



CARLA MOREIRA SANTOS QUEIROZ

**HIDROGENÓLISE DO SORBITOL COM CATALISADORES DE
RUTÊNIO: INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO E DA
PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS SOBRE A FORMAÇÃO DE GLICÓIS**

CAMPINAS

2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

CARLA MOREIRA SANTOS QUEIROZ

**HIDROGENÓLISE DO SORBITOL COM CATALISADORES DE RUTÊNIO:
INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO E DA PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS
SOBRE A FORMAÇÃO DE GLICÓIS**

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA CARLA MOREIRA SANTOS QUEIROZ
E ORIENTADA PELO PROF DR. ANTONIO JOSÉ GOMEZ COBO**

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Antonio José Gomez Cobo", is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Q32h Queiroz, Carla Moreira Santos, 1979-
Hidrogenólise do sorbitol com catalisadores de rutênio: influência das condições de reação e da preparação dos sólidos sobre a formação de glicóis / Carla Moreira Santos Queiroz. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Antonio José Gomez Cobo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenólise. 2. Sorbitol. 3. Catalisadores de rutênio. 4. Glicóis. I. Gomez Cobo, Antonio José. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Hydrogenolysis of sorbitol with catalysts of ruthenium: influence of reaction conditions and preparation of solids on the glycols production

Palavras-chave em inglês:

Hydrogenolysis

Sorbitol

Ruthenium catalysts

Glycols

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Antonio José Gomez Cobo [Orientador]

Sandra Bizarria Lopes Villanueva

Natália Valenga Parizotto

Data de defesa: 15-08-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
**HIDROGENÓLISE DO SORBITOL COM CATALISADORES DE RUTÊNIO:
INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO E DA PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS
SOBRE A FORMAÇÃO DE GLICÓIS**

Autora: Carla Moreira Santos Queiroz
Orientadora: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

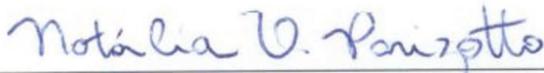
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo



Profa. Dra Sandra Bizarria Lopes Villanueva



Profa. Dra. Natália Valenga Parizotto

Campinas, 15 de Agosto de 2014.

RESUMO

Com foco na sustentabilidade alinhada à obtenção de produtos de maior valor agregado, as indústrias químicas vêm investindo em pesquisas que viabilizem o processamento de matérias primas renováveis. Em particular, o sorbitol é um poliálcool proveniente da glicose, que pode ser convertido a etileno glicol e propileno glicol, derivados químicos de forte demanda industrial.

Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo estudar os efeitos dos suportes SiO_2 kieselguhr, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e carvão ativado, assim como do método de impregnação, sobre o desempenho de catalisadores de Ru, destinados à hidrogenólise do sorbitol.

Para tanto, catalisadores com uma fração mássica de 5 % de metal foram preparados através de impregnação incipiente ou úmida, a partir do precursor $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Os sólidos preparados por impregnação incipiente foram submetidos a uma redução direta a 473 K (200 °C), sob fluxo de H_2 . A impregnação úmida foi realizada a 273 K (0 °C), utilizando-se formaldeído como agente redutor.

Suportes e catalisadores foram caracterizados através de técnicas para determinação da distribuição granulométrica, de titulação potenciométrica, adsorção de N_2 , porosimetria de Hg, microscopia eletrônica de varredura e redução à temperatura programada.

Os desempenhos dos catalisadores foram avaliados na reação de hidrogenólise do sorbitol, conduzida em reatores trifásicos do tipo “slurry” e “trickle-bed”. Durante os testes catalíticos, a temperatura e a pressão de H_2 nos reatores foram mantidas constantes, entre 473 e 573 K (200 e 300 °C) e entre 5 e 7 MPa (50 e 70 atm), respectivamente.

Os resultados revelam que os catalisadores de Ru suportados em carvão ativado apresentam melhores desempenhos que aqueles suportados em SiO_2 ou Al_2O_3 . Maiores rendimentos de etileno glicol e propileno glicol são obtidos quando o catalisador de Ru/C é preparado por impregnação úmida.

Palavras Chave: hidrogenólise do sorbitol, catalisadores de rutênio, glicóis.



ABSTRACT

Focusing on sustainability aligned to obtain products with higher added value, the chemical industries are investing in research that enables the processing of renewable raw materials. In particular, sorbitol is a polyalcohol derived from the glucose, which can be converted to ethylene glycol and propylene glycol, commodity chemical of strong industrial demand.

In this context, the present work aims to study the supports effects SiO₂ kieselguhr, γ -Al₂O₃ and activated carbon as well as the impregnation method on the performance of Ru catalysts for the hydrogenolysis of sorbitol.

For this purpose, catalysts with a total fraction of 5 %wt. of metal were prepared by incipient or wet impregnation from the RuCl₃.xH₂O precursor. The solids prepared by incipient impregnation underwent direct reduction at 473 K (200 °C) under H₂ flow. The wet impregnation was conducted at 273 K (0 °C) using formaldehyde as reducing agent.

Supports and catalysts were characterized by techniques for determination of particle size distribution, potentiometric titration, N₂ adsorption, Hg porosimetry, scanning electron microscopy and temperature programmed reduction.

The performances of the catalysts were evaluated through the sorbitol hydrogenolysis reaction, conducted in three phase reactors such as "slurry" and "trickle-bed". During the catalytic tests the temperature and H₂ pressure in the reactors were kept constant between 473 and 573 K (200 to 300 °C) and between 5 and 7 MPa (50 to 70 atm), respectively.

The results indicate that the Ru catalysts supported on activated carbon have better performance than those supported on SiO₂ or Al₂O₃. Higher yields of ethylene glycol and propylene glycol are obtained when the catalyst Ru/C is prepared by wet impregnation.

Key words: *hydrogenolysis of sorbitol, ruthenium catalysts, glycols.*



| | |
|---|-------|
| RESUMO | vii |
| ABSTRACT | ix |
| LISTA DE FIGURAS | xix |
| LISTA DE TABELAS | xxiii |
| | |
| INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 1 |
| CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 7 |
| 1.1 – Aplicações e Propriedades do Sorbitol | 7 |
| 1.2 – A Reação de Hidrogenólise do Sorbitol | 9 |
| 1.2.1 Importância Industrial | 12 |
| 1.2.2 Os Glicóis | 15 |
| 1.2.3 Um Breve Histórico | 17 |
| 1.3 – Catalisadores para a Hidrogenólise de Polióis | 23 |
| 1.3.1 A Influência da Natureza do Suporte | 26 |
| a) O Carvão Ativado | 27 |
| b) A Alumina | 29 |
| c) A Sílica Kieselguhr | 32 |
| 1.3.2 Sais Precursores de Rutênio | 33 |
| 1.3.3 Efeitos dos Tratamentos Térmicos | 34 |
| 1.4 – A Influência das Condições de Reação | 35 |
| | |
| CAPÍTULO II - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 39 |
| 2.1 – Preparação dos Catalisadores | 39 |
| 2.1.1 Materiais | 39 |
| 2.1.2 Impregnação Incipiente | 41 |

| | |
|--|----|
| 2.1.3 Impregnação por via Úmida | 42 |
| 2.2 – Caracterização Físico-Química dos Sólidos | 43 |
| 2.2.1 Titulação Potenciométrica | 44 |
| 2.2.2 Distribuição Granulométrica por Difração a Laser | 45 |
| 2.2.3 Adsorção de N ₂ | 47 |
| 2.2.4 Porosimetria de Hg | 50 |
| 2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda para Análise | 52 |
| 2.2.6 Redução à Temperatura Programada | 53 |
| 2.3 – Testes Catalíticos na Reação de Hidrogenólise do Sorbitol | 54 |
| 2.3.1 Testes Catalíticos em Reator do Tipo “Slurry” | 55 |
| 2.3.2 Testes Catalíticos em Reator do Tipo “Trickle-bed” | 57 |
| 2.3.3 Procedimento para a Quantificação dos Produtos de Reação | 59 |
| a) Cromatografia Gasosa com Detector FID | 60 |
| b) Titulação de Karl Fischer | 63 |
| CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÕES | 67 |
| 3.1 – Características dos Suportes | 67 |
| 3.2 – Caracterização dos Catalisadores | 73 |
| 3.3 – Desempenhos Catalíticos em Reator do tipo “Slurry” | 81 |
| 3.3.1 Efeitos da Temperatura de Reação | 82 |
| a) Testes catalíticos sob pressão de H ₂ de 5 MPa com catalisador de Ru/C-I | 82 |
| b) Testes catalíticos sob pressão de H ₂ de 7 MPa com catalisador de Ru/C-I | 86 |
| c) Testes catalíticos sob pressão de H ₂ de 7 MPa com catalisador de Ru/C-C | 88 |
| 3.3.2 Efeitos da Pressão de H ₂ | 90 |
| 3.3.3 Conclusões Parciais | 93 |

| | |
|---|-----|
| 3.4 – Desempenhos Catalíticos em Reator do tipo “Trickle-bed” | 94 |
| 3.4.1 Efeitos da Temperatura de Reação | 94 |
| 3.4.2 Efeitos da Natureza do Suporte | 100 |
| 3.4.3 Efeitos do Método de Impregnação | 104 |
| 3.4.4 Conclusões Parciais | 108 |
| | |
| CONCLUSÕES E SUGESTÕES | 109 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 113 |





Ao meu pai, João Regis, exemplo de amor e dedicação, cujo apoio e incentivo tornaram possível minha realização pessoal e profissional. A minha mãe e aos meus irmãos queridos... Ao meu marido Tadeu e a minha filha Sofia, por serem fonte de energia e de profundo amor.

Dedico



Pai Amado, Querido **Deus**, agradeço-te por tudo que tens feito em minha vida...

Obrigada de coração a todos aqueles que de alguma forma contribuíram por esta conquista, sem dúvida, importantíssima em minha vida. Em especial:

Ao meu orientador **Prof. Dr. Cobo**, que depositou em mim sua confiança, acreditando que eu era capaz de concluir esta dissertação em meio a tantos compromissos, muitos de trabalho, familiares, outras vezes pela dificuldade mesmo de pegar o ônibus às 03:15 h da manhã de Santo André para Campinas... Sabedoria e conhecimentos não lhes faltaram, suas críticas sempre construtivas e seus comentários alicerçaram e ajudaram na construção do meu saber e na qualidade deste trabalho.

À **Valéria Vicentini** por me incentivar a continuar estudando e acreditar em meu trabalho e aos amigos da GEDEC.

À **Oxiteno** pela disponibilidade dos materiais e realização das análises.

Aos **amigos** do **LPDC** que sempre me receberam com muito carinho. Aqui não poderia deixar de agradecer imensamente a **Cristiane Zanutelo** pela imprescindível, sem a qual, com toda certeza, dificultaria o desenvolvimento deste trabalho.

Não poderia deixar de agradecer aos meus primeiros mestres **Profª Drª Maria do Carmo Rangel**, **Prof. Dr Sergio Ferreira** e, em especial, ao amigo **Prof. Dr Valter Nei** pela introdução e ensinamentos na arte de fazer ciência.

Ao meu pai **João Regis**, meu principal incentivador nos estudos. As minhas irmãs **Kakati**, **Vanessinha**, meu irmão **Binho**, minha mãe **Nilda** e a **Zete** pelo imenso carinho e respeito. Ao meu marido **Tadeu** e minha filhota **Sofia** pela paciência, amor e apoio extraordinários.

Obrigada!



LISTA DE FIGURAS

| Figura | Título | Página |
|---------------|---|---------------|
| 1.1 | Reação de hidrogenação catalítica da glicose produzindo sorbitol (adaptado de HOFFER, et al., 2003) | 8 |
| 1.2 | Utilização do sorbitol (adaptado de OS POLÍOIS, 2008). | 8 |
| 1.3 | Estereoisômeros do Sorbitol | 9 |
| 1.4 | Hidrogenólise do sorbitol (adaptado de BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, 2003) | 10 |
| 1.5 | Visões gerais de uma biorrefinaria e seus produtos refinados (adaptado de ELLIOTE et al., 2001) | 13 |
| 1.6 | Estruturas dos grupos funcionais presentes na superfície de carvões ativados (adaptada de SCHNEIDER, 2008) | 28 |
| 1.7 | Fases da alumina em função da temperatura de calcinação (SILVA, 2007) | 30 |
| 1.8 | Estruturas para a superfície da alumina (KNÖZINGER et al., 1978) | 31 |
| 1.9 | Sítios ativos na superfície da sílica (BIANCHINI, 2007) | 32 |
| 2.1 | Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos nos reatores “slurry” (adaptado de QUEIROZ, et al., 2008) | 56 |
| 2.2 | Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos em reator “trickle-bed” (adaptado de QUEIROZ, et al., 2008) | 57 |
| 2.3 | Esquema da disposição do leito no reator “trickle-bed” (adaptado de QUEIROZ, et al., 2008) | 58 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.4 | Cromatograma característico da análise dos compostos | 63 |
| 3.1 | Micrografias dos suportes (a) SiO ₂ , (b) Al ₂ O ₃ e (c) carvão | 69 |
| 3.2 | Curvas de afinidade de prótons para os suportes | 72 |
| 3.3 | Micrografia de MEV dos catalisadores. (a) Ru/SiO ₂ , (b) Ru/Al ₂ O ₃ , (c) Ru/C-I e (d) Ru/C-U | 74 |
| 3.4 | Perfis de TPR dos catalisadores: (a) Ru/SiO ₂ , (b) Ru/Al ₂ O ₃ , (c) Ru/C-I e (d) Ru/C-U | 79 |
| 3.5 | Efeito da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol em reator “slurry” para pressão de H ₂ de 5 MPa e catalisador Ru/C-I | 82 |
| 3.6 | Concentrações de sorbitol e manitol ao longo da reação em reator “slurry” para pressão de H ₂ de 5 MPa e catalisador Ru/C-I | 83 |
| 3.7 | Efeito da temperatura de reação sobre o rendimento de glicóis em reator “slurry” para pressão de H ₂ de 5 MPa e catalisador Ru/C-I: (a) T = 523 K (250 °C); (b) T = 553 K (280 °C) | 85 |
| 3.8 | Efeito da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol em reator “slurry” para pressão de H ₂ de 7 MPa e catalisador Ru/C-I | 86 |
| 3.9 | Efeito da temperatura de reação sobre o rendimento de glicóis em reator “slurry” para pressão de H ₂ de 7 MPa e catalisador Ru/C-I: (a) T = 523 K (250 °C); (b) T = 553 K (280 °C) | 87 |
| 3.10 | Efeito da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol ao longo da reação em reator “slurry” para pressão de H ₂ de 7 MPa e catalisadores Ru/C-C e Ru/C-I | 88 |
| 3.11 | Efeito da temperatura sobre o rendimento de glicóis para os catalisadores Ru/C-I e Ru/C-C em reator “slurry” sob pressão de H ₂ de | 89 |

| | | |
|------|--|-----|
| | 7 MPa: (a) T = 523 K (250 °C); (b) T = 553 K (280 °C) | |
| 3.12 | Efeito da pressão de H ₂ sobre a conversão de sorbitol em reator “slurry” para o catalisador Ru/C-I | 90 |
| 3.13 | Efeito da pressão de H ₂ sobre o rendimento de glicóis em reator “slurry” para o catalisador Ru/C-I: (a) T = 523 K (250 °C); (b) T = 553 K (280 °C) | 91 |
| 3.14 | Efeito da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol em reator “trickle-bed” para pressão de H ₂ de 7 MPa e catalisador Ru/C-I | 94 |
| 3.15 | Efeito da temperatura de reação sobre o rendimento de glicóis em reator “trickle-bed” para pressão de H ₂ de 7 MPa e catalisador Ru/C-I | 95 |
| 3.16 | Efeito da temperatura de reação sobre a distribuição de glicóis em reator “trickle-bed” para pressão de H ₂ de 7 MPa e catalisador Ru/C-I: (a) 513 K (240 °C), (b) 553 K (280 °C) e (c) 573 K (300 °C) | 96 |
| 3.17 | Esquema reacional da hidrogenólise do sorbitol (adaptado de JIN, et al., 2011) | 97 |
| 3.18 | Efeito da temperatura de reação sobre a distribuição de produtos em reator “trickle-bed” para pressão de H ₂ de 7 MPa e catalisador Ru/C-I: (a) 513 K (240 °C), (b) 553 K (280 °C) e (c) 573 K (300 °C) | 99 |
| 3.19 | Efeito da natureza do suporte sobre a conversão de sorbitol em reator “trickle-bed” para pressão de H ₂ de 7 MPa e temperatura de 513 K (240 °C) | 101 |
| 3.20 | Efeito da natureza do suporte sobre o rendimento de glicóis em reator “trickle-bed” para pressão de H ₂ de 7 MPa | 102 |
| 3.21 | Efeito da natureza do suporte sobre a distribuição de produtos em reator “trickle-bed” para pressão de H ₂ de 7 MPa: (a) Ru/SiO ₂ , (b) Ru/Al ₂ O ₃ e | 103 |

(c) Ru/C-I

| | | |
|------|---|-----|
| 3.22 | Efeito do método de impregnação sobre a conversão de sorbitol em reator “trickle-bed” para a temperatura de 513 K (240 °C) e pressão de H ₂ de 7 MPa | 105 |
| 3.23 | Efeito do método de impregnação sobre o rendimento de glicóis em reator “trickle-bed” para a temperatura de 523 K e pressão de H ₂ de 7 MPa | 106 |
| 3.24 | Efeito do método de impregnação sobre a distribuição de produtos em reator “trickle-bed” para a temperatura de 523 K e pressão de H ₂ de 7 MPa | 107 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela | Título | Página |
|---------------|---|---------------|
| 1.1 | Publicações sobre a hidrogenólise de polióis para obtenção de glicóis | 11 |
| 1.2 | Propriedades físicas dos glicóis | 16 |
| 2.1 | Suportes empregados na preparação dos catalisadores | 39 |
| 2.2 | Grupos funcionais na superfície do carvão ativado | 41 |
| 2.3 | Nomenclatura dos catalisadores preparados | 43 |
| 2.4 | Condições reacionais no reator do tipo “slurry” | 56 |
| 2.5 | Condições reacionais no reator “trickle-bed” | 59 |
| 2.6 | Concentração mássica dos padrões preparados | 60 |
| 2.7 | Condições das análises cromatográficas | 62 |
| 3.1 | Distribuição do tamanho de partícula para os suportes | 68 |
| 3.2 | Características texturais e químicas dos suportes | 70 |
| 3.3 | Características texturais dos catalisadores | 75 |
| 3.4 | Distribuição do volume de poros (dvp) nos catalisadores | 76 |
| 3.5 | Composição química elementar dos catalisadores | 77 |
| 3.6 | Consumos de H ₂ a partir dos perfis de TPR | 80 |



INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A crescente demanda mundial por combustíveis revelou uma questão preocupante: a maior parte de toda energia consumida provém do petróleo, fonte limitada e com previsão de breve esgotamento.

Durante a década de 70, o mundo experimentou o que as mudanças causadas pelos “choques” do petróleo (que marcaram o fim da era do combustível barato e abundante) poderiam ocasionar na economia de vários países, principalmente naqueles então chamados de terceiro mundo, como o Brasil. Estes iniciaram, na época, uma política agressiva de exportação de matérias primas, para compensar a cota do petróleo.

A intensa oferta de matérias-primas no mercado internacional, aliada à possibilidade de um colapso total no fornecimento do petróleo, devido a conflitos internacionais, criou a necessidade de se buscar fontes alternativas de energia, como o gás natural e o carvão mineral.

Estas fontes alternativas de energia possuem grandes reservas e poderiam substituir o petróleo. Porém, tais insumos são de difícil transformação em matéria-prima para a indústria química e não resolvem o grande problema do impacto ambiental causado pela emissão de CO₂ e gases sulfurados, gerados durante sua queima ou transformação.

Assim, o desafio científico e tecnológico a ser enfrentado seria buscar alternativas energéticas não poluentes, ou que emitam o mínimo de poluentes, com uma favorável relação entre custo e benefício, gerando renda e ampliando o mercado de empregos, mas que sejam, principalmente, renováveis.

Neste contexto, o substituto natural para o petróleo é a biomassa. Além de ser renovável, reduz a poluição, pois é formada a partir de CO₂ e água, aproveitando a energia solar, não alterando, portanto, a composição média da atmosfera, quando queimada ou decomposta. E ainda, não afeta a produção de alimentos, nem devasta ou agride as florestas, pois a biomassa pode ser corretamente utilizada na forma de resíduos agrícolas ou florestais, dentre outros.

Geralmente, a biomassa de origem vegetal apresenta em sua composição química 50 % de carbono, 44 % de oxigênio, 6 % de hidrogênio, tendo umidade tipicamente maior que 20 % e baixa capacidade calorífica. Fundamentalmente, consiste de fibras lignocelulósicas, cujos

componentes básicos são a celulose (40 a 50 %), a hemicelulose (18 a 27 %) e a lignina (18 a 27 %). Os materiais lignocelulósicos representam uma das mais abundantes e subutilizadas fontes de carbono renováveis do mundo.

Outros componentes da biomassa incluem carboidratos não estruturais (por exemplo, amido e sacarose), proteínas, extrativos (que são diterpenos, graxas, gorduras, ácidos taninos, corantes, gomas, alcaloides, resinas, óleos essenciais e vários outros constituintes citoplasmáticos), não extrativos e as cinzas, que se referem às substâncias inorgânicas que estão presentes num teor em torno de 5 % em peso da biomassa total (matéria seca).

Os extrativos são frequentemente responsáveis por determinadas características da planta, como odor, cor, resistência natural ao apodrecimento, sabor, propriedades abrasivas. Já os não extrativos compreendem entre 0,2 a 0,8 % em base seca, e incluem compostos inorgânicos como sílica, carbonatos e oxalatos (DUARTE, 1989).

A biomassa da cana-de-açúcar é uma destas fontes de carbono e também de energia renovável, com maior potencial no Brasil, em virtude da grande expansão do setor canavieiro e da indústria açucareira e alcooleira ocorrida em 1975, através da criação do programa Proálcool.

Além da utilização da cana-de-açúcar para a produção de combustível, o seu bagaço pode ser empregado como combustível em caldeirarias e fornalhas, o que há várias décadas vem sendo realizado pelo setor sulcro-alcooleiro, assim como para a produção de ração animal. Devido à grande oferta de bagaço de cana, este vem sendo reconhecido como valioso para vários processos biológicos e químicos, que vêm surgindo como uma tecnologia atrativa e promissora.

Para o Brasil, o bagaço da cana-de-açúcar se torna importante, não somente pela abundância, mas pelo fato de estar à disposição como subproduto das usinas, diminuindo os custos de coleta e transporte. Em consequência, a viabilização de novas tecnologias desviou parte deste bagaço para produção de compostos de maior valor econômico, sendo também utilizado, portanto, como matéria-prima para a fabricação de papel e celulose, açúcar, materiais orgânicos sintéticos, tais como adesivos, fibras e borrachas, em processos biotecnológicos, dentre outros.

O bagaço de cana “in natura” é composto por 45 % de fibras lignocelulósicas, 50 % de umidade, 2 a 3 % de sólidos insolúveis em água e 2 a 3 % de sólidos solúveis em água. Quimicamente, é constituído de celulose, hemicelulose (polioses) e lignina com teores de 41 %, 25 % e 20 %, respectivamente, baseados no peso seco do bagaço (SILVA, et al., 2007,

CANILHA, et al., 2007). Cada um destes componentes pode ser transformado em insumos químicos, depois de ser separado adequadamente.

A utilização dos diferentes componentes dos materiais lignocelulósicos em processos industriais requer um tratamento específico de natureza física, química ou biológica, a fim de quebrar ligações do complexo celulose-hemicelulose-lignina. Tais tratamentos são principalmente os seguintes: físico por explosão a vapor, químico catalisado por ácido ou base e biológico por hidrólise enzimática.

A hidrólise química catalisada por ácido é um dos tratamentos mais adequados, pois permite o aproveitamento individual dos três polímeros principais da biomassa, ao invés de provocar a conversão simultânea destes polímeros. Em condições apropriadas, a hidrólise oferece a possibilidade da conversão seletiva das hemiceluloses em açúcares, principalmente as pentoses, que podem ser fermentadas, obtendo-se etanol, butanol, 2,3-butanodiol, xilitol, ácido láctico, cítrico, acético e fórmico, além de acetona, furfural, dentre outros (SCHUCHARDT et al., 2001). No caso do bagaço de cana, o açúcar principal encontrado nas polioses é o xilitol, derivado da xilose.

A lignina pode ser removida antes da hidrólise ou permanecer como resíduo da reação, conforme o método utilizado, podendo ser transformada em óleos com características semelhantes ao do petróleo, através da hidrogenólise. Ligninas também são adequadas para gaseificação com oxigênio, fornecendo gás de síntese, que é essencial na produção de metanol, composto chave para a produção de uma grande variedade de produtos químicos. Pode ainda ser quimicamente modificada para obtenção de herbicidas ou fertilizantes, quelantes e dispersantes, dentre outros (SCHUCHARDT, et al., 2001).

A celulose é utilizada na produção de polpas celulósicas e na obtenção de fibras naturais como algodão, rayon e tecel. Para sua transformação em insumos químicos é utilizada a glicose obtida pela sua hidrólise. A glicose pode ser fermentada para a obtenção de etanol, butanol, isopropanol, 2,3-butanodieno, acetona, ácido acético, ácido butírico e glicerol, ou ainda hidrogenada, para a produção de sorbitol (SCHUCHARDT, et al., 2001).

O sorbitol é um poliálcool que se destaca dentre os inúmeros produtos químicos obtidos a partir da glicose, tendo vastas aplicações na indústria farmacêutica (xarope, elixir, etc.), cosmética e alimentícia, dentre outras (BARBOSA, 1998). Sua produção mundial é cerca de

500.000 toneladas anuais, das quais 25 % são utilizadas na fabricação do ácido ascórbico, que é a vitamina C (JONAS e SILVEIRA, 2004).

O sorbitol obtido da glicose de biomassa como o bagaço de cana-de-açúcar, pode ser direcionado para a produção de importantes insumos para a indústria petroquímica, notadamente o etileno glicol (EG) e o 1,2-propileno glicol (1,2-PD). Em determinadas condições de temperatura e pressão de H_2 , este poliálcool pode ser hidrogenolizado em presença de catalisadores sólidos, levando à formação de diversas moléculas com menor peso molecular, dentre as quais estão os produtos EG e PD. Estes compostos são produzidos atualmente através da hidrólise do óxido de etileno e do óxido de propileno, respectivamente, obtidos de fontes fósseis.

A tecnologia para a hidrogenólise catalítica de polióis ainda encontra diversos desafios, principalmente quanto à formulação de catalisadores com atividade e rendimentos de EG e 1,2-PD economicamente viáveis. Outro obstáculo a ser superado é transformar o potencial catalítico, avaliado em bancada, numa tecnologia industrial comercialmente competitiva.

Nesse contexto, o presente trabalho tem os objetivos seguintes.

Objetivo geral

Estudar a influência das condições reacionais de hidrogenólise do sorbitol e da natureza do suporte sobre o desempenho de catalisadores de Ru.

Objetivos específicos

Estudar a reação de hidrogenólise do sorbitol, avaliando os efeitos da temperatura de reação, da pressão de H_2 e da preparação de catalisadores de Ru (natureza do suporte e método de impregnação), conforme detalhado a seguir.

1 - Efeitos da temperatura de reação e da pressão de H_2 em reator Parr do tipo “slurry” (leito agitado).

2 – Efeitos da temperatura de reação em reator do tipo “trickle-bed” (leito fixo).

3 – Efeitos da natureza dos suportes sobre o desempenho de catalisadores de Ru.

4 – Efeitos do método de impregnação sobre o desempenho de catalisadores de Ru/C.

Síntese do plano de pesquisa

Para alcançar os Objetivos 1 e 2, empregou-se um catalisador de Ru suportado em carvão ativado comercial, preparado via impregnação incipiente. A reação de hidrogenólise do sorbitol no reator de mistura foi conduzida a temperaturas entre 473 K (200 °C) e 553 K (280 °C), sob pressão de H₂ constante de 5 MPa (50 atm) e 7 MPa (70 atm). No reator de leito fixo, as reações foram realizadas a 513 K (240 °C) e 573 K (300 °C), sob pressão de H₂ de 7 MPa (70 atm).

No caso do Objetivo 3, catalisadores de Ru foram preparados através de impregnação incipiente, utilizando suportes comerciais de carvão ativado, γ -Al₂O₃ e SiO₂ kieselguhr. As reações de hidrogenólise foram conduzidas no reator de leito fixo, à temperatura de 513 K (240 °C) e sob pressão de H₂ de 7 MPa (70 atm).

O Objetivo 4 envolveu a preparação de um catalisador de Ru suportado em carvão ativado comercial, utilizando-se o método de impregnação úmida. O desempenho catalítico desse sólido foi comparado ao do catalisador Ru/C preparado via impregnação incipiente, para a reação conduzida reator de leito fixo, à temperatura de 513 K (240 °C) e sob pressão de H₂ de 7 MPa (70 atm).

Os efeitos observados são analisados e discutidos com base nos resultados obtidos através da caracterização dos sólidos (suportes e catalisadores), detalhadamente descrita adiante, bem como à luz das informações disponíveis na literatura especializada. Os resultados da caracterização e dos testes catalíticos permitem, por fim, formular as conclusões do presente estudo.

A seguir, o Capítulo I traz uma breve revisão bibliográfica sobre o tema estudado, de modo a ressaltar os aspectos importantes da hidrogenólise do sorbitol, assim como dos catalisadores empregados para essa reação.

No Capítulo II, apresenta-se uma descrição detalhada dos materiais e dos métodos experimentais empregados para a realização do estudo, notadamente no que se refere aos

compostos utilizados, às técnicas de caracterização dos sólidos e às condições reacionais e analíticas adotadas para a realização dos testes catalíticos de hidrogenólise do sorbitol.

Por sua vez, o Capítulo III reúne os resultados e as discussões das caracterizações físicas e químicas de suportes e catalisadores, bem como dos testes catalíticos de hidrogenólise do sorbitol.

