estrutura molecular e como ela está relacionada com as propriedades químicas e físicas. A análise DRX, cumpre um importante papel de informação qualitativa e quantitativa da estrutura e as fases cristalinas dos materiais (SCHMAL, 2011).

As análises dos materiais foram realizadas no CETENE, no Difratorômetro de Raios-X BRUKER (modelo D8 ADVANCE) por meio de uma fonte de radiação de Cu-

K $\alpha$  com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  de 5° a 80° com passo de 0,05° e intervalos no tempo de 2,0 s.

### 3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho pode evidenciar a presença de diversos grupos funcionais. A radiação do infravermelho faz com que os átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. A absorção da energia no infravermelho por uma molécula orgânica apresentará características dos tipos de ligações e átomos presentes nos grupos funcionais específicos naquela molécula. Os átomos de uma determinada molécula podem vibrar apenas em determinadas frequências, logo, os átomos ligados covalentemente têm apenas níveis de energias vibracionais específicos, portanto os níveis são quantizados (SOLOMONS, FRYHLE, 2009).

A análise foi realizada no LATECLIM/UFPE em um espectrômetro de marca Bruker Tensor 27, utilizando a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros de absorção foram obtidos na região do infravermelho de (4000  $\text{cm}^{-1}$  a 600  $\text{cm}^{-1}$ ) com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Os resultados obtidos foram tratados através do *software* OPUS - Versão 7.2.

### 3.2.4 Análise Termogravimétrica

As amostras foram submetidas a ensaios termogravimétricos para obtenção dos intervalos e percentuais de perdas de massa com o aumento da temperatura, sugerindo a presença de grupos funcionais nos materiais.

A análise termogravimétrica foi realizada no LATECLIM/UFPE, em uma termobalança Perkin Elmer (modelo STA 6000) com taxa de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de nitrogênio de 20 mL.min<sup>-1</sup>. A massa de material utilizado nos cadinhos de platina para análise 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.

### 3.2.5 Determinação do Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) é o ponto no qual a resultante de carga superficial de um determinado material é zero. Quando um material sólido entra em contato com uma solução líquida com pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do material fica carregada positivamente devido a interação eletrostática com as quantidades de íons  $\text{H}^+$  presentes na solução, logo, óxidos superficiais ficam preenchidos com grupos hidroxilas que se tornam protonadas. Em pH's inferiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a adsorção de ânions é favorecida. Quando um material sólido entra em contato com uma solução líquida com pH acima do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do material fica carregada negativamente, devido a interação eletrostática do material com maiores quantidades de íons  $\text{OH}^-$  presentes na solução, que desprotonam óxidos da superfície do suporte, favorecendo, assim, a adsorção de cátions pela superfície do material (REGALBUTO, 2016).

A determinação do ponto de carga zero foi realizada, colocando-se 0,1 g do material em contato com água destilada, numa faixa de pH entre 2 e 11, que foram ajustados com soluções de ácido clorídrico ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e hidróxido de sódio ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) com auxílio de um pHmetro (METTLER TOLEDO), sob agitação de 300 rpm. O pH foi medido novamente após o tempo de contato de 24 h. Para a determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , foi construído o gráfico ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) vs.  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ , no qual a curva que intercepta o eixo do  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  corresponde ao ponto onde a carga superficial do material é nula. O procedimento experimental foi desenvolvido de acordo com Regalbuto (2016).

Para favorecer o processo de adsorção dos metais na superfície do suporte, dependendo do valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  dos carvões ativados, as soluções para impregnação dos metais foram ajustadas com HCl 0,1M ou NaOH 0,1M.

### 3.2.6 Determinação dos grupos ácidos pelo método de Boehm

A acidez de carvões ativados pode ser determinada a partir do método de titulação de Boehm, que é utilizado para quantificar os grupos de oxigênio quimissorvidos (fenólicos, lactônicos e carboxílicos) presentes na superfície dos carvões a partir de reações de neutralização (BOEHM, 1994).

O método consiste no contato direto de 0,5 g do carvão separadamente com 25 mL de soluções de hidróxido de sódio ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), carbonato de sódio ( $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e bicarbonato de potássio ( $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ), em frascos devidamente fechados, com agitação

branda por 24 h, temperatura ambiente e utilizando o indicador fenoftaleína (1%). As soluções foram, então, filtradas e uma alíquota de 10 mL foi retirada de cada amostra para a titulação, que foi realizada com ácido clorídrico ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). A determinação da quantidade de grupos ácidos foi calculada, partindo-se do pressuposto de que o NaOH reage com grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos; o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reage com grupos carboxílicos e lactônicos; e que o  $\text{KHCO}_3$  reage apenas com grupos carboxílicos (BOEHM, 1966; BOEHM, 1994; FIERRO *et al.* 2008; BARBOSA *et al.* 2014).

### 3.2.7 Absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica bastante utilizada para determinação quantitativa de elementos em baixas concentrações (seja no estado sólido, líquido ou gasoso). Baseia-se na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso (WELZ; SPERLING, 1999).

A quantidade de níquel na composição dos catalisadores foi determinada por espectroscopia de absorção atômica, realizada no Laboratório de Análises Minerai Solos e Água da UFPE (LAMSA). As amostras foram submetidas à extração com ácidos e as leituras foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica AA 6300 (SHIMADZU).

## 3.3 SISTEMA REACIONAL

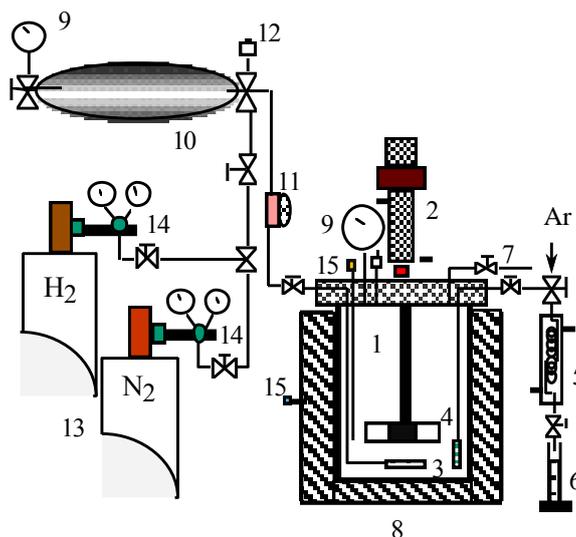
Os experimentos foram realizados em um reator tipo PARR modelo 3543, operando em sistema trifásico de leito de lama, com concentração inicial das soluções e/ou suspensões de  $100 \text{ g.L}^{-1}$ , com variação de temperatura e pressão, variação do volume reacional entre 500 a 750 mL, velocidade de agitação de 500 rpm, em presença de 5 g de catalisador sólido em suspensão. O reator de aço inoxidável 316, com volume total de 1L, foi aquecido através de um forno e a temperatura controlada por um programador do tipo FID.

O sistema foi operado em batelada para as fases sólida e líquida e semi-contínuo para a fase gasosa. O hidrogênio foi introduzido através de uma válvula no topo do reator, mantendo-se a pressão do mesmo constante em torno de 4,8 bar, medida através de um transdutor e uma válvula de passagem para gases. A temperatura de reação foi

medida através de termopares e mantida constante com o auxílio de uma válvula solenoide conectada ao sistema.

A Figura 14 apresenta o esquema do reator PARR de leito de lama utilizado nas reações de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise; e a Tabela 2 apresenta as especificações dos equipamentos constantes do sistema trifásico.

**Figura 14** – Dispositivo Experimental do reator PARR.



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

1. Reator, 2. Agitador mecânico, 3. Difusor poroso, 4. Coletor poroso, 5. Coletor de amostra, 6. Tubo de amostra, 7. Válvula agulha, 8. Isolamento do forno, 9. Manômetro, 10. Reservatório de gás, 11. Válvula reguladora de pressão, 12. Válvulas, 13. Cilindros de gás, 14. Regulador de Pressão, 15. Termopar.

**Tabela 2** - Especificação dos materiais e equipamentos da operação em reator trifásico de leito de lama.

REATOR	PARR INSTRUMENTS 4843
Controlador PID	Watlow - série 981
Agitador magnético	ParrInstruments A1120HC
Transdutor de pressão	Ashcroft
Válvula solenóide	Asca RED HAT II
Termopar	Watlow tipo J

Fonte: o autor (2018).

### 3.4 METODOLOGIA DE ANÁLISE

O monitoramento do processo reacional foi realizado a partir da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando-se um cromatógrafo com detector por índice de refração (IR), vazão de  $0,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , controlada por uma bomba VARIAN *prostar*. Após alcançar as condições operacionais de temperatura e pressão total do sistema reacional, as coletas das amostras foram iniciadas, tomando-se como tempo de processamento inicial " $t_0$ " o tempo a partir do momento que o mesmo atinge a temperatura e pressão total de operação. O volume de cerca de 3mL foram coletados a cada 30 ou 60 min, dependendo do tipo de reação, com auxílio de um difusor poroso imerso no seio do líquido, evitando a saída da fase sólida catalítica. Em seguida, as amostras foram resfriadas, diluídas e filtradas.

O método cromatográfico utilizou uma coluna AMINEX HPX 87H para as reações de hidrogenólise e uma solução de ácido sulfúrico de 5 mM como fase móvel. A temperatura da coluna foi mantida a  $50^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ . Para as reações de hidrólise e hidrogenação, com açúcares, utilizando uma coluna AMINEX HPX 87P a  $80^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , e água MILLI-Q como fase móvel. Possibilitando a separação com identificação e quantificação do consumo de reagente e evolução da formação de produtos provenientes das reações a partir da criação de curvas de calibração, com o objetivo de avaliar o desempenho (conversão, rendimento e seletividade) dos catalisadores em função do tempo de reação.

O método de padronização externa foi utilizado para a determinação das curvas analíticas, que foram construídas a partir de áreas de produtos os quais as concentrações já eram conhecidas. As curvas de calibração construídas estão apresentadas no Apêndice A.

Os parâmetros de análise para os resultados das reações foram conversão ( $X$ ) (Equação 24), seletividade ( $S$ ) (Equação 25) e rendimento ( $R$ ) (Equação 26).

$$X (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (24)$$

Sendo:

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

$C_0$  = Concentração inicial do reagente ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ );

$C_t$  = Concentração final do reagente no tempo  $t$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

$$S (\%) = \frac{(C_{\text{produtoX}})_t}{\sum_i^n (C_{\text{produtoX}})_t} \cdot 100 \quad (25)$$

Sendo:

S - Seletividade percentual do reagente no tempo  $t$  (%);

$(C_{\text{produtoX}})_t$  - Concentração de um determinado produto formado no tempo  $t$  (mol.L<sup>-1</sup>);

$\sum_i^n (C_{\text{produtoX}})_t$  - Somatório das concentrações dos produtos encontrados na amostra no tempo  $t$  (mol.L<sup>-1</sup>).

$$R (\%) = \frac{(X \cdot S)}{100} \quad (26)$$

Sendo:

R = Rendimento do produto desejado (%);

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

S - Seletividade percentual do produto no tempo  $t$  (%).

A concentração dos voláteis ( $V_i$ ) formados nas reações foi calculada a partir de um balanço molar (Equação 27).

$$V_i = C_0 - [C_t + \left( \sum_i^n (C_{\text{produtoX}})_t \right)] \quad (27)$$

Sendo:

$C_0$  = Concentração inicial do reagente (mol.L<sup>-1</sup>);

$C_t$  = Concentração residual do reagente no tempo  $t$  (mol.L<sup>-1</sup>);

$\sum_i^n (C_{\text{produtoX}})_t$  - Somatório das concentrações dos produtos encontrados na amostra no tempo  $t$  (mol.L<sup>-1</sup>).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas as caracterizações dos carvões ativados utilizados e de todos os catalisadores preparados.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados a partir dos carvões ativados 141-S (C1) e 118-L (C2), ambos fornecidos pela CARBOMAFRA S/A.

A caracterização foi realizada pelos métodos; Técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TGA), Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>) e Absorção atômica.

#### 4.1.1 Técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção para todos os materiais derivados do carvão ativado C1 e do C2, que podem ser observadas no Apêndice B, apresentam características mistas de isotermas do tipo I e do tipo IV. Em baixa pressão ( $P/P_0 < 0,1$ ), é possível associar as isotermas dos materiais com isotermas do tipo I, que sugerem microporosidade. No entanto, com o aumento gradual da pressão relativa na região entre 0,1 e 0,9, o comportamento se aproxima ao de isotermas do tipo IV, sugerindo um estado de transição da microporosidade para a mesoporosidade, conforme observado. Este estado de transição está associado ao fenômeno de histerese, que ocorre quando o comportamento do fenômeno de evaporação percorre um caminho diferente do fenômeno de condensação (LOWELL *et al.*, 2004; DABBAWALA, *et al.*, 2016).

O fenômeno de histerese pode ser observado no gráfico de adsorção/dessorção dos dois carvões e catalisadores preparados a partir do C1 e do C2 (Apêndice B).

Foi realizada a caracterização textural para os dois carvões ativados utilizados como suporte dos catalisadores preparados, como também dos catalisadores. Os resultados podem ser observados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Propriedades texturais dos suportes e catalisadores.

Materiais	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{P}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{P}}$ ( $\text{\AA}$ )
Carvão ativado (C1)	710	0,39	19,9
Ni-20%/C1	521	0,31	19,7
Ni-10%/C2	571	0,36	17,9
Ni-10%-Ru-2%/C1	544	0,32	19,9
Carvão ativado (C2)	590	0,42	18,4
Ni-10%-Ru-2%/C2	312	0,26	17,8
Ni-10%-Ru-1%/C2	259	0,27	16,8
Ni-10%-Ru-2%-Ca-5%/C2	289	0,23	14,8

Fonte: o autor (2018).

Os resultados observados na Tabela 3 sugerem que os dois carvões e todos os catalisadores foram classificados como microporosos. De acordo com Thommes *et al.* (2015), materiais são classificados como microporosos quando o diâmetro dos poros é inferior a 20Å ( $D_{\text{p}} < 20 \text{\AA}$ ).

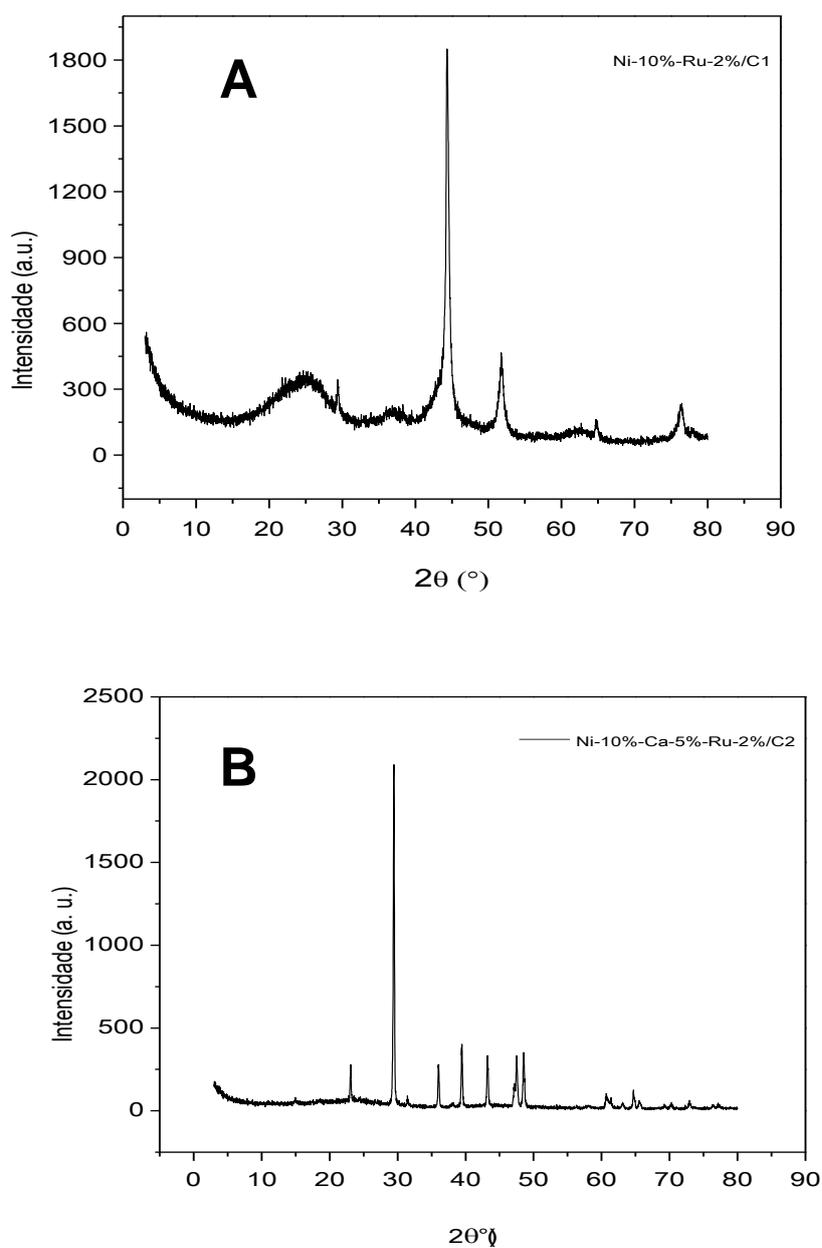
Para os catalisadores preparados a partir do carvão ativado C1, pôde-se observar uma diminuição de área superficial, em torno de 20 a 30%, após a impregnação. Esta diminuição de área está associada à eficiência da etapa de impregnação dos metais e corresponde à expectativa de diminuição pelo percentual de metais impregnados. Já para os catalisadores preparados a partir do C2, observou-se uma diminuição de área entre 43 e 56%. De acordo com trabalhos disponíveis na literatura (MA *et al.*, 2012 e PENDYALA *et al.*, 2014), este valor elevado de redução, ocorreu provavelmente devido à obstrução de poros, já que foi possível observar, também, uma elevada diminuição no volume e no diâmetro dos poros, sugerindo um possível entupimento decorrente da aglomeração de óxidos, que pode ocorrer com materiais microporosos.

Características semelhantes foram observadas por Romero *et al.* (2017) que, trabalhando com catalisadores de níquel e níquel-rutênio suportados em sílica MCM-48, observaram diminuição da área superficial, volume e diâmetro de poros do suporte para os catalisadores. Essa diminuição também foi observada por Lazaridisa *et al.* (2017) que trabalharam com catalisadores de rutênio suportados em carvão ativado.

### 4.1.2 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-x para o catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C1 e Ni(10%)-Ca(5%)-Ru(2%)/C2 podem ser observados na Figura 15A e 15B, respectivamente. Os demais difratogramas de raios-X dos carvões e dos catalisadores preparados com o carvão ativado C1 e C2, podem ser observados no Apêndice C.

**Figura 15** – Difratograma de raios-X do catalisador: A) Ni(10%)-Ru(2%)/C1; B) Ni(10%)-Ca(5%)-Ru(2%)/C2.



Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Figura 15, a banda em torno de  $25^\circ$  corresponde ao carbono do suporte (002) (LIU *et al.*, 2011). Foi possível observar picos de difração a  $2\theta = 44,5^\circ$  (111) e  $2\theta = 51,7^\circ$  (200) correspondentes ao plano cristalográfico do níquel e pico em torno de  $2\theta = 43,4^\circ$  relativo a óxido de níquel. Foi possível constatar também, a presença de picos correspondentes ao rutênio metálico, observada por uma sensível curva côncava entre  $2\theta = 42,2^\circ$  e  $2\theta = 43,8^\circ$ , indicando o empacotamento hexagonal de nanopartículas de  $\text{Ru}^0$ . Dessa forma, os picos mais intensos para o rutênio ( $2\theta = 43,8^\circ$ ) e para o níquel ( $2\theta = 44,5^\circ$ ), ficaram quase que sobrepostos, estando de acordo com os resultados encontrados na literatura (ZHANG *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2014; ROMERO *et al.*, 2017).

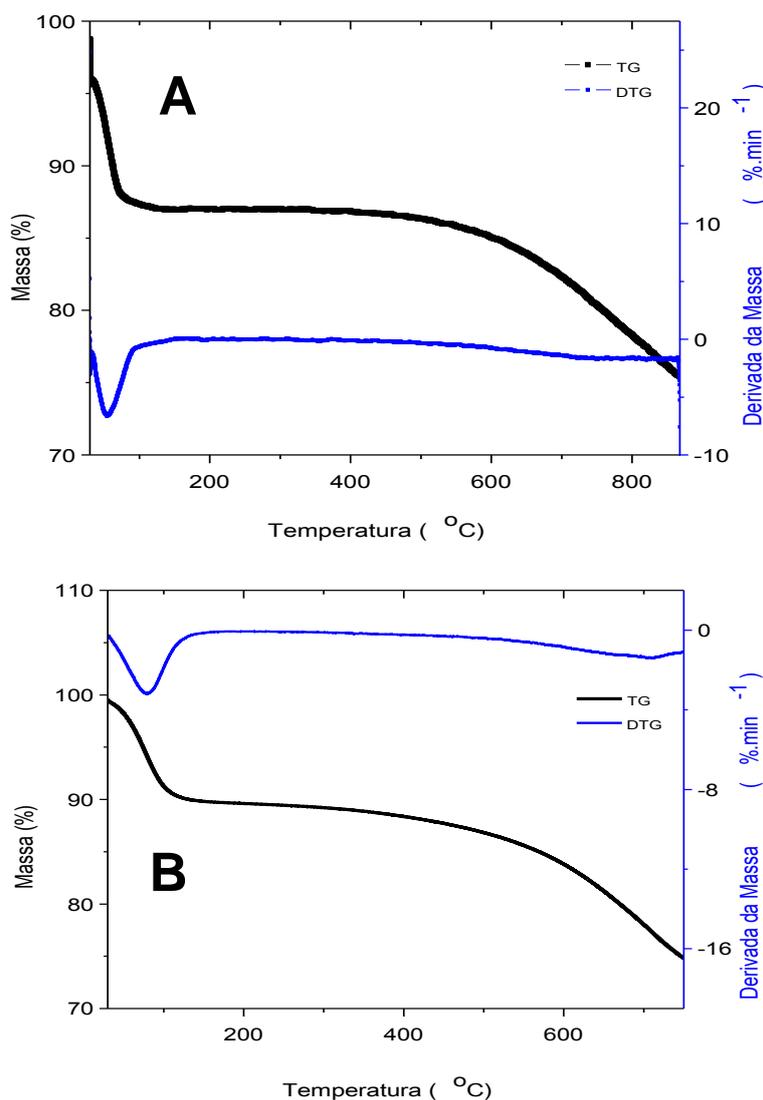
Difratogramas com características semelhantes foram observadas por Romero *et al.* (2017) que trabalharam com catalisador de níquel suportado em sílica mesoporosa (MCM-48) e por Ye *et al.* (2012) que trabalharam com catalisador de níquel suportado em alumina.

Os picos referentes ao níquel e rutênio do difratograma na Figura 15, foram semelhantes aos observadas por Romero *et al.* (2017) que trabalharam com catalisador de níquel-rutênio suportado em sílica mesoporosa (MCM-48); e os picos relacionados ao rutênio ao de Lazaridis *et al.* (2017) que trabalharam com catalisador de rutênio suportado em carvão ativado e ao de Zhang *et al.* (2011) que trabalharam com catalisador de rutênio suportado em zeólita MCM-41.

#### 4.1.3 Análise Termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica do carvão ativado comercial C1 e do carvão ativado comercial C2 estão apresentados na Figura 16.

**Figura 16** - análise termogravimétrica do carvão ativado A) C1 e B) C2.



Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Figura 16, foram observadas duas perdas de massa para os dois carvões. A primeira perda foi significativa e ocorreu abaixo de 120°C, provavelmente devido à perda de umidade e/ou água de constituição. A segunda perda foi observada a partir de 500°C, provavelmente devido à decomposição de material de carbono, não havendo gaseificação do material em até 800°C, demonstrando a estabilidade térmica do carvão, (YAGMUR *et al.*, 2008; GIL *et al.*, 2013). O gráfico da análise termogravimétrica demonstra que o carvão ativado C1 possui estabilidade térmica para a metodologia de preparação dos catalisadores, que foram calcinados e reduzidos a 500°C.

Os gráficos das análises termogravimétricas dos catalisadores preparados podem ser observados no Apêndice D e o comportamento da perda de massa com o aumento da temperatura pode ser observado também na Tabela 4.

**Tabela 4** – Perda de massa dos materiais com aumento da temperatura.

Material	Perda de Massa (%)	
	Região I (até 120°C)	Região II (acima de 500°C)
Carvão ativado (C1)	11%	12%
Ni-20%/C1	14%	13%
Ni-10%/C2	15%	14%
Ni-10%-Ru-2%/C1	15%	12%
Carvão ativado (C2)	11%	14%
Ni-10%-Ru-2%/C2	11%	13%
Ni-10%-Ru-1%/C2	11%	13%
Ni-10%-Ru-2%-Ca-5%/C2	11%	14%

Fonte: o autor (2018).

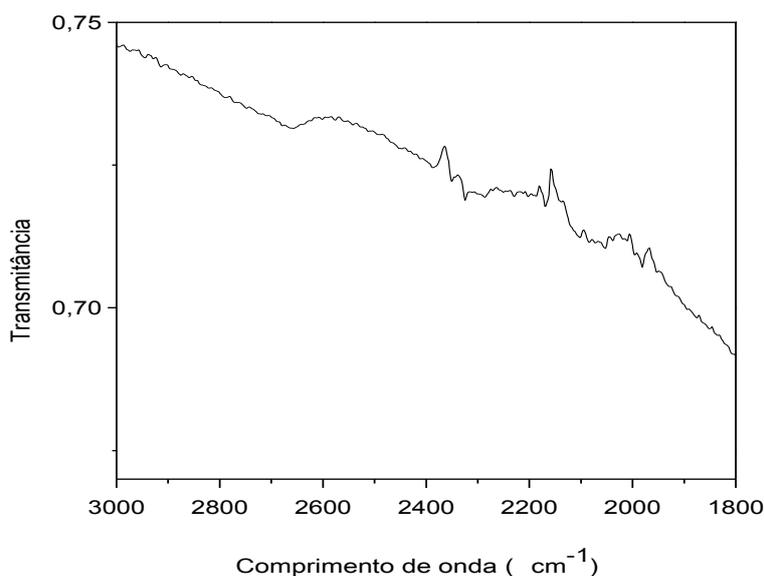
De acordo com a Tabela 4, é possível observar uma perda de massa na Região I entre 11 e 15%, provavelmente devido à perda de umidade; e uma perda de massa na Região II entre 12 e 14%, que deve estar relacionada com a decomposição de estrutura mais complexa de grupos de carbono.