Por fim, apresentam-se as principais conclusões deste estudo e algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros, com vistas a um melhor conhecimento de questões relativas ao assunto do estudo realizado.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Aplicações e Propriedades do Sorbitol

Com foco em sustentabilidade alinhado à obtenção de produtos de maior valor agregado, as indústrias vêm investindo em pesquisas que viabilizem o processamento de matérias primas renováveis (CGEE, 2010).

Os polióis, também denominados açúcares de álcoois ou simplesmente poliálcoois, obtidos da hidrogenação catalítica de carboidratos solúveis, são exemplos de compostos derivados de fontes renováveis e que encontram extensa aplicação na indústria química, alimentícia e farmacêutica.

O sorbitol (D-1,2,3,4,5,6 hexanoexol), também chamado de glucitol, é um dos polióis mais amplamente encontrado na natureza, ocorrendo em concentração relativamente elevada em maçãs (0,2% a 1%), pêras (1,2% a 2,8%), pêssegos (0,5% a 1,3%), ameixas (1,7% a 4,5%), cerejas, algas marinhas e em bebidas fermentadas, como cidra (5 a 6 g/litro) (OS POLIÓIS, 2008, CABRAL, 2006).

Como as quantidades presentes na natureza não são suficientes para extração comercial, este poliol é produzido industrialmente a partir da hidrólise da sacarose (açúcar invertido) ou do amido (xarope de glucose ou isoglucose), seguida por hidrogenação catalítica da glicose (OS POLIÓIS, 2008, CABRAL, 2006). A maior parte de sua produção industrial é realizada em reatores de batelada, utilizando níquel puro, níquel promovido ou níquel Raney como catalisador, normalmente à temperatura de 393 K (120 °C) e sob pressão de hidrogênio de 2,5 MPa (25 atm) (HOFFER, et al., 2003; DÉCHAMP, et al., 1995; ARENA, 1992). A formação do sorbitol via reação de hidrogenação da glicose está esquematizada na Figura 1.1.

O sorbitol é comercializado sob a forma de uma solução aquosa de concentração mássica 70 % ou na forma pura, em pó, sendo um composto comercialmente importante, com uma produção mundial de aproximadamente 500.000 toneladas por ano (SEVERO, 2008).

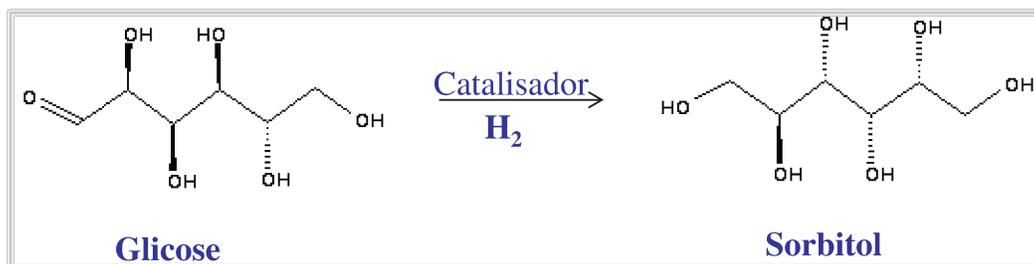


Figura 1.1 – Reação de hidrogenação catalítica da glicose produzindo sorbitol (adaptado de HOFFER, et al., 2003)

É largamente utilizado com veículo adoçante, flavorizante, e condicionador de umidade em produtos farmacêuticos, alimentícios como sorvetes, bombons entre outros, cosméticos como em cremes dentais. Também é utilizado para retardar o desenvolvimento de ranço em gorduras, quando se usa nozes ou amêndoas. Adicionalmente, pode-se ainda citar seu emprego nas indústrias têxteis, de fumo e curtume. Contudo, cerca de 25 % da produção mundial é utilizada na sua mais importante aplicação, sob a forma de substrato na fermentação biológica para a síntese do ácido ascórbico (vitamina C) na indústria farmacêutica (SEVERO, 2008). Suas principais funções e aplicações estão resumidamente reunidas na Figura 1.2.

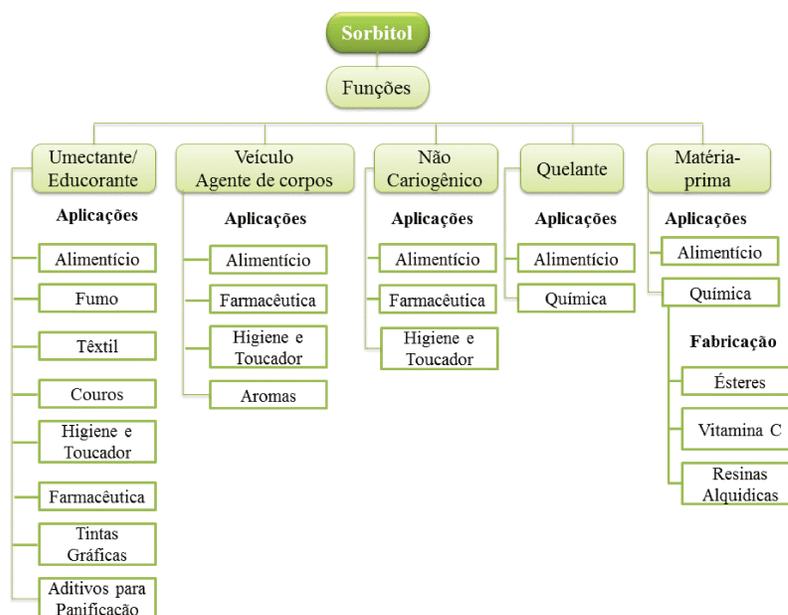


Figura 1.2 – Utilização do sorbitol (adaptado de OS POLIÓIS, 2008)

O sorbitol é um poliol higroscópico e solúvel em água, apresentando-se sob a forma de um sólido branco cristalino e de sabor doce. Produz um efeito refrescante quando dissolvido na boca, devido ao calor de dissolução negativo (26,6 kcal/kg). Com 60 % da doçura da sacarose, possui um teor calórico é de 2,6 cal/g menor. Apresenta ponto de ebulição de 378 K (105 °C) em solução aquosa, ponto de fusão em torno de 370 K (97 °C) e uma massa molar de 182 g/mol, cristalizando a temperaturas inferiores a 296 K (23 °C) (OS POLIÓIS, 2008).

Seus estereoisômeros são o galactitol e o D-manitol (NIST WEB, 2012), que se diferenciam pela orientação do grupo hidroxila (Figura 1.3), resultando em diferenças como solubilidade, higroscopicidade e conteúdo calórico. Para o galactitol, a orientação das hidroxilas é diferente no segundo, terceiro e quinto átomos de carbono. Para o D-manitol a diferença está no segundo átomo de carbono.

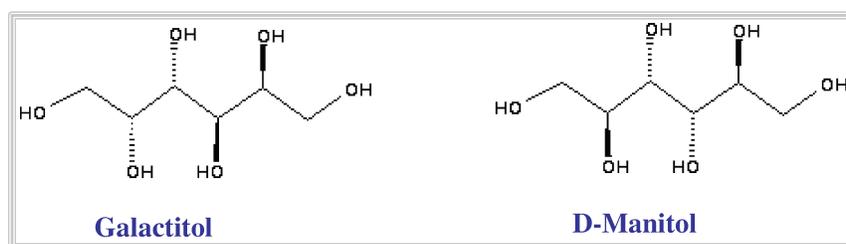


Figura 1.3 – Estereoisômeros do sorbitol

Do ponto de vista farmacológico, não é mutagênico, teratogênico ou carcinogênico. Tem IDA (Ingestão Diária Aceitável) não especificada, o que significa que, com base nos dados disponíveis (químicos, bioquímicos, toxicológicos e outros), a quantidade necessária para produzir o efeito desejado não é prejudicial à saúde, não sendo necessário estabelecer um valor numérico. Entretanto, apesar de não ser considerado tóxico, doses excessivas por via oral podem causar flatulência excessiva, desconforto abdominal e efeito laxativo (OS POLIÓIS, 2008).

1.2 A Reação de Hidrogenólise do Sorbitol

Uma rota bastante promissora para conversão do sorbitol é a reação de hidrogenólise. A hidrogenólise é uma reação exotérmica, que envolve a quebra de ligações C-C e C-O, com formação da ligação C-H, sendo geralmente catalisada por vários metais de transição. A reação

de hidrogenólise pode ser acompanhada por reações de desidrogenação, isomerização, condensação retro-adol (C-C ruptura), desidratação (C-O ruptura) e re-hidrogenação (SUN, et al., 2011; LARH, et al., 2005; BLANC, et al., 2000; MONTASSIER, et al., 1994, MONTASSIER, et al., 1991).

Acredita-se que a hidrogenólise de polióis, tais como sorbitol, xilitol e glicerol, ocorra com a ruptura das ligações C-C ou C-O, seguida pela adição de hidrogênio, o que permite obter polióis de cadeias menores. Especificamente para o sorbitol, a ruptura das ligações C-C ou C-O, seguida pela adição de hidrogênio permite obter polióis com 4, 3 ou 2 átomos carbonos (SUN, et al., 2011; LARH, et al., 2005. MONTASSIER, et al., 1991). Em condições de temperatura e pressões de H₂ relativamente moderadas, ou ainda mesmo elevadas, e na presença de um catalisador, a adição de hidrogênio evita a formação de compostos insaturados e/ou cíclicos, produzindo seletivamente glicóis (dióis).

No caso particular da hidrogenólise do sorbitol, o número de trabalhos na literatura é pequeno e o mecanismo da reação ainda não está bem definido devido às várias rotas reacionais possíveis, como ilustra a Figura 1.4.

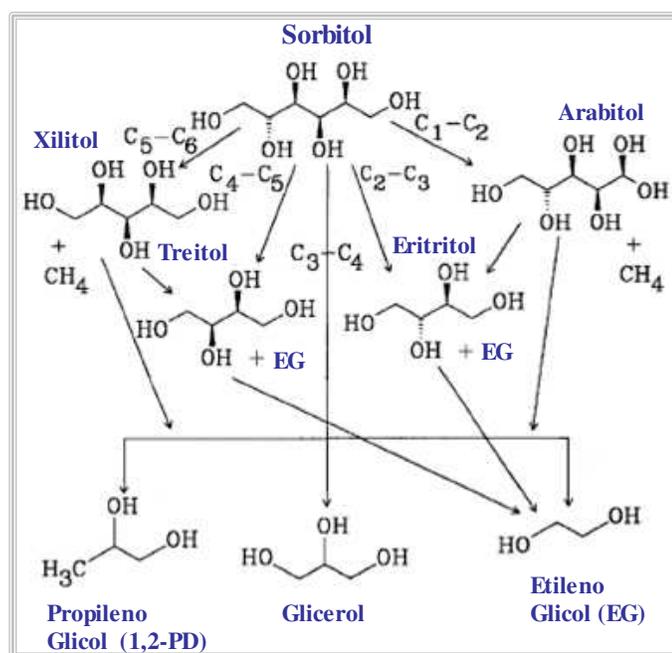


Figura 1.4 – Hidrogenólise do sorbitol (adaptado de BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, 2003)

Um panorama geral das condições da reação de hidrogenólise de polióis e resultados obtidos publicados na literatura aberta estão resumidamente apresentados na Tabela 1.1. Alguns destes resultados serão mais detalhadamente discutidos ao longo deste trabalho.

Tabela 1.1 - Publicações sobre a hidrogenólise de polióis para obtenção de glicóis

| Catalisador (Referência) | Poliol (%m) | PH ₂ (MPa) | T (K) | Reator/ Tempo (h) | X ^a (%) | S _A ^b (%) | S _B ^c (%) |
|---|-------------------------|--------------------------|----------|----------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Cu-Cr₂FeO₄ (DASARI, 2005) | Gly ^d 80 | 1,4 | 473 | “Slurry”/24 | 55 | 85 | ni ^e |
| 5 %Ru/CNTs^f (AUNEAU, 2011) | Gly ^d 40 | 2,0 | 473 | “Slurry”/12 | 42 | 60 | ni ^e |
| 4 %Ru/TiO₂ (AUNEAU, 2011) | Gly ^d 20 | 5,0 | 453 | “Slurry”/12 | 90 | 21 | ni ^e |
| 5 %Ru/γ-Al₂O₃ (AUNEAU, 2011) | Gly ^d 100 | 8,0 | 513 | “Slurry”/5 | 69 | 38 | ni ^e |
| 5 %Ru/SiO₂ (AUNEAU, 2011) | Gly ^d 100 | 8,0 | 513 | “Slurry”/5 | 22 | 61 | ni ^e |
| 5 %Pt/C (AUNEAU, 2011) | Gly ^d 80 | 1,4 | 473 | “Slurry”/24 | 35 | 83 | ni ^e |
| 2,5 %Ni-2,5 %Re/C (B.M.I. ^g , 2003) | Sor ^h 25 | 8,3 | 483 | “Trickle- bed”/1 | 95 | 35 | ni ^e |
| CuNiMo/kieselguhr (SAXENA et al., 2005) | Suc ⁱ 17 | 5,2 | 473 | “Slurry”/2 | 90 | 22 | 13 |
| 4 %Ru/C (SUN, et al., 2011) | Xyl ^j 10 | 4,0 | 473 | “Slurry”/1 | ni ^e | 25 | 32 |
| 0,5%Ce-20%Ni/Al₂O₃ (YE, et al., 2012) | Sor ^h 30 | 7,0 | 513 | “Slurry”/8 | 99 | 42 | 18 |
| 3 %Ru/CNFs (ZHAO, et al., 2012) | Sor ^h 10 | 6,0 | 513 | “Trickle- bed”/1 | 20 | 40 | 30 |
| 3 %Ru/CNTs^f (ZHOU, et al., 2014) | Sor ^h 20 | 8,0 | 473 | “Slurry”/4 | 71 | 17 | 15 |

(^a) X: conversão do poliol; (^b) S_A: Seletividade de propileno glicol; (^c) S_B: Seletividade de etileno glicol; (^d) Gly: glicerol; (^e) ni: não informado; (^f) CNTs: nanofibras de carbono; (^g) BMI: Battelle Memorial Institute; (^h) Sor: sorbitol; (ⁱ) Suc: sacarose; (^j) Xyl: xilitol.

Como o mecanismo principal das reações de hidrogenólise envolve a ruptura das ligações tipo C-C, o rompimento das ligações C-O pode conduzir à polióis com um número de agrupamentos hidroxila menor que o número de átomos de carbono. Por isso, as transformações decorrentes da hidrogenólise do sorbitol ocorrem com a formação de um grande número de constituintes, e a busca de condições operacionais seletivas constitui um objetivo de grande interesse econômico.

Para um melhor entendimento da complexa sequência de reações, esforços têm sido feitos para compreender o processo da ativação da quebra das ligações C-H, C-C e C-O no mecanismo da reação. O conhecimento das interações entre reagentes, produtos e catalisadores é igualmente importante para o controle da conversão dos polióis direcionada aos glicóis de interesse. Diversos trabalhos (DEUTSCH, et al., 2012; SUN, et al., 2011; LARH, et al., 2005; SAXENA, et al., 2005; PEROSA, et al., 2005; MONTASSIER, et al., 1994; DÉCHAMP, et al., 1995; ARENA, 1992) têm examinado os efeitos do pH do meio reacional, a degradação dos produtos e a adsorção competitiva dos produtos sobre a taxa de reação do sorbitol e a seletividade para a formação de glicóis. Vários metais, especialmente aqueles do grupo 8B, sistemas catalíticos combinando esses metais em diferentes suportes, juntamente com a adição de promotores ácidos e básicos aos catalisadores, têm sido usados para catalisar essa reação.

1.2.1 Importância Industrial

A substituição de fontes energéticas fósseis por fontes renováveis tem sido estimulada pelos governos. Não apenas em virtude da volatilidade e do aumento dos preços do petróleo, mas face à perspectiva de esgotamento das reservas mundiais dentro de no máximo setenta anos. Parece não haver dúvidas sobre o esgotamento da oferta mundial de fontes fósseis; a incerteza é apenas sobre quando isso ocorrerá. Por sua vez, a biomassa é um bem que pode ser renovado constantemente pelo plantio; e o petróleo, não.

Dentro deste contexto mundial, vislumbra-se uma tendência estratégica do crescimento da biomassa como substituta do petróleo. Levando-se em conta a grande extensão do território brasileiro e a aptidão nacional para silvicultura, aliada à possibilidade de utilização de resíduos vegetais e agrícolas, o Brasil tem as condições ideais para essa mudança (OGEDA et al., 2010).

O Programa de Biomassa do Departamento de Energia dos Estados Unidos, iniciado no ano de 2000 como um desdobramento do Biomass R&D Act, vem tomando medidas governamentais com vistas a criar uma nova indústria: a indústria da biomassa, ou bioindústria. Consolidada com a instalação de biorrefinaria, essas indústria são capazes de transformar vários tipos de biomassa em combustíveis, produtos químicos, eletricidade e calor, a preços competitivos com relação às atuais fontes fósseis.

O conceito é análogo aos das refinarias de petróleo, que fabricam múltiplos produtos, como combustíveis (em grande volume) e diversos insumos para a indústria química e petroquímica. As biorrefinarias, refinarias baseadas no material lignocelulósico em modelo semelhante aos das refinarias de petróleo, integram nas mesmas instalações, equipamentos e processos de conversão de biomassa, com vistas a produzir combustíveis, energia e produtos químicos. Tal qual uma refinaria de petróleo, deve ser capaz de produzir múltiplos produtos. Com isso, pode tirar vantagens dos diversos componentes e intermediários da biomassa, maximizando o valor agregado, ao produzir produtos químicos em pequenos volumes, mas alto valor unitário. Além disso, podem ser produzidos grandes volumes de combustíveis de baixo valor, e ao mesmo tempo gerar eletricidade (NREL 2008). A Figura 1.5 ilustra a relação entre matérias primas de recursos renováveis e seus derivados refinados.

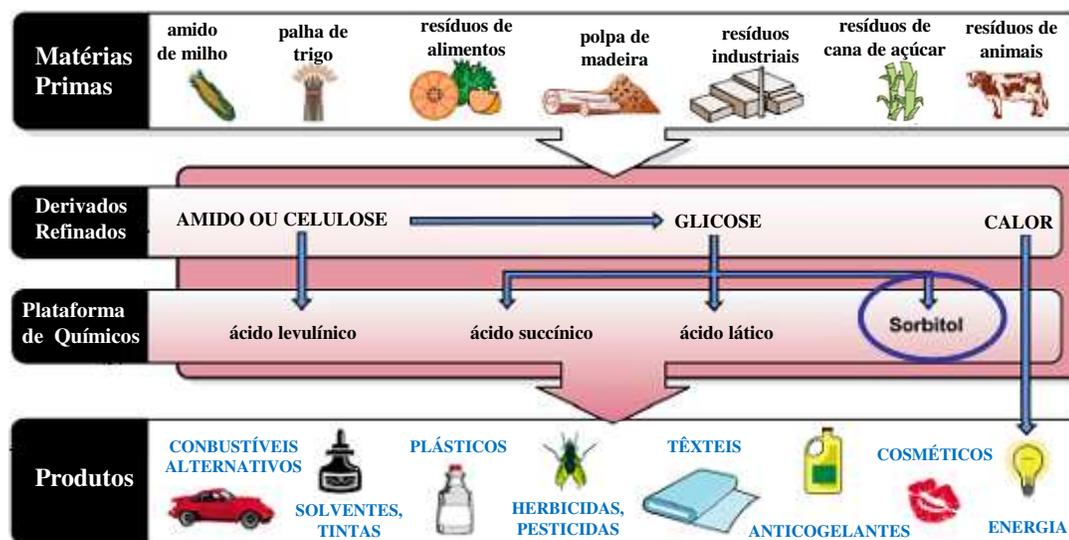


Figura 1.5 – Visões gerais de uma biorrefinaria e seus produtos refinados (adaptado de ELLIOTE et al., 2001)

O aproveitamento da biomassa é um processo antigo e, juntamente com o carvão, a biomassa tem sido uma das matérias-primas mais utilizadas pela humanidade há pelo menos 100 anos. Entretanto, a literatura indica que apenas em 1922 surgiu a primeira descrição de um sistema de conversão de biomassa, descrito por Fischer e Scharader (GONCALVES, et. al., 2008) que utilizaram CO e H₂O para conversão de biomassa.

Em 1934, BERL, também obteve sucesso na conversão termoquímica de materiais lignocelulósicos para produção de óleo e betume na presença de hidróxido de sódio. As possibilidades do uso de materiais lignocelulósicos como fontes de produtos químicos semelhantes aos obtidos do petróleo, estenderam os trabalhos de BERL por mais duas décadas. Em 1944, o pesquisador obteve gasolina, óleos leves e óleo lubrificante, através das reações com bagaço de cana-de-açúcar, água, betume e hidrogênio, na presença de soda cáustica (BERL, 1944).

A partir do século XX, o uso das biomassas renováveis foi sendo significativamente diminuído em virtude do aumento do uso do gás natural e o petróleo, que se tornaram os principais componentes da matriz energética mundial, com seu ápice no século XXI. Entretanto, as grandes concentrações de gases poluentes emitidos ao meio ambiente, alinhadas à possibilidade de esgotamento das fontes fósseis, fizeram os usos da biomassa celulósica emergirem como fundamentais para alcançar as metas de produção/consumo de produtos químicos. Isto fez com que os governos incentivassem e apoiassem o desenvolvimento de biorrefinaria, capazes de competir economicamente com as refinarias de petróleo.

No Brasil, a Oxiteno S.A. Indústria e Comércio, empresa petroquímica pertencente ao Grupo Ultra, que tem como principal negócio a produção de derivados de óxido de eteno e solventes oxigenados, foi a primeira empresa brasileira do setor químico a explicitar a definição de um projeto de implantação de uma biorrefinaria. O projeto tinha como objetivo produzir produtos, hoje derivados do petróleo, a partir do bagaço e na palha da cana-de-açúcar, ou seja, celulose e hemicelulose. De acordo com a revista Inovação da Unicamp (2006), o projeto compreendeu o levantamento do estado da arte e visitas técnicas a projetos em fase de laboratório ou de plantas de demonstração, pilotos e protótipos localizados nos Estados Unidos, Canadá e Suécia.

A empresa Oxiteno tinha como objetivo ainda, a construção de uma planta em escala industrial, com base no processo de hidrólise ácida. O projeto conceitual previa a montagem de um *scale-down* para uma unidade de demonstração que também seria destinada a pesquisas cooperativas com instituições acadêmicas, apoiadas pela FAPESP. A biorrefinaria contemplaria a produção de etanol com base na celulose e hemicelulose contidas no bagaço, nas pontas e na palha da cana, empregando processo de hidrólise ácida. Possivelmente, tal produção de etanol seria complementada pela fabricação convencional deste álcool a partir de açúcares, notadamente sacarose. Além disso, pretende-se obter produtos da segunda geração derivados da alcoolquímica ou petroquímica, como o etileno glicol e o propileno glicol, empregando a hidrogenólise.

A produção do etileno glicol e propileno glicol é objeto do presente estudo, que visa desenvolver sistemas catalíticos capazes de realizar a hidrogenólise do sorbitol, que futuramente poderá ser produzido por hidrogenação da glicose proveniente do bagaço da cana-de-açúcar, sendo, portanto, um substituto às matérias primas petroquímicas.

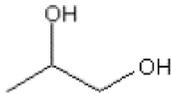
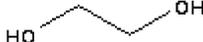
1.2.2 Os glicóis

O propileno glicol (1,2-PD) e o etileno glicol (EG) são os glicóis mais comuns e largamente empregados na indústria química. Suas principais propriedades físicas são apresentadas na Tabela 1.2.

Glicóis, também conhecidos como dióis, é uma classe de compostos orgânicos caracterizados por apresentarem dois grupamentos hidroxila ligados em carbonos separados. São exemplos de glicóis, além do etileno glicol e propileno glicol, o butileno glicol, 1,2-butilglicol, 1,3-propileno glicol (1,3-PD), dentre outros.

O propileno glicol (1,2-PD) é um diol com três átomos de carbono, normalmente sintetizado a partir da hidrólise catalítica do óxido de propileno a altas temperaturas e pressão (DOW, 2011). Também pode ser obtido da hidrólise de epóxidos e cloridrinas ou pela redução catalítica de cetonas e hidroxialdeídos (STHAMPA DATCH PETROLEO, 2013). Quando puro se apresenta na forma de um líquido transparente de média viscosidade, incolor, inodoro, completamente miscível em água e álcoois.

Tabela 1.2 - Propriedades físicas dos glicóis

| Glicóis | Propileno glicol ^(a) 1,2-PD | Etileno Glicol ^(b) EG |
|--|--|---|
| Sinônimos | 1,2-propanodiol, propileno glicol, monopropileno glicol, dentre outros. | Etileno glicol, glicol, Etano-1,2-diol, monoetileno glicol, dentre outros. |
| Fórmula Química | CH ₃ -CH(OH)-CH ₂ OH C ₃ H ₈ O ₂ | HO-CH ₂ -CH ₂ -OH C ₂ H ₆ O ₂ |
| Estrutura Química |  |  |
| Massa Molar (g/mol) | 76,10 | 62,07 |
| Número CAS¹ | 57-55-6 | 107-21-1 |
| Ponto de Ebulição (°C, 1 atm) | 187,4 | 198 |
| Faixa de Destilação (°C, 1 atm) | 186 – 189 | 194 – 199 |
| Densidade a 20 °C (g.mL⁻¹) | 1,4310 – 1,4330 | 1,1100 – 1,1200 |

^(a) Fonte: Formulário Técnico da Dow Chemical Company; ^(b) Fonte: FISPQ Oxiteno.

Devido a sua propriedade em reagir com ácidos graxos formando mono e di-éteres de propileno glicol, é amplamente empregado na indústria de cosméticos, sendo matéria prima para fabricação de emulsionantes tais como o diestearato e monooleato de propileno glicol. Alguns

¹ O número CAS ou registro CAS (do inglês Chemical Abstracts Service) de um composto químico é um número de registro único no banco de dados do Chemical Abstracts Service, uma divisão da Chemical American Society. O Chemical Abstracts Service atribui esses números a cada produto químico que é descrito na literatura. Além disso, CAS mantém e comercializa um banco de dados destas substâncias: o CAS Registry.

usos típicos do 1,2-PD também estão relacionados à fabricação de resinas de poliéster insaturadas, fluidos funcionais (anticongelantes, descongelantes e outros fluidos de transferência de calor), produtos farmacêuticos, alimentos, detergentes líquidos, umectantes de tabaco, sabores e fragrâncias, pinturas, como excipiente em óleos essenciais, e alimentação animal (DOW, 2011; STHAMPA DATCH PETROLEO, 2013). São produzidas mais de 450 mil toneladas de 1,2-PD por ano nos Estados Unidos e vendidos em torno de US\$ 1,56 a US\$ 2,20 o kg. O mercado do 1,2-PD cresce 4 % ao ano. Além do mais, sua demanda é cerca de três vezes a demanda de glicerol (JÚNIOR, 2010).

O etileno glicol (EG) ou monoetileno glicol, é o mais simples dos glicóis (diol com dois átomos de carbono), sendo produzido da reação catalítica de um mol de água com um mol de óxido de eteno (OXITENO, 2013). Na sua forma pura, é um composto inodoro, incolor, xaroposo líquido com um sabor doce. O etileno glicol é tóxico, e sua ingestão deve ser considerada uma emergência médica. É um composto orgânico com vasta aplicação em diversos setores da indústria química. Embora as aplicações mais conhecidas sejam como líquido anticongelante ou na composição de fluídos hidráulicos, o maior consumo deste composto está na fabricação de resinas poliéster saturadas e insaturadas, além de poliuretanos. Dentre os poliésteres mais conhecidos, destacam-se o polibutileno tereftalato (PBT), o policarbonato (PC) e o polietileno tereftalato (PET) (MARTINS, et al., 2005). Devido as suas vastas aplicações, o monoetileno glicol tem sua produção mundial numa reta crescente com uma produção anual de cerca de 15,3 milhões de toneladas (KARKLING, et al., 2009). Em relação ao seu uso como anticongelante, ou como matéria-prima na produção de fibra poliéster ou ainda de poli(tereftalato de etileno) (embalagens PET), seu consumo é cerca de 18, 55 e 11 % de sua produção em cada um desses setores, respectivamente (MARTINS, et al., 2005).

1.2.3 Um Breve Histórico

Embora existam referências anteriores sobre o estudo das reações de hidrogenólise, foi a partir dos anos 40 que a hidrogenólise de matéria vegetal passou a ser estudada. As pesquisas pioneiras visavam o estudo de composição de polímeros naturais complexos, como também para a produção de fenóis a partir de ligninas e lignossulfatos, provenientes da indústria

de poupas. Logo pós a 2ª guerra mundial, as atividades nesta área foram diminuídas e se reiniciaram no início da primeira crise do petróleo.

Hoje, a busca por tecnologia para transformação de material lignoscelulósico visa obtenção de diversas especialidades químicas, dentre elas, a transformação de álcoois de açúcares, como é o caso do sorbitol, sendo atrativa, assegurando diversificação para a obtenção de especialidades químicas, em particular o etileno glicol (EG) e propileno glicol (1,2-PD).

Entretanto, o processo catalítico de hidrogenólise de carboidratos e polióis apresenta ainda muitos obstáculos, os quais requerem transformar este potencial teórico avaliado em bancada, numa tecnologia competitiva comercialmente. As dificuldades situam-se principalmente na formulação de catalisadores que devam produzir estes glicóis de forma seletiva, com atividade economicamente viável, adaptado às condições particulares de operação.

Em 1958, CLARK estudou a hidrogenólise do sorbitol com catalisador de Ni suportado em kieselguhr na presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no meio reacional. A reação foi conduzida em fase líquida com temperaturas compreendidas entre 488 K (215 °C) e 518 K (245 °C) e pressões de hidrogênio variando de 14 a 38 MPa (133 a 373 atm). O rendimento máximo de glicerol foi de 40 % observando-se também a formação de polióis (xilitol, eritritol) e glicóis (propileno glicol e etileno glicol).

LING et al. (1970) estudaram a seletividade em glicerol a partir da hidrogenólise catalítica de sacarídeos e hexitóis, operando em reator tubular e reator de mistura, visando o desenvolvimento do processo de produção de polióis em reatores contínuos. Os testes foram realizados sob elevadas pressões de H_2 , de 10 e 30 MPa (100 a 300 atm), com temperaturas de 473 K (200 °C) e 523 K (250°C), e tempos de reação entre 10 e 20 minutos, na presença do catalisador multielementar de CuO-CeO_2 suportado em sílica, promovido por hidróxido de cálcio (na faixa de concentração de 0 a 5 % em relação à massa total de sacarídeos). Verificaram que a transformação da sacarose conduz diversos produtos tais como glicerol (31,3 %), etileno glicol (15,6 %), propileno glicol (17,9 %) e ácido láctico, por degradação alcalina.

Muitas indústrias também depositaram patentes que envolvem o desenvolvimento de processos para produção de glicóis via rotas alternativas aos combustíveis fósseis, entretanto, ainda em condições operacionais bastante drásticas. Em 1983 a Du Pont depositou a Patente US4404411, em que relata um processo para obtenção de etileno glicol via hidrogenólise de

polióis (glicerol, eritritol, xilitol e sorbitol). Sob catalisadores de Ni/sílica-alumina, a hidrogenólise do sorbitol em meio fortemente básico, realizada em autoclave a 548 K (275 °C) e 27 MPa (270 atm) de pressão de hidrogênio, obtiveram um rendimento de 39 %mol deste glicol.

Em 1987, a CELANESE CORPORATION depositou uma patente (US4642394), na qual descrevem processos para conversão de carboidratos em glicóis, pela reação de carbonilação, na presença de catalisador homogêneo contendo tungstênio e alguns metais do grupo 8 como ródio, sob elevada pressão de H₂ de 31 MPa (310 atm), com CO/H₂ na razão 1:2 e 473 K (200 °C). Os rendimentos obtidos foram de 23 % para 1,2-PD e 20 % para 1,3-PD.

Já mais recentemente, em 2005, DASARI et al., focaram sua pesquisa no desenvolvimento de uma tecnologia para realizar a reação de hidrogenólise a baixas temperaturas e pressões, usando glicerol concentrado e tentando obter alta seletividade para 1,2-PD e baixa ou nenhuma para EG e outros subprodutos. A hidrogenólise do glicerol a 1,2-PD foi realizada usando catalisadores de Ni, Pd, Pt, Cu e Cu/Cr empregando diferentes suportes. A temperatura da reação foi 473 K (200 °C) e 1,3 MPa (13 atm) de pressão de hidrogênio. O efeito da temperatura, pressão de hidrogênio, tipo de catalisador, temperatura de redução do catalisador e quantidade de catalisadores foram avaliados. Concluíram que em temperaturas acima de 473 K (200 °C) a seletividade para 1,2-PD diminui.

Um ano antes, em 2003, o BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, com suporte do governo dos Estados Unidos, depositou a patente WO/03/035582A1, na qual descreveu a hidrogenólise de compostos orgânicos, especialmente açúcares e álcoois de açúcares de 6 carbonos, oriundos de biomassa de origem vegetal. Para a hidrogenólise do sorbitol, vários experimentos foram realizados, variando a concentração dos metais no catalisador de Ni-Re/C, além da variação da pressão de hidrogênio (4, 8 e 12 MPa) na temperatura de 493 K (220 °C) por 4 horas em um autoclave. Para uma conversão de 57 % do sorbitol, a seletividade (base carbono) obtida foi de 16 % em EG e 27 % em 1,2-PD a 12,4 MPa de pressão de hidrogênio, sobre o catalisador suportado em carvão contendo 7 %m de Ni e 1 %m de Re. Experimentos semelhantes foram realizados para outros açúcares e álcoois de açúcares (arabitol, xilitol e glicerol) com resultados na ordem de 30 % em seletividade ao EG. A patente foi premiada pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos.

CHAMINAND et al. (2004) produziu seletivamente 1,2-PD e 1,3-PD por hidrogenólise do glicerol na presença de catalisadores suportados. Foram testados para melhorar a conversão e a seletividade da reação, tipos de catalisadores de Cu, Rh e Pd; os suportes ZnO, C, Al₂O₃; os solventes água, sulfolano (1,1-Dióxido de tetrahidrotiofeno C₄H₈O₂S), dioxano (1,4-dióxido de di-etileno); e aditivos como o ácido tungstíco (H₂WO₄). A reação ocorreu a 8 MPa (80 atm) e 453 K (180 °C), obtendo-se um rendimento de 100 % de 1,2-PD a partir da solução aquosa do glicerol na presença de CuO/ZnO e 1,3-PD com catalisador Rh, adicionando-se H₂WO₄ ao meio reacional. O melhor resultado em termos de conversão e seletividade aos dois glicóis foi obtido com solvente sulfolano. Observaram também que a seletividade do 1,3-PD também melhora com a presença de Fe. Foi proposto um mecanismo para esclarecer o efeito dos diferentes parâmetros.

Segundo ZACHER et al. (2005) catalisadores de níquel e rênio são eficazes e seletivos na hidrogenólise dos açúcares de 5C aos glicóis industriais, favorecendo a produção do glicerol e 1,2-PD. O rênio ajuda na atividade e seletividade aos glicóis desejados. Um teste de vida de 1500 horas em reator de fluxo contínuo a 473 K (200 °C) e 8,3 MPa (83 atm) de pressão de hidrogênio, o catalisador de Ni-Re/C demonstrou estabilidade elevada, com conversão constante de 100 % e seletividade nos glicóis de 65 %.

SAXENA et al. (2005) mostraram atividade elevada na hidrogenólise da sacarose para se obter produtos industrialmente importantes como glicerol, sorbitol, propileno glicol e etileno glicol, usando catalisadores de Ni suportado em kieselguhr e promovido com Mo e Cu em diferentes concentrações. A reação foi realizada na temperatura de 423 K (150 °C) e pressão de hidrogênio de 5 MPa (50 atm) por 135 minutos, com conversões em torno de 88 %. Concluíram que a presença do Mo e Cu promove a atividade do níquel quando suportado nesta sílica.

Entre 2008 e 2010, alguns trabalhos focados na conversão direta da celulose via reações de hidrogenólise catalítica para produção de EG e 1,2-PD foram publicados. JI et al. (2009), descreveram a hidrogenólise da celulose a 518 K (245 °C) e 6 MPa (60 atm) de pressão de H₂ sobre catalisador de Ni suportado em carvão de tungstênio. A reação demonstrou a 30 minutos de operação, 100 % de conversão, com rendimentos de 61 % em EG e 8 % em 1,2-PD. Este trabalho gerou uma patente depositada no ano anterior (EP2338867A1). ZHANG, et al. (2010), semelhantemente, obtiveram 100 % de conversão, quando reagiram celulose em meio

aquoso e em presença do catalisador de carbeto de tungstênio dopado com 2 %m de Ni suportado em carvão mesoporoso (Ni-WC_x/MC). O rendimento em EG foi de 74 %.

Ainda em 2010, ZHAO et al., descrevem um sistema para hidrogenólise do sorbitol sobre catalisadores de Ru suportado em nanofibras de carbono em reator “trickle-bed” a 6 MPa (60 atm) de pressão de hidrogênio e 513 K (240 °C), obtendo conversões de 68 % com seletividade de 79 % para 1,2-PD.

Em 2011, BANU, et al., realizaram a hidrogenólise de sorbitol sob catalisadores de Ni, Ru e Pt suportados em zeólita NaY, a 493 K (220 °C) e 6 MPa (60 atm) de pressão de hidrogênio. Com 59 % de conversão, observaram seletividade de 72 % em 1,2-PD e 10 % em EG. YE et al. (2012) estudaram a performance de catalisadores de Ce-Ni/Al₂O₃ na reação de hidrogenólise do sorbitol. A 513 K (240 °C) e pressão de hidrogênio de 7 MPa (70 atm), o catalisador converteu 100 % do sorbitol. A seletividade foi de 16 % para EG e 25 % para 1,2-PD.

DEUTSCH, et al. (2012), realizaram a hidrogenólise de nove estereoisômeros de polióis, com tamanho da cadeia variando entre 3 e 9 carbonos, sobre catalisadores de Ru/C em meio básico, temperaturas variando entre 478 K e 513 K (205 a 240 °C) e pressão de hidrogênio de 10 MPa (100 atm). O objetivo do estudo foi obter um melhor entendimento dos mecanismos de reação, relacionando-os à seletividade dos produtos formados. Os polióis estudados foram glicerol (C₃H₈O₃), eritritol (C₄H₁₀O₄), treitol (C₄H₁₀O₄), ribitol (C₅H₁₂O₅), arabitol (C₅H₁₂O₅), xilitol (C₅H₁₂O₅), sorbitol (C₆H₁₄O₆), manitol (C₆H₁₄O₆) e galatitol (C₆H₁₄O₆).

Para estes autores, o mecanismo de reação retro-aldol, reportado na literatura como principal caminho que leva à quebra das ligações C-C, foi insuficiente para explicar a distribuição dos produtos tetritóis formados a partir de pentitóis. Neste caso, concluíram que o mecanismo de descarboxilação pôde explicar melhor os resultados de seletividade para as clivagens nas ligações C-C terminais. Quando tetritóis foram formados a partir de hexitóis, a quebra das ligações de C-C internos foi mais bem explicada pelo mecanismo retro-aldol. Particularmente para a hidrogenólise do sorbitol a 513 K (240 °C), observaram seletividade (expressa em fração de produto formado por fração de carbono reagido) para etileno glicol (0,09), 1,2-propileno glicol (0,22), glicerol (0,02), arabitol (0,02), ribitol (0,03), xilitol (0,03), talitol (0,01), manitol (0,05) e iditol (0,01), confirmando que a distribuição destes produtos foi consistente com o mecanismo retro-aldol.

Em 2013 SOTÁK, et al., realizaram a hidrogenólise do sorbitol, xilitol e glicose sobre catalisadores de fosfetos metálicos de Ni, Co, Cu, Fe, Mo e W suportados em carvão ativado. Os testes foram conduzidos em reator “slurry”, meio básico com $\text{Ba}(\text{OH})_2$, temperatura de 573 K (200 °C) e pressão de hidrogênio de 4 MPa (40 atm). O objetivo do estudo foi observar a atividade catalítica de fosfetos metálicos para produção de etileno glicol e propileno glicol em comparação a catalisadores comerciais de metal nobre, tais como Ru/C, Pd/C e Pt/C. Na hidrogenólise do sorbitol, os melhores resultados foram alcançados com o catalisador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$, o qual apresentou 98 % de conversão e rendimentos de 17 % em EG e 28 % em 1,2-PD, semelhantemente ao catalisador comercial de Ru/C, que apresentou 99 % de conversão e rendimento de 17 % em EG e 35 % em 1,2-PD.

Ainda em 2013, YOU et al., mostraram atividade elevada na hidrogenólise da celulose para se obter produtos industrialmente importantes como sorbitol, manitol, propileno glicol e etileno glicol, usando catalisadores de Ni-W/ SiO_2 . A fim de controlar o tamanho da partícula do metal W, o catalisador foi reduzido previamente à reação, com fluxo de H_2 a diferentes temperaturas, 673 K (400 °C), 773 K (500 °C), 873 K (600 °C), 973 K (700 °C), a 1073 K (800 °C) e 1173 K (900 °C), durante 1 h. A reação de hidrogenólise da celulose foi realizada a 518 K (245 °C) e pressão de hidrogênio de 6 MPa (60 atm) por 60 minutos. Os resultados apresentaram o catalisador Ni-W/ SiO_2 reduzido a 873 K como mais ativo e seletivo, obtendo 81 % de conversão e seletividades de, respectivamente, 27 % e 5 % para EG e 1,2-PD. Concluíram que a atividade catalítica é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito de W e que, o aumento da temperatura de redução do catalisador, favorece o aumento do tamanho dos cristais de W. Segundo os autores, para as temperaturas de redução abaixo de 873 K (673 K e 773 K), não houve a redução completa do Ni e W, o que promoveu a formação de subprodutos, tais como ácidos orgânicos, devido às reações de hidrólise, eliminação e rearranjo.

ZHOU et al. (2014) estudaram o papel de promotores básicos NaOH, KOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e CaO na seletividade do EG e 1,2-PD a partir da hidrogenólise catalítica do sorbitol sobre catalisadores de rutênio suportado em nanofibras de carbono (Ru/CNFs). Os testes foram conduzidos em um autoclave, sob 8 MPa (80 atm) de pressão de hidrogênio, temperatura de 493 K (220 °C) e adição de 0,25 mol em OH^- do promotor básico ao meio reacional, por um período de 4 horas. Os autores verificaram que todos os promotores básicos utilizados, significativamente aumentam a conversão do sorbitol, enquanto as seletividades dos glicóis

variam com o tipo de base. O CaO foi o melhor promotor em termos de seletividade dos glicóis. Segundo os autores, através de um estudo mecanicista, foi possível demonstrar que o CaO fornece os íons OH⁻, que promovem a clivagem das ligações C-C por condensação retro-aldol, ao passo que os íons Ca⁺² formam complexos com os produtos intermediários, afetando assim o caminho da reação e, conseqüentemente a seletividade aos glicóis. Os intermediários seriam obtidos seletivamente durante a reação de desidrogenação do sorbitol catalisada pelo catalisador de Ru/CNFs.

1.3 Catalisadores para Hidrogenólise de Polióis

A introdução de um catalisador em um sistema reacional proporciona um novo percurso para a reação, energeticamente mais favorável, que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento de velocidade (FIGUEIREDO et al., 1989).

Nas últimas décadas, a importância científica e tecnológica dos catalisadores tem aumentado de modo significativo, devido ao impacto social e econômico que eles causaram, permitindo a obtenção de produtos com propriedades bem definidas, de melhor qualidade e a um custo mais baixo. Os catalisadores tornaram possível a utilização comercial de muitas reações, podendo-se afirmar que grande parte do sucesso da indústria química está baseado na tecnologia desses sistemas. A descoberta de novos materiais com propriedades catalíticas e suas aplicações, levaram historicamente às maiores inovações nos processos químicos.

Praticamente, a hidrogenólise do sorbitol não ocorre na ausência de catalisador. As experiências com sorbitol mostram que o rendimento em glicerol e glicóis aumenta com aumento de temperatura e pressão. A partir do sorbitol obtém-se etileno glicol e propileno glicol, além do ácido láctico e outros polióis e álcoois de baixa massa molar, por um mecanismo oxidativo.

Catalisadores de rutênio têm apresentado atividades sob condições elevadas de temperatura e pressão. Em condições menos drásticas, tem-se verificado relativa seletividade para alguns polióis e glicóis. ARENA (1983) verificou que na conversão da glicose em sorbitol, o catalisador de rutênio é muito ativo, destacando-se a atividade dos metais de transição do grupo 8B para estas reações.

SOHOUNLOUE et al., (1983) estudaram a reação de hidrogenólise do sorbitol realizada em um autoclave (300 mL) no interior do qual se variou a temperatura entre 453 K e 513 K (180 a 240 °C), a pressão de hidrogênio de 8 e 17,5 MPa (80 a 175 atm) e o pH, utilizando um catalisador de rutênio sobre sílica. A presença do catalisador e as condições operacionais acima permitiram obter uma seletividade elevada em glicerol e 1,2-PD, sendo estes produtos, resultantes da quebra das ligações C-C ou C-O, característicos da hidrogenólise. Em pH entre 8,5 e 12, identificaram polióis C2 e C3, como principais produtos, independente da temperatura. Em pH neutro, a hidrogenólise no meio da cadeia foi favorecida pela diminuição da temperatura, com produção seletiva de glicerol e consequente formação de 1,2-PD, neste caso, devido à hidrogenólise do tipo C-O sobre o triol.

ROESYADI (1987) processou a hidrogenólise catalítica da celulose de duas formas diferentes. Na primeira, a celulose foi hidrolisada em meio ácido puro, seguida de neutralização por adição de hidróxido de sódio. Nestas condições, o produto foi hidrogenolizado a 473 K (200 °C) e 5 MPa (50 atm) em tempos de operação compreendidos entre 0 e 4 horas. Na solução inicial, evidenciou a presença de diversos constituintes, destacando-se a glicose (55,5 %). As concentrações de monoálcoois diferentes do metanol e do etileno glicol foram mais elevadas a partir da celulose do que no caso da hidrogenólise de soluções aquosas de glicose pura. A seletividade do catalisador não se limitou unicamente às ligações C-C na ponta da cadeia. As rupturas nas ligações C2-C3 e C-O aconteceram simultaneamente com as rupturas das ligações C1-C2.

Numa segunda etapa, ROESYADI (1987) avaliou a atividade do catalisador de rutênio na hidrogenólise direta da celulose obtida da deslignificação. Para condições operacionais similares e em tempos de reação de 4 horas, observou que o catalisador de rutênio não apresenta praticamente nenhuma atividade sobre a hidrogenólise da suspensão aquosa da celulose.

Para a hidrogenólise do sorbitol, TRONCONI et al., (1992) utilizaram um reator de leito fixo contínuo, a temperaturas compreendidas entre 473 K (200 °C) e 548 K (275 °C), a uma pressão de 13 MPa (128 atm) e em presença de catalisadores de Ru/C ou Pt/C. Ensaios precedentes realizados em reator descontínuo na presença de Ru/C mostraram que: 1) a massa de catalisador e a temperatura de reação modificam a conversão do sorbitol; 2) a seletividade para propileno glicol e etileno glicol, foi pouco afetada pela massa do catalisador nas temperaturas

compreendidas entre 498 (225 °C) e 523 K (250 °C). Na avaliação catalítica verificaram que o rendimento em glicerol era influenciado pela temperatura. Em presença do catalisador Pt/C, a conversão do sorbitol foi pouco afetada pela temperatura e massa de catalisador.

SOUSA (1993) estudou em uma primeira etapa, a hidrólise do amido em presença de ácido sulfúrico e se preocupou em otimizar os vários parâmetros antes de utilizar os hidrolisados para hidrogenólise catalítica em presença de catalisadores a 5 %m de Ru/C. As condições operacionais empregadas no caso da hidrogenólise foram: temperatura de 473 K (200 °C), pressão de 7,5 MPa (75 atm) e 8 g de catalisador/L de solução. Durante a reação, o pH do meio reacional diminuiu, mostrando a formação de produtos com características ácidas. A hidrogenólise em meio básico indicou favorecimento de produção de polióis. Todavia, o aumento do pH pela adição de NaOH facilitou as reações de degradação da glicose e do hexitol com formação de compostos ácidos.

KETCHIE et al. (2007) realizaram preparações de catalisadores de rutênio sobre diferentes suportes: sílica (SiO₂), titânia (TiO₂) alumina (Al₂O₃) e carvão (C) para a reação de hidrogenólise em fase aquosa do sorbitol. Caracterizaram as amostras *in situ* através da técnica de espectroscopia de raios X, com objetivo de avaliar a estabilidade das partículas de sorbitol sobre estes suportes. As reações foram conduzidas a 473 K (200 °C) e 4 MPa (40 atm) de pressão de hidrogênio, mantendo o pH do meio reacional em aproximadamente 12 unidades através da adição de hidróxido de cálcio. Após 5 horas de reação, a conversão em ambos catalisadores foi semelhante: 71 %m, tendo como principais produtos observados o ácido láctico, 1,2-PD, EG, metanol, glicerol e metano. Identificaram que as partículas de rutênio para ambos catalisadores de Ru/SiO₂ e Ru/Al₂O₃ apresentaram um crescimento significativo, ao contrário das partículas das amostras de Ru/C e Ru/TiO₂ que permaneceram estáveis durante toda a reação.

ZHOU et al. (2009) demonstraram que catalisadores de Ru (3 %m) suportados em nanofibras de carbono apresentam baixas conversões, mas altas seletividades a 1,2-PD, EG e glicerol, quando avaliados na hidrogenólise do sorbitol. A reação foi realizada em reator autoclave com uma solução de 20 %m de sorbitol, adição de 10 g do promotor óxido de cálcio, 493 K (220 °C) e pressão de hidrogênio de 8 MPa (80 atm) por 6 horas, com taxa de agitação de 600 rpm. Para conversões de 36 %, a seletividade a estes glicóis foi de 79 %.

JIN et al. (2014) estudaram a hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de Ru (5 %m e 8 %m) suportado em zeólita HY para obtenção de etileno glicol e propileno glicol. Seus estudos foram conduzidos em autoclave, com soluções aquosas de 20 %m de glicerol, 473 K (200 °C) de temperatura de reação e pressão de H₂ de 4 MPa (40 atm). Após 4 horas de reação, os autores obtiveram, respectivamente, para os catalisadores de 5%Ru/HY e 8%Ru/HY, conversão de 10 % e 23 %. Segundo os autores, o aumento da conversão do glicerol com o teor de Ru está provavelmente relacionado com o número de sítios ativos nos catalisadores. Semelhantemente, o aumento do teor de Ru favoreceu mais a produção dos glicóis, devido a clivagem das ligações C-C catalisada pelo Ru, aumentando de 11 % para 14 % no caso do EG e de 77 % para 81 % no caso do 1,2-PD.

1.3.1 A Influência da Natureza do Suporte

O suporte de catalisador é um material que constitui a maior parte do sólido e que serve de base ou ligante do constituinte ativo. O suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico, sendo neste caso chamado de catalisador mono funcional. Quando o suporte é ativo, isto é, participa também da reação, o catalisador é chamado de bifuncional.

Grupos cataliticamente ativos podem ser ancorados sobre os suportes por quimissorção. Grupos ácidos, básicos, com caráter redox, e complexos metálicos podem atacar suportes orgânicos, como o carvão e inorgânicos, como a sílica e alumina.

Os catalisadores de rutênio suportados têm-se mostrado muito mais interessantes para os processos de hidrogenólise de açúcares e/ou álcoois de açúcares. Muitos autores têm pesquisado novos catalisadores para hidrogenólise destes compostos orgânicos. Rutênio suportado em carvão (ARENA, 1992) e rutênio suportado em alumina (DASARI et al., 2005) são exemplos destas aplicações associadas às transformações de polióis.

O uso de catalisadores suportados é uma alternativa muito interessante por vários motivos, entre elas pode-se destacar: i) o fato do rutênio ser um metal nobre e de elevado custo, uma redução na quantidade utilizada é economicamente vantajosa; ii) o suporte pode interagir com o metal mudando suas propriedades eletrônicas e, conseqüentemente, sua atividade e seletividade; iii) promoção da área específica do catalisador, iv) a sinterização do metal é menor

quando ele é suportado. O suporte ideal é aquele cuja função é a de melhorar a dispersão das fases ativas sem apresentar atividade catalítica em reações paralelas indesejáveis.

Quando metais são incorporados em suportes, as propriedades químicas dos catalisadores podem ser modificadas a depender do tipo de suporte utilizado. Tais modificações geralmente são atribuídas ao tipo de interação metal/suporte, à dispersão e à resistência a sinterização. Estes efeitos dependem não só da natureza do suporte, do precursor metálico e do teor de metal, mas também do método de impregnação utilizado.

Os carvões ativados e os óxidos de alumina e sílica são suportes frequentemente utilizados e que têm proporcionado a formulação de catalisadores metálicos ativos. A avaliação de algumas características intrínsecas como área superficial, a porosidade e a resistência mecânica e química, nas condições de operação, é que têm tornado estes suportes vantajosos na escolha para utilização industrial.

(a) O Carvão Ativado

Os carvões ativados como suporte catalítico tem sido um dos mais utilizados e sugeridos em diversos trabalhos. São materiais carbonosos porosos, de forma não grafítica, obtidos basicamente pela pirólise (carbonização) do precursor a temperaturas superiores a 473 K (200 °C) (CLAUDINO, 2003) e a ativação propriamente dita.

Na fabricação do carvão ativo, qualquer precursor carbonáceo pode ser utilizado, como exemplo, coque de petróleo, serragem, linhito, madeira, casca de coco e arroz, caroços de frutas, dentre outros. As propriedades do produto acabado dependem não somente da matéria prima, mas também do método de ativação empregado.

A ativação do carvão se dar por processos físicos ou químicos. Numa modificação física, a superfície das partículas é enormemente aumentada pela remoção de hidrocarbonetos (SCHNEIDER, 2008). Um dos métodos mais utilizados para ativação é o tratamento do material carbonoso com agentes oxidantes, como ar, vapor d'água ou dióxido de carbono. Ativações químicas geralmente utilizam agentes químicos, como o cloreto de zinco, ácido fosfórico ou hidróxido de potássio.

Ambos os processos podem ser utilizados conjuntamente para conferir aos carvões área superficial acima de $800 \text{ m}^2/\text{g}$, em função da oxidação dos átomos de carbono. E ainda, alta porosidade, apresentando-se quase sempre como uma estrutura microporosa, mas deve conter também meso e macro poros, que são muito importantes para acessibilidade das moléculas do adsorbato no interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida (CLAUDINO, 2003).

Sua alta capacidade de adsorção é proveniente não só destas propriedades físicas, mas também da presença de uma variedade de grupos funcionais ou complexos oxigenados superficiais, cujos constituintes são heteroátomos de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, cloro e fósforo, além de componentes inorgânicos que conferem ao carvão uma complexa estrutura.

Os vários tipos de grupos funcionais oxigenados mais comumente presentes na estrutura dos carvões são ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos, lactonas, hidroxilas, carbonilas e quinonas (Figura 1.6) que, além de atribuírem ao carvão um caráter ácido-base, podem torná-lo interessante como suporte catalítico devido à possibilidade de criação de sítios de ancoragem para troca iônica com complexos organometálicos (ZANUTELLO, 2009).

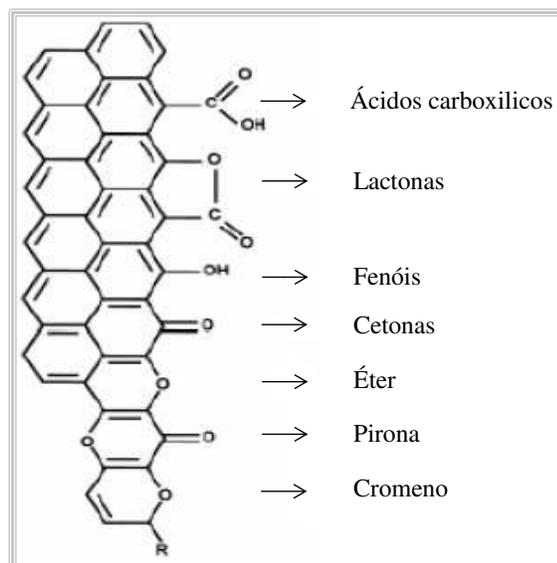


Figura 1.6 – Estruturas dos grupos funcionais presentes na superfície de carvões ativados (adaptada de SCHNEIDER, 2008)

Assim como a alumina e a sílica, o carvão ativo, apesar de ser considerado como um material inerte, sua interface tem uma quantidade considerável de sítios ativos provenientes dos defeitos existentes de camadas grafíticas e valências insaturadas formadas durante os processos de ativação.

Em 2013 ZANUTELLO estudou os efeitos induzidos por diferentes tipos de tratamento no carvão ativado utilizado como suporte de catalisadores de Ru destinados a hidrogenólise da sacarose em meio aquoso. Os testes catalíticos foram conduzidos num reator Parr do tipo “slurry” à temperatura de 523 K (250 °C) e sob pressão de H₂ de 5 MPa (50 atm). Observou que tratamentos térmicos e químicos aplicados ao suporte dos catalisadores de Ru levam a maiores rendimentos de 1,2-PD, com relação ao catalisador suportado no carvão de partida não tratado. Dentre os tratamentos estudados, as maiores atividades e seletividades foram obtidas no caso do carvão tratado com solução de KOH. Concluiu que os grupos carbonílicos na superfície do suporte diminuem tanto a atividade catalítica quanto a seletividade do propileno glicol. Por sua vez, os grupos não-carbonílicos conduzem a catalisadores mais ativos e, notadamente no caso das lactonas, a maiores seletividades.

(b) A Alumina

A utilização da alumina como suporte para catalisadores é bastante comum devido às características proeminentes das mesmas, como alta porosidade, boa resistência mecânica e elevada estabilidade térmica, formando assim uma barreira de difusão que impede as partículas da fase ativa migrarem e se aglomerarem, formando partículas maiores e com menor atividade (SUZUKI et al., 2002).

Na natureza, as fontes de matérias primas para obtenção da alumina e seus hidróxidos, são a bauxita, constituída essencialmente por um ou vários hidróxidos de alumínio como diásporo, gibsite e bohemita, podendo conter também argilominerais, hidróxidos de ferro e quartzo. É um dos materiais refratários mais versáteis e tem extensa gama de aplicações.

As aluminas podem estar presentes em diversas fases, sendo que a mais estável à altas temperaturas é a α -alumina. Contudo, ela apresenta baixa área específica e, portanto, o seu uso como suporte é restrito, pois a baixa área não favorece a dispersão da fase ativa. Assim, a melhor

escolha é trabalhar com as aluminas de transição, γ -alumina, η -alumina. Estas possuem altas áreas específicas, entre 150 e 250 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ideais para suportar catalisadores, principalmente os de metais nobres, como é o caso, por exemplo, do rutênio, paládio e platina.

Das aluminas de transição, as que mais são utilizadas como suporte de catalisadores são as γ -aluminas, por apresentarem maior área específica. Entretanto, sofrem transição de fases, conforme está demonstrado na Figura 1.7.