Todos os materiais demonstraram elevada estabilidade térmica para as temperaturas utilizadas nas reações, que foram de até 240°C. Comportamento semelhante foi observado nas análises termogravimétricas realizadas por Silva *et al.* (2018).

#### 4.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

O gráfico com a espectroscopia de infravermelho do carvão ativado comercial C1 está apresentado na Figura 17.

**Figura 17** - FT-IR do carvão ativado comercial C1.



Fonte: o autor (2018).

Na Figura 17, as bandas localizadas entre 2400 e 2300  $\text{cm}^{-1}$  são bandas características de ligações CH/CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>. Os picos e bandas em torno de 2.100 e 2.260  $\text{cm}^{-1}$ , sugerem a presença de triplas ligações carbono-carbono, que vibram geralmente em frequências mais altas do que as outras ligações de carbono. As bandas localizadas em torno de 2500-3000  $\text{cm}^{-1}$  são características de grupos ácidos carboxílicos (SOLOMONS; FRYHLE, 2009; ANGIN, 2014). A acidez dos carvões ativados está associada diretamente à presença de grupos ácidos que contêm oxigênio (BUNDINOVA *et al.*, 2006).

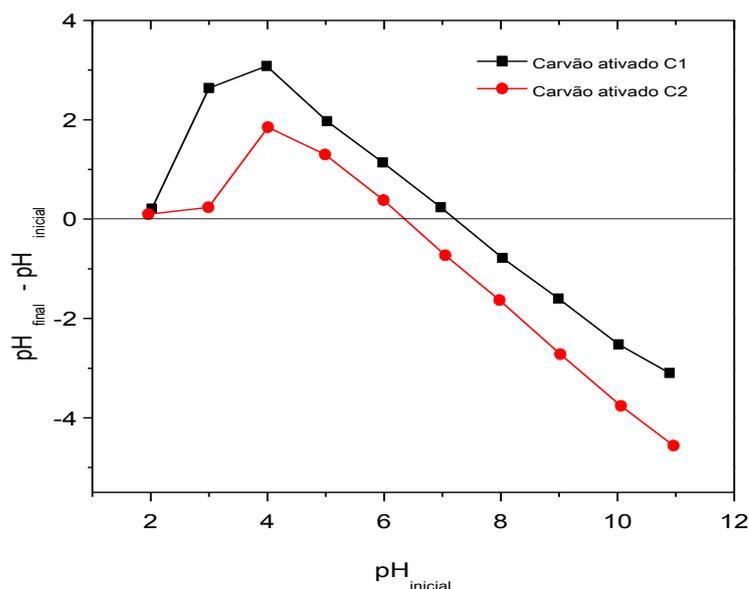
Os picos observados em aproximadamente 2362  $\text{cm}^{-1}$  e em 1570  $\text{cm}^{-1}$  demonstram a provável presença de material lignocelulósico (SOLOMONS; FRYHLE, 2009; ZHONG *et al.*, 2012). Que pode ser justificado pelo carvão ativado ter sido produzido, de acordo com a fornecedora Carbomafra S/A, a partir de produtos de origem vegetal e matérias-primas renováveis.

Todos esses picos e bandas observadas na espectroscopia de infravermelho sugerem a presença de compostos de carbono na estrutura do material. Justificando a decomposição de material de carbono com o aumento da temperatura, acima de 550°C, que foram observadas na análise termogravimétrica. Esses grupos funcionais também foram observados na espectroscopia de infravermelho dos catalisadores conforme Apêndice E.

#### 4.1.5 Ponto de carga zero

Os gráficos com o ponto de carga zero do carvão ativado comercial C1 (Carbomafra - 141L) e C2 (Carbomafra - 118S), podem ser observados na Figura 18.

**Figura 18** – Ponto de carga zero dos carvões ativados comerciais C1 e C2.



Fonte: o autor (2018).

De acordo com Regalbuto *et al.* (2016), para pH's superiores ao  $pH_{PCZ}$ , a carga da superfície líquida é negativa, atraindo, assim, espécies catiônicas. Para pH's inferiores ao  $pH_{PCZ}$ , a carga superficial é positiva, o que favorecem a adsorção de compostos aniônicos. O balanço das cargas decorrente da interação eletrostática do material com a quantidade de íons  $H^+$  e  $OH^-$  presentes numa solução, determinam o ponto no qual a carga superficial do material é nula ( $pH_{PCZ}$ ).

Pode ser observado na Figura 18, que o ponto de carga zero para o carvão ativado C1 foi 7,2 e para o carvão C2 foi de 6,3. Como as soluções de nitrato de níquel e cloreto de rutênio possuíam pH's naturais em torno de 6,5, o carvão ativado C2, provavelmente favoreceu uma maior adsorção dos metais em sua superfície, quando comparado ao carvão C1, já que não houve o ajuste do pH das soluções antes da etapa de impregnação. Entretanto, foi possível observar pelos difratogramas de raios-x, a presença dos metais na fase metálica na superfície dos catalisadores.

#### 4.1.6 Determinação dos grupos ácidos pelo método de Boehm

A quantificação dos grupos ácidos fenólicos, lactônicos e carboxílicos, realizada pelo método de Boehm podem ser observados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Determinação da acidez pelo método de Boehm.

Grupos ácidos	Carvão ativado C1		Carvão ativado C2	
	Q [mmol.g <sup>-1</sup> ]	(%)	Q [mmol.g <sup>-1</sup> ]	(%)
Fenólicos	0,98	70,00	1,00	72,46
Lactônicos	0,34	24,29	0,32	23,19
Carboxílicos	0,08	5,71	0,06	4,35

Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Tabela 5, foi possível observar uma quantidade de grupos fenólicos > grupos lactônicos > grupos carboxílicos para ambos os carvões C1 e C2. Esse caráter ácido evidencia o comportamento anfótero dos carvões que possuem  $pH_{PCZ}$  7,2 para o C1 e 6,3 para o C2.

Os resultados da titulação de Boehm estão em concordância com o resultado da espectroscopia de infravermelho, que sugeriu a presença de grupos carboxílicos; e também com o resultado da análise termogravimétrica, que sugeriu a presença de grupos fenólicos decorrentes da degradação de grupos CO até 700°C.

Esses resultados se aproximam dos resultados encontrados por Barbosa *et al.* (2014) que trabalharam com um carvão ativado preparado a partir de biomassa e observaram uma quantidade de 1,175 mmol.g<sup>-1</sup> (65,28%) de fenólicos, 0,450 mmol.g<sup>-1</sup> (25,00%) de lactônicos e 0,175 mmol.g<sup>-1</sup> (9,72%) de carboxílicos.

#### 4.1.7 Absorção atômica

A Tabela 6 apresenta os resultados da absorção atômica com o teor de níquel teórico e real na superfície dos catalisadores.

**Tabela 6** – Teor dos metais teórico e real em todos os catalisadores.

<b>Catalisador</b>	<b>%Ni<sub>Teórico</sub></b>	<b>% Ni</b>	<b>%Ru<sub>Teórico</sub></b>
Ni(10%)/C1	10	7,9	-
Ni(20%)/C1	20	16,2	-
Ni(10%)-Ru(2%)/C1	10	6,9	2
Ni(10%)-Ru(2%)/C2	10	7,1	2
Ni(10%)-Ru(1%)/C2	10	7,1	1
Ni(10%)-Ca(5%)-Ru(2%)/C2	10	7,1	2

Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Tabela 6, observou-se que para os catalisadores preparados a partir do carvão ativado C1, o teor de níquel foi de 7,9% para o catalisador com valor teórico de 10% de níquel. Já para o catalisador de Ni com teor de 20% o teor observado na absorção de 16,2, essa redução ocorreu provavelmente devido à dessorção do níquel da superfície do material, que pode ter sido provocada pela grande quantidade de íons  $\text{Ni}^{2+}$  na solução fazendo com que o equilíbrio fosse alcançado mais rapidamente, com o tempo de 72 h, favorecendo a dessorção.

Para o catalisador com Ni(10%)-Ru(2%), a diminuição do teor de níquel de 10% para 6,9%, provavelmente ocorreu devido ao equilíbrio de adsorção atingido no processo de adsorção. Este comportamento também pode ser observado nos catalisadores preparados a partir do carvão ativado C2, que apresentaram teor de níquel de 7,1%. A impregnação do rutênio foi realizada após a impregnação do níquel para minimizar possíveis perdas do catalisador já contendo o metal mais nobre.

A impregnação do rutênio efetuado após a impregnação do níquel no carvão deixou a solução de cloreto de rutênio, antes de cor preta, hialina. Esse favorecimento da impregnação do cloreto de rutênio, provavelmente ocorreu devido a uma reação de oxido-redução entre o níquel e o rutênio, na qual o níquel deve ter sofrido oxidação, favorecendo a redução do rutênio na superfície do carvão.

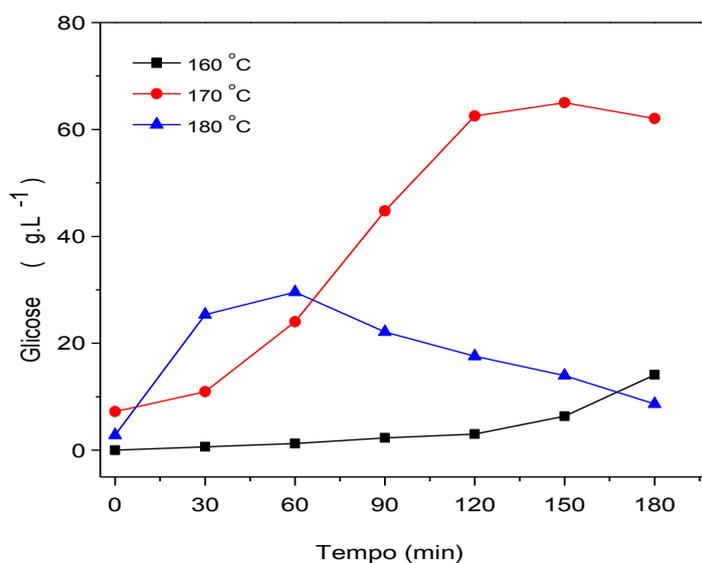
## 4.2 HIDRÓLISE DO AMIDO EM MEIO ACÉTICO

O processo de hidrólise ácida em meio acético, para conversão do amido em glicose, foi avaliado em diferentes temperaturas (160°C, 180°C e 200°C). Foi preparada uma suspensão de amido de 75 g em 750 mL de uma solução de ácido de acético a 2,5 g.L<sup>-1</sup>, com velocidade de agitação de 500 rpm, pressão 350 psi e tempo de reação de 3 h.

### 4.2.1 Efeito da concentração do ácido acético de 2,5 g.L<sup>-1</sup>

O comportamento da concentração da glicose, nas três temperaturas, com o passar do tempo pode ser observado na Figura 19.

**Figura 19** - Hidrólise ácida do amido (T = 160°C, 170°C e 180°C).



Fonte: o autor (2018).

A cinética inicial do processo de produção da glicose a 160°C foi lenta nos primeiros 120 minutos, com aumento de velocidade até 180 minutos, chegando a uma concentração em torno de 15 g.L<sup>-1</sup> ou 20%. Esta concentração de glicose provavelmente foi decorrente da baixa temperatura.

A 170°C foi possível observar uma cinética lenta nos primeiros 30 minutos, com um grande aumento linear de 30 a 120 minutos, quando a glicose atingiu sua maior concentração em aproximadamente 62 g.L<sup>-1</sup>. Após 120 minutos foi possível observar a estabilização da reação.

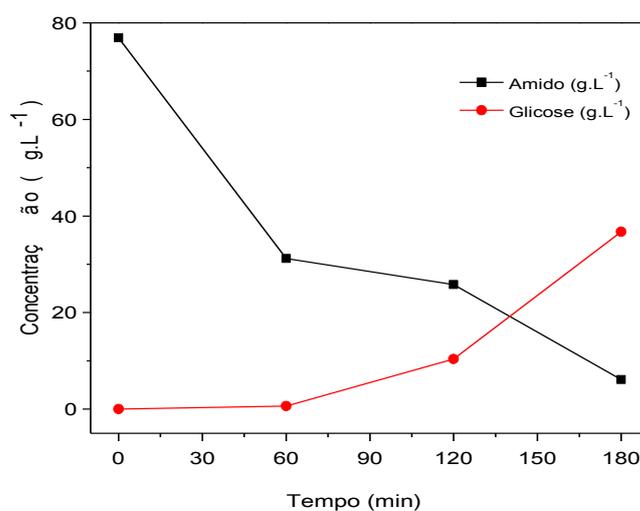
A concentração da glicose a 180°C chegou a aproximadamente 30 g.L<sup>-1</sup> nos primeiros 60 minutos. Logo, em seguida, começou a ser degradada, provavelmente pela maior temperatura ter favorecido uma maior formação de vapor.

Os resultados experimentais observados na Figura 19, para as três temperaturas, demonstram o efeito das mesmas sobre a dissociação do ácido acético, pois o aumento dos íons H<sup>+</sup> favoreceu o processo de hidrólise decorrente do aumento da temperatura. Entretanto, deve-se levar em consideração que a temperatura de 180°C desfavoreceu o processo, pois contribuiu para a degradação da glicose. Logo, a temperatura ótima para o processo de hidrólise, nas condições estudadas, esteve em torno de 170°C com tempo de reação de cerca de 120 minutos.

Estes resultados corroboram com os de Lopes *et al.* (2014), que realizaram o estudo cinético da hidrólise do amido da fécula de mandioca na presença de ácido acético 2,5 g.L<sup>-1</sup>, com volume de 750 mL, em atmosfera de N<sub>2</sub>, sistema fechado, pressão de 10 atm e variação da temperatura de 136 a 176°C. A produção máxima de glicose ocorreu em 176°C, chegando a uma concentração de 42,06 g.L<sup>-1</sup> num tempo de 4 h. Possibilitando a postulação da hipótese de um modelo fenomenológico.

A hidrólise ácida em meio acético foi realizada com uma suspensão de amido de 75 g.L<sup>-1</sup>, diminuindo-se a concentração do ácido de 2,5 g.L<sup>-1</sup> para 1,25 g.L<sup>-1</sup>, no intuito de verificar a efetividade da reação a 170°C, conforme pode ser observado na Figura 20.

**Figura 20** - Hidrólise ácida do amido (1,25 g.L<sup>-1</sup> ácido acético; T = 170°C).



Fonte: o autor (2018).

Pode-se observar na Figura 20, a diminuição da concentração do amido e o aumento da concentração de glicose. Destacando-se que, mesmo diminuindo a concentração do ácido acético, a quantidade de íons  $H^+$  continua sendo suficiente para favorecer o processo de hidrólise do amido.

Os ácidos mais utilizados em reações de hidrólise do amido são os ácidos clorídrico e sulfúrico. Essas reações com ácido clorídrico podem ser observadas nos trabalhos realizados por Li *et al.* (2017) que utilizaram amido de batata e no de Jianga *et al.* (2018) utilizando amido da goma xantana; hidrólises com ácido sulfúrico podem ser observadas no trabalho de Miranda *et al.* (2012) que hidrolisaram microalgas *Scenedesmus Obliquus*.

Entretanto, ácidos fortes como o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico, possuem alto poder de desidratação do açúcar, podendo causar carbonização da glicose no processo (MIRANDA *et al.*, 2012). Desse modo, além da utilização do ácido acético, foi levado em consideração, o tempo da reação para evitar a degradação dos carboidratos e a diminuição da sua concentração. Portanto, o processo de hidrólise do amido com ácido acético foi efetivo, considerando que é um ácido fraco e que pode ser neutralizado mais facilmente com hidróxido de sódio quando se comparado aos ácidos fortes.

A utilização do ácido acético na hidrólise é fundamental na primeira etapa do processo de hidrólise-hidrogenação-hidrogenólise, pois a etapa seguinte, que é a hidrogenação, é favorecida em meio alcalino, sendo necessária a neutralização do meio para o favorecimento da reação, justificando a utilização do ácido na implementação direta das etapas seguintes. Além disso, ácidos fortes favorecem a desativação dos catalisadores.

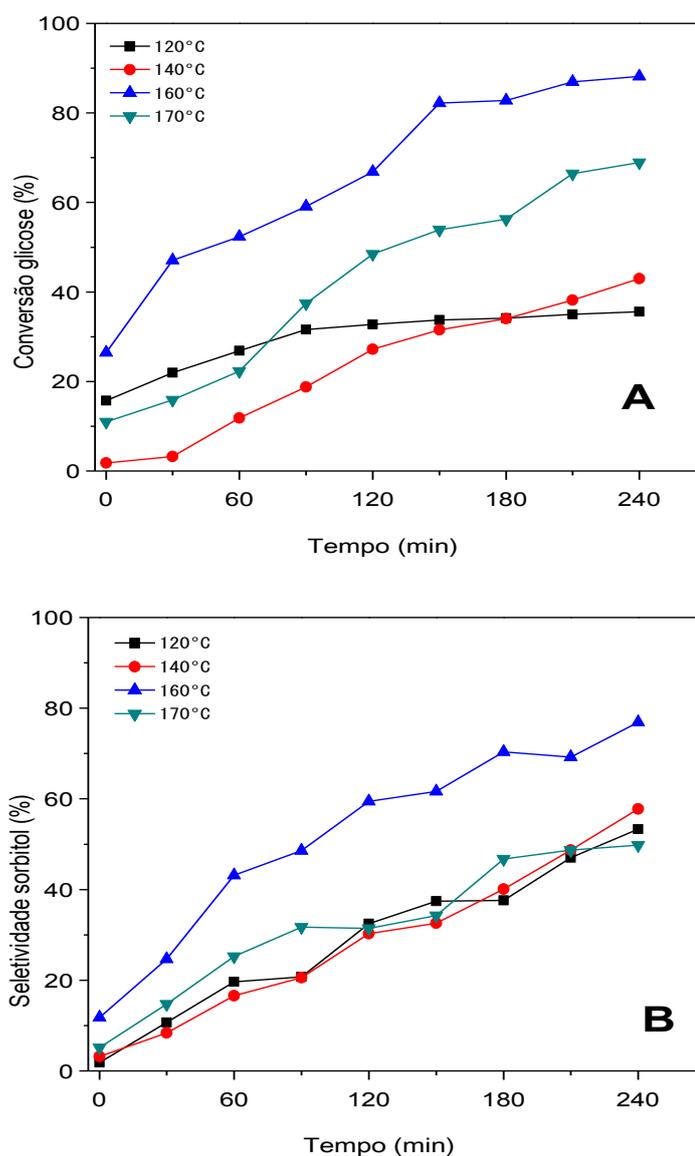
### 4.3 PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DA GLICOSE

Foram avaliados alguns parâmetros sobre o processo de hidrogenação da glicose.

#### **4.3.1 Efeito da temperatura na hidrogenação com catalisador de Ni-20%/C1**

A conversão da glicose e seletividade em sorbitol das reações de hidrogenação utilizando-se o catalisador com 20% de níquel (Ni-20%/C1) podem ser observadas na Figura 21.

**Figura 21** – A) Conversão da glicose (%); B) Seletividade em sorbitol (%).



Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Figura 21A, observou-se o aumento da conversão de glicose com o aumento da temperatura até 160°C (88,17%). Devido ao elevado percentual de conversão, a disponibilidade de glicose no meio é baixa, o que favorece a estabilidade da curva de seletividade em sorbitol nessa temperatura. No entanto, a conversão diminuiu em 170°C, provavelmente decorrente da desativação do catalisador devido às sucessivas reutilizações. De acordo com Ye *et al.* (2012) as partículas de níquel podem formar aglomerados, facilitando a desativação do catalisador e o processo de lixiviação.

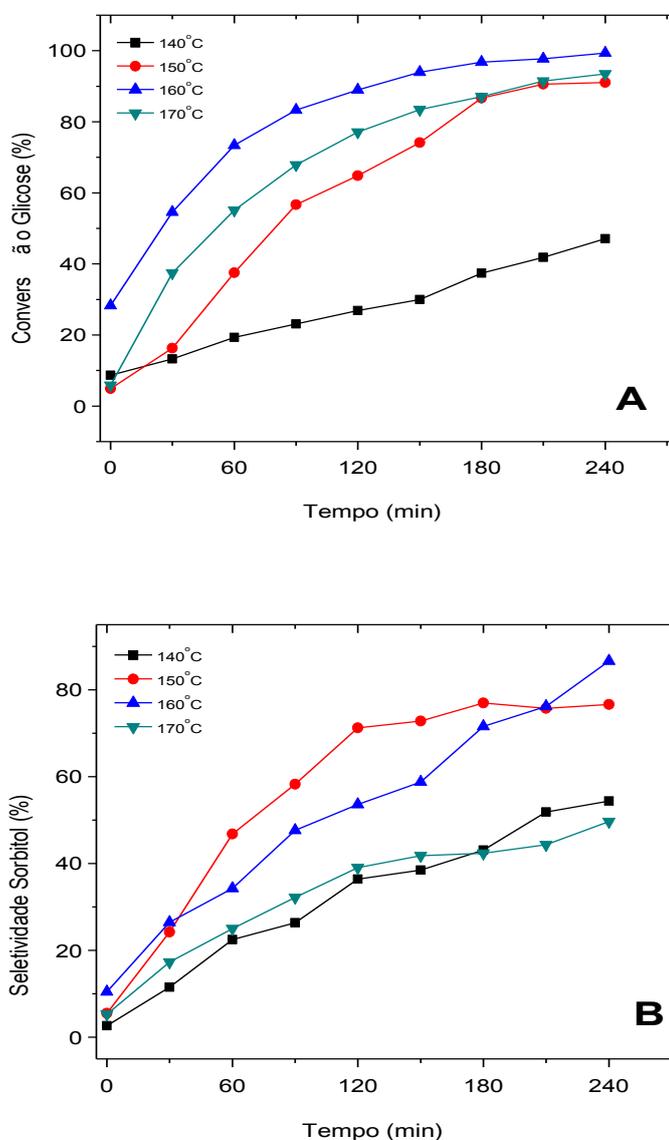
Observou-se na Figura 21B, que houve um aumento da seletividade para o sorbitol com o aumento da temperatura de 120°C (53,30%) para 160°C (76,90%), porém

a concentração do mesmo diminuiu ao atingir 170°C (49,83%). Esse decréscimo pode estar relacionado com a formação de outros subprodutos, provocando reações consecutivas, justificando a diminuição da seletividade em sorbitol.

#### 4.3.2 Efeito da temperatura na hidrogenação com catalisador de Ni(10%)/C1

A conversão da glicose e a seletividade em sorbitol das reações com o catalisador de Ni(10%)/C1 podem ser observadas na Figura 22.

**Figura 22** – A) Conversão da glicose (%); B) Seletividade em sorbitol (%).



Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Figura 22A, observou-se o aumento da conversão com o

aumento da temperatura de 140 a 160°C, chegando a 99,33%, ocorrendo um pequeno decréscimo em 170°C (93,4%). Observou-se na Figura 22B, que houve um aumento da seletividade para o sorbitol com o aumento da temperatura de 140°C (54,4%) para 160°C (86,6%), porém a seletividade diminuiu em 170°C (49,68%), provavelmente devido à formação de outros subprodutos.

O aumento da temperatura no processo de hidrogenação da glicose aumentou a seletividade em sorbitol para os dois catalisadores de níquel utilizados no processo. Entretanto, observa-se que, em certo ponto, esse aumento começa a limitar a reação, reduzindo a seletividade. Este comportamento está de acordo com o observado por Dabbawala *et al.* (2016).

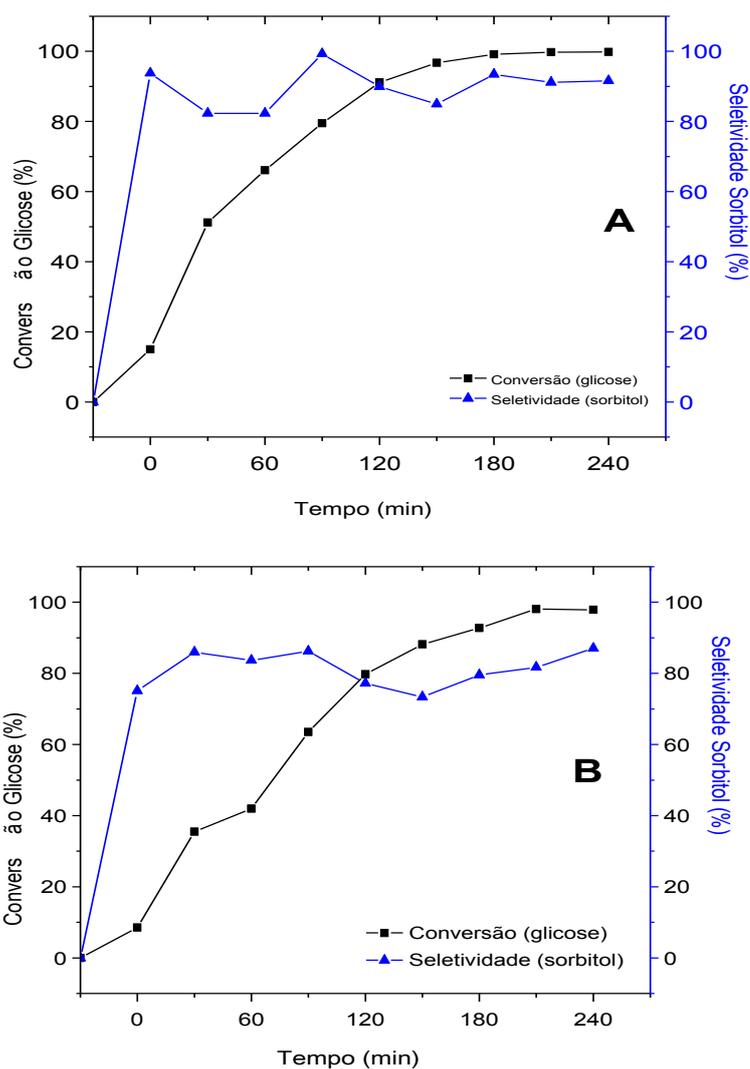
A influência do aumento da temperatura sobre a taxa de reação do processo de hidrogenação da glicose foi observada por Jianping *et al.* (2004), que utilizaram catalisadores de Níquel de Raney, e por Singh *et al.* (2018) que também utilizaram catalisadores de níquel.

#### **4.3.3 Influência do catalisador bimetálico e do meio reacional**

A partir dos resultados dos estudos de hidrogenação realizados com os catalisadores de níquel, foi preparado um catalisador com 10% de níquel combinado com 2% de rutênio, para avaliar a influência deste metal, atuando junto ao níquel no processo de hidrogenação.

A reação de hidrogenação da glicose e a influência do meio reacional, neutro e acético, utilizando o catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C a 160°C, pode ser observado na Figura 23.

**Figura 23** – A) Hidrogenação em meio aquoso; B) Hidrogenação em meio acético.



Fonte: o autor (2018).

Observou-se que o maior consumo de glicose na reação de hidrogenação ocorreu em meio aquoso neutro (Figura 23A). Após 4 h de reação, foi obtida uma conversão de 99,84%. Enquanto que em meio aquoso acético a conversão foi de 97,85% (Figura 23B). O comportamento das reações, em meio neutro e meio ácido, foram semelhantes. O menor consumo de glicose em meio acético ocorreu provavelmente devido à competição entre a glicose e  $H^+$  pelos sítios ativos do catalisador.

A maior seletividade em sorbitol ocorreu em meio aquoso neutro, em torno de 91,60%. Enquanto que em meio aquoso acético, a seletividade sofreu uma pequena diminuição ficando em torno de 87,04%. A conversão da glicose e a seletividade em sorbitol, em função do tempo de reação do processo de hidrogenação, utilizando o

catalisador de Ni(7%)-Ru(2%)/C em meio aquoso neutro e ácido, podem ser observadas respectivamente nas Figuras 23A e 23B.

Os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos por Romero *et al.* (2017), que trabalharam com catalisadores bimetálicos de Ru-Ni/SiO<sub>2</sub> mesoporoso (razão molar entre os metais 0,15-1,39), obtendo seletividade entre 29-100% em sorbitol. Também foram obtidos resultados semelhantes aos de Aho *et al.* (2015), que trabalharam com catalisadores de rutênio suportados em nanotubos de carbono para hidrogenação de glicose, obtendo seletividade em sorbitol entre 28,8 - 96,1%.

#### 4.3.4 Efeito do teor de metal no catalisador no processo de hidrogenação da glicose

O efeito do teor de níquel no catalisador na melhor temperatura (160°C), pode ser observado na Tabela 7.

**Tabela 7** – Efeito do teor de níquel no catalisador no processo de hidrogenação da glicose em meio neutro a 160°C em 4h de reação.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	Rendimento (%)
Ni(20%)/C1	88,2	76,9	67,8
Ni(10%)/C1	99,3	86,6	86,5
Ni(10%)-Ru(2%)/C1	99,8	91,6	91,4
Ni(10%)-Ru(2%)/C1*	97,8	87,0	85,1

\*Reação em meio ácido.

Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Tabela 7, foi possível observar que a diminuição do teor de níquel de 20% para 10%, considerando a mesma temperatura, aumentou o rendimento da reação em sorbitol. Isso provavelmente ocorreu devido a melhor dispersão do metal na superfície do suporte, minimizando a formação de aglomerados de partículas de níquel no catalisador Ni(10%)/C, aumentando assim, a superfície de contato do níquel com as moléculas de glicose, favorecendo o processo de hidrogenação.

Já para o catalisador de Ni(10%)-Ru(2%)/C houve um crescimento no rendimento da reação, quando comparado aos catalisadores com apenas níquel. Observou-se que o rutênio atuou promovendo a reação de hidrogenação, fazendo com

que o rendimento em sorbitol chegasse a 91,4%, demonstrando a eficiência do catalisador.

O rutênio provavelmente interagiu com o níquel, favorecendo a dispersão dos metais na superfície do suporte, aumentando a estabilidade do catalisador, melhorando sua resistência à desativação, que foi observada no seu desempenho catalítico reacional e na ausência de lixiviação do níquel durante a hidrogenação. Este comportamento, também foi observado por Liu *et al.* (2019) que estudaram a hidrogenação da glicose com catalisador Ru-W suportado em SiO<sub>2</sub>.

A Tabela 8 apresenta um estudo comparativo de conversão e seletividade de reações de hidrogenação da glicose com o presente trabalho.

**Tabela 8** - Estudo comparativo de conversão e seletividade de reações de hidrogenação.

<b>Catalisador</b>	<b>T (°C)</b>	<b>P (MPa)</b>	<b>X (%)</b>	<b>Sorbitol (%)</b>	<b>Referência</b>
Ni-2%Cu-1%Al-1%/HTL	133	5,0	73	93	Zhang <i>et al.</i> (2013)
Ru-2%/CA	120	1,9	30	28,8	Aho <i>et al.</i> (2015)
Ru-3,3%/CNT	120	1,9	99	88	Aho <i>et al.</i> (2015)
Ru-5%/AFPS	100	5,5	69	98	Dabbawala <i>et al.</i> (2016)
Ni-NiO	150	5,0	95	88	Singh <i>et al.</i> (2018)
Ru-1%-10%-W/CA	205	4,0	99,3	-	Liu <i>et al.</i> (2019)
Ni(20%)/C	160	4,8	88,2	76,9	Este trabalho
Ni(10%)/C	160	4,8	99,3	86,6	Este trabalho
Ni(10%)-Ru(2%)/C	160	4,8	99,8	91,6	Este trabalho

\*Suportes: CNT – Nanotubos de Carbono; CA – Carvão Ativado; AFPS- Polímero Nanoporoso de Amina Funcionalizada; HTL-Hidrotalcita.

Fonte: o autor (2018).

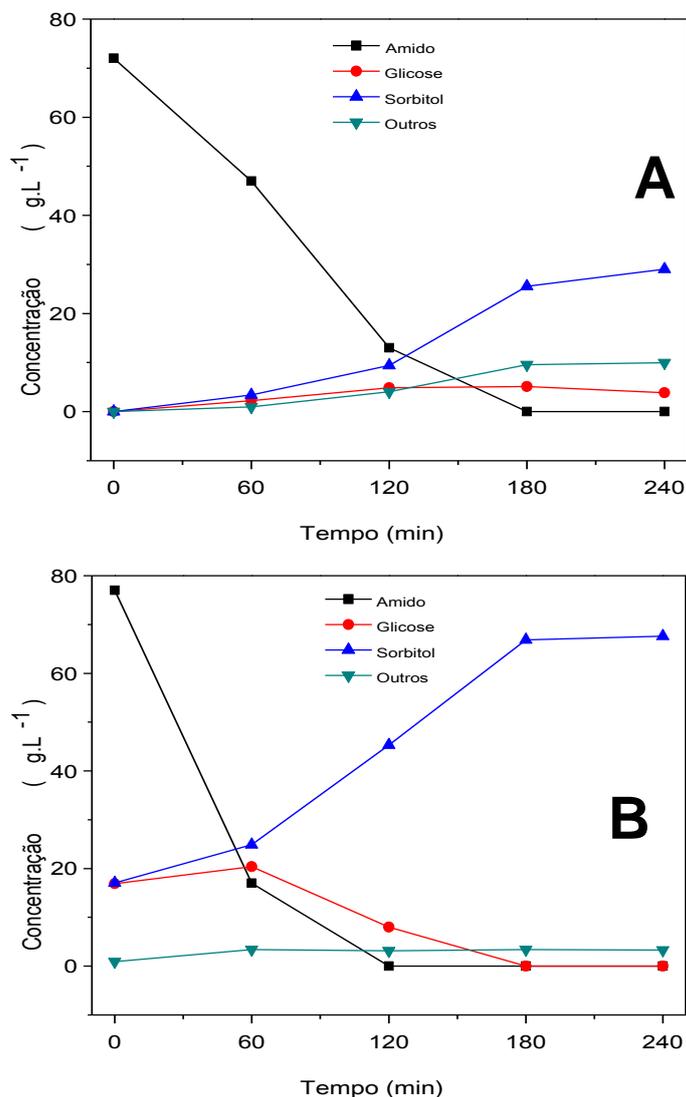
De acordo com a Tabela 8, foi possível observar que o processo de hidrogenação, utilizando-se diversos tipos de catalisadores, vem sendo bastante estudados, incluindo trabalhos recentes. Observou-se que os valores de conversão da glicose e seletividade em sorbitol variaram de acordo com a temperatura, pressão, tipo de metais e teor dos mesmos na superfície do catalisador. Com valores de conversão que variaram de 30 a 99% e valores de seletividade em sorbitol variando de 29 a 98%. De acordo com Dabbawala *et al.* (2016), o processo de hidrogenação da glicose, aparentemente é simples, mas possui diversas etapas e caminhos possíveis que podem afetar diretamente a reação.

Observou-se ainda que, o rutênio é muito utilizado no processo, porém, pelo seu alto valor comercial, é interessante explorar não só a eficiência de outros metais, como também a sinergia entre metais no processo, como por exemplo, o catalisador de Ni-Ru utilizado neste trabalho. Desta forma, utilizando um percentual menor de rutênio, aumentando a carga de um metal que possui menor valor agregado, sem comprometer a conversão e a seletividade das reações, pode ser bastante promissor para as reações de hidrogenação da glicose.

#### 4.4 ETAPA DE HIDRÓLISE-HIDROGENAÇÃO

A reação de hidrólise do amido e hidrogenação da glicose foi realizada simultaneamente. Nesta etapa foram avaliados: a temperatura, o teor de rutênio na superfície do catalisador e dois tipos de carvão ativado comercial como suportes. O comportamento das reações, utilizando-se o catalisador preparado com o carvão C1 e com o carvão C2, pode ser observado na Figura 24.

**Figura 24** – A) Hidrólise-hidrogenação ( $T = 180^{\circ}\text{C}$ ) Ni(10%)-Ru(2%)/C1; B) Hidrólise-hidrogenação ( $T = 180^{\circ}\text{C}$ ) Ni(10%)-Ru(2%)/C2.



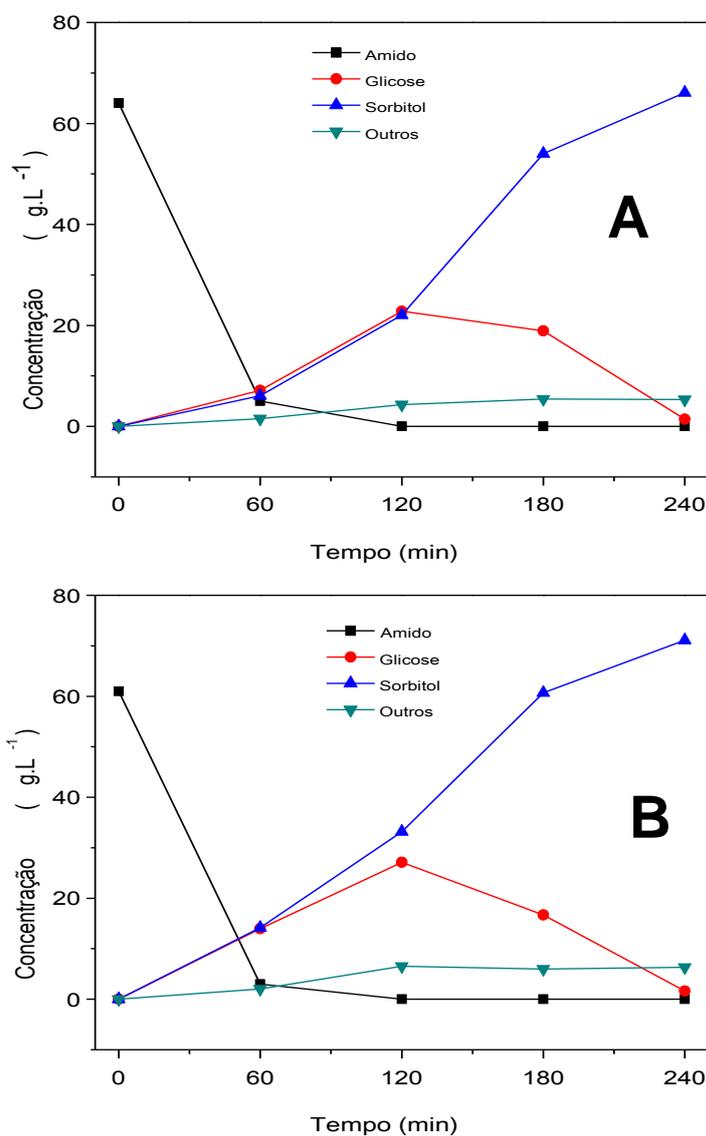
Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Figura 24, é possível observar que praticamente todo amido foi consumido em 180 minutos (Figura 24A) e que o consumo do amido ocorreu em até 120 minutos (Figura 24B). Na Figura 24A, observou-se que a produção de sorbitol foi cerca de  $29 \text{ g.L}^{-1}$ . Enquanto que na Figura 24B, foi possível observar uma maior quantidade de glicose formada, sendo a mesma praticamente toda consumida até o final da reação, fazendo com que a produção de sorbitol fosse bem mais elevada, em torno de  $67 \text{ g.L}^{-1}$ .

A maior produção de sorbitol, utilizando-se o catalisador C2, esteve associada à sua estabilidade e sua maior atividade catalítica, já que, além da produção de sorbitol ser

menor na reação com o catalisador C1, observou-se que ao final da reação, a solução apresentou coloração esverdeada, indicando uma possível lixiviação do níquel da superfície do catalisador. De acordo com Sapunov *et al.* (2013), mesmo sendo bastante utilizados no processo de hidrogenação, catalisadores de níquel podem apresentar lixiviação. Foi avaliada a influência do teor de rutênio na superfície do catalisador sobre as reações, conforme pode ser observado na Figura 25.

**Figura 25** – A) Hidrólise-hidrogenação (T=200°C) Ni(10%)-Ru(2%)/C2; B) Hidrólise-hidrogenação (T=200°C) Ni(10%)-Ru(1%)/C2.



Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Figura 25, foi possível observar comportamento semelhante entre as duas reações. Praticamente todo amido foi consumido em até 120 minutos, a concentração de glicose aumenta até os primeiros 120 minutos e em seguida, começa a

cair, devido à aceleração da hidrogenação com formação de uma maior quantidade de sorbitol, chegando-se a aproximadamente  $71 \text{ g.L}^{-1}$  para o catalisador com 2% de rutênio e  $66 \text{ g.L}^{-1}$  para o catalisador com 1% de rutênio, no tempo de 4 h de reação.

Na Tabela 9, pode-se observar um resumo dos efeitos do teor de rutênio nos catalisadores, do tipo de carvão ativado utilizado como suporte e da temperatura sobre o processo de hidrólise-hidrogenação.

**Tabela 9** – Efeito dos fatores estudados sobre o processo de hidrólise-hidrogenação.

Catalisador	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Concentração de sorbitol ( $\text{g.L}^{-1}$ )
Ni(10%)-Ru(2%)/C1	180	29,06
Ni(10%)-Ru(2%)/C2	180	67,60
Ni(10%)-Ru(2%)/C2	200	71,08
Ni(10%)-Ru(1%)/C2	200	66,07

\* P = 4,8 MPa;  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ g}$ ;  $V_{\text{sol}} = 750 \text{ ml}$ ; V.A. = 500 RPM; [HAc] = 2,5 g;  $m_{\text{amido}} = 75 \text{ g}$ .

Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Tabela 9, observou-se que na mesma temperatura, o catalisador com o carvão ativado C2 obteve maior concentração de sorbitol. Possivelmente devido as suas características estruturais, como área superficial elevada e grupos funcionais ácidos, que favoreceu o processo de adsorção dos metais em sua superfície, aumentando sua estabilidade e atividade, quando comparado ao carvão C1. De acordo com Lazaridis *et al.* (2015) que trabalharam com catalisadores de rutênio e platina suportados em carvão ativado, as características do suporte são fundamentais, pois podem exercer uma atividade significativa na conversão da glicose.

Para o carvão ativado C2, o aumento do teor de rutênio de 1% para 2% em sua superfície, aumentou a concentração do sorbitol formado após 4 h de reação. Provavelmente, este aumento está relacionado a maior atividade do rutênio na reação de hidrogenação.

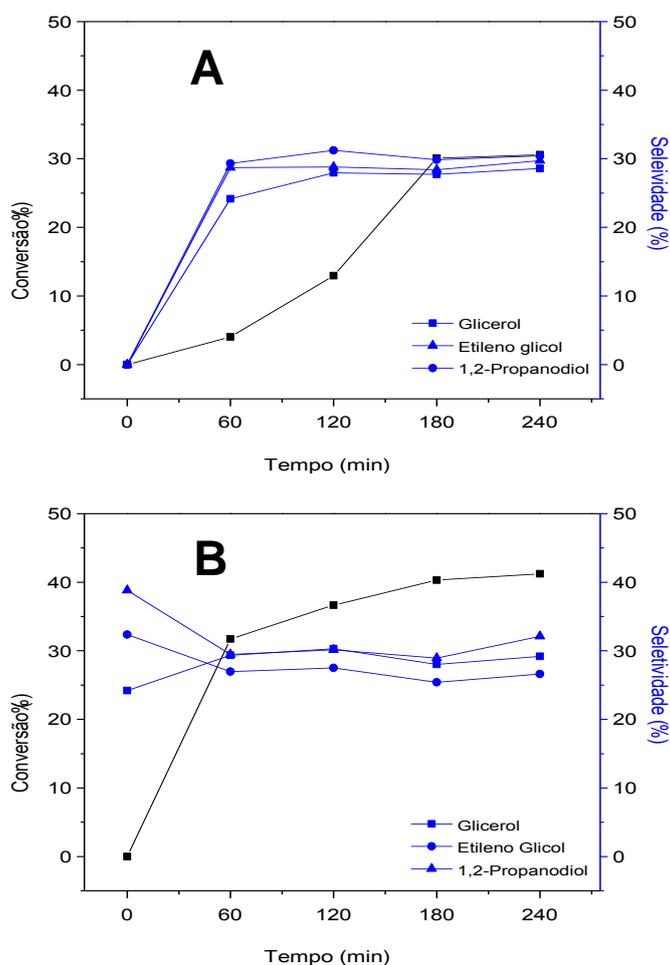
O aumento da temperatura de  $180^{\circ}\text{C}$  para  $200^{\circ}\text{C}$ , utilizando o catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C2, favorece a formação de glicose da hidrólise do amido, a partir do aumento da presença de íons  $\text{H}^{+}$  em meio homogêneo, oriundo da dissociação quase que total do ácido acético, de acordo com os resultados obtidos por Lopes *et al.* (2014). Por isso, a temperatura também exerceu influência direta na reação de hidrogenação da

glicose, que é confirmada a partir da observação do aumento da concentração de sorbitol, corroborando com os resultados obtidos por Jianping *et al.* (2004).

#### 4.5 PROCESSO DE HIDROGENÓLISE DO SORBITOL

Foram realizadas reações a partir da hidrogenólise direta do sorbitol, avaliando-se a influência da temperatura e do teor de metal na superfície dos catalisadores. As seletividades, utilizando-se o catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C2 a 200°C e a reação a 220°C, podem ser observadas na Figura 26.

**Figura 26** - Hidrogenólise do sorbitol: Ni(10%)-Ru(2%)/C2 a A) 200°C; B) 220°C.

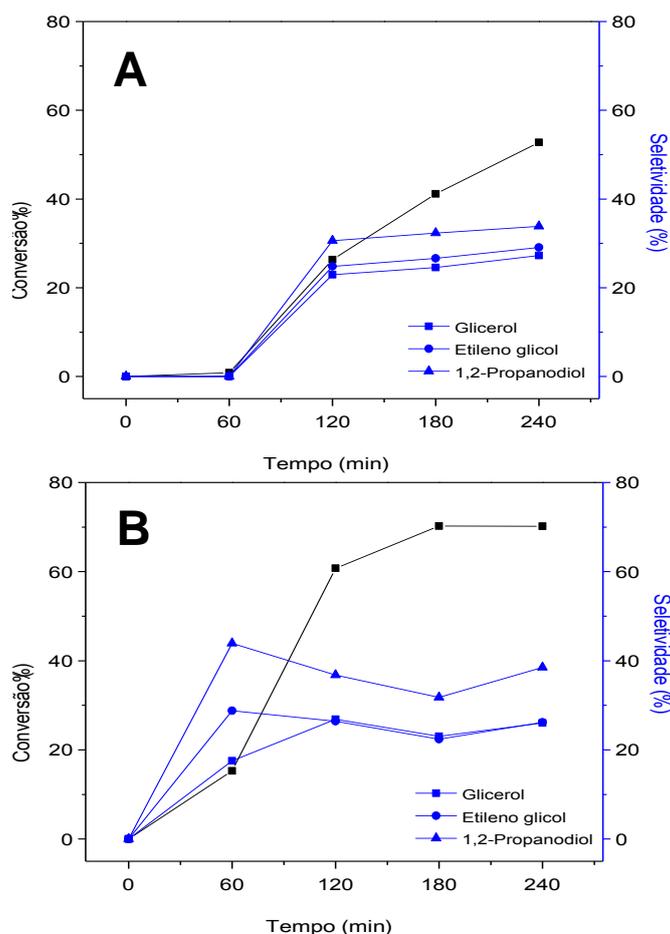


Fonte: o autor (2018).

Comparando-se as Figuras 26A e 26B, foi possível observar que o aumento da temperatura, aumentou a conversão do sorbitol de 58 para 71% após 4 h de reação. Esse

aumento favoreceu a seletividade em 1,2-propanodiol, diminuindo a seletividade em glicerol e etileno glicol. Explicada pelo favorecimento da quebra de ligações C-O, já que houve o aumento em seletividade em 1,2-propanodiol e diminuição de glicerol. A reação de hidrogenólise do sorbitol utilizando catalisador Ni(10%)-Ru(1%)/C2 a 200 e 220°C, pode ser observada na Figura 27.

**Figura 27** - Hidrogenólise do sorbitol: Ni(10%)-Ru(1%)/C2 a A) 200°C; B) 220°C.



Fonte: o autor (2018).

Para o catalisador Ni(10%)-Ru(1%)/C2, o aumento da temperatura, observado na Figura 26A e 26B, aumentou a conversão do sorbitol de aproximadamente 39% a 55% após 4 h de reação. Esse aumento favoreceu a seletividade em 1,2-propanodiol em comparação com a seletividade em etileno glicol, conforme o favorecimento das quebras de ligações C-O.

Esse comportamento do aumento da temperatura sobre a reação de hidrogenólise de sorbitol, também foi observado por Banu *et al.* (2011) que descreveram um aumento de conversão de sorbitol quando se aumentou a temperatura de 200 para 220°C,

entretanto, não observaram significativo aumento de conversão, quando a temperatura foi aumentada para 230°C.

Comparando-se a Figura 26A com a Figura 27A a 200°C, é possível observar a influência do aumento do teor de rutênio no catalisador sobre a reação. O aumento da carga de rutênio de 1% para 2% aumentou a conversão do sorbitol de aproximadamente 39% a 58%; e comparando-se a Figura 26B com a Figura 27B a 220°C, a conversão de sorbitol aumentou de aproximadamente 58% para 71%.

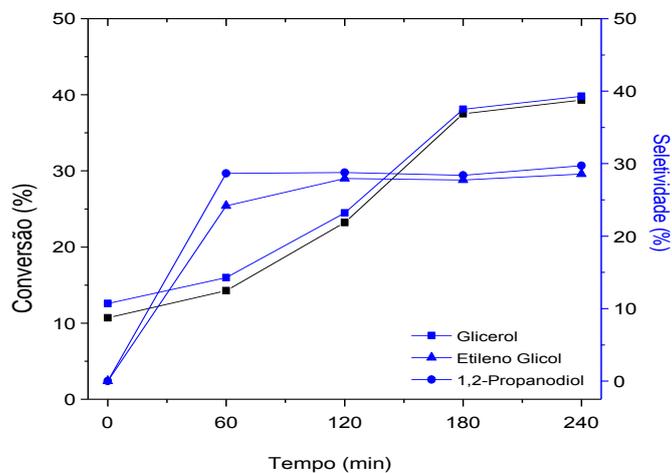
Comportamento semelhante foi observado por Pang *et al.* (2018), que utilizaram catalisador Ru-Sn suportado em carvão ativado. Observaram que o aumento da carga de estanho na superfície do catalisador afetou sensivelmente a seletividade da reação em glicóis, sugerindo que o rutênio tem maior atuação na etapa de hidrogenação do que na quebra de ligações C-C.

Esse aumento da carga de rutênio pode estar influenciando na sinergia entre o níquel-rutênio e diminuindo a atuação do níquel na quebra de ligações entre os carbonos, o que justificaria a diminuição da conversão do sorbitol e a diminuição da seletividade em 1,2-propanodiol. De acordo com Banu *et al.* (2011), que realizaram a hidrogenólise do sorbitol utilizando catalisadores de níquel, o níquel atua principalmente na clivagem de ligações entre carbonos C3-C4, gerando principalmente 1,2-propanodiol.

De acordo com esse comportamento observado na comparação entre os gráficos das Figuras 28 e 29, pode-se sugerir que a sinergia do catalisador níquel-rutênio atua, principalmente, com o níquel quebrando as ligações entre carbonos e o rutênio direcionando a reação na etapa de hidrogenação, sendo o rutênio, um promotor, possivelmente, responsável por direcionar o caminho da reação.

Na Figura 28, pode ser observado o comportamento da reação de hidrogenólise utilizando um catalisador com teor de cálcio em sua superfície Ni(10%)-Ca(5%)-Ru(2%)/C2 a 220°C. Foi retirado o hidróxido de cálcio do meio reacional, sendo utilizado o meio neutro para a reação.