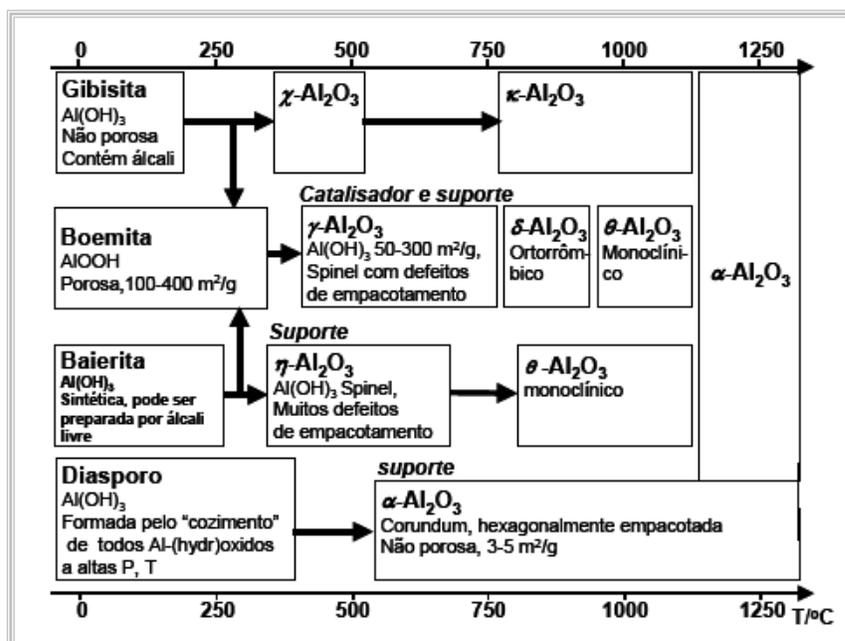


Figura 1.7 – Fases da alumina em função da temperatura de calcinação (SILVA, 2007)

A alumina pode apresentar características ácidas ou básicas conforme o teor de desidratação da superfície. Os grupos hidroxilas atuam como ácidos de Brönsted, enquanto os sítios Al^+ e AlO^- , gerados pelo aumento de temperatura, são considerados ácidos e bases de Lewis, respectivamente (BIACHINI, 2010).

A cristalinidade da alumina permite que diferentes faces dos micros cristais sejam expostas. Nestas faces, o número de coordenação do átomo de alumínio pode variar o que

caracteriza a alumina como tendo uma superfície mais heterogênea do que a sílica com respeito à acidez das hidroxilas. KNÖZINGER et al. (1978) propuseram as estruturas mostradas na Figura 1.8 para a superfície da alumina.

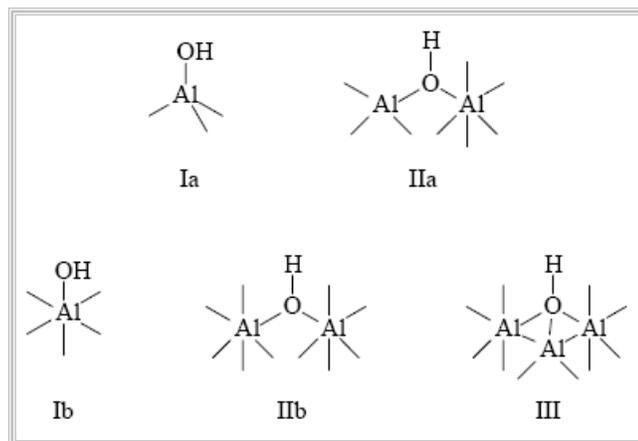


Figura 1.8 – Estruturas para a superfície da alumina (KNÖZINGER et al., 1978)

A acidez de Brönsted das hidroxilas mostradas na Figura 1.8 cresce na seguinte ordem: Ib < Ia < IIb < III.

Este material é também utilizado como catalisador, em reações, por exemplo, de desidratação, craqueamento, muito em função de suas propriedades ácidas. Como suporte, é largamente utilizada em catalisadores de molibdênio ou cobalto promovidos com níquel ou tungstênio para tratamento de correntes de diesel. Estes catalisadores, na forma de sulfetos, reagem, hidrogenolizando compostos orgânicos de nitrogênio e enxofre contido nestas correntes. A hidrogenólise dá origem a uma carga com níveis destes contaminantes abaixo de 10 ppm.

FENG et al. (2008) estudaram o efeito dos suportes SiO_2 , NaY, γ -alumina, carvão e TiO_2 na temperatura de redução do catalisadores de rutênio para hidrogenólise do glicerol. A reação ocorreu a 443 K (170 °C) e pressão de 5 MPa (49 atm) por 12 horas, na presença de 102 mg de catalisador e solução de 20 %m de glicerol. Chegaram à conclusão que a atividade catalítica diminui com o aumento da temperatura de redução do catalisador por duas razões: (1) o aumento no tamanho das partículas de rutênio causado pelo aquecimento e (2) a força de

interação metal-suporte, onde um recobrimento parcial das partículas de rutênio sobre o suporte influencia as rotas da hidrogenólise do glicerol e, conseqüentemente a seletividade dos produtos.

(c) A Sílica Kieselguhr

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício (SiO_2), nas suas várias formas incluindo sílicas cristalinas, sílicas vítreas e sílicas amorfas. Seus depósitos são encontrados universalmente e são provenientes de várias eras geológicas, cujos depósitos consistem basicamente de quartzo livre, quartzitos e depósitos sedimentares como os arenitos.

A sílica pode ser considerada como suporte ativo, influenciando as características do catalisador, ou inerte, servindo apenas como superfície onde as espécies são ancoradas ou dispersas. Neste caso, os fatores mais importantes são: o tamanho, a forma das partículas e a área superficial específica.

A unidade estrutural básica da maioria das formas de sílica e dos silicatos é um arranjo tetraédrico de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício centralizado, silício tetraédrico (SiO_4), conforme a Figura 1.9.

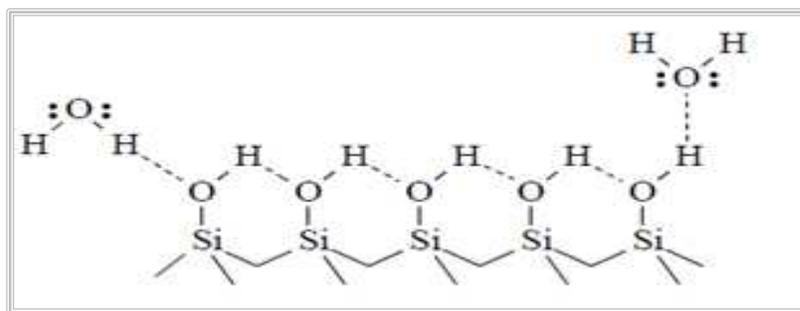


Figura 1.9 – Sítios ativos na superfície da sílica (BIANCHINI, 2007)

A concentração de cada espécie é dependente da área superficial específica, diâmetro e volume de poros, granulometria e do tratamento térmico ao qual o material é submetido antes da sua utilização.

Na sua forma amorfa, também é utilizada como agente anti-umectante, agente fluidificante de produtos químicos sólidos e como suporte para catalisadores. Um exemplo de

sílica amorfa largamente utilizada como fonte de sílica reativa, é a kieselguhr, também conhecida como diatomito ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ou terra diatomácea.

Kieselguhrs são compostos essencialmente de sílica, com pequenas quantidades de alumina, óxido de ferro, traços de outros óxidos, metais alcalinos, quantidades variáveis de matéria orgânica, areia, silte e argila. A SiO_2 kieselguhr vem sendo frequentemente utilizada como suporte de catalisadores, principalmente em aqueles à base de Ni, para reações de hidrogenação (FREZZA et al., 1999). É composto por frústulas de diatomáceas fossilizadas no transcorrer de épocas geológicas.

As diatomáceas são algas unicelulares que existem, em escala mundial, tanto na água doce como na água salgada. Estas algas absorvem sílica da água, metabolizando e depositando-a no seu esqueleto externo, chamado de frústula. Após sua morte, as frústulas destas algas são depositadas no fundo de mares e lagos em diversas partes do mundo e assim, são modificadas com a ação do meio ambiente. Por apresentarem natureza silicosa, as frústulas desenvolvem-se indefinidamente nas camadas geológicas da crosta terrestre. Apresentam aspecto pulverulento, leve, com frústulas variando de 10 a 500 micra, cor branca quando possui alto grau de pureza, podendo variar a cor de acordo com a natureza e a quantidade de impurezas presentes. Possuem ainda, durabilidade, baixa densidade, grande quantidade de poros e área superficial e baixo custo, quando comparada a outros materiais como propriedades adsorptivas semelhantes, como o carvão ativado, por exemplo (MONTANHEIRO et al., 2002).

SAXENA et al. em 2005 mostraram atividade elevada na hidrogenólise da sacarose, usando catalisadores de Ni suportado em kieselguhr e promovido com Mo e Cu em diferentes concentrações. Após 135 minutos de reação, a 423 K (150 °C) e 5 MPa (49 atm) de pressão de hidrogênio, obtiveram 28 % de glicerol, 22 % de etileno glicol, 13 % de 1,2-propileno glicol e 4 % de sorbitol, com conversão em 88 % em massa. Concluíram que a presença do Mo e Cu promove a atividade do níquel quando suportado nesta sílica.

1.3.2 Sais Precusores de Rutênio

O método de preparação, a natureza do sal precursor e a maneira como este é depositado sobre o suporte, bem como as condições de calcinação e redução, definem as propriedades dos catalisadores metálicos.

O sal precursor pode deixar contaminantes sobre o catalisador, mesmo após as etapas de calcinação e ativação, e estes poderão influenciar o desempenho catalítico do sólido. Em particular, o cloreto, remanescente de precursores clorados, pode influenciar a dispersão metálica e a quantidade de hidrogênio adsorvido (NUNES et al., 1990).

Sobre catalisadores de Ru/Al₂O₃, CHAVES (2003) realizou estudos para avaliar o efeito do cloro sobre a atividade catalítica. Para tanto, submeteu os catalisadores a tratamentos de secagem, remoção de cloro com água quente, calcinação sob fluxo de ar e redução sob fluxo de hidrogênio à temperatura de 673 K (400 °C). Obteve catalisadores com baixas concentrações de cloro residual, quando tratado com água quente, porém com medidas imprecisas de quimissorção do H₂ ou O₂, confirmando os dados na literatura que relatam que o cloro residual, permanece ligado ao metal e não essencialmente ao suporte.

Catalisadores preparados a partir de precursores clorados, geralmente se apresentam mais seletivos, com relação aos precursores não clorados, para a maioria das reações. No caso de catalisadores de rutênio, não se sabe precisamente qual é o papel do cloro remanescente, mas aparentemente, espécies Cl⁻ são retidas na interface suporte-rutênio ou na própria partícula metálica de Ru.

O efeito positivo da presença de cloro no aumento da seletividade tem sido explicado por diversas hipóteses, relacionadas a seguir:

➤ A presença de cloro residual pode modificar o estado eletrônico dos sítios ativos de rutênio, favorecendo a formação de espécies Ru^(δ+), o que evitaria a hidrogenação direta do sorbitol a hidrocarbonetos.

➤ Os íons de cloro podem ocupar os sítios de Ru com mais alta energia, restando sítios onde a dessorção de sorbitol seria mais fácil.

1.3.3 Efeitos dos Tratamentos Térmicos

O desempenho dos catalisadores depende do método de preparação, notadamente da disposição experimental dos tratamentos térmicos de ativação do precursor catalítico. Após impregnação do agente ativo, na forma de sais metálicos ou de complexos, os catalisadores suportados já possuem uma porosidade proveniente do suporte, mas geralmente não apresentam

os sítios ativos. Para isto, é necessário que os sólidos sejam submetidos a tratamentos térmicos (ativação), que são fundamentalmente dois: calcinação e/ou redução. A ativação do catalisador, através da redução dos precursores, é frequentemente uma etapa anterior à reação e leva o sólido à sua forma ativa. O tipo de suporte e de grupos funcionais presentes nestes, leva a uma dificuldade na previsão dos efeitos que os processos de redução causam à superfície. A redução com hidrogênio em temperaturas elevadas compromete os complexos oxigenados menos estáveis e dá margem ao surgimento de reações secundárias. A redução à temperatura ambiente através de compostos doadores de H₂ em soluções aquosas tem sido estudada.

GALEZZOT et al. em 1998 realizaram a hidrogenólise de uma solução aquosa de glicose 40 %m, em reator “trickle-bed” à temperatura de 373 K (100 °C) e sob 8 MPa (80 atm) de pressão de H₂, para obtenção de sorbitol utilizando catalisador de Ru/C. Prepararam catalisadores por dois métodos distintos. O primeiro catalisador, Ru/C_{ex}, foi preparado utilizando solução de Ru(NH₃)₆Cl₃ para obter um catalisador com razão mássica de 1,6 % de rutênio. Previamente a reação, este catalisador foi reduzido sob fluxo de H₂, da temperatura de 290 K (17 °C) até 500 K (227 °C) a 2 K.min⁻¹, mantendo-se nesta condição por 3,5 horas. Em seguida, foi resfriado sobre fluxo de N₂ e então passivado, sob fluxo de uma mistura de 1 % O₂/N₂ por 3 horas. Outro método utilizado pelos autores foi a preparação dos catalisadores de Ru/C_{ads} com razão mássica de rutênio em 1,7 % e 1,8 %, através da adsorção aniônica do metal sobre o suporte, com posterior redução em fase líquida. Para tanto, utilizaram soluções de RuCl₃.XH₂O. Os catalisadores foram impregnados em solução aquosa e reduzidos neste meio com hidróxido de potássio e formaldeído 37 % à temperatura de 273 K (0 °C) e mantido por mais 15 horas. Posteriormente foram lavados até pH neutro. Os autores observaram que a conversão foi semelhante para os catalisadores preparados pelos dois métodos. Afirmaram que a dispersão e distribuição das partículas de Ru foram muito semelhantes em ambos catalisadores. A conversão foi de 98 % com seletividade de 99 % a sorbitol.

1.4 A Influência das Condições de Reação

As reações químicas são fortemente influenciadas pela temperatura e pressão, independente destas serem catalisadas ou não. A hidrogenólise é uma reação exotérmica, que envolve quebra das ligações C-C e C-O com adição simultânea de hidrogênio a cada um dos

fragmentos. Portanto, o efeito destas duas variáveis na reação de hidrogenólise tem sido exaustivamente avaliado, pois a atividade catalítica, na maioria destes sistemas, aumenta com o aumento da temperatura e da pressão de reação.

Entretanto, pressões muito altas são desfavoráveis economicamente, elevando os custos da produção industrial, inclusive com relação à segurança dos processos. Da mesma forma, temperaturas elevadas tendem a formação de subprodutos tais como CO, CO₂ e álcoois de baixa massa molar, diminuindo desta forma, a seletividade aos glicóis de interesse.

LAHR e SAHNKS (2005) realizaram um trabalho para estudar o efeito que a temperatura e a adição de enxofre exercem sobre a hidrogenólise do glicerol. Num trabalho anterior, demonstraram os efeitos que o pH, os produtos da degradação dos reagentes e a adsorção competitiva têm no sistema de reação. Este conjunto de dados forneceu informações para o entendimento do mecanismo da reação. Estudos em reator de batelada com catalisadores de Ru/C foram avaliados em temperaturas variando entre 475 K (202 °C) e 513 K (240 °C) e enxofre na razão molar Ru/S entre 0 e 1,0 mol. Observaram e concluíram que a seletividade a 1,2-PD e EG aumenta com a temperatura. O enxofre modifica o catalisador de rutênio, mas não altera a energia de ativação para as reações de degradação, porém, suprimiu drasticamente as reações do glicerol.

DASARI et al. (2005) investigaram o efeito das temperaturas de reação de 423 K, 453 K, 473 K, 503 K e 533 K (150 °C, 180 °C, 200 °C, 230 °C e 260 °C) e da pressão de hidrogênio 0,3 MPa e 2 MPa (3 a 20 atm), além da quantidade de água inicial, a atividade dos catalisadores de Ni, Pd, Pt, Cu e Cu-Cr (cobre-cromita), temperatura de redução e quantidade de catalisador, na hidrogenólise do glicerol a 1,2-PD. Concluíram que temperaturas acima de 473 K (200 °C), a seletividade a 1,2-PD decresce devida a excessiva hidrogenólise do próprio propileno glicol para álcoois de baixa massa molar, tais como etanol e metanol. As pressões utilizadas foram significativamente menores do que as reportadas na literatura, mantendo altas seletividades e boas conversões. Identificaram que o melhor catalisador na hidrogenólise do glicerol para produção do 1,2-PD, com rendimento neste glicol de 73 %, foi o de Cu-Cr, em condições brandas de reação, 473 K (200 °C) e 1,3 MPa (13 atm) de pressão de H₂.

HUANG et al. (2009) verificaram a influência da temperatura de reação de 453 K (180 °C) a 503 K (230 °C) e pressão de H₂ de 0,1 a 0,36 MPa (1 a 3,6 atm), na hidrogenólise do

glicerol para 1,3-PD sobre catalisadores de Cu promovidos com tungstênio e suportados em sílica ($\text{Cu-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$) em fase vapor. Os resultados demonstraram que a seletividade a 1,2-PD e 1,3-PD aumenta com o aumento de pressão de hidrogênio, chegando a conversões de 57 % e seletividade em 27 e 20 % respectivamente, na temperatura de 463 K (190 °C). Temperaturas acima de 503 K (230 °C), a seletividade aos glicóis diminui, em consequência do aumento da degradação do glicerol, com formação de etanol, metanol e etileno glicol.

SOTÁK et al. (2013) verificaram também o efeito da temperatura de reação variando entre 453 K e 508 K (180 e 235 °C), tempo de reação (30, 40 e 90 minutos) e adição de hidróxido de bário, na hidrogenólise do sorbitol para produção de EG e 1,2-PD, sobre catalisadores de fosfeto de Ni suportado em carvão ativado ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$). Os testes foram conduzidos em reator “slurry” sob pressão de hidrogênio de 4 MPa (40 atm). Os resultados mostraram maior rendimento aos glicóis EG e 1,2-PD na temperatura de 200 °C (45 %), enquanto o rendimento aos glicóis para as temperaturas de 453 K (180 °C) e 508 K (235 °C) foram, respectivamente, de 13 % e 14 %. Segundo os autores, na temperatura de 508 K (235 °C) ocorre a hidrogenólise dos produtos formados, dando origem a monoálcoois. Para o tempo de reação, não observaram efeito significativo sobre a conversão e o rendimento dos glicóis. No que diz respeito à presença da base no meio reacional, observaram um aumento significativo tanto na conversão quanto no rendimento aos glicóis. Na temperatura de 473 K (200 °C), a conversão e o rendimento aos glicóis aumentaram de 20 % para 99 % e 4 % para 45 %, respectivamente, quando o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ estava presente no meio reacional. Este efeito foi atribuído à função catalítica da base na clivagem seletiva das ligações C-C, via mecanismo retro-aldol.

AUNEAU et al. (2014) também investigaram a forma como a variação na pressão de H_2 entre 4 MPa e 8 MPa (40 a 80 atm) em diferentes concentrações de NaOH pode influenciar a hidrogenólise do xilitol e a formação do EG e 1,2-PD na presença de catalisadores de Ru/C. As reações foram conduzidas em um reator do tipo “trickle-bed”, sob 473 K (200 °C) de temperatura de reação, solução alcalina de 20 %m de xilitol, fluxo de 333 mL/min de H_2 e velocidade espacial líquida (LHSV) de $1,13 \text{ h}^{-1}$. Segundo os autores, sob 4 MPa de pressão de H_2 , aumentando a concentração da base (razão molar NaOH/xilitol variando 0,1 para 0,2), ocorreu um aumento na conversão do xilitol de 25 % para 30 %, provavelmente devido ao aumento na velocidade das reações de condensação retro-aldol, sem significativamente degradar os intermediários formados. Semelhantemente, quando os testes foram realizados com 0,2 de razão molar NaOH/xilitol,

observaram um aumento na conversão do xilitol de 30 % para 33%, respectivamente para pressões de H₂ variando de 4 MPa para 6 MPa. O mesmo efeito foi observado para a seletividade dos glicóis EG e 1,2-PD, sendo obtido um aumento, respectivamente, de 43 % e 38 % para 61 % e 43 %. Por outro lado, quando a pressão de H₂ foi aumentada para 8 MPa houve um decréscimo na conversão e na seletividade dos glicóis.

Para os autores, estes resultados indicam que existe uma relação entre o pH do meio reacional e uma condição ótima de pressão de H₂, a qual pode ser explicada pelo mecanismo de reação, envolvendo as reações reversíveis de desidrogenação e hidrogenação. Esta condição ótima resultaria em um balanço equilibrado na competição entre estas reações. A maior pressão de H₂ (8 MPa) resultou numa diminuição da conversão, atribuída às condições desfavoráveis para o primeiro passo de desidrogenação do xilitol. Uma pressão de H₂ menor (4 MPa) favoreceu a degradação dos intermediários, catalisada pela base, em detrimento da sua hidrogenação para os produtos desejados.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O trabalho desenvolvido envolveu a preparação e a caracterização de catalisadores de Ru destinados à hidrogenólise do sorbitol em fase líquida, bem como os testes catalíticos na reação de interesse. As técnicas e os procedimentos experimentais utilizados são detalhadamente descritos a seguir.

2.1 Preparação dos Catalisadores

2.1.1 Materiais

Os suportes utilizados foram um carvão ativado (C), uma γ -alumina (Al_2O_3) e uma sílica (SiO_2) tipo kieselguhr, fornecidos pela empresa Oxiteno Indústria e Comércio (Mauá, Brasil). Na Tabela 2.1 estão descritas algumas informações técnicas dos fabricantes, referentes a esses suportes.

Tabela 2.1 - Suportes empregados na preparação dos catalisadores

| Suporte | Carvão Ativado (C) | γ -Alumina (Al_2O_3) | Kieselguhr (SiO_2) |
|--|-----------------------|--|----------------------------------|
| Fabricante | Evonik | Puralox | Diatom |
| Densidade “bulk” ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | Não informado | 0,60 – 0,85 | 0,10 – 0,14 |
| Área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | > 800 | 90 - 210 | 190 - 250 |
| Volume de poros ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) | Não informado | 0,30 – 0,50 | Não informado |

Para a impregnação dos suportes foi utilizado o sal precursor de cloreto de rutênio III hidratado ($\text{RuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$) da Acro Organics, contendo 38,6 % em Ru.

O volume da solução precursora foi determinado para cada suporte através da técnica de determinação do volume de poros no ponto úmido. Esta técnica consiste em titular um solvente, neste caso, água, à uma massa determinada de suporte até observar saturação na superfície do sólido. Com o volume de solvente adicionado, foi possível determinar o volume de solução mL/g de sólido. Desta forma, a impregnação do suporte foi realizada de maneira a evitar o excesso de solvente, sendo realizada numa única etapa.

No caso do carvão ativado utilizado como suporte para o presente estudo, num trabalho realizado anteriormente, ZANUTELLO (2013) determinou a quantidade de alguns grupos funcionais presentes na superfície deste mesmo carvão ativado, utilizando a titulação de Boehm (BOEHM, 2002).

Esta técnica é baseada no uso de reações químicas orgânicas para a caracterização de espécies oxigenadas quimissorvidas na superfície do carvão, tais como os grupos carboxílicos, as lactonas e os grupos fenólicos.

Estudando a superfície química do carvão ativado, BOEHM (1994) observou que este sólido pode apresentar características ácidas devido a grande quantidade de oxigênio na superfície, tendo propriedades de troca catiônica. Quanto aos carvões com baixo conteúdo de oxigênio, estes apresentam características básicas e propriedades de troca aniônica.

Diversos grupos funcionais oxigenados podem estar presentes na cadeia aromática do carvão ativado. Os mais comumente encontrados são os grupos carboxílicos (-COOH) que podem dar origem aos anidridos carboxílicos (-COOH), quando localizados próximos a cadeia carbônica; os grupos hidroxil fenólicos (-OH) e lactonas (-C=O), estas originadas dos grupamentos carbonilas. As carbonilas (C=O) podem estar isoladas ou arrançadas sob a forma de quinonas (R-C₆H₄O₂). Outros arranjos podem ser obtidos para as funções do tipo quinona, dependendo da maneira como esta se encontra ligada à cadeia carbônica aromática. Finalmente, o oxigênio pode simplesmente substituir átomos de carbono, como, por exemplo, sob a forma de éteres.

Na titulação de Boehm, a identificação dos grupos funcionais ácidos, tais como os ácidos carboxílicos, lactonas e fenólicos, presentes na superfície de carvões ativados, é realizada através da neutralização com o hidróxido de sódio (pK < 15,74). O carbonato de sódio (Na₂CO₃) neutraliza grupos carboxílicos e lactonas (pK < 10,25) e o bicarbonato de potássio neutraliza

somente grupos carboxílicos (pK < 6,37) (SOUZA, et al. 2009). O etóxido de sódio, NaOEt (pK = 20,58), deve promover a neutralização total, incluindo grupos carbonílicos e não-carbonílicos.

As informações sobre a superfície do carvão obtidas do método de Boehm são tanto qualitativas quanto quantitativas. Entretanto, com relação aos grupos funcionais ácidos, estas informações são limitadas apenas aos compostos, tais como fenóis, lactonas e ácidos carboxílicos. Este método não possibilita a detecção de outros grupos, como, por exemplo, quinonas, éteres, aldeídos ou pironas, assim como grupos funcionais de superfície contendo nitrogênio, fósforo ou enxofre (SALAME et al., 2001).

Através da titulação de Boehm, ZANUTELLO (2013) obteve as concentrações de grupos funcionais na superfície do carvão ativado, apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Grupos funcionais na superfície do carvão ativado

| Grupos | Concentração (meq.g⁻¹)⁽¹⁾ |
|---|--|
| (1) Carboxílicos | 0,85 |
| (2) Lactonas | 0,06 |
| (3) Fenólicos | 0,56 |
| Não carbonílicos = (1) + (2) + (3) | 1,47 |
| (4) Carbonílicos | 0,24 |
| Total geral de grupos | 1,71 |

(1) meq: milliequivalente, que expressa a quantidade de carga existente em um mol de elemento químico, ou, de uma unidade de massa da amostra.

Fonte: ZANUTELLO, 2013.

2.1.2 Impregnação Incipiente

Catalisadores de rutênio suportados foram preparados por impregnação incipiente (impregnação a seco), de forma a obter um teor mássico metálico de 5 %. Esta técnica de preparação consiste em colocar uma solução contendo o precursor metálico em contato com o suporte. Sob a ação de forças capilares, a solução penetra nos poros do suporte, o que possibilita obter um teor metálico real muito próximo do valor desejado.

Após a impregnação incipiente, o sólido foi mantido em repouso por 12 horas, à temperatura ambiente, permitindo assim, a difusão do sal precursor pelo interior dos poros do suporte. Em seguida, o catalisador foi submetido a uma secagem à temperatura de 358 K (85 °C), em estufa sob vácuo, por cerca de 48 horas.

Antes dos testes catalíticos, estes sólidos foram submetidos a um tratamento térmico de redução, o que pode eliminar parte do cloro proveniente do sal precursor $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, empregado para preparação dos catalisadores. O procedimento empregado consistiu de uma redução direta do catalisador com uma elevação da temperatura desde o valor ambiente até 473 K (200 °C), numa taxa de aquecimento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, sob fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 , permanecendo o catalisador a esta temperatura de redução por 2 horas.

2.1.3 Impregnação por Via Úmida

O catalisador de rutênio suportado em carvão ativado também foi preparado por impregnação em meio aquoso, de forma a obter um teor de metálico mássico de 5 %.

Este método consistiu em colocar o suporte em suspensão com água, com razão mássica de uma parte do suporte para 10 partes de água, inertizada pelo borbulhamento de nitrogênio. Uma solução aquosa de cloreto de rutênio, em concentração adequada para razão mássica pretendida, foi então gotejada sobre a suspensão.

Com a temperatura da suspensão mantida em 273 K (0 °C), a redução do catalisador foi realizada pela adição de uma solução aquosa de formaldeído 37 %m como agente redutor. Uma solução aquosa de KOH 30 %m foi adicionada ao meio para manter o pH básico. Posteriormente, os sólidos foram lavados com água destilada até que o teste qualitativo ² para cloreto se apresentasse negativo. O sólido foi seco a 358 K (85 °C) em estufa sob vácuo, por 48 horas.

A Tabela 2.3 apresenta a nomenclatura utilizada para os catalisadores preparados.

Para efeito de comparação, realizou-se um teste no reator “slurry” com um catalisador de Ru/C comercial fornecido pela empresa Evonik, denominado neste estudo como Ru/C-C.

² Teste qualitativo foi realizado com nitrato de prata: adicionou-se 5 mL do efluente de lavagem, 5 mL de uma solução 10 %m de nitrato de prata. A turbidez desta solução indica presença de íons cloreto.

Tabela 2.3 - Nomenclatura dos catalisadores preparados

| Catalisador | Impregnação |
|---------------------------------------|--------------------|
| Ru/SiO₂ | Incipiente |
| Ru/Al₂O₃ | Incipiente |
| Ru/C-I | Incipiente |
| Ru/C-U | Úmida |

2.2 Caracterização Físico-Química dos Sólidos

O estudo científico de um catalisador envolve a determinação de uma série de propriedades que, além de orientar a própria escolha, permite por vezes uma previsão do desempenho do sólido. Assim, faz-se necessário o emprego de diferentes técnicas para caracterizar os suportes e catalisadores, o que pode possibilitar um melhor entendimento dos comportamentos catalíticos observados.

No presente trabalho, os suportes empregados foram caracterizados através da técnica de titulação potenciométrica e difração a laser para obtenção da distribuição do tamanho das partículas. Suportes e catalisadores foram ainda estudados através de adsorção de N₂ (método B.E.T.), porosimetria de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura com microsonda para análise espectrométrica de raios X (MEV+EDX). A técnica de redução à temperatura programada (TPR) foi utilizada para estudar a formação da fase ativa dos catalisadores preparados.

As análises de adsorção de N₂, porosimetria de mercúrio, distribuição de tamanho de partículas e de TPR foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Catalisadores (GEDEC) na Oxiteno, localizado em Mauá – SP. Já as análises titulação potenciométrica, titulação de Boehm e de MEV+EDX, foram realizadas na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

2.2.1 Titulação Potenciométrica

A titulação potenciométrica foi empregada neste trabalho para a determinação do ponto de carga zero (PCZ) dos suportes empregados. O ponto de carga zero é definido como sendo o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra.

Em meios ácidos, uma partícula carregada positivamente é envolvida por ânions compensadores para que atinja a neutralidade elétrica. Neste caso, o modelo de ionização superficial pode ser descrito da seguinte forma (FRAGA, 2000):



Onde S-OH e H^+A^- representam, respectivamente, um centro ativo superficial de adsorção, com caráter básico, e um ácido mineral. Nesta situação, a partícula comporta-se como permutadora de ânions.

Em meios básicos, o fenômeno inverso ocorre. A partícula carregada negativamente é envolvida por cátions. O modelo de ionização superficial pode ser descrito como (FRAGA, 2000):



Onde S-OH e B^+OH^- representam, respectivamente, um centro ativo superficial de adsorção, com caráter ácido, e uma base. Aqui, a partícula se comporta como permutadora de cátions.

De acordo com este modelo, supõe-se que existe um valor de pH para o qual a superfície da partícula estará eletricamente neutra (PCZ). Entretanto, deve-se atentar para o significado de meios ácidos ou básicos nesse caso. Soluções com valores de $\text{pH} < \text{PCZ}$ levam o sólido a apresentar um caráter básico, mesmo com seu $\text{pH} > 7$. O inverso acontece para o fato do $\text{pH} > \text{PCZ}$.

O PCZ é uma característica intrínseca do material e representa sua carga superficial global, só podendo ser alterado por algum tratamento físico e/ou químico. Para a avaliação de

suportes catalíticos, é um fator de grande importância a ser determinado, uma vez que controla os fenômenos de adsorção em fase aquosa (MARSH et al., 1964).

Para determinação do PCZ, utilizou-se o método de titulação potenciométrica adaptado do proposto por STRELKO et al. (2002). Inicialmente, o procedimento consistiu em pesar 800 mg do suporte em um béquer de vidro com capacidade de 100 mL. O conteúdo foi mantido sob agitação durante todo o processo de titulação, conduzida à temperatura ambiente. Ao conteúdo do béquer, adicionou-se 50 mL de solução aquosa 0,02 mol.L⁻¹ de NaNO₃. Em seguida, adicionou-se uma solução aquosa 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH, até obter um pH de 9,0. O pH de equilíbrio foi medido após cada adição de alíquotas de 0,05 mL de uma solução aquosa 0,1 mol.L⁻¹ de HCl, até atingir um pH menor que 1,0.

O NaNO₃ foi usado como eletrólito para manter a força iônica constante e elevada, facilitando, assim, a obtenção de valores de pH reprodutíveis. Esse eletrólito foi escolhido por apresentar íons monovalentes (Na⁺ e NO₃⁻), que não são adsorvidos (MARSH et al, 1964).

A carga superficial, Q , (expressa em mol de cargas por grama de sólido) foi calculada através da equação seguinte:

$$Q = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} \quad (2.3)$$

em que C_A é a concentração do ácido forte adicionado, C_B é a concentração da base forte antes da titulação, $[OH^-]$ e $[H^+]$ são, respectivamente, as concentrações de hidroxilas e prótons livres de acordo com os valores de pH medidos, expressas em mol.L⁻¹. Por sua vez, a é a concentração da fase sólida na suspensão, dada em g.L⁻¹.

Um pHmetro digital Analyser modelo 300M foi usado nas medidas de pH. Para todas as soluções preparadas, utilizaram-se reagentes com grau p.a.

2.2.2 Distribuição Granulométrica por Difração a Laser

A distribuição granulométrica de materiais particulados pode ser realizada por diversas técnicas, baseadas em diferentes princípios físicos, dentre elas são exemplos

peneiramento, microscopia quantitativa, contadores ópticos de partículas e espalhamento de luz (PAPINI, 2003).

A técnica de difração (ou espalhamento de luz) a laser é uma das técnicas mais utilizadas para este fim, devido a sua simplicidade e flexibilidade de uso. Apesar de ser essencialmente empregada para pós, pode ser também empregada em ar, suspensões, emulsões e aerossóis. Além disso, é rápida e de fácil acesso.

Esta técnica é baseada na teoria de Mie. Esta teoria foi desenvolvida com vistas a prever a forma como a luz se difunde em partículas esféricas, e estuda a forma como a luz atravessa ou é absorvida pelas partículas. Para partículas não esféricas, a teoria de Mie considera o diâmetro esférico equivalente por volume-peso. Essa teoria não tem limitação quanto ao tamanho de partícula a ser medido, sendo necessário que se saiba o índice de refração da partícula. Assim sendo, essa teoria é bastante rigorosa, gerando resultados bem próximos à realidade (CETEM, 2007).

Basicamente, a análise consiste na dispersão das partículas num fluido que são detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho de partícula. O princípio do método é que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação segundo os quatro diferentes fenômenos, difração, refração, reflexão e absorção, formando um invólucro tridimensional de luz (CETEM, 2007).

O formato e o tamanho deste invólucro são afetados pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz, e pelo tamanho e formato da partícula.

Detectores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partícula através softwares matemáticos.

Para determinar a distribuição dos tamanhos de partícula dos suportes, utilizou-se um equipamento Mastersizer 2000 da Malvern, onde as medições foram realizadas através da difração de raio laser, com faixa de detecção de 0,05 a 1000 μm . Esse aparelho realiza uma medição rápida e confiável para uma ampla variedade de tipos de amostras e com alta resolução. Está equipado com uma unidade para amostras dispersas em meio líquido ou à seco.

O carvão ativado e a alumina foram analisados sob a forma de dispersões aquosas, enquanto que a sílica kieselguhr foi previamente dispersa em acetona, utilizando o acessório Hydro 2000MU do equipamento. A necessidade do uso da acetona para a kieselguhr foi devido ao fato da mesma formar uma solução turva, impossibilitando a análise.

O equipamento Malvern apresenta os resultados na forma de curvas de distribuição granulométrica acumuladas, com alguns valores característicos definidos abaixo:

$d(0,1)$: é igual ao valor do tamanho das partículas abaixo do qual se situam 10 % da amostra;

$d(0,5)$: é igual ao valor do tamanho das partículas abaixo do qual se situam 50 % da amostra; geralmente considerado como tamanho médio das partículas da amostra;

$d(0,9)$: é igual ao valor do tamanho das partículas abaixo do qual se situam 90 % da amostra;

d_p : é um valor de natureza estatística em que mede o valor do diâmetro médio da área superficial ou diâmetro médio de Sauter, que representa a média dos diâmetros de esferas de área superficial igual a das partículas reais.

2.2.3 Adsorção de N_2

A adsorção física ou fississorção constitui o princípio para determinação da área superficial específica e distribuição de volume de poros de um sólido poroso e, em particular, de catalisadores.

A fississorção ocorre quando um fluido (o adsorativo) é colocado em contato com um sólido (o adsorvente), levando ao adsorativo sob a forma adsorvida (adsorbato). Caracteriza-se por um baixo grau de interação entre o fluido e o sólido (FIGUEREIDO, et al, 1989), por envolver forças fracas como as do tipo de Van Der Waals. O processo de interação entre o adsorbato e a superfície do sólido pode se estender a outras moléculas mais afastadas da superfície, formando multicamadas sobre a superfície do sólido, semelhantes à de uma película de líquido. A adsorção física envolve, ainda, baixos requisitos de energia, sendo, portanto, reversível e atingindo o equilíbrio rapidamente.

A área superficial específica de catalisadores é frequentemente determinada através de medidas de isotermas de adsorção. Tal isoterma é uma relação entre a quantidade de gás adsorvido por unidade de massa do sólido adsorvente, para uma dada temperatura, mantida constante, e sob diferentes pressões ou concentrações do gás (FIGUEREIDO et al, 1989).

Dentre os diferentes modelos para descrever os tipos de isotermas existentes, o presente estudo utilizou a isoterma de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) para determinar a área superficial específica, que emprega a Equação 2.4 para representar os dados experimentais.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)P}{CV_m P_0} \quad (2.4)$$

onde:

P_0 = pressão de saturação do adsorvido para a temperatura da adsorção;

P = pressão do adsorvido na adsorção;

V = volume de gás adsorvido à pressão P ;

V_m = volume de gás correspondente à monocamada;

C = constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorvido.

Experimentalmente, deve-se variar a pressão P e obter os correspondentes valores de V . Isto possibilita construir a curva de $P/[V(P_0-P)]$ versus P/P_0 e obter a equação da reta $y = a x + b$, com constantes a e b dependentes apenas das constantes V_m e C .

Determina-se, então, a constante V_m e, conseqüentemente, o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m), através da equação dos gases ideais. A área superficial é calculada com a equação seguinte.

$$S_g = s_m \cdot N_m \quad (2.5)$$

onde:

S_g = área superficial específica do sólido;

s_m = área ocupada por uma molécula de gás na monocamada

A técnica de adsorção de N_2 também é empregada para determinação da distribuição de volume de micro e mesoporos até 400 Å, utilizando modelos matemáticos.

Para a determinação de mesoporos, normalmente utiliza-se o método matemático desenvolvido em 1951 por Barred, Joyner e Halenda, denominado de método B.J.H. Este método utiliza a equação de Kelvin (2.6) e assume que os poros cheios de líquido são progressivamente esvaziados com o decréscimo de pressão, sendo normalmente aplicado ao ramo da dessorção da isoterma. Neste caso, o decréscimo de pressão deve ser iniciado do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou pressão igual a 95 % da pressão de saturação (TEIXEIRA, et al., 2001). Através, deste método também se determina o valor médio do diâmetro do poro, de acordo com a Equação (2.7).

$$\ln(P/P_0) = -(2\gamma M_v \cos\theta / RT r_m) \quad (2.6)$$

onde:

P = pressão crítica de condensação;

γ = tensão superficial do líquido;

M_v = volume molar do adsorvato;

θ = ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada;

r_m = raio de curvatura médio do menisco do líquido.

$$D_p = 4V/A \quad (2.7)$$

Onde:

V = volume de poros para o ramo da dessorção;

A = área superficial para o ramo de dessorção.

Para calcular o volume de microporos, o método mais utilizado é o método t (t -plot). Neste método, a quantidade de N_2 adsorvido é plotado em função de t (espessura do filme de adsorvente nas paredes do sólido), calculado através da Equação (2.8), proposta por Harkins & Jura. Os valores numéricos são valores estatísticos que podem variar de acordo com o solvente utilizado. Para cada decréscimo de pressão obtém-se o diagrama de volume de poros *versus* diâmetro de poro, que caracteriza a distribuição de tamanhos de poro (BIESEKI, 2012).

$$t \text{ (nm)} = 0,1 \sqrt{\frac{13,99}{-\log (P/P_0) + 0,034}} \quad (2.8)$$

No presente estudo, a adsorção de N_2 foi realizada para pressões relativas (P/P_0) na faixa de 0,04 até 1,00 e a temperatura de 77 K (-196 °C), com a dessorção realizada a 298 K (temperatura ambiente). As análises ocorreram em um aparelho TriStar Micromeritics, configurado para reportar os resultados segundo os métodos de B.E.T., B.J.H e t -plot. Previamente à análise, a amostra foi secada a 473 K (200 °C), sob vácuo até 50 mTorr (0,05 Torr), com a finalidade de remover da superfície dos sólidos as impurezas fisissorvidas. Para tanto, um aparelho preparador de amostra Vac Prep 061 LB Micromeritics foi utilizado.

2.2.4 Porosimetria de Hg

A porosimetria por intrusão de mercúrio permite avaliar a distribuição do tamanho de poros e a porosidade de sólidos. Foi proposta em 1921 por Washburn (WEBB et al, 1997), que sugeriu ser possível obter diâmetros de poros a partir de dados de pressão-volume, durante a penetração do mercúrio em um material poroso.

A distribuição de tamanho de poros é, mais precisamente, a distribuição do volume dos poros em relação ao seu diâmetro médio. É uma característica importante, pois pode controlar a difusão de reagentes e produtos num catalisador sólido poroso.

O cálculo da distribuição do tamanho de poros envolve algumas hipóteses e, portanto, o relato dos dados deve ser sempre acompanhado por uma indicação do método empregado em sua determinação.

A técnica de porosimetria de mercúrio consiste em medir o volume de mercúrio que penetra no sólido em função da pressão aplicada (WEBB et al, 1997). Portanto, aumenta-se sucessivamente a pressão e registram-se os incrementos do volume de mercúrio, que penetra nos poros de raio cada vez menor, até o limite correspondente à pressão máxima suportada pelo aparelho.

Tomando-se por base um modelo de poros cilíndricos, a relação entre a pressão e o tamanho de poros é dada pela expressão seguinte.

$$D = - 4 \gamma (\cos \theta) / P \quad (2.9)$$

onde:

D = diâmetro do poro;

γ = tensão superficial do mercúrio;

θ = ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido;

P = pressão absoluta.

No presente trabalho as análises foram realizadas num aparelho Autopore IV – 9500 Micromeritics, utilizando penetrômetros de volume conhecido como porta amostra. A amostra foi colocada no penetrômetro e pesada juntamente com este, que foi então acoplado ao equipamento. O mercúrio e o penetrômetro foram submetidos à compressibilidade por meio da elevação de pressão até 60.000 psia (414 MPa). O equipamento utilizado forneceu, automaticamente, um relatório contendo a distribuição de volume de poros entre 30 e 12000 Å.

2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios X

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica amplamente utilizada na investigação da microestrutura de catalisadores. Nesta técnica, a região analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons e, como resultados da sua interação com a amostra, uma série de radiações é emitida: elétrons secundários, elétrons retro espalhados, raios X característicos, fótons, entre outros.

Os sinais de maior interesse para formação de imagens são os elétrons secundários (SE) e os elétrons retro espalhados (BSE). À medida que a amostra é varrida pelos elétrons primários, os sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações na superfície. Para análise faz-se necessário vaporizar uma fina camada de metal condutor sobre a amostra, por exemplo, o ouro ou o paládio, que aumentam a capacidade de reflexão de elétrons, atingindo-se ampliações de até 105 vezes, com ótima profundidade de foco.

Os sinais de SE fornecem imagem de topografia e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os sinais de BSE fornecem a imagem característica da variação da composição do material.

Os sinais de raios X, característicos dos elementos que os gerou, propiciam informações qualitativas e quantitativas sobre a composição elementar da amostra analisada (SOARES, et al, 2010). A espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX) quantifica elementos com número atômico maior que 11 e fração mássica maior que 0,1 %.

A análise de microscopia eletrônica de varredura com a análise espectrométrica de raios X por dispersão em energia (MEV+EDX) foi utilizada com o objetivo de estudar a morfologia dos sólidos, bem como estimar a composição química dos mesmos.

A etapa inicial da análise consistiu da metalização do sólido, na qual a amostra foi recoberta com uma fina camada de ouro, empregando-se uma corrente de 3 mA, durante 180 segundos, de modo a obter uma espessura de filme de 92 Å. Após a metalização, a amostra é colocada em um porta amostra do microscópio, onde é bombardeada por feixes de elétrons que interagem com os átomos do sólido. O equipamento utilizado foi um modelo LEO 440i da marca Leica.

2.2.6 Redução à Temperatura Programada

A redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica empregada para a caracterização química de sólidos. A técnica tem em seu fundamento a medida do consumo de H₂ (agente redutor) durante a redução das espécies oxidadas presentes na amostra quando esta é submetida a uma taxa de aquecimento programada. Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mistura de H₂/gás inerte como agente redutor, o que possibilita a medida dos consumos de H₂ mediante a um detector de termocondutividade.

O princípio de funcionamento, em essência é muito simples e envolve os componentes seguintes: um reator em forma de “U” em quartzo, onde é colocada a amostra sólida; um forno com programador linear de temperatura e um detector de condutividade térmica, acoplado a um registrador para determinar a quantidade de H₂ consumido durante a reação. Inicialmente, tem-se o hidrogênio passando através da amostra à temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido. No caso de um óxido, por exemplo, a redução pode ser representada através da Equação geral seguinte:



Como o H₂ é consumido durante a redução, tem-se uma diminuição da concentração de hidrogênio presente na corrente de gás redutor (mistura H₂/gás inerte), o que implica na queda de condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração de H₂ no gás redutor volta ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de H₂.

Como a grande maioria das técnicas experimentais, utilizadas para a caracterização de catalisadores e seus precursores, a TPR pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra, quanto para o estudo do próprio mecanismo da redução. No primeiro caso, a distribuição de espécies pode ser estudada através da associação entre o esquema de redução obtido e a presença de diferentes espécies redutíveis na

amostra. Por outro lado, em muitos casos, a redução é uma etapa básica para formação do catalisador ativo, a partir de seu precursor.

No presente trabalho a técnica de TPR foi utilizada com o objetivo de estudar a formação da fase ativa dos catalisadores de rutênio, empregando-se as condições experimentais seguintes: (1) mistura de 2 % H_2/N_2 como gás redutor; (2) fluxo $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ do gás redutor; (3) taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; (4) temperatura de 298 K a 773 K ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$); (5) massa de catalisador entre 30 e 70 mg.

2.3 Testes Catalíticos na Reação de Hidrogenólise do Sorbitol

Os testes catalíticos na hidrogenólise do sorbitol em fase líquida foram divididos nas etapas seguintes.

1ª Etapa – estudo exploratório em reator de leito agitado do tipo “slurry” com o catalisador de Ru/C-I, para avaliar os efeitos da temperatura de reação (473 K a 553 K) e da pressão de H_2 (5 MPa e 7 MPa).

2ª Etapa – estudo complementar em reator de leito fixo do tipo “trickle-bed” com o catalisador de Ru/C-I, para avaliar os efeitos da temperatura de reação (473 K a 553 K) e da pressão de H_2 5 MPa e 7 MPa).

3ª Etapa – estudo sobre os efeitos da natureza do suporte realizado com o reator “trickle-bed”, empregando os catalisadores de Ru/SiO₂, Ru/Al₂O₃ e Ru/C.

4ª Etapa – estudo sobre os efeitos dos métodos de impregnação (incipiente e úmida) do catalisador de Ru/C (Ru/C-I e Ru/C-U), conduzido em reator “trickle-bed”.

2.3.1 Testes Catalíticos em Reator do Tipo “Slurry”

Testes exploratórios iniciais foram realizados em um reator Parr do tipo “slurry” com capacidade total de 300 mL, para temperaturas de reação compreendidas entre 473 (200 °C) e 553 K (280 °C) e à pressão de H₂ constante e igual a 5 MPa (50 atm), pressão limite do reator. Na sequência, um reator Parr com capacidade de 600 mL foi utilizado para realizar testes conduzidos sob pressão de H₂ de 7 MPa (70 atm).

Os catalisadores preparados por impregnação à seco foram previamente submetidos à redução direta *ex situ* com H₂ à temperatura de 473 K (200 °C). Os catalisadores preparados por impregnação úmida foram reduzidos em fase líquida com formaldeído, conforme detalhado no subitem 2.1.3 deste Capítulo.

A quantidade de catalisador foi fixada em 10 % em relação à massa de sorbitol inicial em função do custo do precursor de rutênio.

Para ambos os reatores, os testes catalíticos iniciaram com uma purga do sistema utilizando uma corrente de N₂, seguida por outra purga com fluxo de H₂, para retirada total de oxigênio. A pressão de H₂ no reator foi mantida constante no decorrer da reação, à medida que era consumido pela reação, alimentando o reator com H₂ contido num tanque pulmão a uma pressão maior que a do reator. A temperatura de reação foi mantida constante ao longo dos testes, por meio um controlador de temperatura acoplado a uma manta elétrica de aquecimento.

Com o intuito de evitar limitações à transferência de massa, o sistema foi mantido sob agitação a uma velocidade de constante de 700 rpm. Alíquotas do meio reacional foram retiradas (aproximadamente 1 mL) e analisadas por cromatografia gasosa com detector FID, conforme procedimento que será detalhado posteriormente.

A Tabela 2.4 reúne as condições experimentais empregadas para a reação de hidrogenólise catalítica do sorbitol em reator “slurry”.

A Figura 2.1 apresenta um esquema da montagem experimental dos testes catalíticos conduzidos nos reatores do tipo “slurry” (reator Parr).

Tabela 2.4 - Condições reacionais no reator do tipo “slurry”

| Variável | Valor |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Temperatura de redução do catalisador | 273 (0°C) ou 473 K (200 °C) |
| Massa inicial de sorbitol | 45 g e 90 g |
| Concentração inicial de sorbitol | 300 g.L ⁻¹ |
| Massa de catalisador | 10 % da massa inicial de sorbitol |
| Pressão de H ₂ no reator | 5 MPa (50 atm) ou 7 MPa (70 atm) |
| Temperatura da reação | 473 K a 553 K (200 a 280 °C) |
| Tempo total de reação | 5 horas |

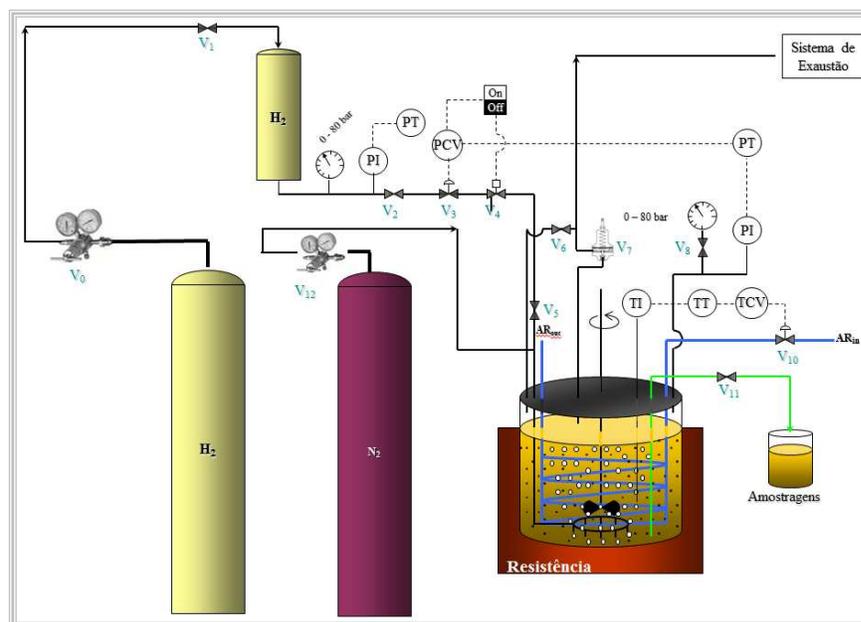


Figura 2.1 – Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos nos reatores “slurry” (adaptado de QUEIROZ, et al., 2008)

2.3.2 Testes Catalíticos em Reator do Tipo “Trickle-bed”

Testes catalíticos foram realizados num reator do tipo “trickle-bed” cilíndrico, com diâmetro de $\frac{1}{4}$ ’ e comprimento de 43 cm, construído em aço inoxidável, para temperaturas de reação compreendidas entre 473 (200 °C) e 573 K (300 °C) e à pressão de H_2 constante e igual a 7 MPa (70 atm). Um esquema da montagem experimental utilizada é apresentado na Figura 2.2.

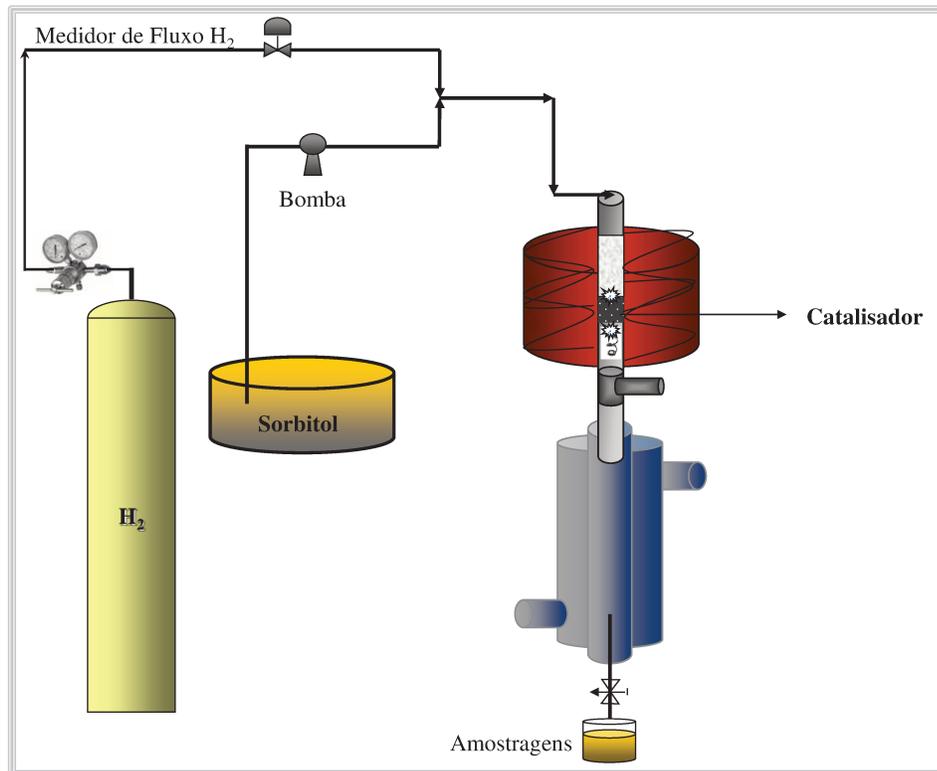


Figura 2.2 – Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos em reator “trickle-bed” (adaptado de QUEIROZ, et al., 2008)

Nestes testes, empregou-se um volume de catalisador de 1 mL, correspondente a uma altura de leito de 3,2 cm, com o objetivo de manter a mesma condição de carregamento do reator para os diferentes catalisadores, devido às diferenças na densidade dos materiais. A pressão de H_2 foi mantida constante, com uma razão hidrogênio/sorbitol igual a 500:1 e 5 h^{-1} de velocidade espacial líquida (LHSV – “Liquid Hourly Space Velocity”) de fluxo descendente. A fim de evitar a formação de canais de escoamento preferencial, o leito catalítico foi posicionado entre leitos de material cerâmico inerte, conforme mostrado na Figura 2.3.

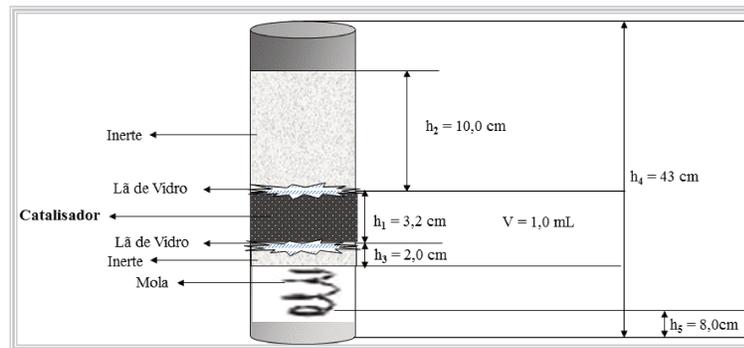


Figura 2.3 – Esquema da disposição do leito no reator “trickle-bed” (adaptado de QUEIROZ, et al., 2008)

onde:

h_1 = Altura do leito;

h_2 = Altura de inerte acima do leito catalítico;

h_3 = Altura de inerte abaixo do leito catalítico;

h_4 = Altura do reator;

h_5 = Altura do fundo do reator até a mola;

V = Volume de catalisador.

Os testes catalíticos tiveram início a partir de uma purga do sistema, utilizando uma corrente de N_2 , seguida por outra purga com fluxo de H_2 , para retirada total de oxigênio. Então, a verificação da estanqueidade do reator foi feita com fluxo contínuo de hidrogênio e pressão constante de modo a ter uma queda de pressão menor que 0,2 MPa (2 atm) em uma hora.

Após a verificação da estanqueidade do sistema, a temperatura do leito catalítico foi ajustada e mantida constante com o auxílio de duas câmaras de aquecimento com controladores de temperatura. Para os catalisadores preparados por impregnação a seco, realizou-se a redução direta *in situ* a 473 K (200 °C) sob fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 , permanecendo o catalisador na

temperatura de redução por 2 horas. Concluída a redução do catalisador, a temperatura de reação foi ajustada e a alimentação do sorbitol iniciada, via bomba dosadora com pistão.

A Tabela 2.5 reúne as condições experimentais empregadas para a reação de hidrogenólise catalítica do sorbitol em reator “trickle-bed”.

Tabela 2.5 - Condições reacionais no reator “trickle-bed”

| Variável | Valor |
|--|----------------------------|
| Concentração de sorbitol na alimentação | 500 g.L ⁻¹ |
| Vazão de alimentação de sorbitol | 5,0 mL.h ⁻¹ |
| Vazão de alimentação de H₂ | 2.700 mL.h ⁻¹ |
| Velocidade espacial líquida (LHSV) | 1 h ⁻¹ |
| Volume de catalisador | 1 mL |
| Pressão de H₂ no reator | 7 MPa (70 atm) |
| Temperatura de reação | 473 a 573 K (200 a 300 °C) |
| Tempo total de reação | 5 horas |

2.3.3 Procedimentos para a Quantificação dos Produtos de Reação

Amostras do meio reacional do reator “slurry” e do efluente do reator “trickle-bed” foram coletadas durante os testes catalíticos para a quantificação dos produtos.

A técnica de cromatografia gasosa foi utilizada para determinação dos compostos orgânicos, enquanto a técnica de titulação volumétrica com solução de Karl Fischer foi empregada para determinação do teor de água.

Para os testes em reator “slurry” não foi possível realizar a quantificação da água devido à pequena quantidade de amostra coletada durante a reação. Para ambos os reatores,

“slurry” e “trickle-bed”, não foi possível a coleta e quantificação de efluentes gasosos devido a limitações de ordem prática.

(a) Cromatografia Gasosa com Detector FID

Este método consiste em injetar a amostra em um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (FID). Os componentes separados durante a passagem da amostra por uma coluna capilar são detectados e registrados sob a forma de um cromatograma. As áreas dos componentes de interesse são relacionadas com as áreas desses componentes presentes numa mistura padrão, analisada nas mesmas condições.

Neste método cromatográfico, utilizaram-se duas misturas padrões de calibração, preparadas com reagentes de grau analítico p.a., contendo os componentes nas concentrações mássicas descritas na Tabela 2.6. A calibração do cromatógrafo com estes padrões possibilitou a determinação dos teores destes componentes, quando presentes nos efluentes de reação.