**Figura 28** - Hidrogenólise do sorbitol utilizando catalisador Ni(10%)-Ca(5%)-Ru(2%)/C2 a 220°C.

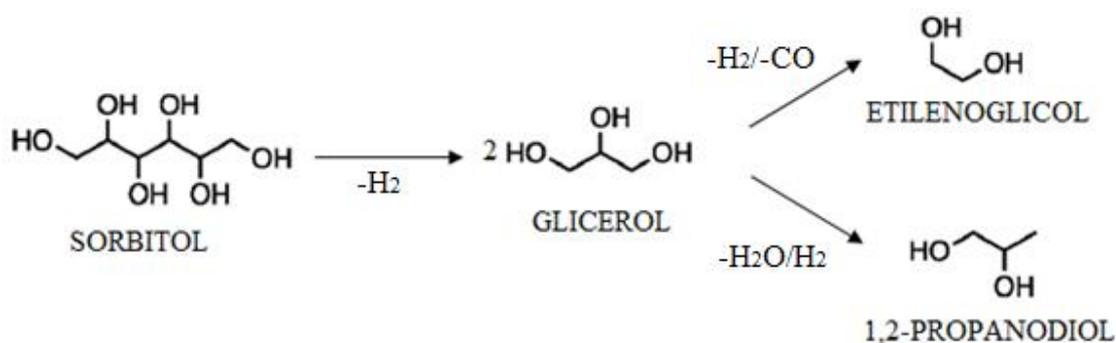


Fonte: o autor (2018).

Na Figura 28, foi possível observar que a conversão do sorbitol diminuiu, comparando-se esta reação com todas as reações observadas nas Figuras 26A e 26B e 27A e 27B. Além disso, observou-se que a seletividade em glicerol aumentou consideravelmente para aproximadamente 40% e que a seletividade em glicóis foi reduzida para próximo de 16%. Entretanto, a seletividade em produtos voláteis observada foi elevada, em torno de 45%.

De acordo com Chen *et al.* (2013), os principais produtos formados na hidrogenólise do sorbitol são o glicerol, o etileno glicol e o 1,2-propanodiol. Entretanto, alguns outros produtos voláteis devem ser considerados no processo, tais como: o metano, o gás carbônico, o hexano, dentre outros.

Na Figura 29, pode-se observar um mecanismo de reação proposto para a hidrogenólise do sorbitol, utilizando-se os catalisadores de níquel-rutênio suportados nos carvões ativados utilizados.

**Figura 29** – Mecanismo de reação da hidrogenólise do sorbitol.

Fonte: o autor (2018).

No processo de hidrogenólise do sorbitol (Figura 29), a desidrogenação de um grupo hidroxila secundário proporcionou a clivagem retro-aldólica de ligação entre os carbonos C3-C4, do sorbitol, formando duas moléculas de glicerol. Posteriormente, ocorreram duas reações consecutivas: a desidrogenação/descarbonilação do glicerol formando etileno glicol; e a desidratação/hidrogenação do glicerol formando propanodiol-1,2. A Tabela 10 apresenta um resumo com os dados de conversão e seletividade em função da temperatura, do tipo de catalisador e do teor de metal em sua superfície em 4h de reação.

**Tabela 10** – resumo dos dados de conversão e seletividade em 4 h de reação.

Catalisador	T (°C)	X Sorbitol	Seletividade				
			GL (%)	EG (%)	1,2 PD (%)	Soma Glicóis	VLT (%)
Ni(10%)-Ru(2%)/C2	200	58,5	26,8	29,1	34,6	63,7	9,5
Ni(10%)-Ru(2%)/C2	220	71,6	25,8	26,5	40,7	67,2	6,9
Ni(10%)-Ru(1%)/C2	200	39,3	28,6	29,7	30,4	60,1	11,3
Ni(10%)-Ru(1%)/C2	220	55,2	29,2	26,6	32,1	58,7	12,1
Ni(10%)-Ca(5%)-Ru(2%)/C2	220	43,8	38,9	4,3	11,8	16,2	44,9

Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Tabela 10, para o catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C2, variando-se a temperatura de 200°C a 220°C, observou-se o favorecimento não só a clivagem retro-aldólica do sorbitol formando glicerol, como também a sua desidratação/hidrogenação aumentando a seletividade em 1,2 propanodiol.

Comparando-se os catalisadores com teor de rutênio diferentes, na mesma temperatura de 220°C, observou-se um aumento da conversão, sugerindo que a clivagem retro-aldólica foi favorecida, entretanto não houve mudança significativa na seletividade dos produtos formados.

Comparando as reações a 220°C, utilizando-se o catalisador tri-metálico, com cálcio em sua superfície, na mesma temperatura, observou-se uma baixa conversão do sorbitol com alta seletividade em produtos voláteis, que pode ser justificada pela diminuição da quebra de ligações C3-C4. Isso sugere que a basicidade do meio reacional favoreceu fortemente a reação de hidrogenólise, visto que esta influência foi observada no trabalho desenvolvido por Zhang *et al.* (2016), que estudaram os efeitos de aditivos alcalinos na hidrogenólise do sorbitol.

Na Tabela 11, pode-se observar um resumo comparativo de trabalhos disponíveis na literatura, variando o tipo de catalisador, pressão, temperatura, conversão e seletividade nas reações de hidrogenólise do sorbitol.

**Tabela 11** - resumo comparativo de trabalhos de hidrogenólise de sorbitol da literatura.

<b>Catalisador</b>	<b>T (°C)</b>	<b>P (MPa)</b>	<b>X (%)</b>	<b>S (GL) (%)</b>	<b>S (EG) (%)</b>	<b>S (PD) (%)</b>	<b>Referência</b>
3%-Ru NFC	220	8,0	91,8	7,9	18,8	33,6	Zhao <i>et al.</i> (2010)
6%-Ni-Pt-1% NaY	220	6,0	59	7,0	10,0	72,0	Banu <i>et al.</i> (2011)
0,5%Ce-30%-Ni Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	7,0	99,8	2,4	7,1	25,5	Ye <i>et al.</i> (2012)
Ni-Mg (3:7)	200	4,0	67,8	21,1	26,0	33,7	Chen <i>et al.</i> (2013)
3%-Ru/NFC	220	8,0	70,6	6,5	14,6	17,1	Zhou <i>et al.</i> (2014)
10%-Ni/C	220	5,0	100,0	7,1	16,6	30,0	Zhang <i>et al.</i> (2016)
4%-Ru/AMCN	210	6,0	27,3	9,9	23,8	35,1	Guo <i>et al.</i> (2017)
6%-Ni SrHAP-R	200	6,0	68,0	-	21,8	27,3	Shanthia <i>et al.</i> (2018)
10%(Ni)-Ru(1%)/C2	220	4,8	71,5	25,8	26,5	40,7	Este trabalho
Ni(10%)-Ru(2%)/C2	220	4,8	58,5	26,8	29,1	34,6	Este trabalho

\*Suportes: - CNT – Nanotubos de Carbono; - NFC – Nanofibras de Carbono; - AMCN – Nanofibras de Carbono modificada com -NH<sub>2</sub>; - SrHAP-R – Hidroxiapatita modificada com estrôncio.

Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Tabela 11, observou-se a complexidade dos caminhos das reações e das variáveis na hidrogenólise do sorbitol. Alguns trabalhos, como os de Zhao *et al.* (2010), Ye *et al.* (2012) e Zhang *et al.* (2016) alcançaram elevadas conversões, acima de 90%, entretanto a seletividade em glicóis foi significativamente baixa. Por outro lado, alguns trabalhos, como o de Banu *et al.* (2011) apresentou conversão de 59%, mas com seletividade em 1,2-propanodiol de 72%.

Ainda na Tabela 11, observou-se a grande influência que o aumento da pressão e da temperatura possui sobre a conversão do sorbitol, entretanto aumentando a seletividade em materiais voláteis. É importante considerar a interação entre esses dois fatores atuando com o tipo de metal, do suporte e da carga metálica na superfície dos catalisadores.

Os resultados apresentados neste trabalho evidenciam a interação entre os metais e o suporte no processo de hidrogenólise, como também a influência do meio reacional no processo. Visto que, o catalisador trimetálico, com cálcio metálico/óxido de cálcio em sua superfície, desfavoreceu a reação, já que o hidróxido de cálcio foi retirado do meio diminuindo a conversão e a seletividade.

Com o catalisador bimetálico com 10% de níquel e 2% de rutênio, foi possível obter uma considerável conversão (71,5%), quando comparada aos valores obtidos nos trabalhos disponíveis na literatura. Com uma seletividade em 1,2-propanodiol em torno de 40%, valor superior a grande maioria dos trabalhos que podem ser observados na Tabela 8.

#### 4.6 MODELAGEM CINÉTICA HOMOGÊNEA

A modelagem cinética foi realizada visando otimizar o processo de hidrólise-hidrogenação.

##### 4.6.1 Reação em fase homogênea (líquida)

Visando o desenvolvimento do processo em uma só etapa, optou-se pela aplicação de um ácido orgânico, com uma avaliação previa de suas isotermas de adsorção, considerando os efeitos da concentração do ácido e da temperatura, no que diz respeito ao aumento ou diminuição de sua presença na superfície metálica do catalisador responsável pela reação de hidrogenação.

#### 4.6.1.1 Influência da Temperatura na Dissociação do Ácido acético

Os experimentos realizados preliminarmente permitiu associação os efeitos da dissociação do ácido acético em meio aquoso àqueles da temperatura do processo de hidrólise ácida do amido, segundo o mecanismo proposto nas equações 28 e 29.



Levando a constante de dissociação do ácido acético em meio aquoso.

$$K_{AC} = \frac{K_A}{K_{-A}} = \frac{C_{AC^-} \cdot C_{H^+}}{C_{HAC}} ; C_{H^+} \cong C_{H_3O^+} \quad (30)$$

Desta maneira, procurou-se encontrar uma expressão que melhor representasse a influência deste parâmetro operacional sob a reação de hidrólise ácida a alta temperatura na suspensão de amido (Equação 31).

$$K_{AC} = \frac{C_{H^+}^2}{C_{HAC}} ; C_{H^+} = (K_{AC} C_{HAC})^{\frac{1}{2}} ; K_{AC} = f(T) \quad (31)$$

Considerando a equação de Henderson-Hasselbalch, foi calculado o valor da concentração de íons acetato  $[A^-]$ .

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (32)$$

Sendo  $[AH]$  é a concentração molar do ácido acético. Aplicando a Equação 5, determinou-se a concentração do íon acetato, para a reação de hidrólise ácida. Sabendo-

se que o pH inicial da solução de ácido acético foi 3,32 (medido experimentalmente) para a concentração molar de 0,0417 M (2,5 g/L), com o pKa tabelado de 4,76, então:

$$3,32 - 4,76 = \log \frac{[A^-]}{0,0417} \quad (33)$$

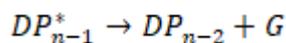
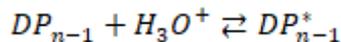
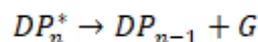
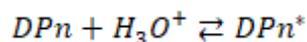
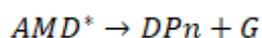
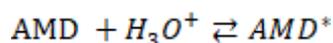
Foi possível determinar o valor da concentração de  $[A^-]$ , a partir da equação (6), obtendo-se  $[A^-] = 1,514 \times 10^{-3}$ . Em seguida pode-se então calcular o valor de  $K_{AC}$ , conforme o resultado apresentado na Equação 34.

$$K_{AC} = \frac{C_{H^+}^2}{C_{HAC}} = \frac{(1,514 \times 10^{-3})^2}{0,0417} = 5,50 \times 10^{-5} \quad (34)$$

#### 4.6.2 Mecanismo de Hidrólise Ácida

Segundo o mecanismo cinético fenomenológico proposto, Figura 30, que considera como etapa homogênea a formação de oligômeros e glicose.

**Figura 30** – Mecanismo de hidrólise ácida do amido (LOPES *et al.* 2014).



\*AMD - amido; AMD\* - amido ativado; DP<sub>n</sub>\*, DP<sub>n-1</sub>, DP<sub>n-2</sub> – intermediários instáveis.

Fonte: o autor (2018).

A etapa de produção da glicose foi suposta como obedecendo a Lei de velocidade da reação, segundo a Equação (35), considerando todas as etapas reacionais de primeira ordem.

$$r_G = k_2 C_{AMD^*} + k_3 C_{DP_n^*} + k_4 C_{DP_{n-1}^*} + \dots \quad (35)$$

Através dos resultados obtidos da hidrólise ácida do amido em presença do ácido acético, em um reator batelada para tempos de operação de 0 a 240 minutos, aplicou-se a teoria da aplicação da aproximação do estado estacionário aos intermediários instáveis. Sob a hipótese cinética de primeira ordem, obteve-se uma expressão de velocidade de reação para a formação dos produtos intermediários instáveis, segundo mecanismo proposto por LOPES *et al.* (2014).

$$\frac{dC_{AMD^*}}{dt} \approx 0 ; \quad \frac{dC_{DP_n^*}}{dt} \approx 0 ; \quad \frac{dC_{DP_{n-1}^*}}{dt} \approx 0 ; \dots \dots \quad (36)$$

Nas quais as concentrações  $C_{AMD^*}$ ,  $C_{DP_n^*}$  e  $C_{DP_{n-1}^*}$  referem-se aos componentes representados no esquema reacional anterior como intermediários instáveis, suas taxas de produção podendo ser escritas conforme as expressões 37, 40 e 43, respectivamente.

$$\frac{dC_{AMD^*}}{dt} = k_1 C_{AMD} C_{H_3O^+} - k_{-1} C_{AMD^*} - k_2 C_{AMD^*} \approx 0 \quad (37)$$

$$k_1 C_{AMD} (K_{AC} C_{HAC})^{1/2} - (k_{-1} + k_2) C_{AMD^*} \approx 0 \quad (38)$$

Logo, obtém-se:

$$C_{AMD}^* = \frac{k_1 C_{AMD} (K_{AC} C_{HAC})^{1/2}}{(k_{-1} + k_2)} \quad (39)$$

Aplicando o conceito do estado estacionário aproximado na Equação (40).

$$\frac{dC_{DP_n}^*}{dt} = k'_1 C_{DP_n} C_{H_3^+O} - k'_{-1} C_{DP_n}^* - k_3 C_{DP_n}^* \approx 0 \quad (40)$$

$$k'_1 C_{DP_n} (K_{AC} C_{HAC})^{1/2} - (k'_{-1} + k_3) C_{DP_n}^* \approx 0 \quad (41)$$

Então, obtém-se:

$$C_{DP_n}^* = \frac{k'_1 C_{DP_n} (K_{AC} C_{HAC})^{1/2}}{(k'_{-1} + k_3)} \quad (42)$$

Novamente, segundo o princípio do estado estacionário aproximado:

$$\frac{dC_{DP_{n-1}}^*}{dt} = k'_2 C_{DP_{n-1}} C_{H_3^+O} - k'_{-2} C_{DP_{n-1}}^* - k_4 C_{DP_{n-1}}^* \approx 0 \quad (43)$$

$$k'_2 C_{DP_{n-1}} (K_{AC} C_{HAC})^{1/2} - (k'_{-2} + k_4) C_{DP_{n-1}}^* \approx 0 \quad (44)$$

Resultando na equação 45:

$$C_{DP_{n-1}}^* = \frac{k_2' C_{DP_{n-1}} (K_{AC} C_{HAC})^{1/2}}{(k_{-2}' + k_4)} \quad (45)$$

Considerando a reação de hidrólise ácida do amido monitorada pelo produto final a glicose tem-se, a taxa de produção de glicose:

$$r_G = \frac{k_2 k_1 C_{AMD} (K_{AC} C_{HAC})^{1/2}}{(k_{-1} + k_2)} + \frac{k_3 k_1' C_{DP_n} (K_{AC} C_{HAC})^{1/2}}{(k_{-1}' + k_3)} + \frac{k_4 k_2' C_{DP_{n-1}} (K_{AC} C_{HAC})^{1/2}}{(k_{-2}' + k_4)} + \dots \quad (46)$$

$$r_G = (K_{AC} C_{HAC})^{1/2} \left\{ \frac{k_2 C_{AMD}}{(k_{-1} + k_2)/k_1} + \frac{k_3 C_{DP_n}}{(k_{-1}' + k_3)/k_1'} + \frac{k_4 C_{DP_{n-1}}}{(k_{-2}' + k_4)/k_2'} + \dots \right\} \quad (47)$$

Como  $k_1 = k_1' = k_2$  ;  $k_{-1} = k_{-1}' = k_2$  ;  $k_2 = k_3 = k_4$  , adotou-se:

$$k = \frac{k_2}{(k_{-1} + k_2)/k_1} = \frac{k_3}{(k_{-1}' + k_3)/k_1'} = \frac{k_4}{(k_{-2}' + k_4)/k_2'} = \dots = \dots$$

Substituindo a relação anterior na equação (47), tem-se, a equação (48) para determinar a velocidade de reação da produção da glicose.

$$r_G = k (K_{AC} C_{HAC})^{1/2} \{ C_{AMD}^0 - C_G \} \quad (48)$$

Considerando como condição inicial que em  $t = 0$  ;  $C_{AMD} = C_{AMD}^0$  e monitorando-se a concentração da glicose ao longo da reação.

A equação diferencial (48), inserida em um balanço de massa para o reator batelada utilizado foi resolvida numericamente por um método de integração do tipo Runge Kutta de 4ª ordem, ao qual se associa uma rotina de otimização (BOX, 1965). Neste procedimento de cálculo foram atribuídos valores de inicialização para a constante de velocidade, envolvida no processo de hidrólise ácida do amido. Os valores calculados das concentrações foram glicose são comparados aos valores experimentais. O procedimento de otimização recorreu à minimização de uma função objetivo ( $f_0$ ) definida como a diferença quadrática entre os valores experimentais e os calculados das concentrações do componente da reação ( $f_0 = \sum [C_{i\_EXP} - C_{i\_m}]^2$ ).

Os cálculos foram efetuados, utilizando-se como ferramenta computacional o software Visual Fortran versão 8.0, proporcionando a resolução da equação diferencial elaborada do modelo cinético. Os valores da constante de velocidade e equilíbrio da equação 21, do processo de hidrólise ácida quantificada estão apresentadas na Tabela 12, para as temperaturas de 160 e 170°C.

**Tabela 12** – Constante de Velocidade da Reação de Hidrólise Ácida na Presença do Ácido Acético. Erro médio na T=160° C é 7,32 % e na T=170° C é 7,21 %.

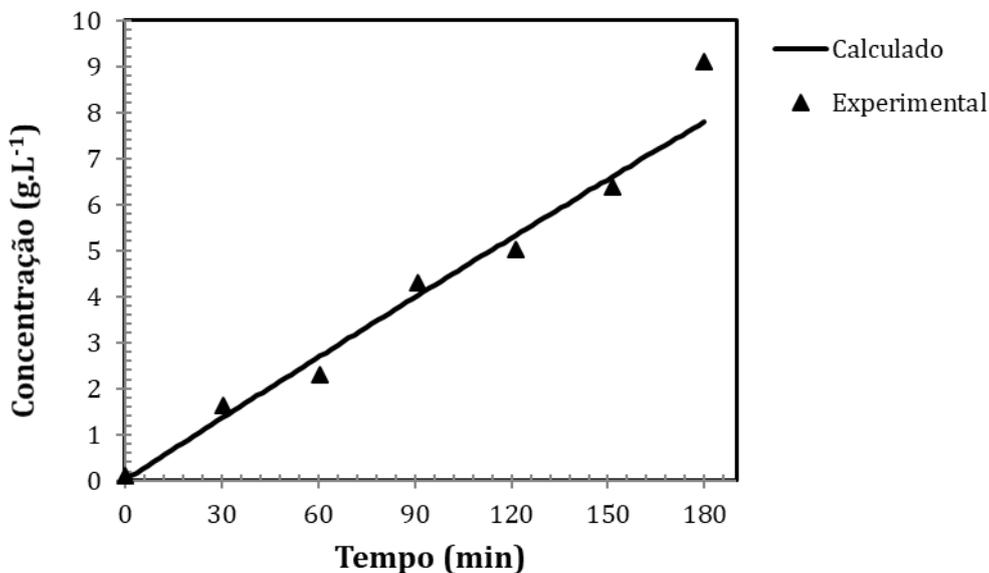
Constante de Velocidade	160 (°C)	170 (°C)
$k_h$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$3,00 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-1}$
KAC	$9,00 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-3}$

Fonte: o autor (2018).

É possível observar, Tabela 12, que o aumento da temperatura aumentou a constante de hidrólise e a constante de equilíbrio da reação, pois a temperatura favorece a dissociação dos íons  $H^+$  do ácido acético.

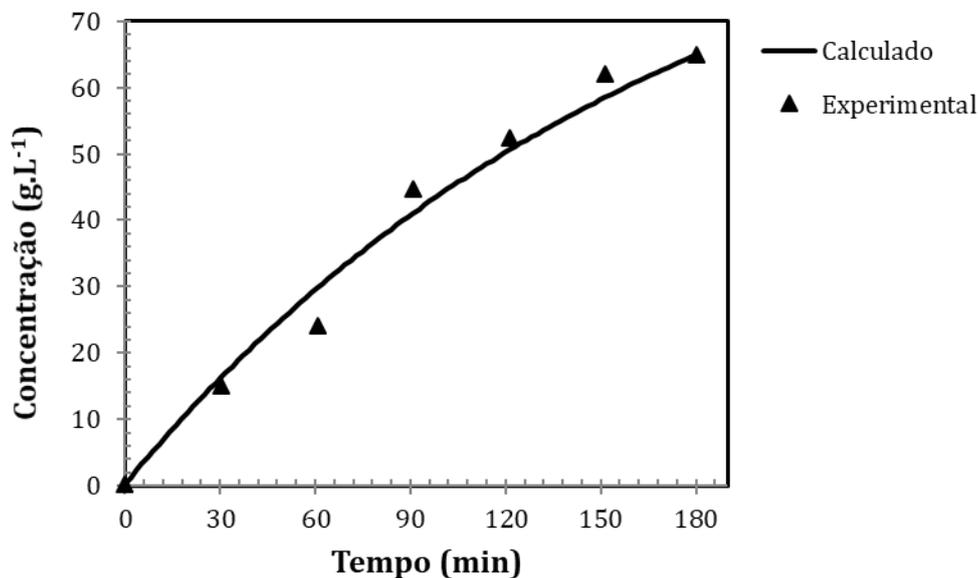
Nas Figuras 31 e 32, é possível observar o ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto para as temperaturas de 160 e 170°C, respectivamente.

**Figura 31** - Modelagem Cinética da Hidrólise Ácida do Amido em Meio Acético. Condições operacionais:  $T=160^{\circ}\text{C}$ ;  $V_L=0,75 \times 10^{-3} \text{m}^3$ ;  $C_{\text{AMC}}^0=100 \text{g.L}^{-1}$ ;  $C_{\text{HAC}}=2,5 \text{g.L}^{-1}$ .



Fonte: o autor (2018).

**Figura 32** - Modelagem cinética da hidrólise ácida do amido em meio acético. Condições operacionais:  $T=170^{\circ}\text{C}$ ;  $V_L=0,75 \times 10^{-3} \text{m}^3$ ;  $C_{\text{AMC}}^0=100 \text{g.L}^{-1}$ ;  $C_{\text{HAC}}=2,5 \text{g.L}^{-1}$ .

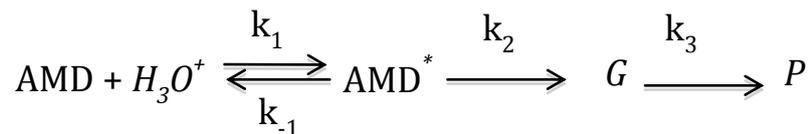


Fonte: o autor (2018).

De acordo com as Figuras 31 e 32, observou-se um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético proposto para a hidrólise ácida do amido em meio acético. Entretanto, o modelo proposto, não se adequou para a temperatura de  $180^{\circ}\text{C}$

devido o aparecimento da reação de degradação consecutiva da glicose com a provável formação de HMF (hidroximetilfurfural), oriundo da desidratação da glicose, o qual não foi identificado nas análises realizadas por cromatografia líquida utilizando a coluna AMINEX HPX - 87H da BIORAD. Desta maneira, a não detecção dos produtos de prováveis degradação impossibilitou o cálculo das constantes de velocidade envolvidas no modelo proposto. A adequação de uma lei de velocidade consecutiva para o modelo, recorrendo à resolução analítica das etapas de reação, optando-se pelo cálculo a partir dos avanços envolvidos na reação, levando em consideração a formação e o consumo de glicose. Os ajustes das concentrações dos constituintes envolvidos na reação foram realizados a partir de uma simulação utilizando o software EXCEL, das equações diferenciais obtidas a partir do modelo (Figura 33) resolvidas analiticamente.

**Figura 33** - Mecanismo simplificado das etapas de reação consecutivas aplicado a condição de  $T = 180^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: o autor (2018).

$$\frac{dC_{A^*}}{dt} = -k_2 C_{A^*} ; \quad k_2 = k_{hid} (K_{AC} C_{HAc})^{0,5} \quad (49)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_2 C_{A^*} - k_3 C_G ; \quad k_3 = k_{deg} \quad (50)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_3 C_G \quad (51)$$

Aplicando o método do fator de integração para a resolução das equações diferenciais, obtém-se:

$$C_{A^*} = 100 \times \text{EXP} \left[ -k_{hid} \times \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0,5} \times t \right] \quad (52)$$

$$C_G = 100 \times \left( \frac{k_{hid} \times \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0,5}}{k_{deg} - k_{hid} \times \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0,5}} \right) \times \left\{ \text{EXP} \left[ -k_{hid} \times \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0,5} \times t \right] - \text{EXP} \left[ -k_{deg} \times t \right] \right\} \quad (53)$$

$$C_P = 100 \times \left\{ \begin{array}{l} 1 - \text{EXP} \left[ -k_{hid} \times \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0,5} \times t \right] - \left( \frac{k_{hid} \times \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0,5}}{k_{deg} - k_{hid} \times \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0,5}} \right) \\ \times \left\{ \text{EXP} \left[ -k_{hid} \times \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0,5} \times t \right] - \text{EXP} \left[ -k_{deg} \times t \right] \right\} \end{array} \right\} \quad (54)$$

Os resultados obtidos para as constantes de velocidade da reação de hidrólise a 180°C são apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13** – Constante de velocidade da reação de hidrólise ácida na presença do ácido acético. Erro médio na T = 180°C foi 2,82 %.

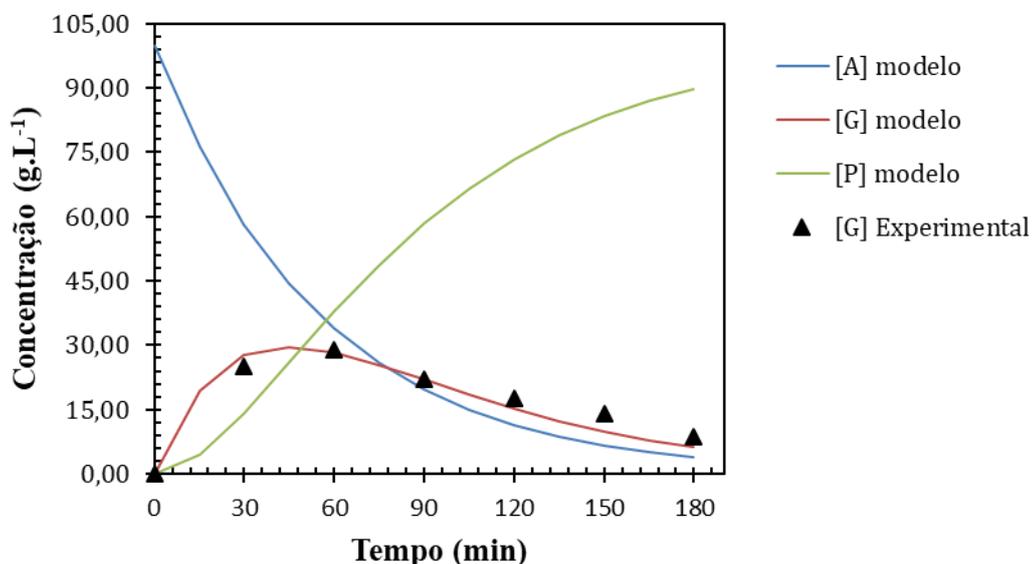
Constante de Velocidade	180 (°C)
$k_h$ (min <sup>-1</sup> )	$1,12 \times 10^{-1}$
K <sub>AC</sub>	$9,20 \times 10^{-3}$
$k_{deg}$ (min <sup>-1</sup> )	$2,70 \times 10^{-2}$

Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Tabela 13, é possível observar uma constante de hidrólise e de equilíbrio a 180°C da mesma ordem de grandeza das constantes à 160 e 170°C. Entretanto a constante  $k_{deg}$  representa a degradação da glicose que foi convertida em produto que não se pôde identificar.

O ajuste dos dados experimentais do consumo de glicose ao modelo proposto pode ser observado na Figura 34.

**Figura 34** – Ajuste a partir da simulação do modelo consecutivo de formação e degradação da glicose oriunda da hidrólise ácida do amido em meio acético. Condições operacionais:  $T=180^{\circ}\text{C}$ ;  $V_L=0,75 \times 10^{-3} \text{m}^3$ ;  $C_{\text{AMC}}^0=100 \text{g.L}^{-1}$ ;  $C_{\text{HAC}}=2,5 \text{g.L}^{-1}$ .



\*[A] – Amido; [G] – Glicose; [P] – Produtos não detectados.

Fonte: o autor (2018).

Na Figura 34, foi possível observar um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto para  $180^{\circ}\text{C}$ , levando em consideração a degradação da glicose e formação de produtos não detectáveis na coluna utilizada.

#### 4.7 MODELAGEM CINÉTICA HETEROGÊNEA (GÁS-LÍQUIDO-SÓLIDO)

A transformação direta do amido em produtos valorizados polióis (sorbitol) e glicóis (glicerol, propanodiol-1,2 e etileno glicol), ainda não é aplicada de forma industrial segundo Lima Filho (1996), e precisa ser estudada, pois é de grande importância para indústria química, com o novo conceito de biorrefinarias dedicadas. Neste contexto, apresenta-se o desenvolvimento de modelos cinéticos ligados à possibilidade do processo em duas etapas e numa única etapa, para produção de polióis e derivados.

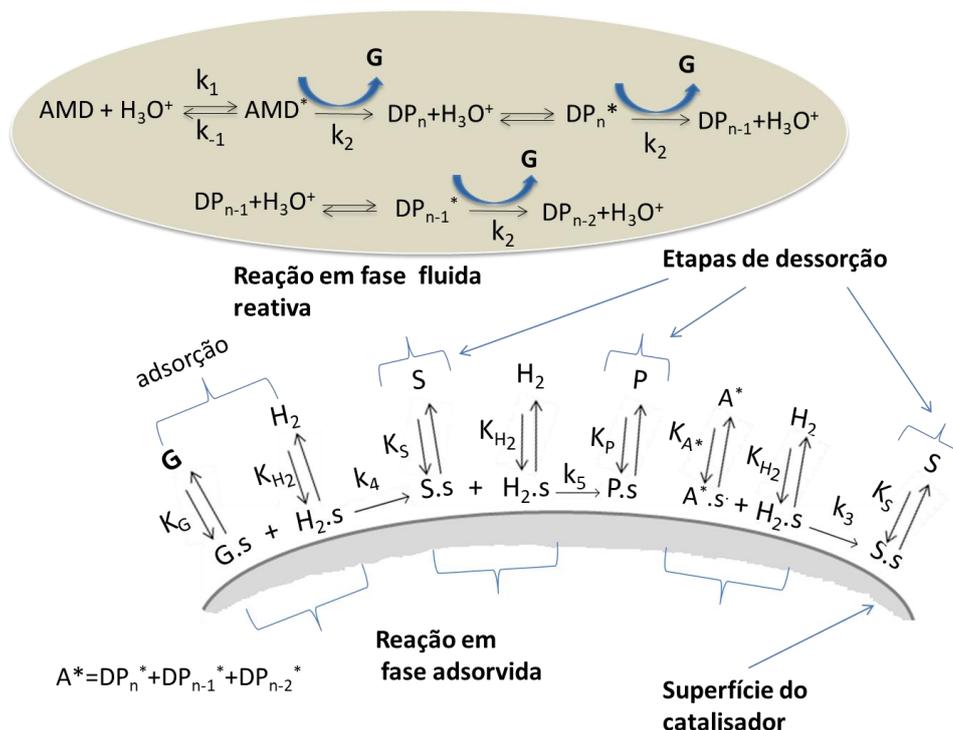
#### 4.7.1 Modelagem cinética Heterogênea associada aos efeitos de superfície

A necessidade da otimização da reação de hidrólise ácida do amido associada à hidrogenação e/ou hidrogenólise de forma direta, dando sacarídeos, hexitóis e polióis (C5, C4, C3, C2 e monoalcoóis) torna-se indispensável, com o desenvolvimento de um equipamento adequado, muitas vezes para minimização do tempo de reação e do crescimento do rendimento e da seletividade em produtos de alto valor agregado.

Vários estudos cinéticos do processo de hidrogenação e hidrogenólise de sacarídeos e polióis sugerem um comportamento de cinética de 1<sup>a</sup> ordem em relação ao reativo estudado. Este fator, associando ao conhecimento de um modelo cinético fenomenológico que representa a transformação destes sacarídeos por hidrogenação e/ou hidrogenólise, conduziram a escolha das melhores condições operacionais em função do objetivo procurado (ARIONO, 1984; ABREU, 1985; ROESYADI, 1987; SOUSA, 1993; LIMA FILHO, 1996). Neste trabalho foi fixado como objetivo principal procurar melhores condições para a hidrólise ácida seguida da hidrogenação catalítica do amido em uma só etapa de processamento hidrólise-hidrogenação-hidrogenólise.

Os resultados obtidos para a evolução cinética mostraram que a partir da proposição de que toda a superfície do catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C2 empregado na reação de hidrogenação possua a mesma atividade para adsorção, e que todos os sítios ativos da superfície apresentem a mesma entalpia de adsorção. Além de que exista interação entre as moléculas de glicose oriunda da hidrólise ácida de maneira rápida e hidrogênio adsorvidas, em sítios ativos distintos, aplica-se a hipótese de Langmuir-Hinshelwood para o mecanismo representado esquematicamente associada à hidrólise ácida em fase fluída (líquida), conforme apresentado na Figura 35.

**Figura 35** – Mecanismo global proposto para a reação de hidrólise-hidrogenação-hidrogenólise direta do amido.



Fonte: o autor (2018).

As reações de hidrogenação-hidrogenólise em meio ácido, levam a uma preocupação devido à facilidade da desativação física dos catalisadores utilizados. A partir da ocupação de sítios ativos por adsorção, levando à necessidade da otimização da razão entre a concentração do ácido acético (catalisador homogêneo) no meio aquoso e a eficiência do catalisador bimetálico Ni(10%)-Ru(2%)/C2, aplicado ao processamento direto do amido, associado ao efeito da temperatura de reação responsável pelo aumento do valor da constante de equilíbrio do ácido acético, segundo o mecanismo proposto anteriormente nas equações 26 e 27. E As Equações 28 e 29, que representam a dependência termodinâmica da dissociação do ácido acético com a temperatura do meio reacional.

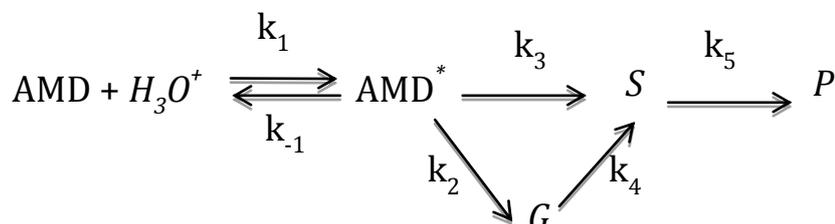
O aumento da temperatura de processamento reacional favorece a presença de íons  $\text{H}^+$  livres na fase fluída, responsáveis pela hidrólise do amido (catálise homogênea), com formação de sacarídeos agrupados e glicose, que na superfície catalítica é imediatamente hidrogenado ao poliál correspondente sorbitol. A concentração de ácido acético é fator limitante da etapa de hidrogenação, devido sua adsorção em excesso na

superfície pode causar envenenamento físico dos sítios ativos responsáveis pela hidrogenação.

Com este objetivo, procurou-se interpretar os resultados experimentais, a partir de um modelo cinético considerando o mecanismo de dissociação do ácido acético, responsável pela etapa de hidrólise ácida  $ADM^* = A^* = (DP_n^* + DP_{n-1}^* + DP_{n-2}^*)$ , com posterior hidrogenação catalítica da glicose (G) livre das espécies  $DP_{n-i}^*$ , onde  $i = 0, 1$  e  $2$ , conforme apresentado na Figura 36.

Adotando os resultados experimentais obtidos, levou-se em consideração que a glicose hidrolisada da molécula do amido foi conduzida de forma direta ao poliolsorbitol (S), das espécies ( $A^*$ ) e assim como a formação de produtos identificados e não identificados, formados das prováveis reações de hidrogenólise e degradações devido ao meio reacional ácido, chamados de (P). A Figura 36 apresenta um mecanismo simplificado das famílias de constituintes, estruturada a partir da hipótese de junção da reação em fase homogênea (hidrólise ácida) e dos efeitos de superfície segundo Langmuir-Hinshelwood (hidrogenação-hidrogenólise).

**Figura 36** – Mecanismo Simplificado das Etapas de Reação, para  $AMD^* = A^*$ .

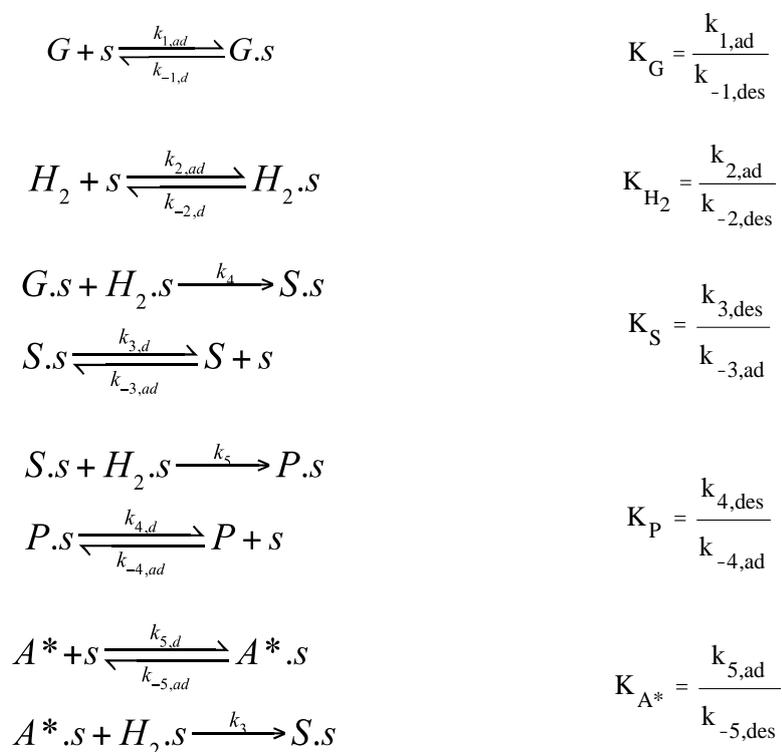


Fonte: o autor (2018).

Os balanços de massa das famílias de constituintes foram escritos, considerando três hipóteses fundamentais: sendo a primeira que a adsorção das espécies envolvidas no processo obedece ao modelo de Langmuir e a segunda que a etapa de reação entre as fases adsorvidas na superfície do catalisador, sofre uma forte dependência da solubilidade do hidrogênio a partir do meio reacional, tornando-se etapa limitante para as reações de hidrogenação, e justificada pelos resultados obtidos dos experimentos a partir do pH do meio. E a terceira que a dessorção é a etapa controladora das reações consecutivas entre os produtos de reação e o hidrogênio adsorvido nos sítios ativos livres da superfície do catalisador.

O mecanismo cinético proposto considerou algumas etapas lentas e rápidas na formação dos produtos de reação e desconsiderou a presença de intermediários instáveis. E considera a quimissorção molecular do hidrogênio e adsorção da glicose oriunda da etapa homogênea de hidrólise e produtos de reação na superfície do catalisador segundo hipótese de Langmuir-Hinshelwood, além de considerar sítios ativos distintos para o hidrogênio, glicose e sorbitol oriundos das etapas de hidrogenação e hidrogenólise dos diferentes constituintes envolvidos na reação, conforme a Figura 37.

**Figura 37** – Mecanismos de reação para hidrogenação-hidrogenólise da glicose.



Fonte: o autor (2018).

Sendo  $C_{A^*}$ ,  $C_G$ ,  $C_{H_2}$ ,  $C_S$  e  $C_P$  as concentrações das espécies reagentes e produtos de reação amido ativado, glicose, hidrogênio, sorbitol e produtos não identificados, respectivamente.

As etapas 1, 2, 3 e 4 (Figura 37) compõem um desenvolvimento do tipo Langmuir-Hinshelwood onde  $\Theta_G$ ,  $\Theta_{H_2}$ ,  $\Theta_S$  e  $\Theta_P$  são respectivamente as frações de

sítios ativos ocupados pelos reagentes e produtos e  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  e  $k_5$  são as constantes de velocidades.

Admitindo-se rápidos equilíbrios de adsorção seguidos de interações reativas, adota-se  $K_G=k_{1,ad}/k_{-1,d}$ ;  $K_{H_2}=k_{2,ad}/k_{-2,d}$ ;  $K_S=k_{3,d}/k_{-3,ad}$ ;  $K_P=k_{4,d}/k_{-4,ad}$ ;  $K_{A^*}=k_{5,ad}/k_{-5,d}$ . Já a etapa homogênea é representada pela hidrólise do amido e totalmente dependente da temperatura do meio reacional e estimada por  $K_{AC}$  constante de equilíbrio da dissociação do ácido acético em fase líquida.

Para fins de quantificação das evoluções cinéticas dos diferentes componentes foram expressas as taxas de reações segundo abordagem de Langmuir-Hinshelwood, considerando sítios ativos distintos para o hidrogênio e a glicose, através dos balanços de massa para os componentes da fase líquida.

$$r_j = \frac{k_i K_j C_j}{1 + \sum K_j C_j} \quad (55)$$

$$k_i = k_{oi} \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) \quad (56)$$

Sendo:  $r_j$  = Taxa de Reação ( $\text{g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ );  $C_j$  = Concentração dos componentes ( $\text{g.L}^{-1}$ );  $\omega$  = Proporção do peso do catalisador para o volume do reator ( $\text{kg.m}^{-3}$ );  $C_{HAC}$  = Concentração do ácido acético ( $\text{g.L}^{-1}$ );  $K_j$  = Constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{L.g}^{-1}$ );  $k_i$  = Constante da taxa de reação ( $\text{L.g.min}^{-1}.\text{g}^{-1}$ );  $k_{oi}$  = Fator Pré-Exponencial ( $\text{g.min}^{-1}.\text{g}^{-1}$ );  $E_{ai}$  = Energia de Ativação ( $\text{J.mol}^{-1}$ );  $R$  = Constante do gás ideal ( $\text{atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ );  $T$  = Temperatura (K).

Considerando a velocidade de adsorção tomada a partir da hipótese postulada, segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood aplicado para sítios ativos distintos, levando em conta os efeitos de superfície, e que as quantidades adsorvidas, são proporcionais as suas respectivas velocidades de recobrimentos, associada à reação química na superfície do catalisador. Obtém as seguintes equações:

$$\frac{dC_{A^*}}{dt} = - (k_2 + k_3) \left[ \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0.5} \left( C_{A,0} - C_G \right) \right] \quad (57)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_2 \left[ \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0.5} \left( C_{A,0} - C_G \right) \right] - \frac{k_4 K_G K_{H_2} C_{H_2} C_G}{\left( 1 + K_G C_G + K_S C_S + K_P C_P \right) \left( 1 + K_{H_2} C_{H_2} \right)} \quad (58)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_3 \left[ \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0.5} \left( C_{A,0} - C_G \right) \right] + \frac{k_4 K_G K_{H_2} C_{H_2} C_G}{\left( 1 + K_G C_G + K_S C_S + K_P C_P \right) \left( 1 + K_{H_2} C_{H_2} \right)} - \quad (59)$$

$$\frac{k_5 K_S K_{H_2} C_{H_2} C_S}{\left( 1 + K_G C_G + K_S C_S + K_P C_P \right) \left( 1 + K_{H_2} C_{H_2} \right)}$$

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{k_5 K_S K_{H_2} C_{H_2} C_S}{\left( 1 + K_G C_G + K_S C_S + K_P C_P \right) \left( 1 + K_{H_2} C_{H_2} \right)} \quad (60)$$

Considerando o excesso de hidrogênio na operação do processo de hidrogenação, os balanços de massa das quatro famílias de constituintes são modificados, conforme as Equações 61 a 64.

$$\frac{dC_{A^*}}{dt} = - (k_2 + k_3) \left[ \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0.5} \left( C_{A,0} - C_G \right) \right] \quad (61)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_2 \left[ \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0.5} \left( C_{A,0} - C_G \right) \right] - \frac{k_4 K_G C_G}{\left( 1 + K_G C_G + K_S C_S + K_P C_P \right)} \quad (62)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = k_3 \left[ \left( K_{AC} C_{HAc} \right)^{0.5} \left( C_{A,0} - C_G \right) \right] + \frac{k_4 K_G C_G}{\left( 1 + K_G C_G + K_S C_S + K_P C_P \right)} - \quad (63)$$

$$\frac{k_5 K_S C_S}{\left( 1 + K_G C_G + K_S C_S + K_P C_P \right)}$$

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{k_5 K_S C_S}{\left( 1 + K_G C_G + K_S C_S + K_P C_P \right)} \quad (64)$$

As constantes globais de velocidade são expressas segundo as seguintes equações:

$$k_i = \frac{k_i K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (65)$$

Considerando as condições iniciais para os balanços molares, tem-se:

$$C_A = C_A(t_0); C_G(t_0) = C_S(t_0) = C_P(t_0) = 0 \quad (66)$$

Sendo  $t_0$  o tempo inicial de reação, a partir do qual a mistura reacional atinge a temperatura de reação na pressão de hidrogênio requerida pelo processo. O sistema de equações diferenciais encontrados a partir da hipótese do modelo de Langmuir-Hinshelwood foi resolvido numericamente pelo método de integração Runge-Kutta de 4ª ordem, de forma a se obter os valores das constantes envolvidas no processo. O procedimento de otimização recorre à minimização de uma função objetivo ( $f_0$ ) definida como a diferença quadrática entre os valores experimentais e os calculados das concentrações dos componentes da reação.

$$\left( f_0 = \sum [C_{i,exp} - C_{i,cal}]^2 \right) \quad (67)$$

Os cálculos foram efetuados utilizando-se como ferramenta computacional o software Visual Fortran versão 8.0, proporcionando a resolução do sistema de equações diferenciais elaboradas. Os valores calculados de  $C_{A^*}$ ,  $C_G$ ,  $C_S$  e  $C_P$  são comparados aos valores experimentais. Sendo utilizado o procedimento de minimização (método do complexo de Box), procurando minimizar a função objetivo construtiva entre os valores experimentais e os calculados a partir do modelo proposto.

Os valores das constantes encontrados da modelagem matemática para o catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C, em meio ácido contendo ácido acético (Tabela 14). E os seus respectivos ajustes são apresentados na Figura 39.

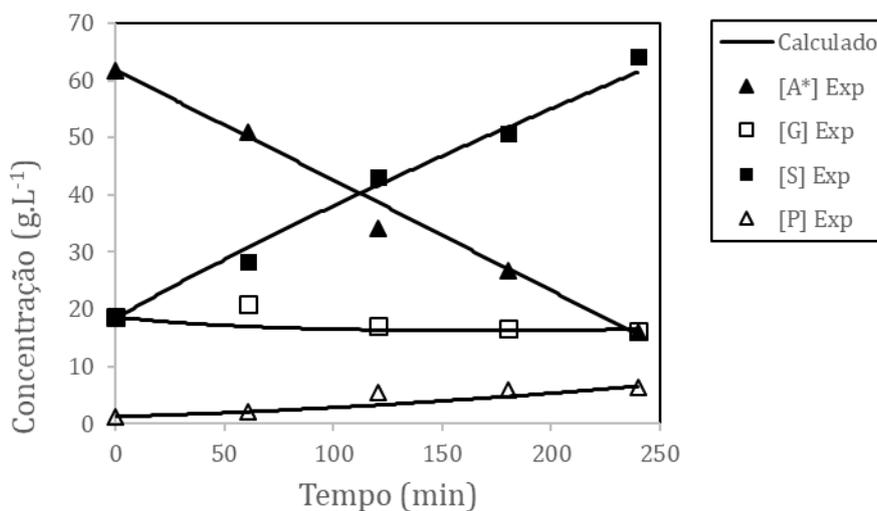
**Tabela 14** - Valores das constantes de velocidade e equilíbrio para o catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C2, em meio ácido contendo CH<sub>3</sub>COOH a 180°C.

Parâmetros do Modelo Cinético	Valores otimizados
$K_{AC}$	$8,10 \times 10^{-3}$
$k_2' (\text{min}^{-1})$	$1,01 \times 10^{-1}$
$k_3' (\text{min}^{-1})$	$1,39 \times 10^{-1}$
$k_4' (\text{min}^{-1})$	$8,99 \times 10^{-1}$
$k_5' (\text{min}^{-1})$	$2,99 \times 10^{-1}$
$K_G (L.g^{-1})$	$1,73 \times 10^{-3}$
$K_S (L.g^{-1})$	$1,89 \times 10^{-3}$
$K_P (L.g^{-1})$	$2,01 \times 10^{-2}$

\* Erro relativo médio = 4,05 %.

Fonte: o autor (2018).

**Figura 38** – Evolução da concentração de constituintes em função do tempo para o ajuste do modelo proposto. Condições operacionais:  $[A]_0=100 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $T=180^\circ\text{C}$ ; Ni(10%)-Ru(1%)/C;  $m=5 \text{ g}$ ;  $V_{\text{solução}}=0,750 \text{ L}$ ;  $P_{\text{H}_2}=50 \text{ bar}$ ;  $V.A.=500 \text{ rpm}$ .



Fonte: o autor (2018).

De acordo com a Figura 38, é possível observar um bom ajuste do modelo proposto para o processo de reação direta de hidrólise-hidrogenação-hidrogenólise, com erro relativo médio de 4,31 (Tabela 14).

## 5 CONCLUSÃO

Foram avaliados diversos parâmetros nas reações de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise a partir de amido de milho, utilizando-se catalisadores metálicos a base de níquel e rutênio suportados em carvão ativado, chegando-se as seguintes conclusões:

- As avaliações catalíticas mostraram conversões e seletividades superiores para o catalisador preparado com o suporte de carvão ativado 118L (C2) em relação ao carvão ativado 141-S (C1).

- As caracterizações dos catalisadores derivados do suporte C1 e C2 sugeriram elevada estabilidade térmica e a presença de grupos de carbono. A técnica de adsorção/dessorção de  $N_2$  evidenciou a redução da área superficial, volume e diâmetro de poros do carvão para os catalisadores, provavelmente decorrentes da eficiência na etapa de impregnação dos metais. A difração de raios-x para o C1, demonstrou a presença de picos referentes ao plano cristalográfico de níquel metálico e óxido de níquel, como também de rutênio metálico e óxido de rutênio para os catalisadores que continham rutênio. A absorção atômica quantificou o teor de níquel na superfície dos catalisadores.

- Na reação de hidrólise do amido, foi observado elevada concentração de glicose em meio acético ( $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) chegando a  $62,0 \text{ g.L}^{-1}$  na temperatura de  $170^\circ\text{C}$ . O aumento da temperatura favoreceu o processo até  $180^\circ\text{C}$ ; em  $200^\circ\text{C}$ , observou-se o início da degradação da glicose, com a diminuição de sua concentração para  $30,2 \text{ g.L}^{-1}$ . O aumento da temperatura favorece a hidrólise em função do aumento da quantidade dos íons  $H^+$  na solução, entretanto a ausência do catalisador e hidrogênio pode degradar rapidamente a glicose.