Tabela 2.6 - Concentração mássica dos padrões preparados

| Componente | Pureza (%) | Concentração (%m) | |
|----------------------------|------------|-------------------|-----------|
| | | Padrão 01 | Padrão 02 |
| Sorbitol | 99,5 | 49,0 | 11,0 |
| Manitol | 98,8 | 5,0 | 9,0 |
| Glicerol | 99,5 | 0,0 | 9,0 |
| EG | 99,7 | 0,0 | 12,0 |
| 1,2-PD | 99,7 | 0,0 | 12,0 |
| H₂O | 100,0 | 46,0 | 47,0 |
| EEMEG⁽¹⁾ | 99,8 | 10,0 | 10,0 |

⁽¹⁾ EEMEG (éter etílico do monoetilenoglicol) = padrão interno

As amostras coletadas analisadas pela técnica de cromatografia gasosa foram previamente derivatizadas (processo de derivatização ou silanização). A derivatização da amostra

foi necessária devido à elevada polaridade e baixa pressão de vapor dos produtos de reação (açúcares, glicóis e polióis). Os reagentes derivatizantes promovem a trimetilsilanização de compostos orgânicos polares, trocando hidrogênios ativos pelo grupo trimetilsilil (-Si(CH₃)₃). O BSTFA (N,N-trimetil-silil-trifluor-acetamida) é comumente utilizado nesta etapa, pois reage mais rapidamente. Além disso, por ser termodinamicamente mais estável, é menos suscetível à hidrólise que outros reagentes silanizados e causa menos interferências cromatográficas, por ser mais volátil.

A derivatização foi realizada tomando-se 1,0 g da amostra, a qual adicionou-se 10 % em massa do composto 2-etóxi-etil (éter etílico do monoetilenoglicol - EEMEG), utilizado como padrão interno. Em seguida, a amostra foi agitada até sua completa homogeneização. Então, a cerca de 0,1 g desta amostra adicionou-se 0,5 mL de piridina p.a. e 0,5 mL do agente derivatizante BSTFA. Após homogeneização, a amostra resultante foi submetida a um tratamento térmico em estufa, à temperatura de 353 K (80 °C), por 30 minutos. Após este período de tratamento, 1,0 µL desta amostra foi injetado no cromatógrafo a gás. Este procedimento foi igualmente utilizado para as misturas padrões de calibração do cromatógrafo, bem como, para as amostras coletadas durante as reações. Da mesma forma, foi preparada amostra chamada de Branco, contendo apenas piridina e BSTFA nas mesmas condições descritas acima, para verificar o tempo de retenção correspondente a estes compostos.

Utilizou-se um cromatógrafo com detector de ionização de chama (FID) modelo 6890N da Agilent Technologies e uma coluna capilar DB-1, com fase 100 % dimetilsiloxano, diâmetro de 0,32 mm e 50 m de comprimento. O *software* Cerity também da Agilent Technologies foi utilizado para calcular a concentração dos componentes de interesse conforme a Equação 2.11.

$$Ca = \frac{A_a}{A_p} \times \frac{f_i}{f_p} \times \frac{m_p}{m_a} \times 100 \times \text{Fator de multiplicação} \quad (2.11)$$

onde:

Ca = fração mássica do componente na amostra (%);

A_a = Área do pico do componente na amostra;

A_p = Área do pico do padrão na amostra;

f_i = Fator de resposta absoluto do componente obtido na calibração;

f_p = Fator de resposta absoluto do padrão obtido na calibração;

m_p = Massa do padrão interno usado na preparação da amostra;

m_a = Massa de amostra usado na preparação da amostra;

Fator de Multiplicação = $100 - (\text{fração mássica dos componentes não determinados por cromatografia}) / 100$.

As condições das análises são apresentadas na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Condições das análises cromatográficas

| Variável | Valor |
|-------------------------------|---------------------------|
| Temperatura da coluna | 573 K (300 °C) |
| Temperatura do vaporizador | 553 K (280 °C) |
| Temperatura do detector (FID) | 593 K (320 °C) |
| Volume de amostra injetado | 1,0 µL |
| Gás de arraste | He |
| Fluxo do gás de arraste | 43,2 mL.min ⁻¹ |
| Tempo total de análise | 30 min |

Um cromatograma característico é apresentado na Figura 2.4.

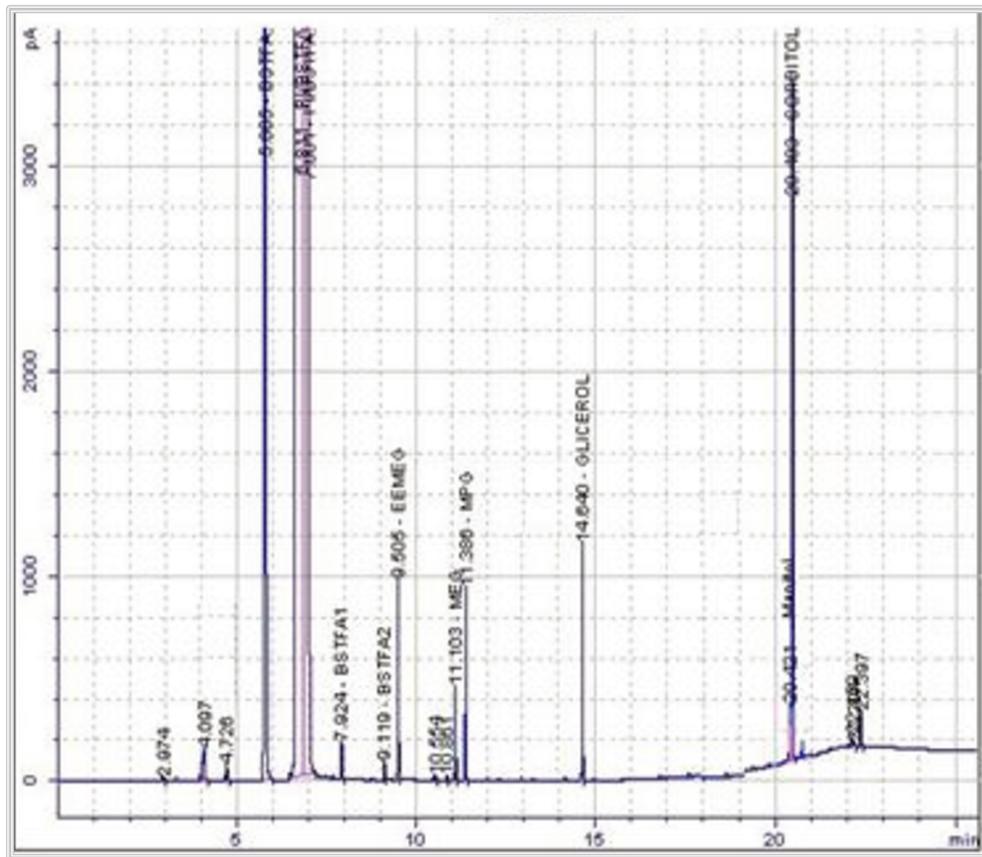


Figura 2.4 – Cromatograma característico da análise dos compostos

(b) Titulação de Karl Fischer

Na década de 1935, o químico Karl Fischer publicou um método para determinação do teor de água em substâncias líquidas e sólidas, que é amplamente utilizado nos dias atuais devido a sua aplicabilidade universal.

As análises de Karl Fischer permitem determinar os teores de água numa grande variedade de materiais tais como alimentos, produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos e óleos minerais, com concentrações que variam desde 1 ppm até 100 %. É inclusive utilizada em vários métodos ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e DIN (*Deutsches Institut für Normung*), entre outros (CASTELLÓ, 2009).

O reagente chamado de Karl Fischer é uma mistura de I₂, SO₂ e uma base nitrogenada como a piridina ou a imidazolina. A titulação de Karl Fischer se baseia no princípio da reação de Bunsen, na qual ocorre a oxidação do SO₂ com o I₂ em presença de água, segundo a reação (2.12).



A reação que ocorre na titulação de Karl Fischer passa por um mecanismo em duas etapas, de acordo com as equações abaixo:



onde R = Alquil

O álcool presente no meio (normalmente o metanol) reage com o SO₂ formando um alquil sulfito que é oxidado pelo iodo. A água presente no meio é consumida para cada molécula de I₂ reagente. A oxidação é então encerrada após todo o consumo da água presente.

Dois métodos estão disponíveis para a determinação de água usando o método de Karl Fischer: um volumétrico e outro coulométrico. A seleção do melhor método depende principalmente dos níveis de água contidos na amostra a ser analisada.

A volumetria é o método mais indicado para níveis elevados de água, que variam entre 0,1 e 100 %, ao passo que a coulometria é o método selecionado quando os teores de água são menores que 1 % (BRUTTEL, et al, 2003).

As análises de água foram realizadas pelo método volumétrico em um equipamento Metrohm 795 KFT Titrimo, empregando o reagente de Karl-Fischer e o metanol (solvente) fornecidos pela Merck. Primeiramente, o metanol foi titulado para neutralização de traços de

umidade. Em seguida, uma alíquota de aproximadamente 0,2 g da amostra, coletada através de uma seringa de 1 mL, foi pesada e adicionada ao solvente, sendo então titulada automaticamente com o reagente de Karl Fischer. O teor de água foi informado diretamente pelo equipamento, de acordo com a Equação 2.15. Para cada amostra, foram realizadas análises em triplicata.

$$[\text{H}_2\text{O}] = F \times V / m_a \quad (2.15)$$

onde:

$[\text{H}_2\text{O}]$ = fração mássica de água (%)

F = Fator de solução Karl-Fischer (5 mg H₂O/L);

V = Volume de solução de Karl-Fischer utilizado na titulação da amostra (mL);

m_a = Massa da amostra (g)

Os resultados analíticos permitiram obter a conversão de sorbitol (X), classicamente definida conforme segue.

$$X = \frac{\Delta \eta_{\text{Sorbitol}}}{\eta^0_{\text{Sorbitol}}} \quad (2.16)$$

onde $\Delta\eta_{\text{Sorbitol}}$ corresponde à concentração molar de sorbitol que reagiu e η^0_{Sorbitol} à concentração molar de sorbitol inicial.

O rendimento para os produtos (R) foi calculado conforme a relação seguinte:

$$R = \frac{\eta_{\text{Produtos}}}{\eta^0_{\text{Sorbitol}}} \times \frac{v_{\text{sorbitol}}}{v_{\text{produtos}}} \quad (2.17)$$

onde η_{Produtos} corresponde à concentração molar do produto (de acordo com a Tabela 2.6).

Para o cálculo do rendimento considerou a relação estequiométrica entre o sorbitol e glicerol, EG e 1,2-PD como sendo 1:2, 1:3 e 1:2 respectivamente. Para a água, a relação considerada foi 1:6, tendo em conta o número de hidroxilas presentes em uma molécula de sorbitol.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do estudo realizado sobre a hidrogenólise do sorbitol com catalisadores suportados de Ru.

A caracterização física e química dos suportes e catalisadores estudados revela aspectos importantes sobre a morfologia, textura e composição química dos sólidos estudados. As informações obtidas através da caracterização podem contribuir para um melhor entendimento dos comportamentos catalíticos observados na reação de hidrogenólise do sorbitol.

3.1 Características dos Suportes

Para a caracterização física dos suportes SiO_2 , Al_2O_3 e carvão ativado (C), empregados no presente estudo, determinaram-se a distribuição do tamanho das partículas, a área superficial específica e a distribuição de volume de poros destes sólidos. As características químicas dos suportes foram estudadas através de uma avaliação da composição química elementar e da determinação do ponto de carga zero. A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado foi obtida do trabalho de ZANUTELLO, 2013. As metodologias empregadas nessas técnicas estão detalhadamente descritas no Capítulo II.

Os efeitos de transferência de massa interna estão diretamente ligados ao tamanho de partícula do catalisador. Portanto, a análise granulométrica é importante para a determinação do diâmetro médio de partícula e da frequência com que ocorrem em uma determinada faixa de tamanhos.

As distribuições do tamanho de partículas para os suportes empregados no presente estudo são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Distribuição do tamanho de partícula para os suportes

| Diâmetro de Partícula (μm) | Suportes | | |
|---|------------------|--------------------------------|-----|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | C |
| d(0,1) ⁽¹⁾ | 7 | 37 | 9 |
| d(0,5) ⁽²⁾ | 18 | 71 | 38 |
| d(0,9) ⁽³⁾ | 53 | 115 | 170 |
| dp ⁽⁴⁾ | 28 | 73 | 66 |

⁽¹⁾ *d(0,1): valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 10 % das partículas da amostra;*

⁽²⁾ *d(0,5): valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 50 % das partículas da amostra;*

⁽³⁾ *d(0,9): valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 90 % das partículas da amostra;*

⁽⁴⁾ *dp: representa a média dos diâmetros.*

Os resultados indicam que no caso do suporte SiO₂, 10 % das partículas têm um diâmetro menor que 7 μm . Metade das partículas apresenta diâmetro inferior a 18 μm , enquanto a maior parte (90 %) tem diâmetro menor que 53 μm . Um diâmetro médio de partícula igual a 28 μm foi obtido para esse suporte.

Já o suporte Al₂O₃ apresenta uma distribuição de tamanho de partícula um pouco mais estreita que a do suporte SiO₂. A maioria das partículas (90 %) tem diâmetro menor que 115 μm , tendo-se obtido um diâmetro médio de partícula igual a 73 μm .

O carvão ativado apresenta uma distribuição de tamanho de partícula próxima a do suporte SiO₂, pois 10 % tem diâmetro menor que 9 μm , metade está abaixo de 38 μm e 90 % tem diâmetro menor 170 μm . Neste caso, o diâmetro médio de partícula obtido é de 66 μm .

Estes resultados de análise granulométrica estão de acordo com os obtidos através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujas micrografias dos suportes podem ser visualizadas na Figura 3.1. Para efeito de comparação dos sólidos, utilizou-se a mesma escala de ampliação, 500 vezes.

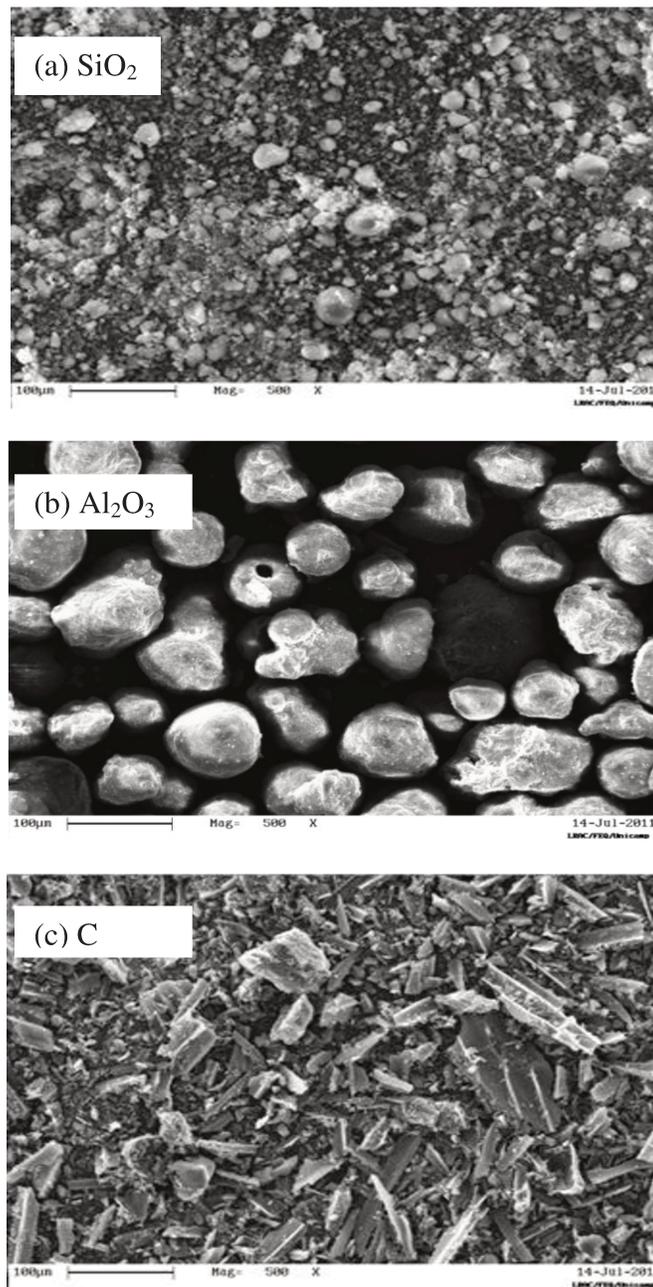


Figura 3.1 – Micrografias dos suportes (a) SiO_2 , (b) Al_2O_3 e (c) carvão

As micrografias mostram que as partículas do suporte Al_2O_3 (Figura 3.1.b) possuem formas arredondadas e maiores que as partículas do suporte SiO_2 (Figura 3.1.a), que se apresenta sob a forma de cristalitos e geométrica indefinida. O carvão ativado se apresenta sob a forma de partículas filamentosas, relativamente pequenas.

A Tabela 3.2 reúne os valores obtidos para a área superficial específica (S_g) (método B.E.T.), o volume de microporos ($V_{p_{micro}}$) e mesoporos ($V_{p_{meso}}$) determinados pelos métodos de t -plot e B.J.H., respectivamente, bem como o volume total de poros no ponto úmido ($V_{p_{total}}$) dos suportes utilizados, juntamente com a composição química elementar obtida por EDX.

Tabela 3.2 – Características texturais e químicas dos suportes

| Característica | Suportes | | |
|--|------------------|--------------------------------|--------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | C |
| Sg ⁽¹⁾ (m ² .g ⁻¹) | 171 | 100 | 867 |
| Vp_{meso} ⁽²⁾ (cm ³ .g ⁻¹) | 1,3 | 0,3 | 0,6 |
| Vp_{micro} ⁽³⁾ (cm ³ .g ⁻¹) | 0,01 | 0,02 | 0,20 |
| Vp_{total} ⁽⁴⁾ (cm ³ .g ⁻¹) | 2,6 | 0,5 | 1,7 |
| Fração mássica de oxigênio (%) | 59 | 52 | 14 |
| Fração mássica do elemento (%) | Si = 38 | Al = 48 | C = 86 |
| Razão atômica oxigênio/elemento | 2,7 | 1,8 | 0,12 |

⁽¹⁾ Método B.E.T. ⁽²⁾ Método B.J.H. ⁽³⁾ Método t -plot. ⁽⁴⁾ Método do ponto úmido.

O valor obtido para área superficial específica do suporte SiO₂ (171 m².g⁻¹) está um pouco abaixo da faixa de 190 a 250 m².g⁻¹ informada pelo fabricante (Tabela 2.1 do Capítulo II). Já no caso dos suportes Al₂O₃ e carvão ativado, os valores experimentais de 100 m².g⁻¹ e 867 m².g⁻¹, respectivamente, estão de acordo com o informado pelos fabricantes (Tabela 2.1 do Capítulo II): entre 90 e 210 m².g⁻¹ para o suporte Al₂O₃ e acima de 800 m².g⁻¹ para o carvão.

O volume de mesoporos e o volume total de poros para o suporte SiO₂ (1,3 e 2,6 cm³.g⁻¹) é significativamente maior que os valores obtidos para a Al₂O₃ (0,3 e 0,5 cm³.g⁻¹), o qual coincide com os limites inferior e superior da faixa 0,30 - 0,50 cm³.g⁻¹ informada pelo fabricante (Tabela 2.1 do Capítulo II). Isso pode ser devido a uma maior macroporosidade do suporte SiO₂, com relação ao suporte Al₂O₃, que seria principalmente formado por mesoporosos. Com relação ao volume de microporos, o suporte Al₂O₃ apresenta aproximadamente valores duas vezes maiores que o suporte SiO₂, 0,02 cm³.g⁻¹ e 0,01 cm³.g⁻¹, respectivamente, confirmando que este

material apresenta tamanho de poros menores que o suporte SiO_2 . Já no caso do carvão ativado, o volume de microporos ($0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) é na ordem de 10 e 20 vezes maior do que os observados para os suportes, Al_2O_3 e SiO_2 , o que pode explicar sua elevada área superficial específica, indicando uma contribuição importante da microporosidade. A relação de porosidade segue a ordem abaixo:

Macroporosidade: $\text{SiO}_2 > \text{C} > \text{Al}_2\text{O}_3$

Mesoporosidade: $\text{C} > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$

Microporosidade: $\text{C} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$

Os resultados de composição química elementar obtida para o suporte SiO_2 levaram a uma razão atômica O/Si igual a 2,7, maior que a razão atômica teórica igual a 2 para esse sólido. Além desses principais elementos, a análise química deste suporte revelou a presença de traços de Na e S em sua composição. A kieselguhr é um tipo de sílica com menor pureza em relação ao SiO_2 , pois é encontrada contendo pequenas quantidades de alumina, óxido de ferro, traços de outros óxidos, metais alcalinos, quantidades variáveis de matéria orgânica, areia, silte e argila.

No caso do suporte Al_2O_3 , a razão atômica O/Al experimental é igual a 1,8, a qual está próxima da razão atômica teórica igual a 1,5. A análise química deste suporte revelou que se trata de um sólido com elevada pureza, uma vez que não foram encontrados outros elementos, além do Al e O.

Por sua vez, o carvão ativado apresenta razão atômica O/C relativamente baixa (0,12), resultante da elevada fração mássica de carbono (86 %), com relação à de oxigênio (14 %). Neste caso, o oxigênio pode estar presente sob a forma de grupos funcionais de superfície, conforme indicam os resultados da titulação de Boehm apresentados no Capítulo II e discutidos posteriormente.

A Figura 3.2 apresenta as curvas de afinidade de prótons obtidas para os suportes utilizados. Estas curvas representam a quantidade de prótons adsorvidos (Q) em função do pH do meio. Valores de Q positivos indicam a retenção de prótons, enquanto valores de Q negativos indicam a liberação de prótons ou a ligação com íons hidroxilas.

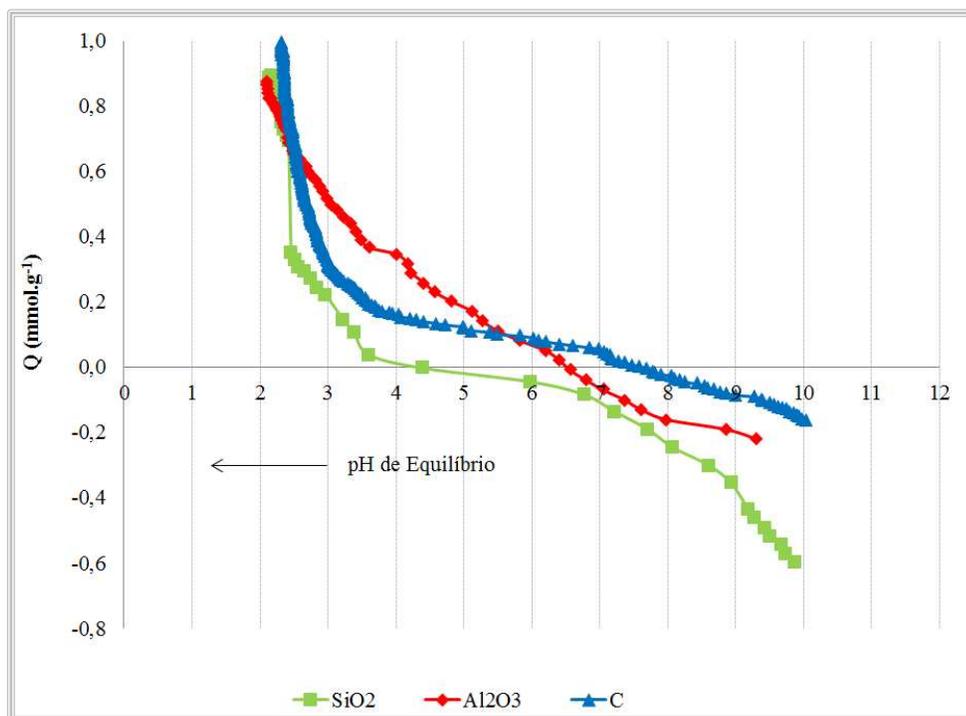


Figura 3.2 – Curvas de afinidade de prótons para os suportes

Os resultados mostram que o suporte SiO₂ apresenta a menor afinidade para a retenção de prótons e a maior afinidade para a liberação dos mesmos. Já o suporte Al₂O₃ tem a maior afinidade para a retenção de prótons e o carvão ativado a menor afinidade para a liberação dos mesmos. Portanto, os suportes Al₂O₃ e carvão são sólidos com caráter mais básico (basicidade de Brönsted) que o suporte SiO₂, o qual se apresenta como sendo o mais ácido.

O ponto de cruzamento da curva de afinidade de prótons com a abscissa (eixo de pH) é onde a troca iônica entre ânions e cátions está em equilíbrio. Este ponto é considerado o ponto de carga zero (PCZ). Para os suportes empregados, os valores obtidos para o PCZ foram 4,4; 6,6 e 7,4 para a SiO₂, Al₂O₃ e C, respectivamente.

Sendo a titulação potenciométrica um processo que envolve a transferência de prótons e íons hidroxilas entre a fase mássica (solução) e a superfície do suporte, baixos valores de PCZ indicam que a amostra apresenta características ácidas, da mesma forma, valores altos de PCZ, que a amostra apresenta características básicas. Assim, é possível prever uma ordem de

basicidade e/ou acidez para as superfícies dos sólidos. Neste trabalho, sugere-se a seguinte ordem de acidez para os suportes empregados: $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{C}$.

Para a preparação de catalisadores suportados, através da impregnação em fase líquida, a determinação do PCZ é fundamental para estabelecer em qual pH a adsorção do sal precursor do agente ativo deve ocorrer. Um óxido em contato com uma solução cujo pH está abaixo de seu PCZ tende a se polarizar positivamente e ser circuncidado por ânions que compensam esta carga, e; por outro lado, o mesmo óxido em contato com uma solução cujo pH está acima do seu PCZ tende a se polarizar negativamente, sendo assim circuncidado por cátions. Assim, a determinação do PCZ orienta qual o pH ideal para a impregnação do metal, de modo a favorecer a aproximação e retenção dos cátions pelas partículas do suporte e desta forma, obter-se uma maior deposição do agente ativo no catalisador (RAIJ, 1973; SALAME et al., 2001).

Especificamente para o suporte carvão ativado, além do PCZ também é importante que se conheça como estão distribuídos os grupos funcionais presentes em sua superfície. Grupos funcionais estes característicos do modo como este sólido foi preparado e ativado. Os valores das concentrações de grupos funcionais de superfície, obtidos no trabalho de ZANUTELLO (2013) através da titulação de Boehm para o carvão ativado, encontram-se reunidos na Tabela 2.3 do Capítulo II.

Para o carvão ativado utilizado neste trabalho, os grupos funcionais não carbonílicos estão basicamente representados por grupos carboxílicos ($0,85 \text{ meq.g}^{-1}$), seguido pelos grupos fenólicos ($0,56 \text{ meq.g}^{-1}$). As lactonas estão presentes em pequenas quantidades apenas $0,06 \text{ meq.g}^{-1}$, assim como os grupos carbonílicos, $0,24 \text{ meq.g}^{-1}$. Como as carboxilas e lactonas são ácidos e os grupos carbonílicos e fenólicos são considerados ácidos fracos para neutros, estes resultados corroboram com os apresentados no estudo de afinidade de prótons, uma vez que o carvão se apresentou com carácter básico, o que pode ser relacionado com esta distribuição de grupos funcionais na sua superfície.

3.2 Caracterização dos Catalisadores

Para a caracterização física dos catalisadores de Ru preparados, estudou-se a morfologia dos sólidos por meio de MEV e determinou-se a área superficial específica e a

distribuição do volume de poros dos mesmos. As características químicas dos catalisadores foram estudadas através de uma avaliação da composição química elementar, bem como da formação da fase ativa estudada por meio de TPR. As metodologias empregadas nessas técnicas estão detalhadamente descritas no Capítulo II.

Na Figura 3.3 são mostradas as micrografias obtidas para os catalisadores, através de microscopia eletrônica de varredura com microsonda para análise espectrométrica de raios X. A fim de poder realizar uma análise comparativa, tais micrografias de mapeamento foram obtidas com o mesmo aumento de 500 vezes.

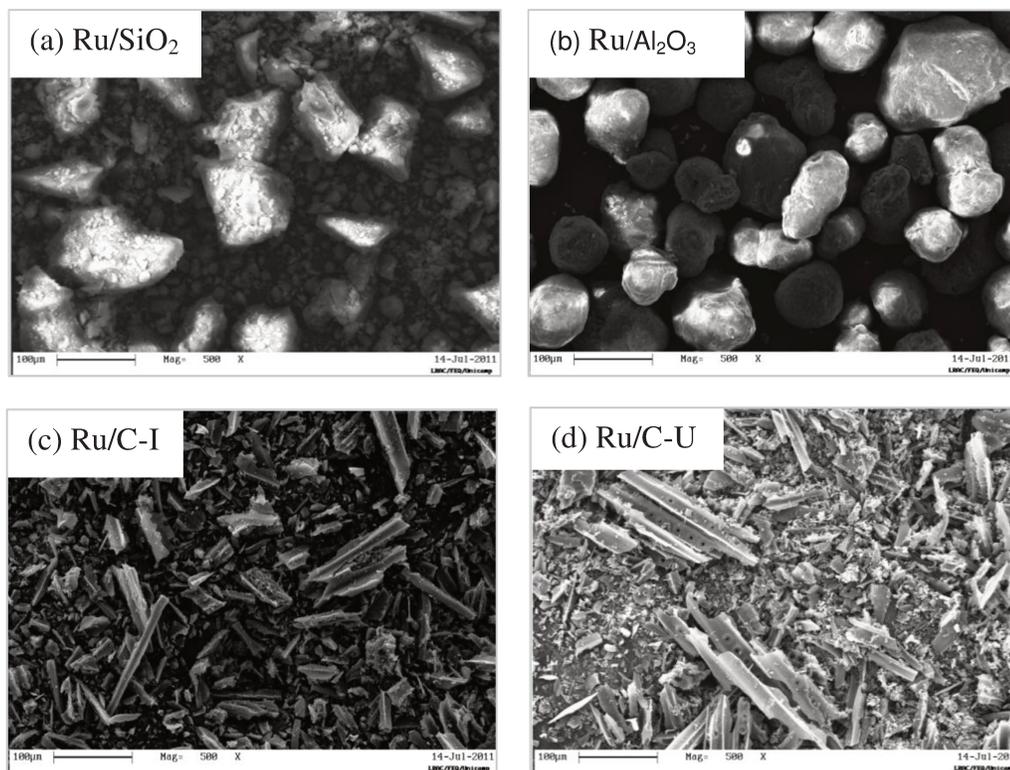


Figura 3.3 – Micrografia de MEV dos catalisadores. (a) Ru/SiO₂, (b) Ru/Al₂O₃, (c) Ru/C-I e (d) Ru/C-U

Pode-se observar pelas micrografias obtidas que, de um modo geral, não houve mudanças significativas na morfologia dos catalisadores com relação aos respectivos suportes (Figura 3.1). Particularmente no caso dos catalisadores de Ru/C, o sólido Ru/C-U (Figura 3.3.d), preparado por impregnação úmida, apresenta-se com uma coloração mais clara que o catalisador

Ru/C-I (Figura 3.3.c), preparado por impregnação incipiente. Isso pode ser devido à redução do catalisador Ru/C-U em fase líquida, enquanto que o sólido Ru/C-I se encontra no estado não reduzido, apresentando uma coloração escura característica do precursor RuCl_3 .

Para a técnica de adsorção de N_2 , os resultados de área superficial específica (S_g) (método B.E.T.) são apresentados na Tabela 3.3, assim como o volume de microporos ($V_{p_{\text{micro}}}$) pelo método *t*-plot e o volume de mesoporos ($V_{p_{\text{meso}}}$) e o diâmetro médio dos poros (D_p), sendo estes dois últimos determinados pelo método de B.J.H.

Tabela 3.3 – Características texturais dos catalisadores

| Catalisadores | S_g ⁽¹⁾ | $V_{p_{\text{meso}}}$ ⁽²⁾ | $V_{p_{\text{micro}}}$ ⁽³⁾ | D_p ⁽²⁾ |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| | ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | (Å) |
| Ru/SiO₂ | 147 | 1,23 | 0,01 | 310 |
| Ru/Al₂O₃ | 97 | 0,35 | 0,00 | 121 |
| Ru/C-I | 630 | 0,47 | 0,13 | 52 |
| Ru/C-U | 771 | 0,66 | 0,17 | 40 |

⁽¹⁾ Método B.E.T. ⁽²⁾ Método B.J.H. ⁽³⁾ Método *t*-plot.

Com relação aos valores obtidos para os respectivos suportes (Tabela 3.2), os resultados mostram que a impregnação leva a uma diminuição da área superficial específica. Tal diminuição é menor no caso dos catalisadores Ru/Al₂O₃ (3 %) e Ru/SiO₂ (14 %), aumentando para o sólido Ru/C-U (11 %) e atingindo 27 % no caso do catalisador Ru/C-I.

A diminuição da área superficial específica, induzida pela impregnação, pode ser devida a um bloqueio físico dos poros do suporte pelo precursor RuCl_3 , notadamente no caso dos microporos. Assim, a discreta diminuição da área superficial específica observada para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/SiO₂ pode ser devida uma baixa microporosidade, conforme indicam os pequenos valores obtidos para o volume de microporos desses sólidos, bem como os diâmetros médios de poros relativamente elevados (Tabela 3.3). Analogamente, no caso dos catalisadores de Ru/C, a diminuição acentuada da área superficial específica pode estar associada

a uma microporosidade mais elevada, revelada pelo expressivo volume de microporos e baixos diâmetros médios de poros obtidos.

A menor área superficial específica do sólido Ru/C-I, preparado por impregnação incipiente, sugere um maior bloqueio dos microporos pelo precursor RuCl_3 com relação ao catalisador Ru/C-U, preparado por impregnação úmida. Segundo ZANUTELLO (2013), a impregnação úmida leva a uma melhor dispersão do sal precursor, cujo maior espalhamento sobre as paredes dos poros diminuiria o bloqueio dos mesmos.

A Tabela 3.4 apresenta a distribuição do volume de poros (dvp) para faixas de diâmetro médio de poros, obtida através da porosimetria de Hg para os catalisadores preparados. Segundo a IUPAC, materiais microporosos são aqueles que apresentam poros com diâmetro menor que 20 Å. Sólidos com diâmetro de poros entre 20 Å e 500 Å são classificados como mesoporosos, e acima de 500 Å têm-se os macroporosos.

Tabela 3.4 – Distribuição do volume de poros (dvp) nos catalisadores

| dvp (%) | Catalisadores | | | |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------|--------|--------|
| | Ru/SiO ₂ | Ru/Al ₂ O ₃ | Ru/C-I | Ru/C-U |
| 30 - 100 Å | 0 | 4 | 10 | 0,0 |
| 100 - 500 Å | 0 | 5 | 6,5 | 0,8 |
| > 500 – 2.500 Å | 0 | 11 | 3 | 4 |
| 2.500 – 120.000 Å | 48 | 39 | 53 | 62 |
| > 120.000 Å | 52 | 40 | 27 | 33 |

Os resultados acima mostram que a SiO₂ se apresentou como um material com significativa contribuição de macroporos, com diâmetros maiores que 2500 Å. A Al₂O₃, por sua vez, mostrou distribuição de poros na região de mesoporos, uma vez que 9 % da amostra analisada apresentaram poros com diâmetros entre 30 - 500 Å, o que está de acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.3.

Para os catalisadores de Ru suportados em carvão, a técnica apresentou resultados que devem ser analisados dentro dos limites da mesma. Isto é devido ao fato de que os equipamentos para caracterização por intrusão de mercúrio não são adequados para analisar materiais microporosos, uma vez que, para tal análise seria necessárias pressões superiores a 414 MPa ou 60.000 psia (pressão máxima de trabalho do equipamento). O volume de poros para sólidos microporosos, como os carvões, são normalmente analisados pela adsorção de N₂, segundo o método *t*-plot.

As composições químicas elementares, obtidas por EDX para os catalisadores preparados, são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Composição química elementar dos catalisadores

| Catalisadores | Fração mássica (%) | | | |
|---------------------------------------|--------------------|-----|------------------|-----|
| | O | Ru | E ⁽¹⁾ | Cl |
| Ru/SiO₂ | 58 | 4,3 | 32 | 3,6 |
| Ru/Al₂O₃ | 51 | 4,4 | 47 | 3,6 |
| Ru/C-I | 15 | 4,1 | 78 | 2,5 |
| Ru/C-U | 23 | 4,7 | 72 | 0,2 |

⁽¹⁾ E: Si, Al ou C.

Os resultados demonstram que, para o catalisador de Ru/C-U observa-se um incremento na quantidade de oxigênio, além da presença de pequenas quantidades de potássio, o que está perfeitamente de acordo com o método de preparação, visto que, há adição de hidróxido de potássio durante o preparo do catalisador. O hidróxido é adicionado a fim de manter o pH do meio básico durante a impregnação do suporte.

Outras características apresentadas pelo catalisador Ru/C-U foi a presença da quantidade de Ru próxima da nominal, além do baixo teor de cloro. Estes resultados indicam que

o método empregado para a preparação do catalisador via impregnação úmida mostrou-se adequado, pois proporcionou a fixação metal sobre o suporte.

Em relação ao teor de cloro, duas observações podem ser aqui discutidas: (1) o catalisador Ru/C-U apresentou uma quantidade de cloro muito menor em relação ao Ru/C-I o que está relacionado com o método de preparação. Para o Ru/C-U, seu preparo envolveu a etapa de lavagem do precursor até não se observar mais a presença de íons cloretos, ou seja, o material foi lavado e grande parte do cloro proveniente do precursor de Ru foi removida. Para o Ru/C-I não há lavagem do sólido e, portanto, a presença de cloro deve ser observada. (2) O fato de não haver presença significativa de cloro no catalisador de Ru/C-U e a quantidade de Ru próxima da nominal também podem ser um indicativo de uma interação metal-suporte significativa, pois durante a etapa de lavagem do precursor, o Ru não foi lixiviado.

Por outro lado, para os catalisadores Ru/SiO₂, Ru/Al₂O₃ e Ru/C-I, o teor de Ru se apresenta um pouco abaixo do teor nominal. Isto pode ser devido ao fato de que a preparação via impregnação a seco pode ocasionar menor dispersão do RuCl₃, com formação de aglomerados de partículas. Sendo o EDX uma técnica pontual, a região da amostra analisada pode ser mais pobre em metal. No que diz respeito aos altos níveis de cloretos encontrados para estes catalisadores, os mesmos estão dentro do esperado, uma vez que, sólidos preparados via impregnação a seco têm grande parte destes íons eliminados somente durante a etapa de redução na presença de H₂, formando HCl gasoso.

A formação da fase ativa dos catalisadores foi estudada através da técnica de redução à temperatura programada (TPR). Durante a formação da fase ativa ocorre um consumo de H₂, correspondente à redução do sal precursor utilizado na preparação do catalisador. Assim, a quantidade de hidrogênio para tal redução, juntamente com a temperatura na qual ocorre o consumo, podem ser informações úteis sobre a formação da fase ativa.

A Figura 3.4 apresenta os perfis de TPR obtidos para os catalisadores estudados.

No caso dos sólidos preparados por impregnação incipiente (Ru/SiO₂, Ru/Al₂O₃ e Ru/C-I), a TPR foi realizada nos sólidos secos, não reduzidos sob H₂. Já para o catalisador Ru/C-U, preparado por impregnação úmida, o perfil de TPR foi obtido para o sólido reduzido em fase líquida com H₂CO.

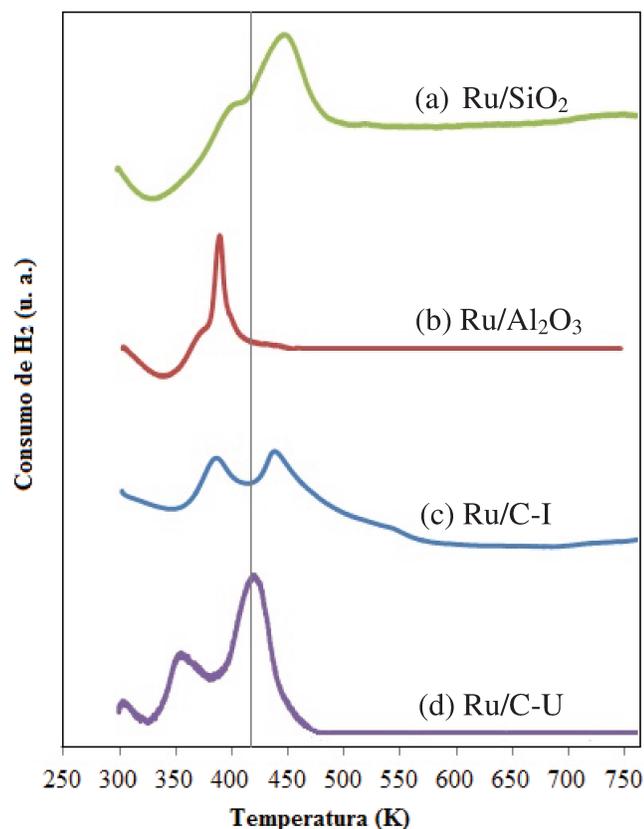


Figura 3.4 – Perfis de TPR dos catalisadores: (a) Ru/SiO₂, (b) Ru/Al₂O₃, (c) Ru/C-I e (d) Ru/C-U

Os resultados revelam que os perfis de todos os materiais (Figura 3.4 a-d) apresentaram picos de consumo de hidrogênio entre 350 K e 445 K (77 °C e 172 °C), característicos da redução das espécies de Ru⁺³ (SUPPINO, 2010).

Os perfis da TPR para os catalisadores Ru/SiO₂ (Figura 3.4 a) e Ru/Al₂O₃ (Figura 3.4 b) apresentaram um pico principal de consumo de H₂, cujo máximo se encontra a 445 K (172 °C) e 390 K (117 °C), respectivamente. Estes resultados indicam que a formação da fase ativa ocorre mais facilmente para o catalisador Ru/Al₂O₃, em relação ao catalisador Ru/SiO₂. Isso pode ser devido a uma menor força de interação entre o precursor de Ru e o suporte Al₂O₃.

Para os catalisadores suportados em carvão ativado, os perfis de TPR (Figura 3.4 c-d) apresentam dois picos principais de consumo de H₂. No caso do catalisador Ru/C-I (Figura 3.4 c)

o primeiro pico apresenta um máximo a 386 K (113 °C), enquanto o segundo pico tem seu máximo a 438 K (165 °C). De acordo com ZONETTI, et al. (2008), que estudou catalisadores de Ru/TiO₂ preparados por impregnação incipiente, a existência de dois picos de consumo de H₂ pode corresponder à redução do RuCl₃ interagindo com o suporte de forma fraca (menor temperatura de redução) e forte (maior temperatura de redução).

No perfil de TPR do catalisador Ru/C-U (Figura 3.4 d), um primeiro pico de consumo de H₂ tem seu máximo a 355 K (82 °C) e um segundo em 419 K (146 °C). Portanto, neste caso, ambos os picos de consumo de H₂ se encontram deslocados para temperaturas mais baixas, com relação aos picos do perfil do sólido Ru/C-I (Figura 3.4.c), indicando uma redução mais fácil das espécies de Ru no catalisador Ru/C-U preparado por impregnação úmida. ZANUTELLO (2013), atribuiu esta redução mais fácil à presença de Ru(OH)₃, formado pela reação entre o precursor RuCl₃ e o NaOH usado durante a impregnação úmida.

Contudo, a presença dos picos de consumo de H₂ no perfil do catalisador Ru/C-U (Figura 3.4 d) sugere que a redução com formaldeído, durante a impregnação úmida, não é capaz de transformar todo Ru³⁺ em Ru⁰.

A Tabela 3.6 apresenta os consumos de H₂, a partir das áreas dos picos nos perfis de TPR.

Tabela 3.6 – Consumos de H₂ a partir dos perfis de TPR

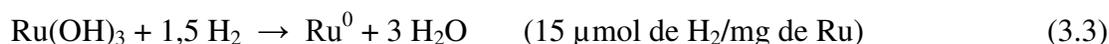
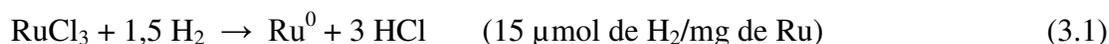
| Catalisador | mRu ⁽¹⁾ | nH ₂ ⁽²⁾ | nH ₂ /mRu |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------|
| | (mg) | (μmol) | (μmol/mg) |
| Ru/SiO₂ | 1,8 | 38 | 22 |
| Ru/Al₂O₃ | 3,3 | 56 | 17 |
| Ru/C-I | 2,4 | 39 | 16 |
| Ru/C-U | 3,4 | 25 | 7 |

⁽¹⁾ mRu: massa de rutênio no catalisador para o teor nominal de 5 %;

⁽²⁾ nH₂: números de moles de hidrogênio nas CNTP.

Considerando os métodos empregados neste estudo, o metal ativo deve estar presente sob a forma do precursor RuCl_3 nos catalisadores de Ru/SiO_2 , $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ e Ru/C-I preparados por impregnação incipiente. Já no caso do catalisador Ru/C-U , os resultados obtidos por ZANUTELLO (2013), para catalisadores de Ru/C preparados por impregnação úmida, levam a supor uma possível coexistência das fases RuCl_3 , Ru(OH)_3 e RuO_2 .

As Equações 3.1 a 3.3 representam os consumo de H_2 estequiométricos para a redução das possíveis espécies de Ru presentes nos catalisadores estudados.



Os valores de consumo de H_2 obtidos para os catalisadores Ru/SiO_2 ($22 \mu\text{molH}_2/\text{mgRu}$), $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ ($17 \mu\text{molH}_2/\text{mgRu}$) e Ru/C-I ($16 \mu\text{molH}_2/\text{mgRu}$) são próximos ao valor estequiométrico para a redução completa do precursor RuCl_3 ($15 \mu\text{molH}_2/\text{mgRu}$).

Para o catalisador Ru/C-U reduzido com formaldeído durante seu preparo em meio fortemente básico de KOH , o consumo de H_2 ($7 \mu\text{molH}_2/\text{mgRu}$) é muito menor que o consumo teórico necessário para uma completa redução das espécies de Ru ($15 \mu\text{mol/mgRu}$). Tal resultado evidencia que o formaldeído não foi capaz de reduzir completamente as espécies de Ru presentes no catalisador, mas pode contribuir para uma redução mais fácil destas espécies, favorecendo a atividade catalítica durante a reação.

3.3 Desempenhos Catalíticos em Reator do tipo “Slurry”

O presente estudo sobre a reação de hidrogenólise do sorbitol teve início com a realização de testes catalíticos exploratórios conduzidos em reator do tipo “slurry” para avaliação dos efeitos da temperatura de reação e da pressão de H_2 sobre a atividade e a seletividade catalíticas. Os resultados obtidos através de tais testes são apresentados a seguir.

3.3.1 Efeitos da Temperatura de Reação

Para avaliar os efeitos da temperatura de reação em reator “slurry”, utilizou-se o catalisador de Ru/C-I preparado por impregnação incipiente e reduzido a 473 K (200 °C) sob fluxo de H₂. Empregou-se também um catalisador comercial denominado Ru/C-C, para efeito de comparação. Esses testes foram conduzidos sob pressões de H₂ constantes de 5 MPa (50 atm) e 7 MPa (70 atm), para temperaturas de reação compreendidas entre 473 K (200 °C) e 553 K (280 °C).

a) Testes catalíticos sob pressão de H₂ de 5 MPa com catalisador de Ru/C-I

Os efeitos da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol ao longo da reação são apresentados na Figura 3.5, para a pressão de H₂ de 5 MPa (50 atm).

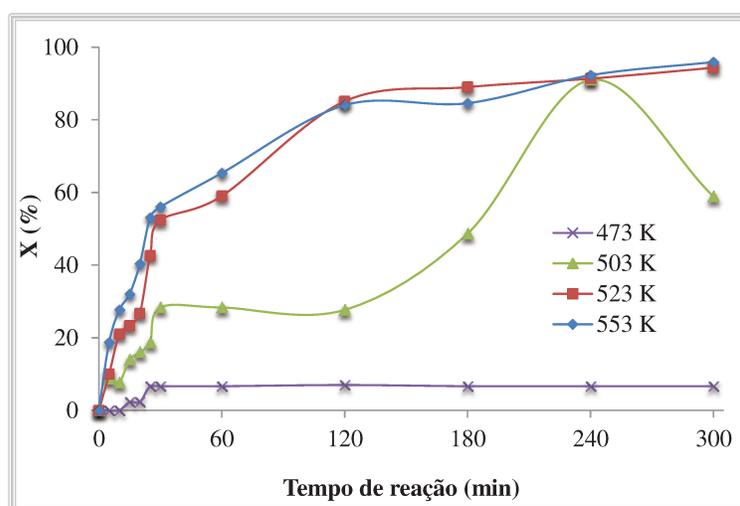


Figura 3.5 – Efeito da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol em reator “slurry” para pressão de H₂ de 5 MPa e catalisador Ru/C-I

O principal produto obtido em todos esses testes catalíticos foi o manitol, isômero do sorbitol, ocorrendo também uma pequena formação de glicóis (rendimentos menores que 4 %), conforme resultados que serão apresentados posteriormente.

Para a temperatura de 473 K (200 °C), a atividade catalítica tem início após 15 min de reação. A seguir, a conversão aumenta até atingir o valor de 7 % em 25 min de reação, mantendo-se então constantes até o final do teste catalítico.

Com a elevação da temperatura de reação para 503 K (230 °C), verifica-se um aumento da conversão de sorbitol, tendo-se o início da atividade catalítica antecipado para 5 min de reação. Então, a conversão aumenta continuamente até atingir 28 % após 30 min, mantendo-se constante nesse valor até o tempo de 120 min. A seguir, ocorre outro aumento da conversão, até se alcançar 91 % após 240 min de reação. Por fim, verifica-se uma diminuição da conversão de sorbitol, a partir de 300 min de reação, provavelmente decorrente da reação de epimerização do manitol produzido, formando sorbitol, conforme sugerem os resultados apresentados na Figura 3.6.

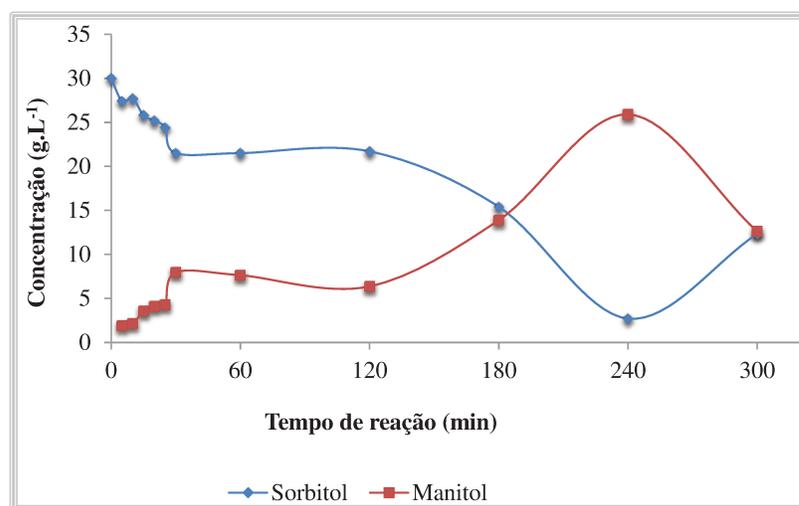


Figura 3.6 – Concentrações de sorbitol e manitol ao longo da reação em reator “slurry” para pressão de H₂ de 5 MPa e catalisador Ru/C-I

GALLEZOT et al. (1998) estudaram a hidrogenação da glicose em reator de leito fixo, conduzida a 373 K (100 °C) e sob pressão de H₂ de 8 MPa (80 atm), utilizando catalisadores de Ru/C para obtenção de sorbitol. Os autores observaram que ocorre epimerização do sorbitol com formação do manitol, quando a conversão de glicose está próxima de 100 % e de forma mais acentuada à medida que o tempo de residência no reator aumenta. A partir destes resultados, os autores justificaram a desvantagem no uso de reatores descontínuos devido ao efeito negativo do

tempo de residência, enfatizando que em reatores contínuos é possível ajustar um tempo de residência tal que favoreça a produção do sorbitol, mas não proporcione a formação do manitol.

Observa-se ainda na Figura 3.5, que a elevação da temperatura de reação de 503 K (230 °C) para 523 K (250 °C) aumenta a conversão de sorbitol, notadamente até cerca de 240 min de reação.

Já o comportamento da conversão de sorbitol ao longo da reação é praticamente o mesmo para as temperaturas de reação de 523 K (250 °C) e 553 K (280 °C). A ausência de efeito sobre a conversão, para tal aumento da temperatura, pode ser devida à diminuição da solubilidade do H₂ na fase líquida do meio reacional. Para ambas as temperaturas, a atividade catalítica inicia após 5 min de reação, e a conversão de sorbitol aumenta continuamente até atingir um máximo em torno de 94 % para 300 min de reação.

Os resultados obtidos revelam, portanto, que para uma pressão de H₂ de 5 MPa (50 atm), a conversão de sorbitol aumenta com a temperatura de reação na faixa de 473 K (200 °C) a 523 K (250 °C). Já entre 523 K (250 °C) e 553 K (280 °C), a elevação da temperatura não tem efeito significativo sobre a conversão de sorbitol.

PEROSA et al. (2005) verificaram que a temperatura de reação é um parâmetro crítico na hidrogenólise do glicerol para obtenção de 1,2-PD. Utilizando um catalisador de Ni-Raney, observaram que a reação é muito lenta a 423 K (150 °C), obtendo somente 12 % de conversão após um período de 20 h de reação, sob pressão de H₂ de 1 MPa (10 atm). Quando a temperatura foi elevada para 463 K (190 °C) e 483 K (210 °C), a conversão apresentou um salto para 63 % e 91 %, respectivamente.

No presente estudo, a produção de glicóis não foi observada para as temperaturas de reação mais baixas de 473 K (200 °C) e 503 K (230 °C), sob pressão de H₂ de 5 MPa (50 atm). Já para a temperatura de 523 K (250 °C) observou-se pequena formação de glicerol e dos glicóis 1,2-PD e EG a partir de 120 min de reação. Para a temperatura de 553 K (280 °C), neste mesmo tempo de reação, observou-se também pequena formação de glicerol, entretanto, nenhuma formação dos glicóis, conforme apresenta a Figura 3.7.

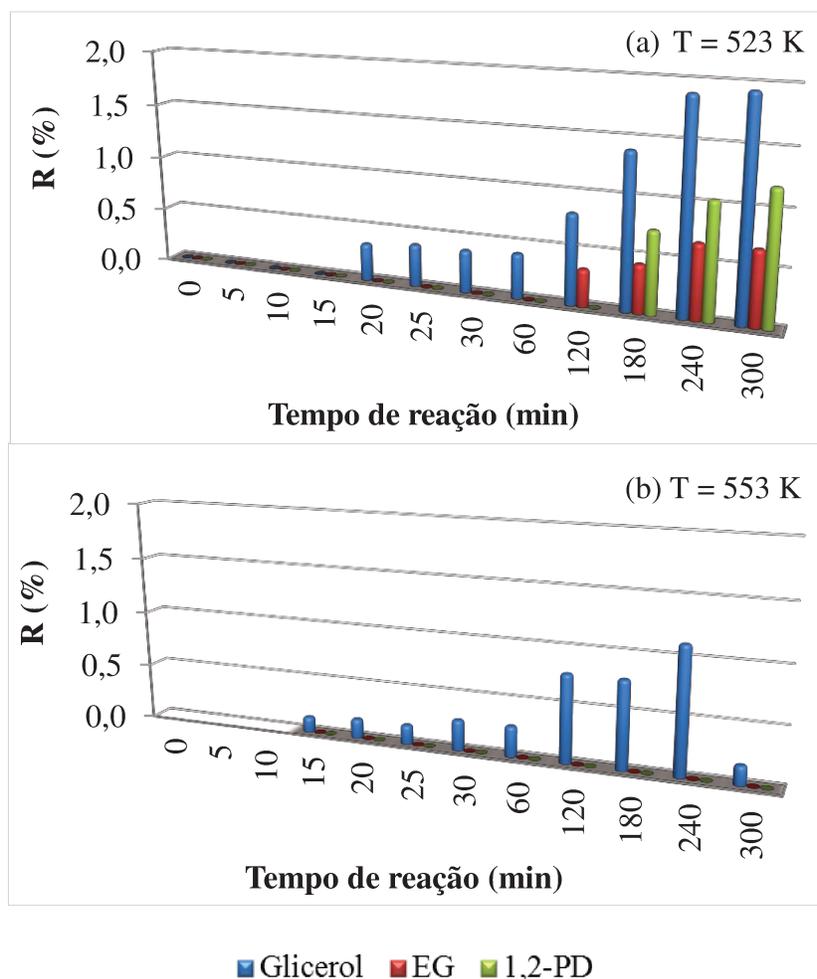


Figura 3.7 – Efeito da temperatura de reação sobre o rendimento de glicóis em reator “slurry” para pressão de H₂ de 5 MPa e catalisador Ru/C-I: (a) T = 523 K (250 °C); (b) T = 553 K (280 °C)

Os resultados mostram que a formação dos glicóis EG e 1,2-PD têm início após 120 min de reação, obtendo-se rendimentos totais máximos de 4 % a 523 K (250 °C). Na temperatura de 553 K (280 °C), observa-se que após 20 minutos de reação ocorre formação de glicerol, com rendimento máximo de 1 %. Nesta condição não se observou a formação dos outros glicóis. A diminuição do rendimento de glicóis, observada para esse aumento da temperatura de reação, pode ser devida à hidrogenólise desses produtos, levando à formação de álcoois de baixa massa molecular, como metanol e etanol, além dos gases metano, etano, propano e CO₂.

Nos testes catalíticos realizados neste trabalho, não foi possível detectar a formação de gases. Entretanto, uma análise qualitativa da fase líquida do meio reacional, conduzida com cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, permitiu constatar a formação de alguns subprodutos, tais como etanol, metanol e propanol, o que corrobora tal suposição. Observou-se ainda a formação de arabitól (1,2,3,4,5 pentanopentol), além de traços de 2 butanol, 1,2 butanodiol e 1,4 butanodiol.

Esses resultados estão de acordo com o observado por DASARI et al. (2005), que estudaram a hidrogenólise do glicerol com catalisador de Cu-Cr, sob pressão de H_2 de 1,5 MPa (15 atm). A elevação da temperatura de reação de 423 K (150 °C) para 533 K (260 °C) levou a um considerável aumento do rendimento de glicóis. Entretanto, o rendimento aumentou até 473 K (200 °C) e depois começou a diminuir com o aumento de temperatura. Segundo os autores, isto ocorre porque há uma excessiva hidrogenólise, que converte os glicóis formados a outros produtos de baixa massa molecular. Para reações realizadas a temperaturas acima de 473 K (200 °C), uma maior pressão de H_2 foi necessária para evitar a conversão dos polióis formados.

b) Testes catalíticos sob pressão de H_2 de 7 MPa com catalisador de Ru/C-I

Os efeitos da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol ao longo da reação são apresentados na Figura 3.8, para a pressão de H_2 de 7 MPa (70 atm).

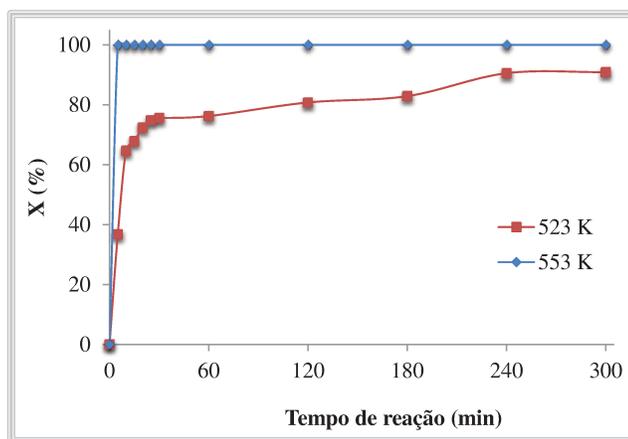


Figura 3.8 – Efeito da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol em reator “slurry” para pressão de H_2 de 7 MPa e catalisador Ru/C-I

A elevação da temperatura de reação de 523 K (250 °C) para 553 K (280 °C), sob pressão constante de H₂ de 7 MPa, provoca um aumento expressivo da conversão de sorbitol. Tal resultado indica que o efeito da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol pode depender da pressão de H₂, uma vez que os testes realizados com esse mesmo catalisador Ru/C-I, sob pressão de H₂ de 5 MPa, indicaram que o aumento de 523 K (250 °C) para 553 K (280 °C) não teve efeito significativo sobre a conversão de sorbitol. Isso pode ser devido ao fato de que a solubilidade do H₂ na fase líquida do meio reacional aumenta com a pressão.