- Na etapa de hidrogenação da glicose, em meio aquoso neutro, utilizando catalisadores de níquel, foi observado que o aumento da temperatura até  $160^\circ\text{C}$ , além de favorecer a reação, provocou aumento da seletividade em sorbitol.

- Testes realizados a partir da hidrogenação da glicose em meio aquoso neutro e em meio aquoso ácido acético a  $160^\circ\text{C}$ , na presença do catalisador de Ni(10%)-Ru(2%)/C1, comprovaram a estabilidade do catalisador em meio ácido, com respectivas seletividades em sorbitol de 91,4% e 85,1%.

- Na hidrólise seguida da hidrogenação direta do amido, observou-se que o melhor resultado foi obtido com o catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C2, obtendo-se uma conversão de 99,9% e seletividade em sorbitol de 89,9% a  $200^\circ\text{C}$ .

- Na reação de hidrogenólise direta do sorbitol, o aumento do teor da segunda fase metálica rutênio de 1% para 2% favoreceu a quebra carbono-carbono em C3 com o aumento da conversão em torno de 71,0% e o aumento da seletividade em propanodiol-1,2 para 46,4%.

- O mecanismo do modelo cinético proposto levou em consideração os efeitos do meio reacional em fase homogênea (hidrólise ácida) associado aos efeitos de superfície (hidrogenação-hidrogenólise) segundo à hipótese de Langmuir-Hinshelwood, considerando todas as etapas reacionais de primeira ordem. Obtendo-se um bom ajuste das equações diferenciais ao modelo, com erro relativo de 4,05%.

Os resultados demonstram que as características físico-químicas dos suportes e dos catalisadores, a temperatura, a pressão, o meio reacional e o teor de metais, atuam ativamente na atividade quando confrontadas em relação a conversão e seletividade de produtos das reações de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise. Esses fatores, variados e combinados, proporcionaram a valorização química do amido de milho de forma direta, em elevadas concentrações de sorbitol.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outros tipos de biomassas sacarídeas no processo de hidrólise-hidrogenação-hidrogenólise;
- Avaliar outras metodologias para a preparação dos catalisadores mono, bi e tri-metálicos utilizando outros carvões ativados como suporte, além de diferentes teores das fases metálicas envolvidas no processo de hidrogenação-hidrogenólise;
- Utilizar um metal ativador como estanho e prata para melhorar a impregnação do rutênio e/ou paládio;
- Avaliar o efeito de outros sais precursores de metais (acetatos e citratos) na preparação de catalisadores;
- Otimizar a etapa de hidrogenólise direta do amido para formação de etileno glicol e 1,2-propanodiol.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A. M. **Hidrogénolyse sur catalyseurs a base de ruthénium de solutions et de suspensions de mono, di et polysaccharides. Application à la valorisation de la pulpe de betteravedeshydratée.** Thèse de doctorat UTC, Compiègne, France, 1985.
- ABREU, C. A. M.; LIMA FILHO, N. M.; ZOULALIAN, A. **Catalytic hydrogenolysis.** PE, Recife, 2002.
- ABREU, C.; LIMA FILHO, N.; ZOULALIAN, A. Catalytic hydrogenolysis of starch: Kinetic evaluation of selectivity in polyol and monoalcohol formation. **Biomass and Bioenergy**, v. 9, p. 487-492, 1995.
- AHO, A.; ROGGAN, S.; SIMAKOVA, A.; SALMIA, T.; MURZIN, D. Structure sensitivity in catalytic hydrogenation of glucose over ruthenium. **Catalysis Today**, v. 241, p. 195–199, 2015.
- ALMEIDA, L. C. **Desenvolvimento e avaliação cinética do processo de hidrólise e hidrogenação da biomassa hemicelulósica.** Dissertação de mestrado, UFPE, 2002.
- 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.
- ANTONIO NIETO, A. R.; ALONSO, M. E. Bimetallic Ru:Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of d-glucose into sorbitol. **Applied Catalysis A: General**, v. 529, p. 49-59, 2017.
- ARENA, B. J. Deactivation of ruthenium catalysts in continuous glucose hydrogenation. **Applied catalysis A: General**, v. 87, p. 219-229, 1992.
- ARIONO, D. **Hidrogénolyse sur catalyseurs solides de solutions aqueuses de glucose.** Thèse de doctorat UTC, Compiègne, France, 1984.
- 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.
- BALADIM, A. A.; *Catalysis and chemical kinetics*, **Academic Press**, New York, 75, 1964.
- BANU, M.; SIVASANKER, S.; SANKARANARAYANAN, T. M.; VENUVANALINGAM, P. Hydrogenolysis of sorbitol over Ni and Pt loaded on NaY. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 673–677, 2011.
- BARBOSA, C. M. M. **Avaliação do processo de hidrogenação catalítica de sacarose em presença de Ru suportado em zeólita Y.** Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, 1998.
- BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado

preparado a partir do aguapé (*eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, p. 447-453, 2014.

BAUDEL, H. M. **Hidrólise-hidrogenação de hemiceluloses da biomassa (bagaço de cana-de-açúcar) com catalisador de rutênio**. Dissertação de mestrado, UFPE, Recife, 1999.

BOEHM H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons. **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994.

BOEHM, H. P. Functional groups on the surfaces of solids. **Angewandte Chemie International**, edition 5, p. 533-544, 1966.

BOND, G. C. *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*. Second Edition, **Clarendon Press**, Oxford . 1987.

BOX, M. J. A. New method of constrained optimization and comparison with other methods. **Computer Journal**, v.8, p. 42-52, 1965.

BOYERS, G. G. U. S. **PATENT 2**, 868, 1959.

BUDINOVA, T.; EKINCI, E.; YARDIM, F.; GRIMM, A.; BJÖRNBOM, E.; MINKOVA, V.; GORANOVA, M. Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation. **Fuel Processing Technology**, 87: 899, 2006.

CABRAL, A. C. S. **Modelagem e Validação do Processo Contínuo de Produção de Polióis em Reator de Leito Gotejante**. Dissertação de Mestrado. UFPE, Recife, 2006.

CHEN, G.; DESINAN, S.; ROSEI, R.; ROSEI, F.; MA, D. Synthesis of Ni–Ru Alloy Nanoparticles and Their High Catalytic Activity in Dehydrogenation of Ammonia Borane. **Chemistry European Journal**, v. 18, p. 7925-7930, 2012.

CHEN, X.; WANG, X.; YAO, S.; MU, X. Hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol to glycols and glycerol over Ni-MgO catalysts. **Catalysis Communications**, v. 39, p. 86–89, 2013.

CLEMENTE, M. ROCHA, R. J. IHA, K.; ROCCO, J. A. F. F. Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. **Química Nova**, v. 37, p. 982-988, 2014.

CREZEE, E.; HOFFER, B. W.; BERGER, R. J.; MAKKEE, M.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Three-phase hydrogenation of d-glucose over a carbon supported ruthenium catalyst—mass transfer and kinetics. **Applied Catalysis A: General**, v. 251, p. 1–17, 2003.

DABBAWALA AA, MISHRA DK, HWANG JS, Selective hydrogenation of D-glucose using amine functionalized nanoporous polymer supported Ru nanoparticles based catalyst. **Catalysis Today**, 265, 163-173, 2016.

DÉCHAMP, N.; GAMEZ, A.; PERRARD, A.; GALLEZOT. Kinetics of glucose hydrogenation in a trickle-bed reactor, **Catalysis Today**, v. 24, p. 29-34, 1995.

FERNANDES, M. B. C. **Valorização de sacarídeos por hidrólise/hidrogenação catalítica em reator trifásico mecanicamente agitado**. Dissertação de mestrado, UFPE, Recife, 2001.

FIERRO, V.; TORNE, V. F.; MONTANE, D.; CELZARD, A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 111, p. 276-284, 2008.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Fundação Caloust e Gulbenkian: Lisboa, 1989.

GALLEGOS-SUAREZ, G. E.; RUIZ-GUERRERO, A.; RAMOS-RODRIGUEZ, I.; ARCOVA, A. Comparative study of the hydrogenolysis of glycerol over Ru-based catalysts supported on activated carbon, graphite, carbon nanotubes and KL-zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 326-333, 2015.

GALLEZOT, P.; CERINO, P. J.; BLANC, B.; FLÈCHE, G.; FUERTES, P. Glucose hydrogenation on promoted raney-nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, 146, 93, 1994.

GIL S, MARCHENA M, FERNÁNDEZ C M, SÁNCHEZ-SILVA L, ROMERO A, VALVERDE J L. Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p.189–203, 2013.

GUMINA, B.; MAURIELLO, F.; PIETROPAOLO, R.; GALVAGNO, S; ESPRO, C. Hydrogenolysis of sorbitol into valuable C3-C2 alcohols at low H<sub>2</sub> pressure promoted by the heterogeneous Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst. **Molecular Catalysis**, v. 446, p. 152–160, 2018.

GUO, X.; DONGA, H.; LI, B.; DONGA, L.; MUA, X.; CHEN, X. Influence of the functional groups of multiwalled carbon nanotubes on performance of Ru catalysts in sorbitol hydrogenolysis to glycols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 426, p. 79–87, 2017.

HANK, D.; AZI, Z.; AIT HOCINE, S.; CHAALAL, O.; HELLAL, A. Optimization of phenol adsorption onto bentonite by factorial design methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2256–2263, 2014.

HOFFER, B. W.; PROCHAZKA, R. Method for producing 1,2-ethylene glycol and 1,2-propylene glycol by means of the heterogeneously catalysed hydrogenolysis of a polyol, **US20100019191A1**, BASF SE, 2010.

HOU, Q.; ZHEN, M.; LIU, L.; CHEN, Y.; HUANG, F.; ZHANG, S.; LI, W.; JU, M. Tin phosphate as a heterogeneous catalyst for efficient dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 183-193, 2018.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physisoption data for gás/solid systems**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

JIA, Y.; LIU, H. Selective hydrogenolysis of sorbitol to ethylene glycol and propylene glycol on ZrO<sub>2</sub>-supported bimetallic Pd-Cu catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, p. 1552–1559, 2015.

JIANGA, M.; HONGA, Y.; GUA, Z.; CHENGA, L.; LI, Z.; LI, C. Effects of acid hydrolysis intensity on the properties of starch/xanthan mixtures. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 320–329, 2018.

JIANPING, W.; CHANGLIN, W.; YANXIN, L. The Preparation of D-glucitol in A Multi-tube Airlift Loop Reactor with Low H/D Ratio. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 3, p. 273–277, 2004.

JIN, X.; SHEN, J.; YAN, W.; ZHAO, M.; THAPA, P.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. Sorbitol hydrogenolysis over hybrid Cu/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: tunable activity and selectivity with solid base incorporation. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 6545–6558, 2015.

KIPERMAN, S. L. Some Problems of Chemical Kinetics in Heterogeneous Hydrogenation Catalysis. *Stud. Surf. Sci. Catal.*; 27, 1. Editor: L. Cervený. **Elsevier Science Publishers B. V.**, Amsterdam – Holanda, 1986.

KUSSEROW, B.; SCHIMPF, S.; CLAUS, P. Hydrogenation of Glucose to Sorbitol over Nickel and Ruthenium Catalysts. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 345, p. 289–299, 2003.

LAZARIDIS, P. A.; KARAKOULIA, S. DELIMITIS, A.; COMAN, S.; PARVULESCU, V. I.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S. D-glucose reações de hidrogenação / hidrogenólise sobre um metal nobre (Ru, Pt) / catalisadores suportados em carbono ativado. **Catalysis Today**, v. 257, p. 281-290, 2015.

LAZARIDISA, P. A.; KARAKOULIAB, S. A.; TEODORESCUC, C.; APOSTOLC, N.; MACOVEIC, D.; PANTELIA, A.; DELIMITISB, A.; COMAND, S. M.; PARVULESCUD, V. I.; TRIANTAFYLLIDISA, K. S. High hexitols selectivity in cellulose hydrolytic hydrogenation over platinum (Pt) vs. ruthenium (Ru) catalysts supported on micro/mesoporous carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 214 p. 1–14, 2017.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**, tradução da 5ª edição inglês. São Paulo, editor Edgard blucher Ltda, 2000.

LEO, I.; GRANADOS, M.; FIERRO, J.; MARISCAL, R. Sorbitol hydrogenolysis to glycols by supported ruthenium catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, p. 614–621, 2014.

LI, D.; YANG, N.; ZHOU, X.; JIN, Y.; GUO, L.; XIE, Z.; JIN, Z.; XU, X. Characterization of acid hydrolysis of granular potato starch under induced electric field. **Food hydrocolloids**, v 71, 198-206, 2017.

LIMA FILHO, N. M. **Hydrogénolis ecatalytique d'amidon de maïs em reacteur gazeux-liquide-solide mecaniquement agité**. Tese de doutorado, INPL, Nancy, França, 1996.

LIU, H.; XIA, H.; JIA, Y.; LIU, C. Selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol over silica dispersed copper catalysts prepared by a precipitation-gel method. **ChemCatChem Catalysis**, v. 6, p. 2918–2928, 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.

LIU, Y.; GU, Y.; HOU, Y.; YANG, Y.; DENG, S.; WEI, Z. Hydrophobic activated carbon supported Ni-based acid-resistant catalyst for selective hydrogenation of phthalic anhydride to phthalide. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p.271–280, 2015.

LIU, Y.; LIU, Y.; ZHANG, Y. The synergistic effects of Ru and WO<sub>x</sub> for aqueous-phase hydrogenation of glucose to lower diols. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p.100–108, 2019.

LOPES, D. V. M.; SANTOS, B. F.; MEDEIROS, E. B. M.; LIMA FILHO, N. M. Modelagem cinética da reação de hidrólise ácida do amido em meio acético. In: **ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA**, 20, 2014, Florianópolis, SC, Anais. Florianópolis: ABEQ, 2014.

LOWELL, S., SHIELDS, J. E., THOMAS, M.A., THOMAS, M. **Characterization of Porous Solids and Pow-ders: Surface Area, Pore Size and Density**, 1 ed., Dordrecht, Springer, 2004.

MA, W.; JACOBS, G.; KEOGH, R. A.; BUKUR, D. B.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 437–438, p. 1–9. 2012.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química: um Curso Universitário**. 4ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2007.

MARANHÃO, L. C. A. **Processo contínuo de hidrogenação catalítica de sacarídeos em reator de leito gotejante**. Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas, 2001.

MIRANDA, J.; PASSARINHO, P. C.; GOUVEIA, L. Pre-treatment optimization of *Scenedesmus obliquus* microalga for bioethanol production. **Bioresour Technol**, v. 104, p. 342–348, 2012.

MISHRA D.; DABBAWALA, A.; PARK, J.; JHUNG S.; HWANG, J. Selective hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over HY zeolite supported ruthenium nanoparticles catalysts. **Catalysis Today**, v. 232, p. 99–107, 2014.

NELSON, D. L; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 5ª ed. Porto Alegre: Artmed. 244–249, 2011.

NORSKOV, J. K., HOTJMMOLLER, A, JOHANSSON, P. K. e LUNDQVIST, B. L, Adsorption and Dissociation of H<sub>2</sub> on Mg Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 46, p. 257–260, 1981.

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

PANG, J.; ZHENG, M.; LI, X.; JIANG, Y.; ZHAO, Y.; WANG, A.; WANG, J.; WANG, X.; ZHANG, T. Selective conversion of concentrated glucose to 1,2- propylene glycol and ethylene glycol by using RuSn/AC catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, p. 300-308, 2018.

PANG, J.; ZHENG, M.; SUN, R.; WANG, A.; WANG, X.; ZHANG, T. Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET. **Green Chemical**, v. 18, p. 342-359, 2016.

PENDYALA, V. R. R.; JACOBS, G.; MA, W.; KLETTLINGER, J. L. S.; YEN, C. H.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: Effect of catalyst particle (sieve) size range on activity, selectivity, and aging of a Pt promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Chemical Engineering Journal**. v. 249, p. 279-284. 2014.

PHILLIPS, M. A. Catalytic hydrogenation of glucose using highly active catalysts, British. **Chemical Engineering**, v. 8, p. 767-969, 1986.

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.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; ALVARES-MENDES, M. O.; COUTINHO, A. R.; THIM, G. P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p.49-57, 2011.

ROESYADI, A. **Valorisation de la sciure de bois de peuplier par autohydrolyse,hydrolyse acide et hidrogénolyse sur des catalyseurs à base de ruthénium impregne sur charbon actif.** Thèse de doctorat UTC, Compiègne, France, 1987.

ROMERO A, NIETO-MÁRQUEZ A, ALONSO E. Bimetallic Ru:Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of d-glucose into sorbitol. **Applied Catalysis A: General**, v. 529, p. 49–59, 2017.

ROMERO, A.; ALONSO, E.; SASTRE, A.; NIETO-MARQUEZ, A. Conversion of biomass into sorbitol: Cellulose hydrolysis on MCM-48 and D-Glucose hydrogenation on Ru/MCM-48. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 1-8, 2016.

ROSS, J. R. H. **Heterogeneous Catalysis.** Ed. 1 Elsevier, Amsterdam, 2012.

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

SAPUNOV VN, GRIDORYEV MY, SULMAN EM, KONYAEVA MB, d-Glucose Hydrogenation over Ru Nanoparticles Embedded in Mesoporous Hypercrosslinked Polystyrene. **The J. of Physical Chemistry**, v. 117 (20), p. 4073–4083, 2013.

SCHIMPF, S.; LOUIS, C.; CLAUS, P. Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared with ethylenediamine nickel precursors: Influence of the pretreatment on the catalytic properties in glucose hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 318, p. 45–53, 2007.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1a ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SHANTHIA, R.; MAHALAKSHMY, R.; THIRUNAVUKKARASU, K.; SIVASANKERA, S. Hydrogenolysis of sorbitol over Ni supported on Ca- and Ca(Sr)-hydroxyapatites. **Molecular Catalysis**, v. 451, p. 170–177, 2018.

SILVA, T.; BARBOSA, C.; GAMA, B.; NASCIMENTO, G.; DUARTE, M. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Revista Matéria**, v. 23, p. 1-17, 2018.

SINGH, H.; RAI, A.; YADAV, R.; SINHA, A. Glucose hydrogenation to sorbitol over unsupported mesoporous Ni/NiO catalyst. **Molecular Catalysis**, v. 451, p. 186-191, 2018.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª ed. Norte-Americana, 2005.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, v. 1 e 2. 9ª edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2009.

SOUSA, J. F. **Valorisation chimique de l'amidon de maïs par hydrolyse et hidrogénolyse sur un catalyseur solide à base de ruthénium**. Thèse de doctorat INPL, France, 1993.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P. “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 10, pp. 1051-1069, Out, 2015.

TRONCONI, E., FERLAZZO, N., FORZATTI, P., PASQUON, I., CASALE, B. & MARINI, L. - A mathematical model for the catalytic hydrogenolysis of carbohydrates, **Chemical Engineering Science**, v. 47, p. 2451-2456, 1992.

TUREK, F.; LANGER, R. Mass transfer in trickle-bed reactors at low Reynolds number. **Chemical Engineering Science**, v. 36, p. 569-579, 1980.

WALTON, K.L.; GHOSH, T.K.; VISWANATH, D.D.; LOYALKA, S.K.; TOMPSON, R.V. Adsorption of iodine on graphite in High Temperature Gas-Cooled Reactor systems: A review. **Progress in Nuclear Energy**, v. 73, p. 21-50, 2014.

WANG, K.; HAWLEY, M. C.; FURNEY, T. D. Mechanism study of sugar and sugar alcohol hydrogenolysis using 1, 3-diol model compounds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 3766–3770, 1995.

WANG, X.; LIU, X.; XU, Y.; PENG, G.; CAO, Q.; MU, X. Sorbitol hydrogenolysis to glycerol and glycols over M-MgO (M = Ni, Co, Cu) nanocomposite: A comparative study of active metals. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, p.1614–1622, 2015.

WANG, Y.; XIONG, H.; WANG, Z.; DIN, Z.; CHEN, L. Effects of diferents durations of acid hydrolysis on the proprieties of starch-based wood adhesive. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 819 – 828, 2017.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3<sup>a</sup> edição, Wiley-VCH: Weinheim, 1999.

WERPY, T.; PETERSEN, G.; ADEN, A.; BOZELL, J.; HOLLADAY, J.; MANHEIM, A.; ELIOT, D.; LASURE, L.; JONES, S. **Top value added chemicals from biomass volume I—Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas**. US Department of Energy Report, 2004.

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, n. 15, pp. 3278–3285, Nov, 2008.

YE, L.; DUAN, X.; LIN, H.; YUAN, Y. Improved performance of magnetically recoverable Ce-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for aqueous-phase hydrogenolysis of sorbitol to glycols. **Catalysis Today**, doi:10.1016/j.cattod.2011.08.006, 2012.

YOUSSEF, N. H.; DUNCAN, K. E.; NAGLE, D. P.; SAVAGE, K. N.; KNAPP, R. M. Comparison of methods to detect biosurfactant production by diverse microorganisms. **J. Microbiol. Methods**, v. 56, p 339-347, 2004.

ZARTMAN, W. H.; ADKINS, H. Hydrogenolysis of sugars. **Journal of the American Chemical Society**, v. 55, p. 4559–4563, 1933.

ZHANG, J. Catalytic transfer hydrogenolysis as an efficient route in cleavage of lignin and model compounds. **Green Energy & Environment**, v. 3, p. 328-334, 2018.

ZHANG, J.; LIN, L.; ZHANG, J.; SHI, J. Efficient conversion of D-glucose into D-sorbitol over MCM-41 supported Ru catalyst prepared by a formaldehyde reduction process. **Carbohydrate Research**, v. 346, p. 1327–1332, 2011.

ZHANG, J.; LU, F.; YU, W.; LU, R.; XU, J. Effects of alkaline additives on the formation of lactic acid in sorbitol hydrogenolysis over Ni/C catalyst. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, p. 177–183, 2016.

ZHANG, J.; WU, S.; LIU, L.; LI, BO. Hydrogenation of glucose over reduced Ni/Cu/Al hydrotalcite precursors. **Catalysis Communications**, v.35, p, 23-26, 2013.

ZHANGA, H.; HOUA, H.; LIUB, P.; WANGA, W.; DONGA, H. Effects of acid hydrolysis on the physicochemical properties of pea starch and its film forming capacity. **Food Hydrocolloids**, v. 87, p. 173–179, 2019.

ZHAO, L.; ZHOUB J.H.; SUIA, Z.J.; ZHOUA, X.G. Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofiber supported ruthenium catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p.30-35, 2010.

ZHONG, Z-Y.; YANGA, Q.; LI, X-M.; LUO, K.; LIU, 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, J.; LIU, G; SUI, Z.; ZHOU, X.; YUAN, W. Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofibers supported ruthenium catalyst: The role of base promoter. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, p. 692–702, 2014.

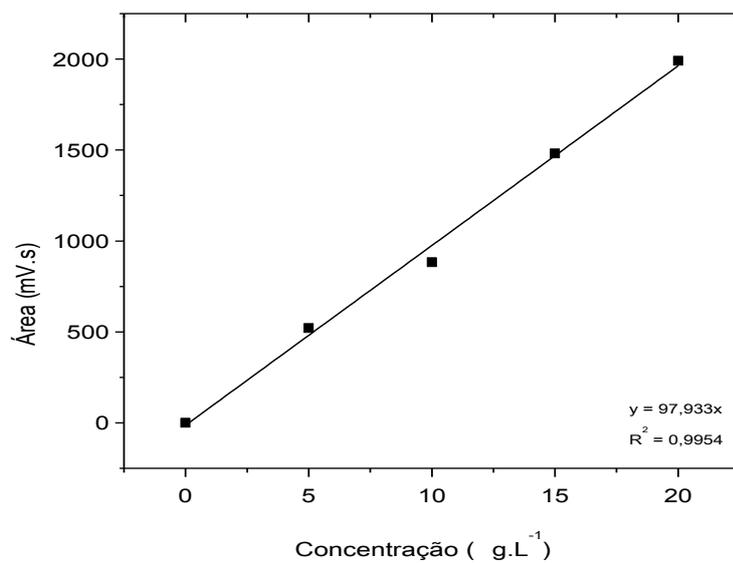
ZHU, L.; CAO, M.; LI, L.; SUN, H.; TANG, Y.; ZHANG, N.; ZHENG, J.; ZHOU, H.; LI, Y.; YANG, L.; ZHONG, C.; CHEN, B. Synthesis of Different Ruthenium Nickel Bimetallic Nanostructures and an Investigation of the Structure–Activity Relationship for Benzene Hydrogenation to Cyclohexane. **Chem Cat Chem Catalysis**, v. 6, p. 2039–2046, 2014.

ZHU-QIAN, X.; JIAN-WEI, M.; JIAN-BING, J.; RU-YI, S.; YU, F; CHUANG, X. Preparation of nano-scale nickel-tungsten catalysts by pH value control and application in hydrogenolysis of cellulose to polyols. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 45 (6), p. 641–650, 2017.

## APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS

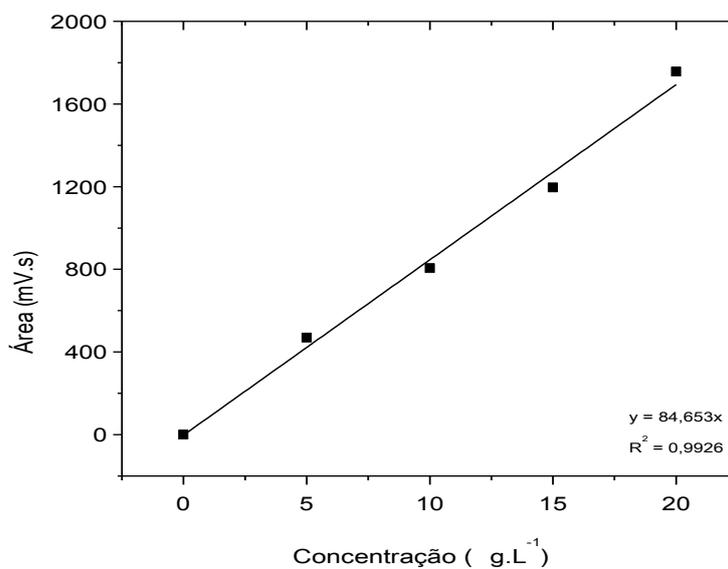
No Apêndice A, podem ser observadas as curvas de calibração construídas a partir do método de padronização externa.

**Figura 39** - Curva analítica da glicose (coluna P, detector de Índice de Refração).



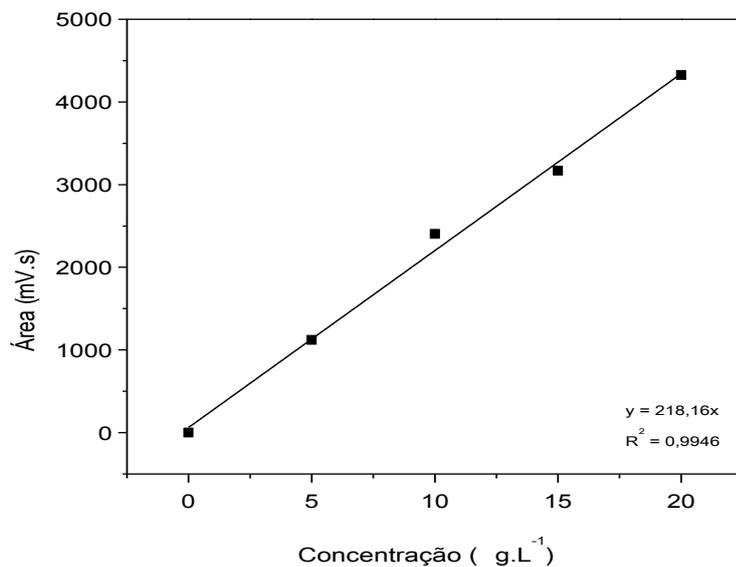
Fonte: o autor (2018).

**Figura 40** - Curva analítica do sorbitol (coluna P, detector de Índice de Refração).



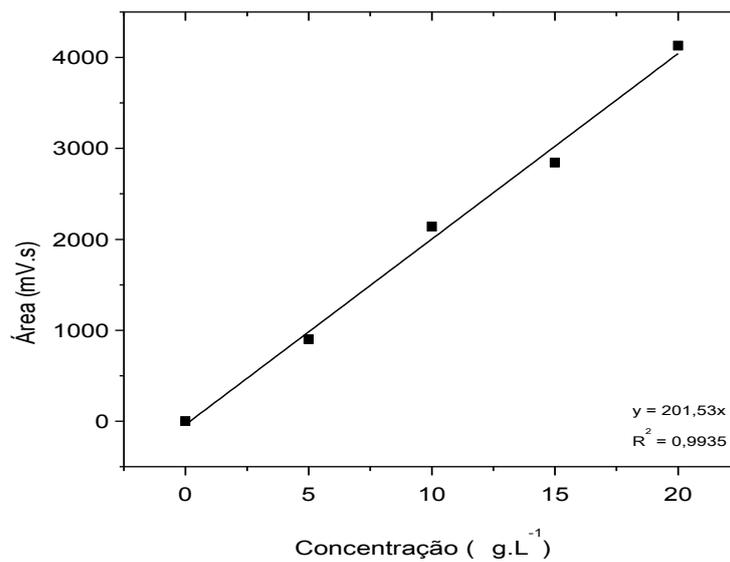
Fonte: o autor (2018).

**Figura 41** - Curva analítica da glicose (coluna P, detector de Condutividade Térmica).

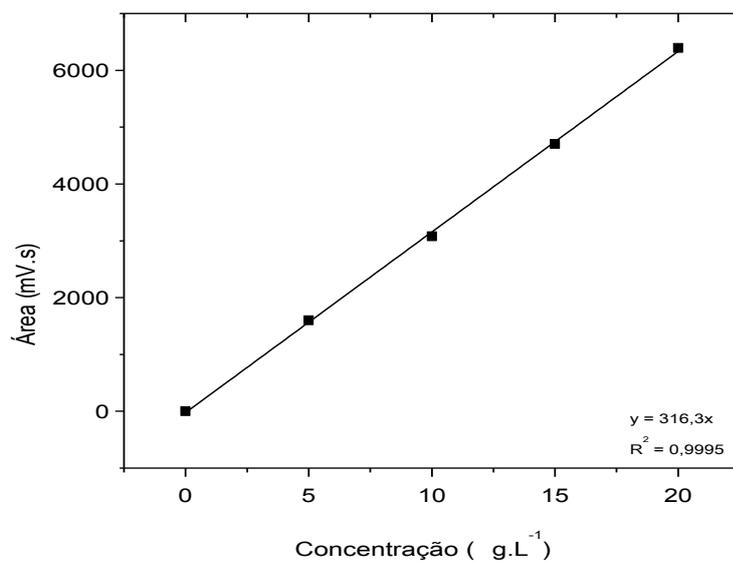


Fonte: o autor (2018).

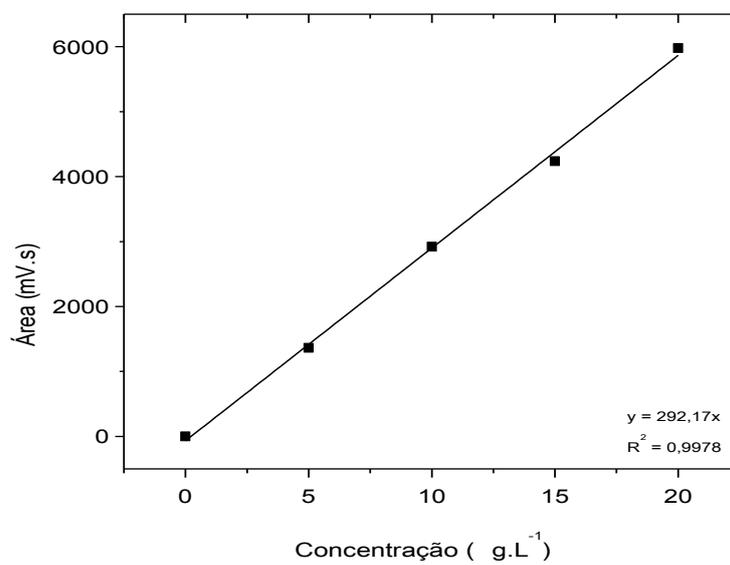
**Figura 42** - Curva analítica do sorbitol (coluna P, detector de Condutividade Térmica).



Fonte: o autor (2018).

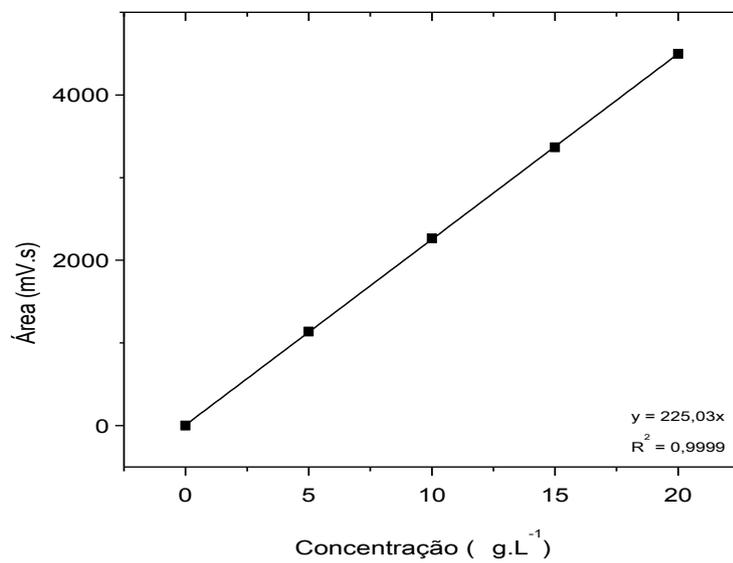
**Figura 43** - Curva analítica do sorbitol (coluna P, detector de Condutividade Térmica).

Fonte: o autor (2018).

**Figura 44** - Curva analítica do Glicerol (coluna P, detector de Condutividade Térmica).

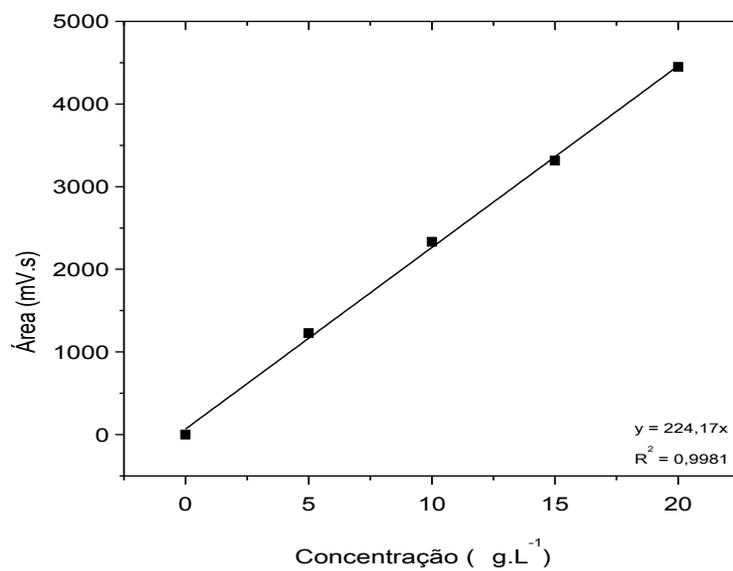
Fonte: o autor (2018).

**Figura 45** - Curva analítica do Etileno glicol (coluna P, detector de Condutividade Térmica).



Fonte: o autor (2018).

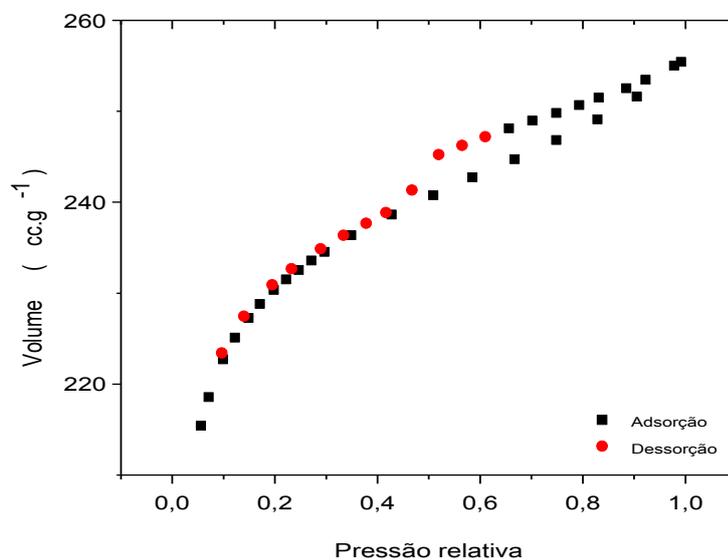
**Figura 46** - Curva analítica do 1,2-Propanodiol (coluna P, detector de Condutividade Térmica).



Fonte: o autor (2018).

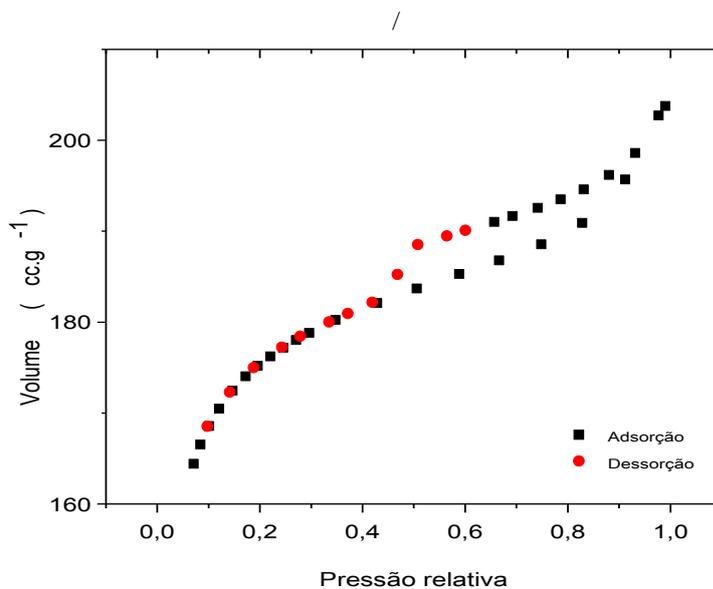
## APÊNDICE B – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

**Figura 47** – Isotermas de adsorção/dessorção do carvão ativado C1.

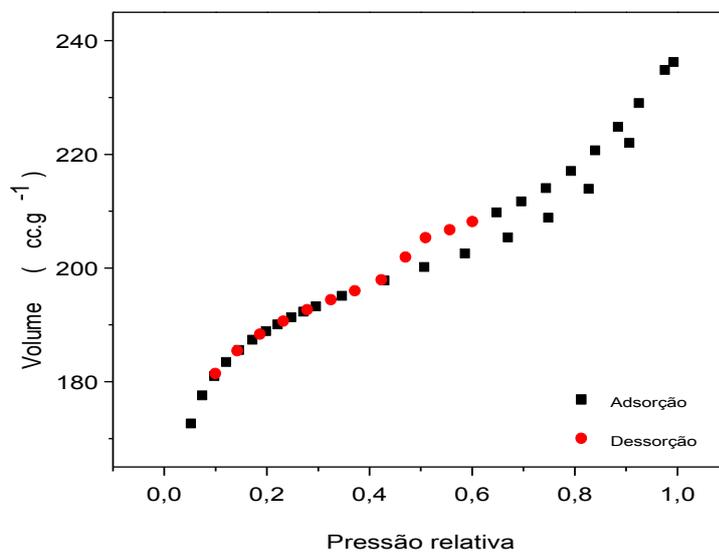


Fonte: o autor (2018).

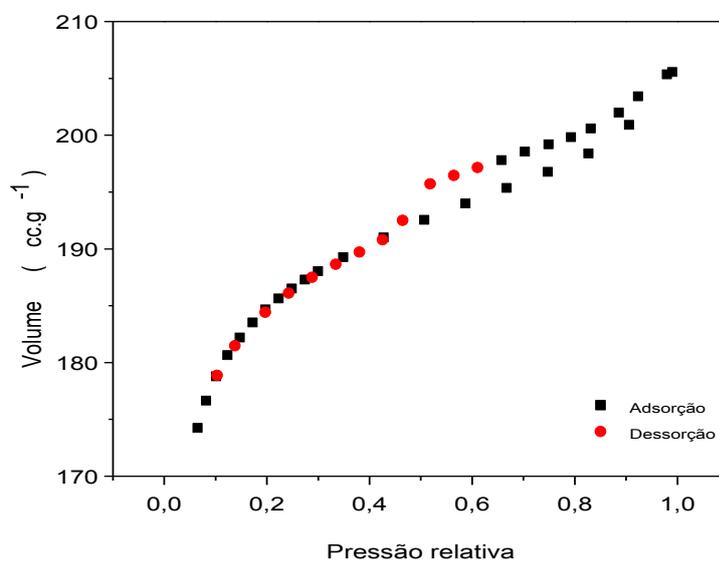
**Figura 48** – Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador Ni(10%)/C1.



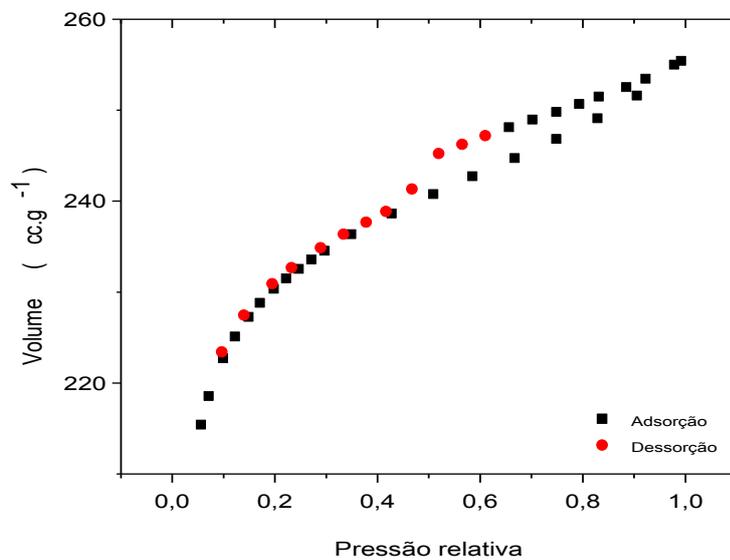
Fonte: o autor (2018).

**Figura 49** – Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador Ni(20%)/C1.

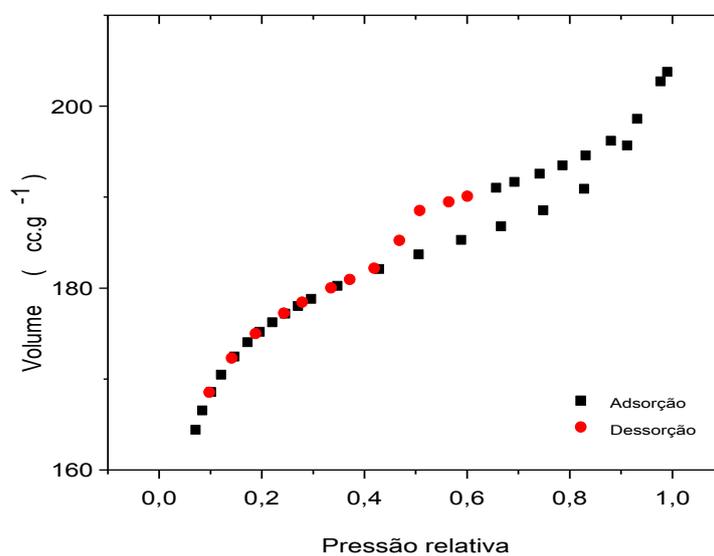
Fonte: o autor (2018).

**Figura 50** – Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C1.

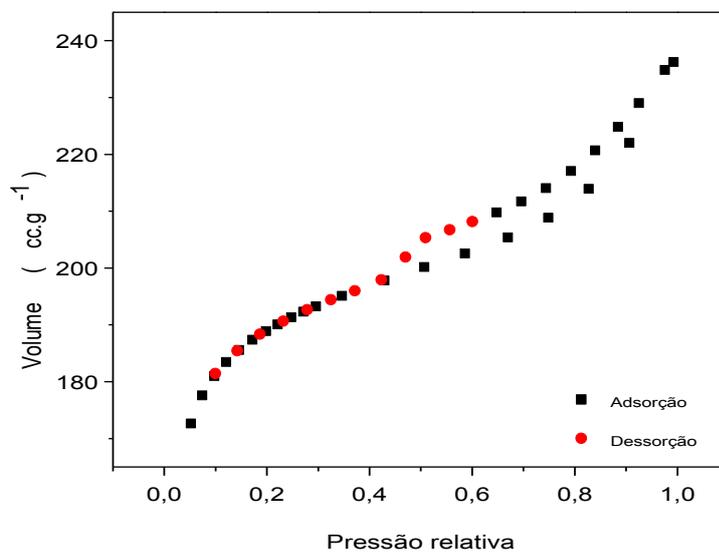
Fonte: o autor (2018).

**Figura 51** – Isotermas de adsorção/dessorção do carvão ativado C2.

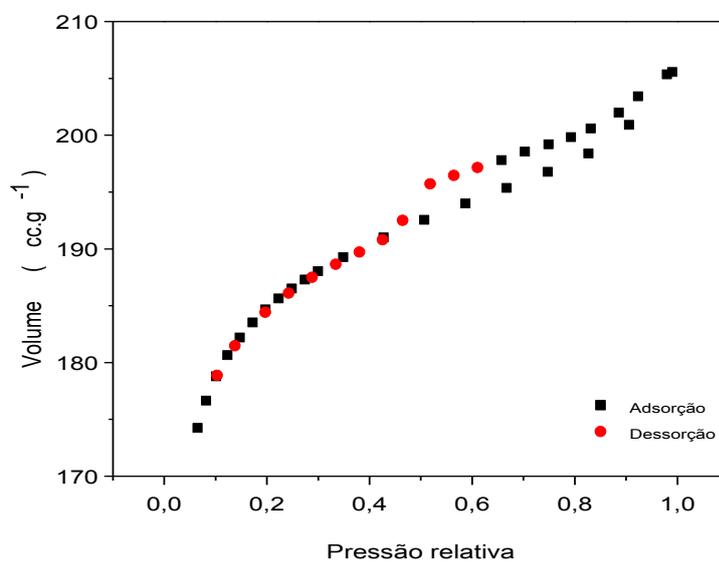
Fonte: o autor (2018).

**Figura 52** – Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador Ni(10%)-Ru(1%)/C2.

Fonte: o autor (2018).

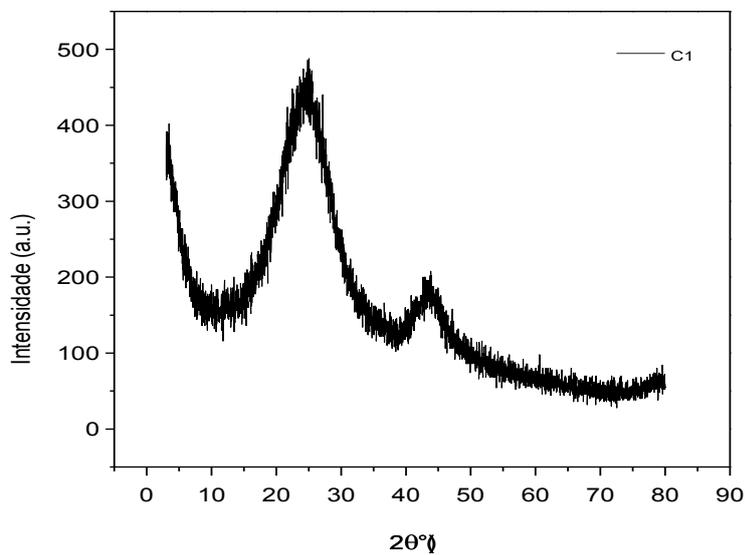
**Figura 53** – Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C2.

Fonte: o autor (2018).

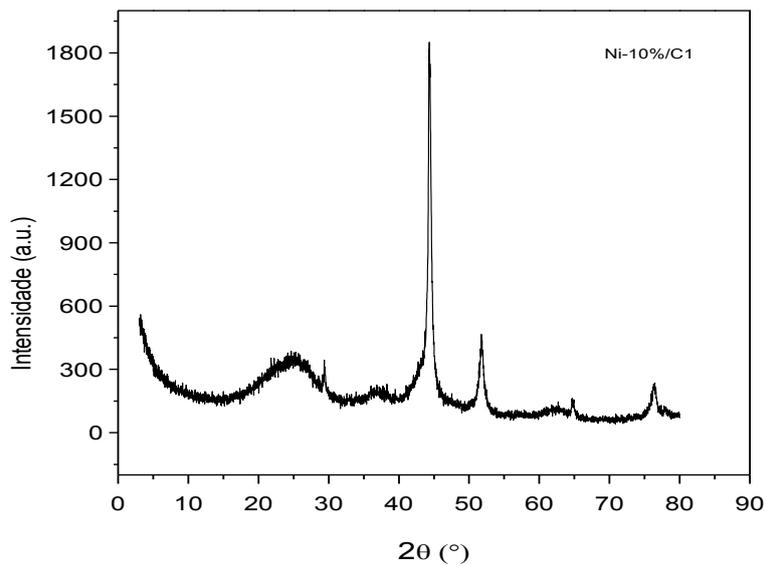
**Figura 54** – Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador Ni(10%)-Ru(2%)-Ca(5%)/C2.

Fonte: o autor (2018).

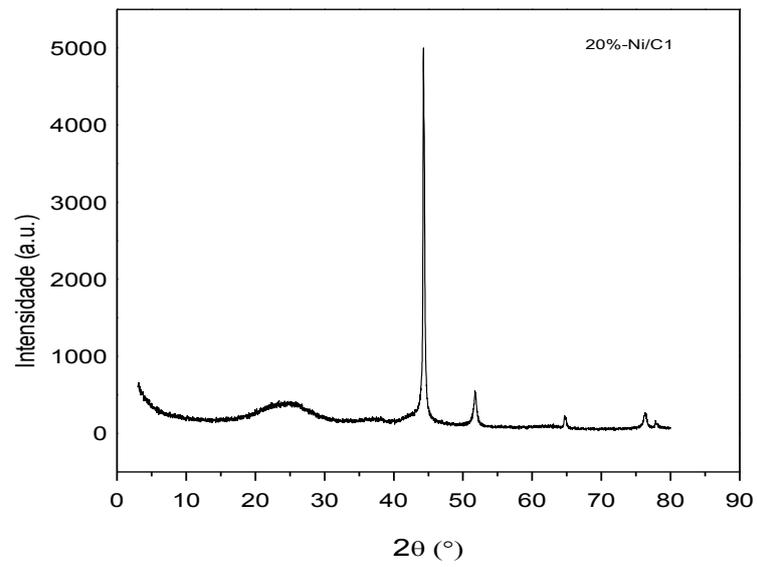
## APÊNDICE C – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

**Figura 55** - Difratoograma de raios-x do carvão ativado C1.

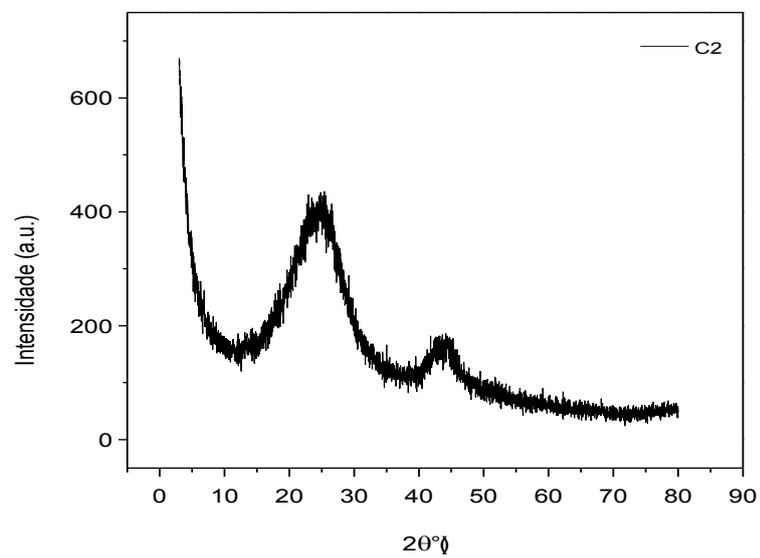
Fonte: o autor (2018).

**Figura 56** – Difratoograma de raios-x dos catalisador Ni(10%)/C1.

Fonte: o autor (2018).

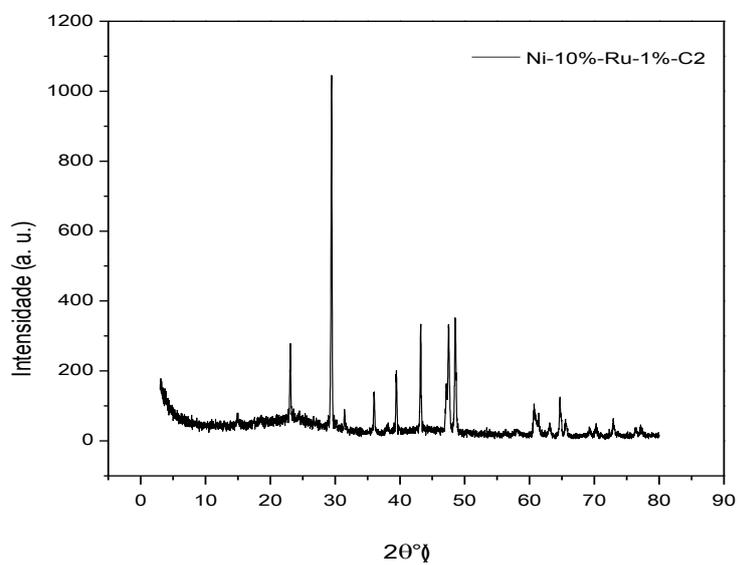
**Figura 57** – Difratoograma de raios-x dos catalisador Ni(20%)/C1.

Fonte: o autor (2018).

**Figura 58** - Difratoograma de raios-x do carvão ativado C2.

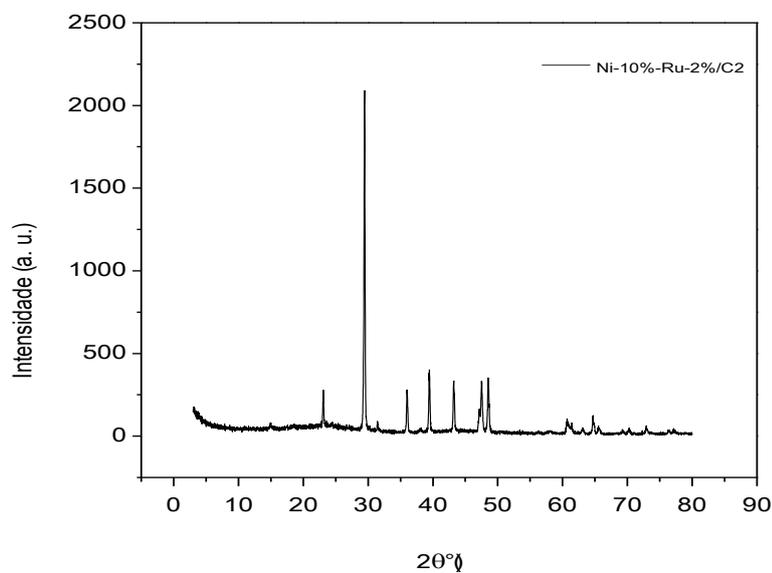
Fonte: o autor (2018).

**Figura 59** – Difratoograma de raios-x dos catalisador Ni(10%)-Ru(1%)/C2.



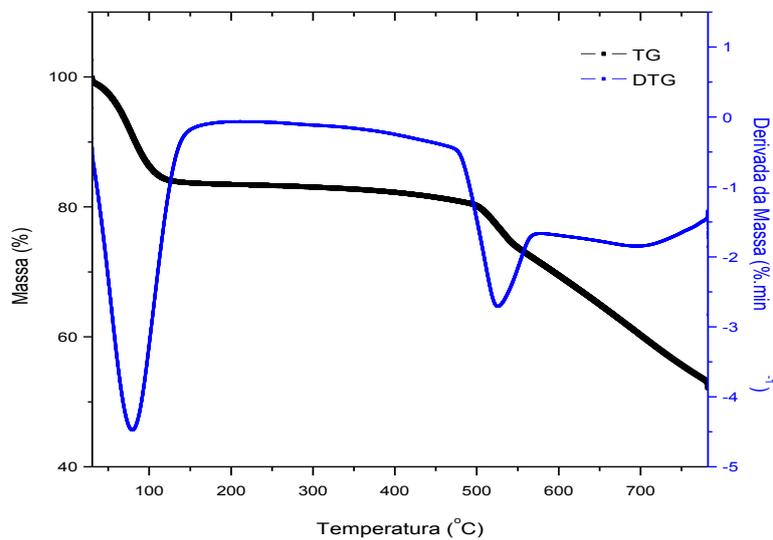
Fonte: o autor (2018).

**Figura 60** – Difratoograma de raios-x dos catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C2.

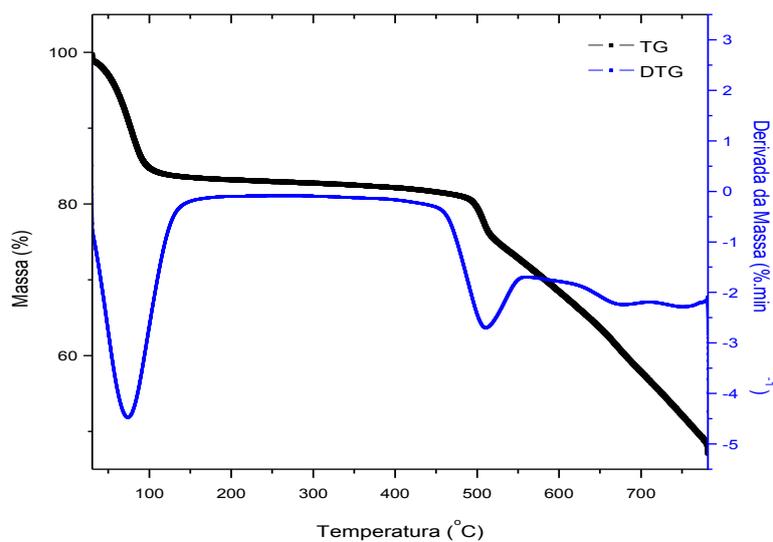


Fonte: o autor (2018).

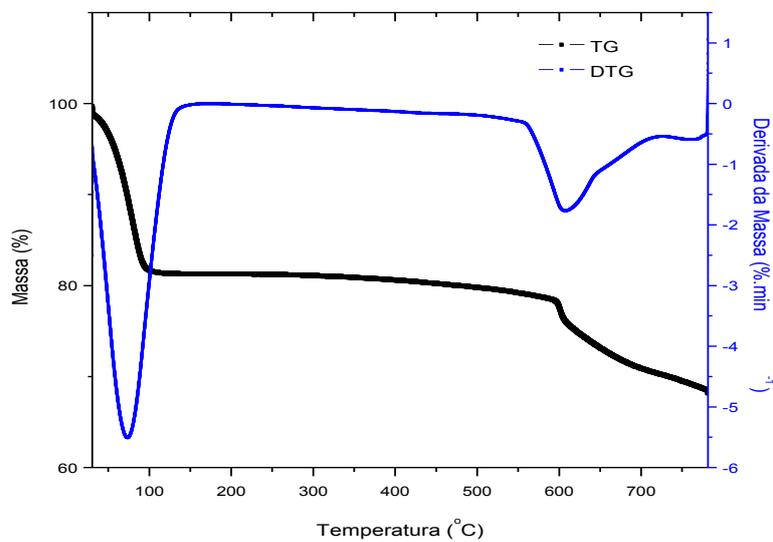
## APÊNDICE D – ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

**Figura 61** – Análise termogravimétrica do catalisador Ni(10%)/C1.

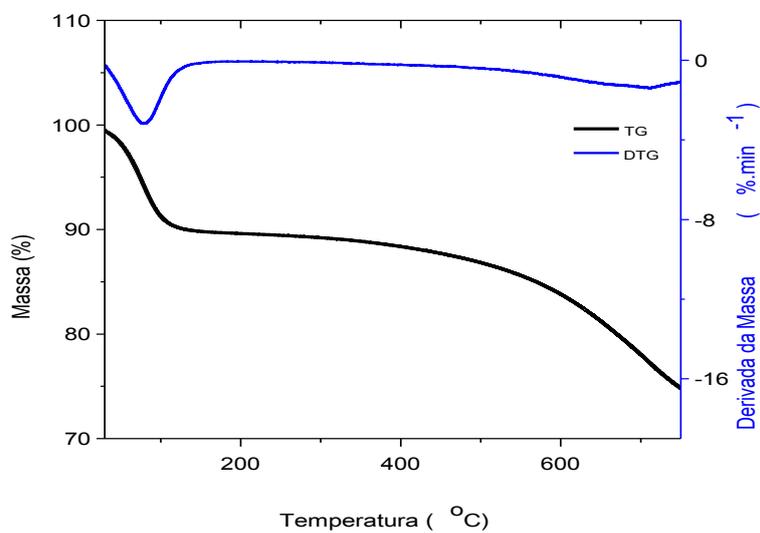
Fonte: o autor (2018).

**Figura 62** – Análise termogravimétrica do catalisador Ni(20%)/C1.

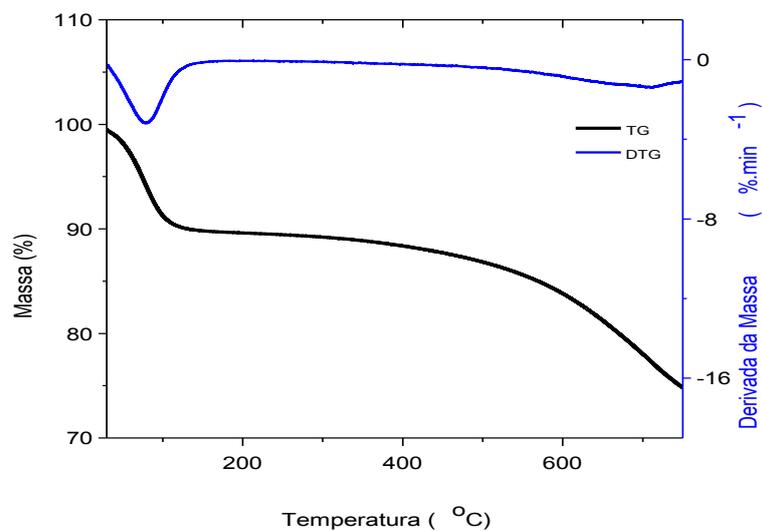
Fonte: o autor (2018).

**Figura 63** – Análise termogravimétrica do catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C1.

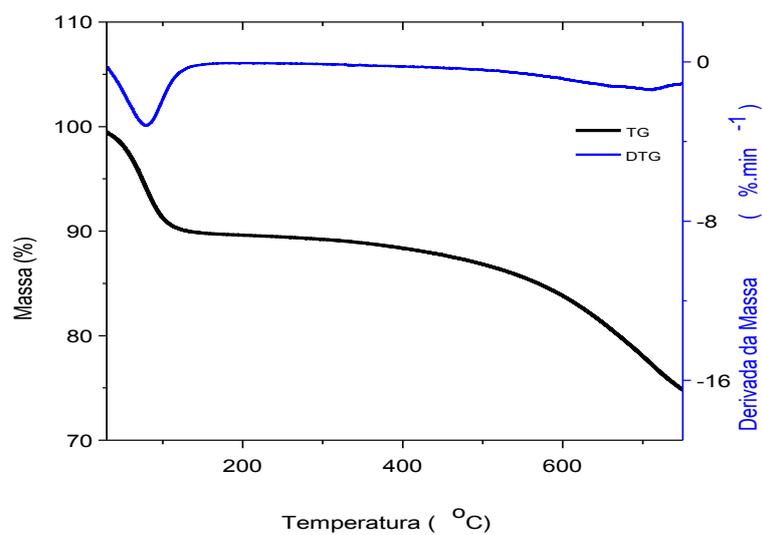
Fonte: o autor (2018).

**Figura 64** – Análise termogravimétrica do catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C1.

Fonte: o autor (2018).

**Figura 65** – Análise termogravimétrica do catalisador Ni(10%)-Ru(1%)/C1.

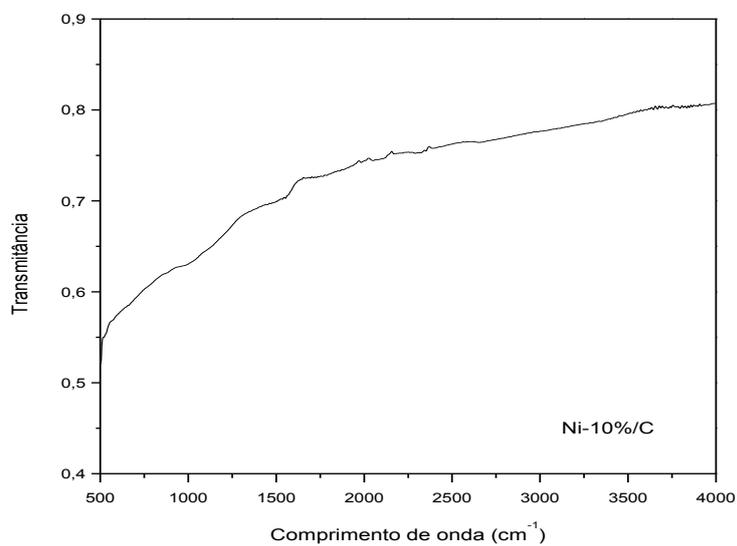
Fonte: o autor (2018).

**Figura 66** – Análise termogravimétrica do catalisador Ni(10%)-Ru(2%)-Ca(5%)/C1.

Fonte: o autor (2018).

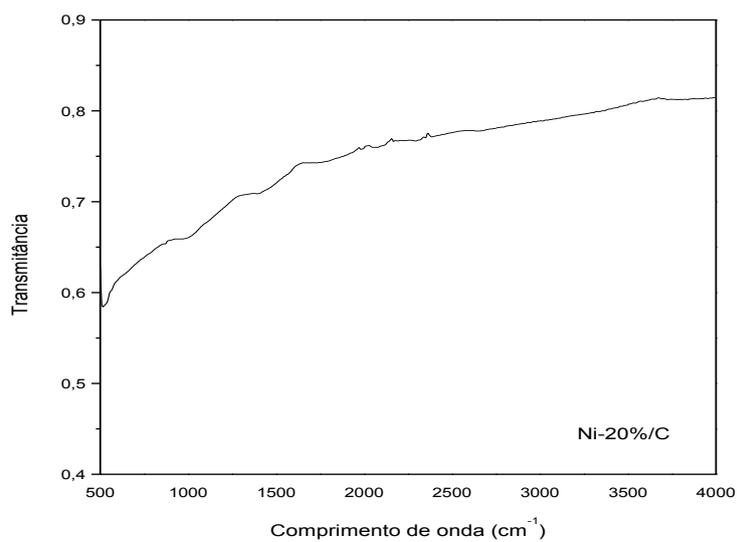
## APÊNDICE E – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

**Figura 67** – Espectroscopia de Infravermelho Ni(10%)/C1.



Fonte: o autor (2018).

**Figura 68** – Espectroscopia de Infravermelho Ni(20%)/C1.



Fonte: o autor (2018).

## APÊNDICE F – DADOS DAS REAÇÕES

### REAÇÕES DE HIDRÓLISE

**Tabela 15** – hidrólise do amido em 2,5 g.L<sup>-1</sup> de ácido acético\*.

Tempo(min)	Glicose (g.L <sup>-1</sup> )		
	T 160 (°C)	T 170 (°C)	T 180 (°C)
0	0,10	0,22	2,85
30	1,62	10,96	25,39
60	2,25	24,05	29,56
90	3,31	44,77	22,13
120	5,03	52,52	17,56
150	6,37	65,03	13,97
180	10,10	62,04	8,67

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 16** - hidrólise do amido em 1,25 g.L<sup>-1</sup> ácido acético (T = 170 °C)\*.

Tempo (min)	Glicose (g.L <sup>-1</sup> )
0	0,00
60	0,65
120	10,40
180	36,75

\*suspensão de amido de 75 g em 750 mL de solução de ácido de acético, com velocidade de agitação de 500 rpm, pressão de 350 psi e tempo de reação de 3h.

Fonte: o autor (2018).

## REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

**Tabela 17** – Reações de hidrogenação da glicose com catalisador Ni(10%)/C1.

Tempo (min)	Glicose (mol.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,5353	0,0155	0,0352
60	0,4327	0,1317	0,0216
120	0,3484	0,2134	0,0242
180	0,3168	0,2525	0,0167
240	0,2500	0,3188	0,0172

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 140 °C. [G]<sub>inicial</sub> = 0,5860 mol.L<sup>-1</sup>.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 18** – Reações de hidrogenação da glicose com catalisador Ni(10%)/C1.

Tempo (min)	Glicose (mol.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,5301	0,0308	0,0008
60	0,2910	0,2628	0,0079
120	0,1577	0,4002	0,0038
180	0,0747	0,4322	0,0548
240	0,0504	0,4305	0,0808

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 150 °C. [G]<sub>inicial</sub> = 0,5617 mol.L<sup>-1</sup>.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 19** – Reações de hidrogenação da glicose com catalisador Ni(10%)/C1

Tempo (min)	Glicose (mol.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,3920	0,0571	0,0974
60	0,1454	0,1874	0,2137
120	0,0601	0,2928	0,1936
180	0,0177	0,3910	0,1378
240	0,0037	0,4733	0,0695

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 160 °C. [G]<sub>inicial</sub> = 0,5465 mol.L<sup>-1</sup>.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 20** – Reações de hidrogenação da glicose com catalisador Ni(10%)/C1

Tempo (min)	Glicose (mol.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,4803	0,0268	0,0030
60	0,2289	0,1274	0,1538
120	0,1169	0,1991	0,2283
180	0,0659	0,2159	0,2283
240	0,0334	0,2534	0,2233

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 170 °C. [G]<sub>inicial</sub> = 0,5101 mol.L<sup>-1</sup>.

Fonte: o autor (2018).

## REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

**Tabela 21** – Reações de hidrogenação da glicose com catalisador Ni(20%)/C1.

Tempo (min)	Glicose (mol.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,4699	0,0036	0,0842
60	0,4080	0,0385	0,1112
120	0,3751	0,0637	0,1189
180	0,3673	0,0738	0,1166
240	0,3559	0,1046	0,0972

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 120 °C. [G]<sub>inicial</sub> = 0,5577 mol.L<sup>-1</sup>.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 22** – Reação de hidrogenação da glicose com catalisador Ni(20%)/C1.

Tempo (min)	Glicose (mol.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,5586	0,0077	0,0025
60	0,5014	0,0401	0,0273
120	0,4141	0,0732	0,0815
180	0,3753	0,0970	0,0965
240	0,3242	0,1398	0,1048

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 140 °C. [G]<sub>inicial</sub> = 0,5688 mol.L<sup>-1</sup>.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 23** – Reação de hidrogenação da glicose com catalisador Ni(20%)/C1

Tempo (min)	Glicose (mol.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,3957	0,0552	0,0871
60	0,2564	0,2025	0,0791
120	0,1786	0,2789	0,0805
180	0,0925	0,3300	0,1155
240	0,0636	0,3608	0,1136

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 160 °C; [G]<sub>inicial</sub> = 0,5380 mol.L<sup>-1</sup>.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 24** – Reação de hidrogenação da glicose com catalisador Ni(20%)/C1

Tempo (min)	Glicose (mol.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,4864	0,0191	0,041
60	0,4248	0,0940	0,0277
120	0,2818	0,1171	0,1476
180	0,2389	0,1742	0,1334
240	0,1697	0,1857	0,1911

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 170 °C; [G]<sub>inicial</sub> = 0,5465 mol.L<sup>-1</sup>.

Fonte: o autor (2018).

## REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

**Tabela 25** – Reação de hidrogenação da glicose com catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C1.

Tempo (min)	Glicose (mol.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,4909	0,0811	0,0055
60	0,1958	0,3408	0,0409
120	0,0513	0,4730	0,0532
180	0,0050	0,5299	0,0426
240	0,0009	0,5281	0,0485

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 160 °C; Meio neutro. [G]<sub>inicial</sub> = 0,5775 mol.L<sup>-1</sup>.  
Fonte: o autor (2018).

**Tabela 26** – Reação de hidrogenação da glicose com catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C1.

Tempo (min)	Glicose (mol.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,5249	0,0367	0,0122
60	0,2776	0,2479	0,0483
120	0,1163	0,3533	0,1042
180	0,0416	0,4233	0,1089
240	0,0123	0,4887	0,0728

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 160 °C; Meio acético. [G]<sub>inicial</sub> = 0,5738 mol.L<sup>-1</sup>.  
Fonte: o autor (2018).

## REAÇÕES DE HIDRÓLISE-HIDROGENAÇÃO

**Tabela 27** – Reação de hidrólise-hidrogenação com catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C2.

Tempo(min)	Amido (g.L <sup>-1</sup> )	Glicose (g.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (g.L <sup>-1</sup> )	Outros (g.L <sup>-1</sup> )
0	72	0	0	0
60	47	2,21906	3,38957	0,97757
120	13	4,85561	9,40728	4,07731
180	0	5,12789	25,54458	9,57922
240	0	3,85726	29,05696	9,97221

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 180 °C.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 28** – Reação de hidrólise-hidrogenação com catalisador Ni(10%)-Ru(1%)/C2.

Tempo(min)	Amido (g.L <sup>-1</sup> )	Glicose (g.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (g.L <sup>-1</sup> )	Outros (g.L <sup>-1</sup> )
0	77	16,88119	17,0461	0,91125
60	17	20,37541	24,88141	3,38957
120	0	8,00949	45,31707	3,16851
180	0	0	66,85804	3,41413
240	0	0	67,5949	3,31588

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 180 °C.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 29** – Reação de hidrólise-hidrogenação com catalisador Ni(10%)-Ru(1%)/C2.

Tempo(min)	Amido (g.L <sup>-1</sup> )	Glicose (g.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (g.L <sup>-1</sup> )	Outros (g.L <sup>-1</sup> )
0	64	0	0	0
60	5	7,14728	6,06684	1,52285
120	0	22,82591	22,08133	4,32293
180	0	18,94596	54,01206	5,42822
240	0	1,45215	66,07205	5,32998

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 200 °C.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 30** – Reação hidrólise-hidrogenação com catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C2

Tempo(min)	Amido (g.L <sup>-1</sup> )	Glicose (g.L <sup>-1</sup> )	Sorbitol (g.L <sup>-1</sup> )	Outros (g.L <sup>-1</sup> )
0	61	0	0	0
60	3	13,95421	14,17233	2,01409
120	0	27,13696	33,15883	6,53352
180	0	16,67698	60,69295	5,99315
240	0	1,64047	71,08272	6,31246

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 200 °C.

Fonte: o autor (2018).

## REAÇÕES DE HIDROGENÓLISE

**Tabela 31** – Reação de hidrogenólise do sorbitol com catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C1.

Tempo (min)	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	GL (mol.L <sup>-1</sup> )	EG (mol.L <sup>-1</sup> )	1,2 PD (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,5485	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
60	0,5438	0,0000	0,0000	0,0000	0,0062
120	0,4040	0,0335	0,0362	0,0447	0,0316
180	0,3228	0,0558	0,0605	0,0734	0,0375
240	0,2592	0,0793	0,0845	0,0984	0,0286

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 220 °C.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 32** – Reação de hidrogenólise do sorbitol com catalisador Ni(10%)-Ru(2%)/C1.

Tempo (min)	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	GL (mol.L <sup>-1</sup> )	EG (mol.L <sup>-1</sup> )	1,2 PD (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,5053	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
60	0,4280	0,0144	0,0236	0,0360	0,0080
120	0,1984	0,0837	0,0823	0,1146	0,0310
180	0,1505	0,0829	0,0805	0,1143	0,0818
240	0,1507	0,0936	0,0941	0,1384	0,0332

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 220 °C.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 33** – Reação de hidrogenólise do sorbitol com catalisador Ni(10%)-Ru(1%)/C1.

Tempo (min)	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	GL (mol.L <sup>-1</sup> )	EG (mol.L <sup>-1</sup> )	1,2 PD (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,4962	0,0000	0,0000	0,0000	0,0638
60	0,4763	0,0202	0,0240	0,0245	0,0149
120	0,4319	0,0358	0,0369	0,0400	0,0154
180	0,3469	0,0591	0,0605	0,0636	0,0299
240	0,3444	0,0616	0,0641	0,0656	0,0243

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 200 °C.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 34** – Reação de hidrogenólise do sorbitol com catalisador Ni(10%)-Ru(1%)/C1.

Tempo (min)	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	GL (mol.L <sup>-1</sup> )	EG (mol.L <sup>-1</sup> )	1,2 PD (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,4239	0,0329	0,0440	0,0528	0,0063
60	0,2894	0,0794	0,0730	0,0798	0,0384
120	0,2685	0,0883	0,0802	0,0879	0,0351
180	0,2530	0,0860	0,0780	0,0888	0,0541
240	0,2491	0,0907	0,0827	0,0998	0,0376

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 220 °C.

Fonte: o autor (2018).

**Tabela 35** – Reação de hidrogenólise do sorbitol com catalisador Ni(10%)-Ca(5%)-Ru(1%)/C1.

Tempo (min)	Sorbitol (mol.L <sup>-1</sup> )	GL (mol.L <sup>-1</sup> )	EG (mol.L <sup>-1</sup> )	1,2 PD (mol.L <sup>-1</sup> )	Outros (mol.L <sup>-1</sup> )
0	0,4941	0,0000	0,0000	0,0000	0,0359
60	0,4336	0,0238	0,0019	0,0060	0,0647
120	0,3868	0,0514	0,0050	0,0131	0,0738
180	0,3256	0,0712	0,0074	0,0182	0,1076
240	0,2978	0,0905	0,0101	0,0275	0,1042

\* p = 4,8 MPa; V.A. = 500 RPM; t = 4h; T = 220 °C.

Fonte: o autor (2018).