A influência da temperatura de reação sobre o rendimento de glicóis ao longo da reação é apresentada na Figura 3.9, para a pressão de H₂ de 7 MPa (70 atm) e temperaturas de 523 K (Figura 3.9.a) e 553 K (Figura 3.9.b).

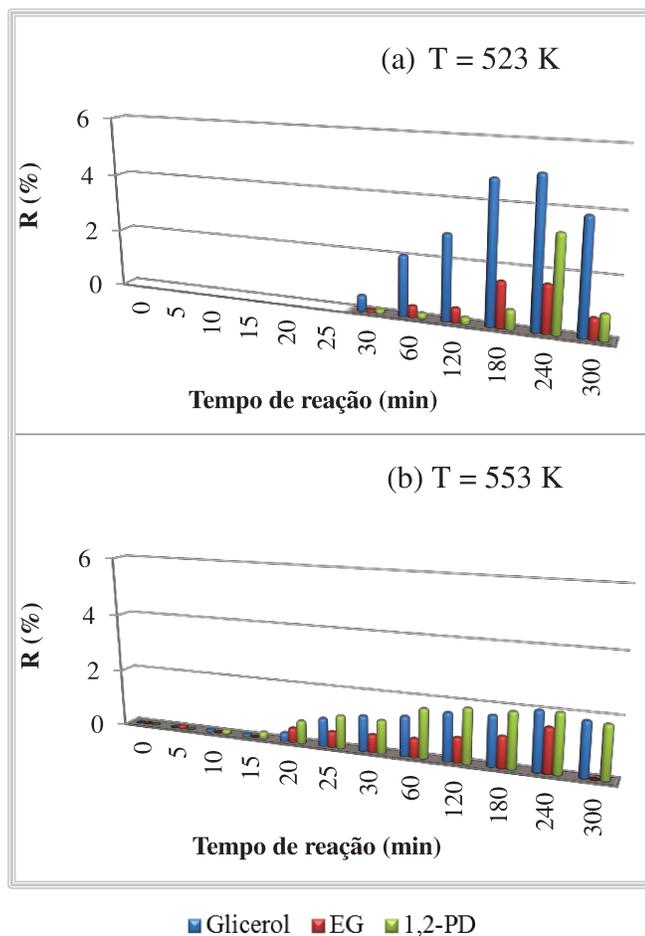


Figura 3.9 – Efeito da temperatura de reação sobre o rendimento de glicóis em reator “slurry” para pressão de H₂ de 7 MPa e catalisador Ru/C-I: (a) T = 523 K (250 °C); (b) T = 553 K (280 °C)

Assim como constatado nos testes realizados sob pressão de H₂ de 5 MPa (50 atm), verifica-se que o aumento da temperatura de reação de 523 K (250 °C) para 553 K (280 °C) também provoca uma diminuição no rendimento de glicóis no caso dos testes catalíticos sob pressão de H₂ de 7 MPa (70 atm).

Cabe ressaltar que a formação de manitol, através da isomerização do sorbitol, não foi observada ao longo das reações conduzidas sob pressão de H₂ de 7 MPa, para as temperaturas de reação empregadas neste estudo.

c) Testes catalíticos sob pressão de H₂ de 7 MPa com catalisador de Ru/C-C

A fim de complementar o estudo dos efeitos da temperatura de reação sobre o desempenho de catalisadores de Ru/C para a hidrogenólise do sorbitol, realizaram-se testes catalíticos utilizando o catalisador comercial Ru/C-C. Esses testes foram conduzidos às temperaturas de 523 K (250 °C) e 553 K (280 °C), sob pressão constante de H₂ de 7 MPa (70 atm), condições estas que levaram aos melhores desempenhos do catalisador preparado Ru/C-I.

A conversão de sorbitol ao longo da reação, para esses testes catalíticos, é apresentada na Figura 3.10, na qual se encontram também os resultados obtidos com o catalisador de preparado Ru/C-I, para efeitos de comparação.

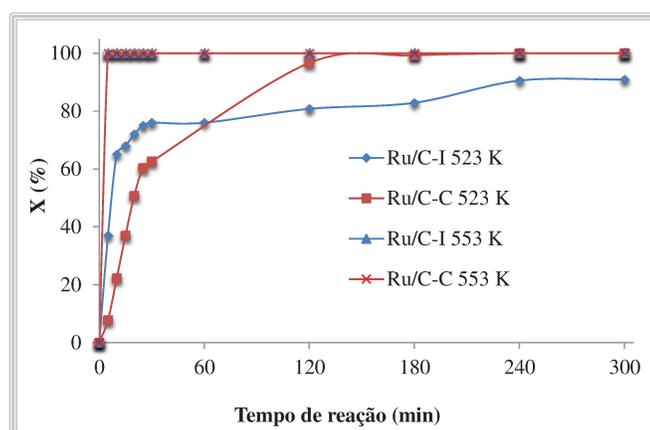


Figura 3.10 – Efeito da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol ao longo da reação em reator “slurry” para pressão de H₂ de 7 MPa e catalisadores Ru/C-C e Ru/C-I

Para a temperatura de reação de 523 K (250 °C), o catalisador comercial Ru/C-C leva inicialmente a conversões de sorbitol menores que o catalisador preparado Ru/C-I, até 60 min de reação (conversões em torno de 64 % e 76 %, respectivamente). Após este período de tempo, as conversões são maiores com o catalisador comercial. Já para a temperatura de 553 K (280 °C), os catalisadores comercial e preparado apresentam o mesmo comportamento, conduzindo rapidamente a uma conversão de sorbitol de 100 %.

O efeito da temperatura de reação sobre o rendimento de glicóis glicerol, 1,2-propileno glicol e etileno glicol, são apresentados na Figura 3.11, para os testes catalíticos realizados em reator “slurry”, sob pressão de H₂ de 7 MPa (70 atm) com os catalisadores Ru/C-I preparado e Ru/C-C comercial.

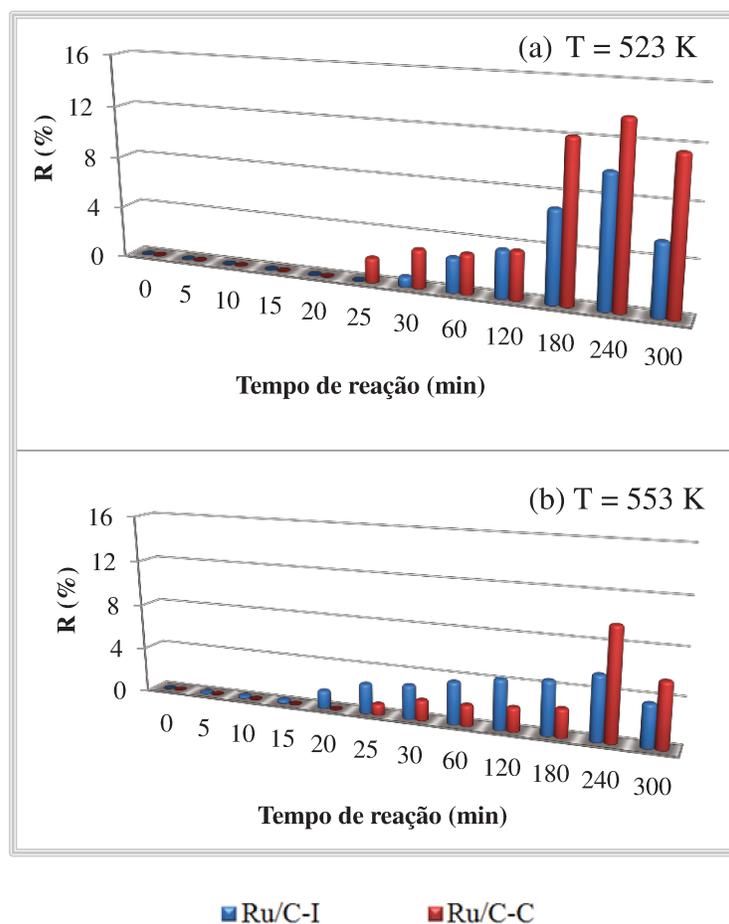


Figura 3.11 – Efeito da temperatura sobre o rendimento de glicóis para os catalisadores Ru/C-I e Ru/C-C em reator “slurry” sob pressão de H₂ de 7 Mpa: (a) T = 523 K (250 °C); (b) T = 553 K (280 °C)

Na Figura 3.11a observa-se que, para a temperatura de reação de 523 K (250 °C), o catalisador comercial Ru/C-C leva a rendimentos de glicóis maiores que o catalisador preparado por impregnação incipiente Ru/C-I. O rendimento máximo de glicóis, obtido após 240 min no caso de ambos os catalisadores, é de 10 % para o catalisador preparado e de 14 % para o comercial.

O aumento da temperatura de reação de 523 K (Figura 3.11a) para 553 K (Figura 3.11b) leva a uma diminuição do rendimento de glicóis, para ambos os catalisadores Ru/C-I e Ru/C-C, conforme já observado nos testes catalítico conduzidos sob pressão de H₂ de 5 MPa (50 atm). Para a temperatura mais elevada de 553 K (280 °C), o catalisador comercial Ru/C-C também se mostra mais seletivo que o preparado Ru/C-I.

3.3.2 Efeitos da Pressão de H₂

Os efeitos da pressão de H₂ sobre a conversão de sorbitol ao longo da reação são apresentados na Figura 3.12, para os testes catalíticos realizados em reator “slurry” com o catalisador de Ru/C-I.

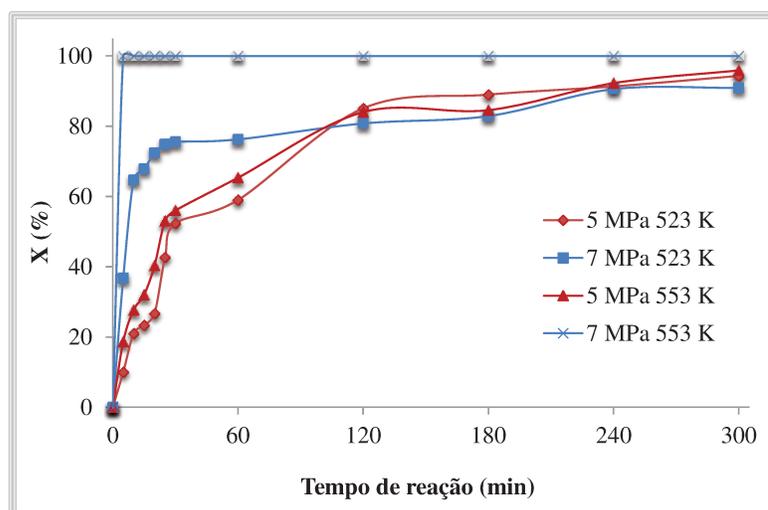


Figura 3.12 – Efeito da pressão de H₂ sobre a conversão de sorbitol em reator “slurry” para o catalisador Ru/C-I

Os resultados obtidos revelam que, para ambas as temperaturas de reação adotadas, o aumento da pressão de H₂ de 5 MPa (50 atm) para 7 MPa (70 atm) eleva a conversão de sorbitol de forma expressiva, notadamente no início da reação. Sob pressão de H₂ de 5 MPa (50 atm), as conversões de sorbitol após 20 min de reação são de 27 % e 40 %, respectivamente para as temperaturas de 523 K (250 °C) e 553 K (280 °C). Já sob pressão de H₂ de 7 MPa (70 atm), para esse mesmo tempo de reação e temperaturas, as conversões aumentam para 72 % e 100 %, respectivamente.

Os efeitos da pressão de H₂ sobre o rendimento de glicóis glicerol, propileno glicol e etileno glicol são apresentados na Figura 3.13.

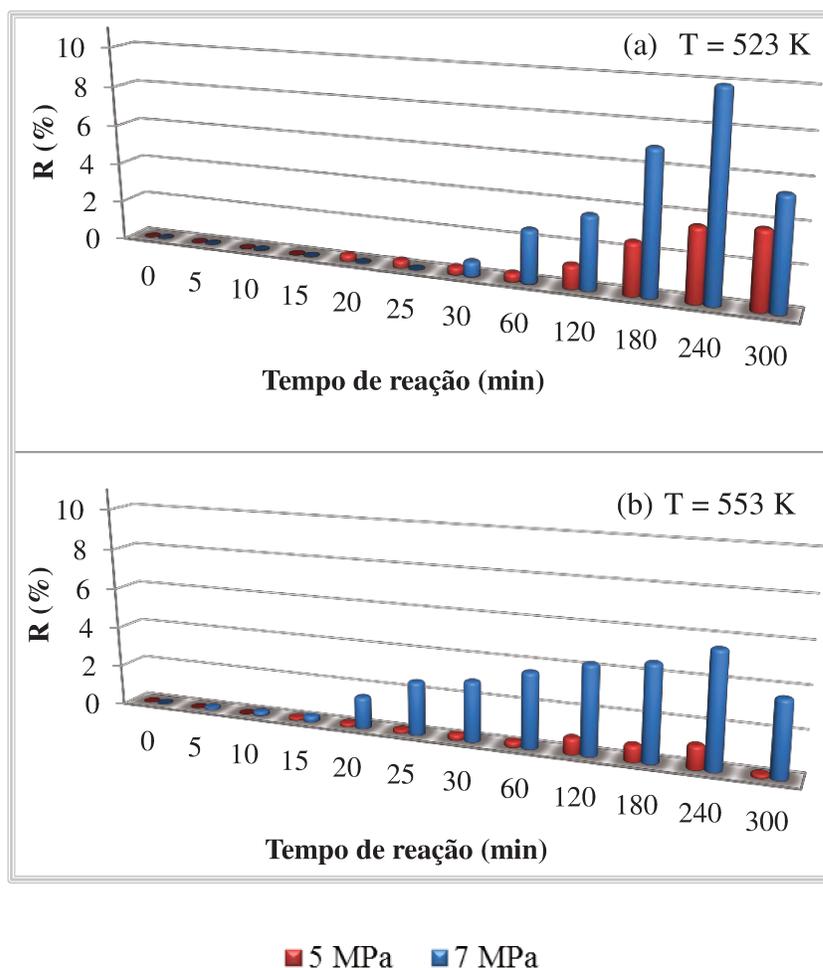


Figura 3.13 – Efeito da pressão de H₂ sobre o rendimento de glicóis em reator “slurry” para o catalisador Ru/C-I: (a) T = 523 K (250 °C); (b) T = 553 K (280 °C)

Na Figura 3.13a, observa-se que para a temperatura de reação de 523 K (250 °C), a formação dos glicóis é favorecida pelo aumento da pressão de H₂. O rendimento máximo aumenta de 4 % para 10 % quando a pressão de H₂ passa de 5 MPa (50 atm) para 7 MPa (70 atm).

Um efeito análogo é observado na Figura 3.13b, para a temperatura de reação de 553 K (280 °C), ou seja, um aumento do rendimento de glicóis com a elevação da pressão de H₂. Conforme mencionado anteriormente, uma maior pressão de H₂ aumenta sua dissolução na solução aquosa de sorbitol, o que pode aumentar a taxa de adsorção das moléculas de H₂ sobre os sítios ativos de Ru, favorecendo, assim, a quebra das ligações C-C e C-O.

Um aumento da formação do EG, produto de maior interesse, foi observado quando da elevação da pressão de H₂. O rendimento máximo deste glicol aumentou de 1 % para 3 % a 523 K (250 °C) e de 0 para 2 % a 553 K (280 °C), respectivamente quando a pressão de H₂ foi elevada de 5 MPa (50 atm) para 7 MPa (70 atm).

ZHAO et al. (2010) avaliaram o efeito da pressão de H₂ sobre a hidrogenólise do sorbitol com catalisadores de Ru suportado em nanofibras de carbono e temperatura de 493 K (220 °C). Em seus experimentos, observaram elevação na seletividade do EG de 23 % para 26 % quando a pressão de H₂ aumentou de 6 MPa (60 atm) para 7 MPa (70 atm). Entretanto, para o mesmo aumento de pressão, observaram diminuição da seletividade para propileno glicol e glicerol, de 32 % para 27 % e 25 % para 10 %, respectivamente. Segundo os autores, estes resultados podem ser explicados pelo fato de que os glicóis (EG e 1,2-PD e glicerol) não são os produtos finais, mas produtos intermediários que podem sofrer também hidrogenólise ou outras sub-reações em condições de hidrogenólise. Sugerem que a pressão de H₂ tem influência direta na seletividade, uma vez que, a seletividade a estes polióis depende não só a taxa de formação de polióis intermediários a partir da hidrogenólise do sorbitol, mas também da sua taxa de consumo em reações posteriores.

3.3.3 Conclusões Parciais

Os resultados, obtidos em reator do tipo “slurry”, mostram que a temperatura de reação e a pressão de H₂ influenciam o desempenho de catalisadores de Ru/C na hidrogenólise do sorbitol.

Para a faixa de temperatura de reação entre 473 K (200 °C) e 553 K (280 °C), e de pressão de H₂ de 5 a 7 MPa (50 a 70 atm), adotadas no presente estudo, a conversão de sorbitol aumenta com a temperatura. Os maiores rendimentos de glicóis são obtidos a 523 K (250 °C), os quais diminuem com o aumento da temperatura de reação para 553 K (280 °C).

Por sua vez, o aumento da pressão de H₂ de 5 MPa (50 atm) para 7 MPa (70 atm) induz um aumento da conversão de sorbitol, assim como do rendimento de glicóis.

3.4 Desempenhos Catalíticos em Reator “Trickle-bed”

O estudo da reação de hidrogenólise do sorbitol em reator contínuo de leito fixo, do tipo “trickle-bed”, foi realizado com o intuito de obter rendimentos de glicóis (etileno glicol e propileno glicol) mais elevados. Com isso, buscou-se confirmar os efeitos da temperatura de reação, observados com o reator do tipo “slurry”, bem como avaliar a influência da natureza do suporte e do método de impregnação de catalisadores de Ru. Os testes catalíticos realizados em reator “trickle-bed” foram todos conduzidos sob pressão de H₂ de 7 MPa (70 atm), para temperaturas de reação compreendidas entre 513 K e 573 K (240 °C e 300 °C).

3.4.1 Efeitos da Temperatura de Reação

A avaliação dos efeitos da temperatura de reação sobre a hidrogenólise do sorbitol em reator “trickle-bed” foi realizada utilizando o catalisador Ru/C-I preparado por impregnação incipiente e reduzido a 473 K (200 °C) sob fluxo de H₂.

O efeito da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol ao longo do tempo é apresentado na Figura 3.14.

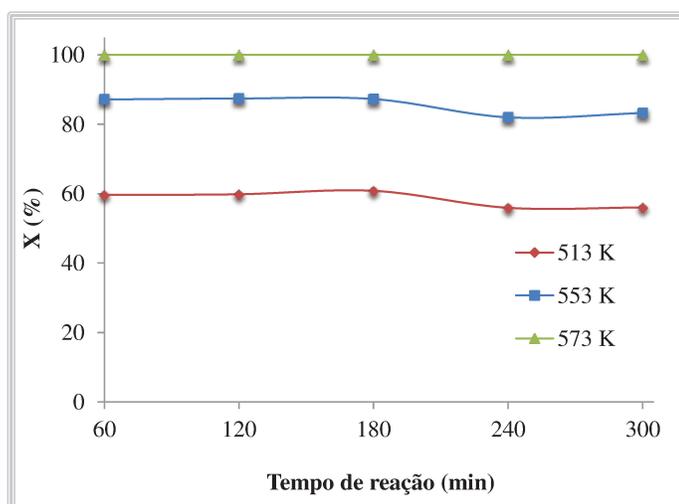


Figura 3.14 – Efeito da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol em reator “trickle-bed” para pressão de H₂ de 7 MPa e catalisador Ru/C-I

Os principais produtos obtidos nesses testes catalíticos foram EG, 1,2-PD e glicerol. Conforme resultados que serão apresentados posteriormente, rendimentos destes glicóis de até 21% foram obtidos com o reator “trickle-bed”, significativamente maiores que o rendimento máximo de 10 % obtido com o reator “slurry”.

Assim como no estudo com o reator “slurry”, os resultados mostram um aumento da conversão de sorbitol com a temperatura de reação. Até aproximadamente 180 min de reação, têm-se conversões de cerca de 60 %, 87 % e 100 %, respectivamente para as temperaturas de 513 K (240 °C), 553 K (280 °C) e 573 K (300 °C).

Após esse período de 180 min, verifica-se uma ligeira queda da conversão para as temperaturas de 513 K (240 °C) e 553 K (280 °C). No entanto, de modo geral, o catalisador Ru/C-I se mostra estável até o tempo de 300 min de reação.

A Figura 3.15 apresenta os resultados do efeito da temperatura de reação sobre o rendimento de glicóis glicerol, EG e 1,2-PD.

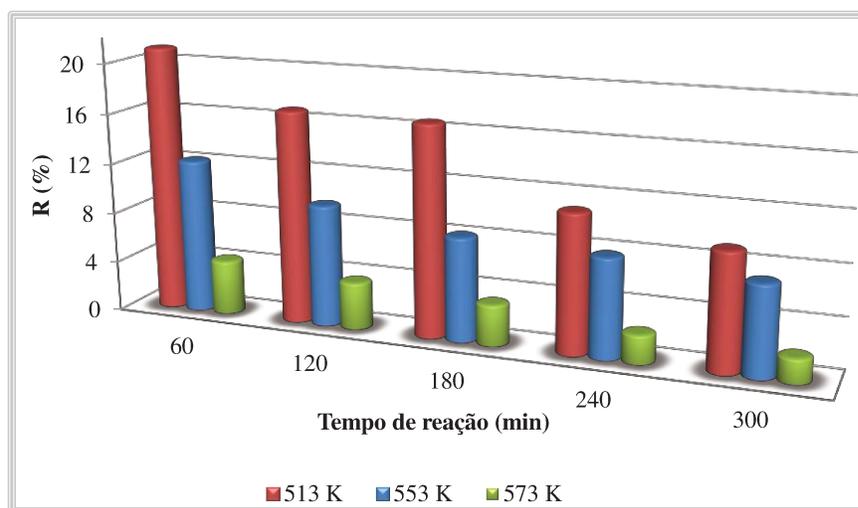


Figura 3.15 – Efeito da temperatura de reação sobre o rendimento de glicóis em reator “trickle-bed” para pressão de H₂ de 7 MPa e catalisador Ru/C-I

Os resultados indicam uma diminuição do rendimento de glicóis com o aumento da temperatura de reação, de acordo com o observado no caso do reator “slurry” (Figura 3.7).

Conforme exposto anteriormente, tal diminuição do rendimento de glicóis pode ser devida à hidrogenólise dos glicóis, levando à formação de álcoois de baixa massa molecular e gases.

Verifica-se também uma diminuição do rendimento de glicóis com o tempo, de forma mais intensa para a temperatura de 513 K (240 °C), onde se observam os rendimentos mais elevados.

A Figura 3.16 apresenta os resultados do efeito da temperatura de reação sobre a distribuição dos glicóis formados ao longo da reação.

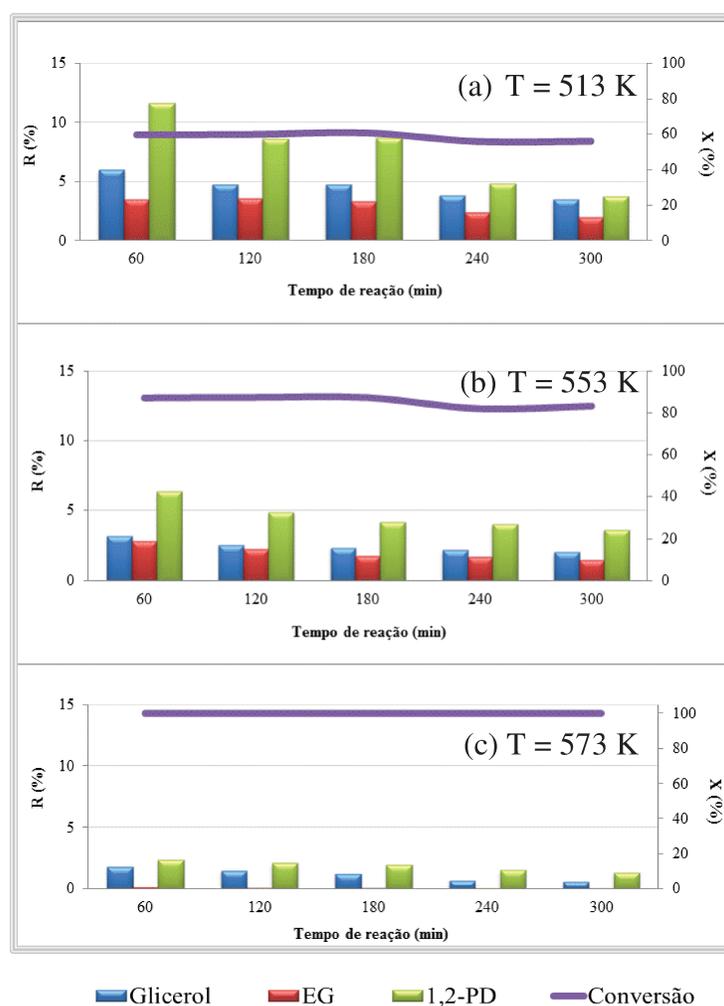


Figura 3.16 – Efeito da temperatura de reação sobre a distribuição de glicóis em reator “trickle-bed” para pressão de H₂ de 7 MPa e catalisador Ru/C-I: (a) 513 K (240 °C), (b) 553 K (280 °C) e (c) 573 K (300 °C)

Os resultados revelam que para as temperaturas de 513 K (240 °C) e 553 K (280 °C), a formação de produtos segue a ordem seguinte: 1,2-PD > glicerol > EG. Já para a temperatura mais elevada de 573 K (300 °C), a quantidade de produtos é muito pequena, sendo a elevada conversão de sorbitol devida à formação de produtos de degradação, tal como observado para os testes em reator “slurry”.

Devido à complexidade de comportamentos, o mecanismo da hidrogenólise do sorbitol ainda não está claro. Um esquema reacional para a obtenção dos principais produtos de reação é apresentado na Figura 3.17.

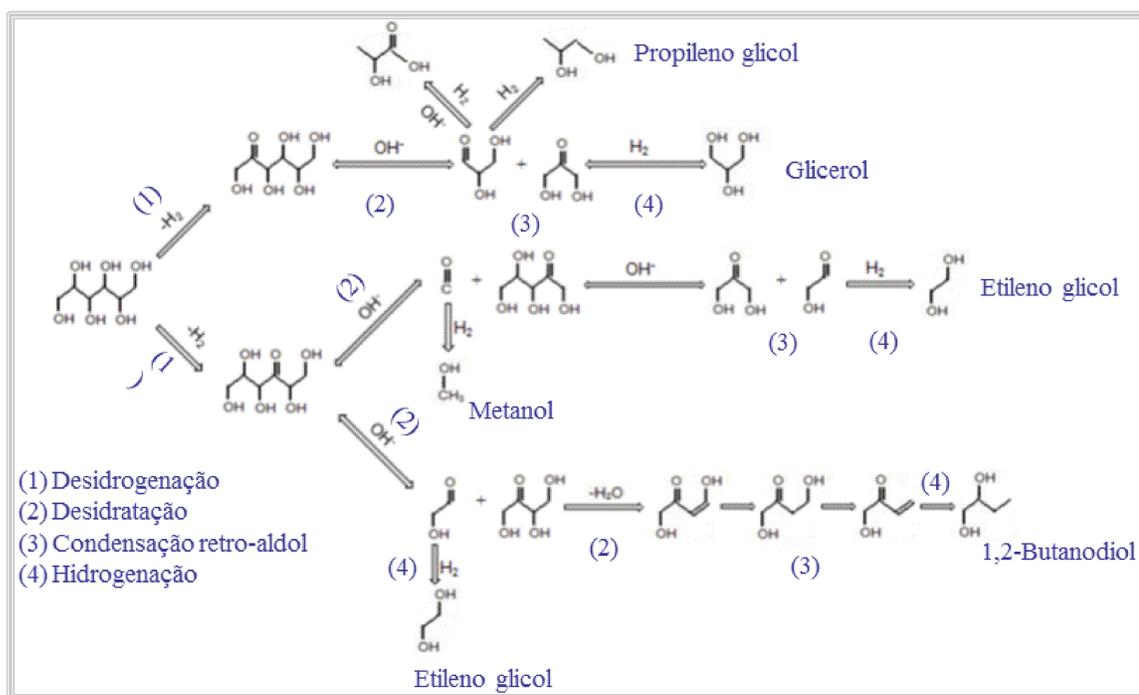


Figura 3.17 – Esquema reacional da hidrogenólise do sorbitol (adaptado de JIN, et al., 2011)

De acordo com esse esquema, o primeiro estágio da hidrogenólise do sorbitol é sua desidrogenação na superfície do metal. A formação dos glicóis é conseguida por hidrogenação catalítica dos intermediários insaturados, derivados da quebra da ligação C-C, via reação de condensação retro-aldol, e da quebra da ligação C-O, via desidratação do sorbitol desidrogenado.

Além disso, intermediários insaturados podem sofrer algumas reações secundárias, formando subprodutos.

Assim, a concentração relativa de H₂ e sorbitol nos sítios ativos do catalisador tem influência decisiva na seletividade de glicóis (GALLEZOT, et al., 1998, ZHAO et al., 2012).

De acordo com a literatura (ZHAO, et al., 2010, SUM, et al., 2011, BANU, et al., 2011, YE, et al., 2012), os produtos 1,2-PD, glicerol e EG, formados a partir da hidrogenólise do sorbitol, são produtos primários. Em particular, o 1,2-PD resulta principalmente da quebra nas ligações nos carbonos C3 e C4, com consecutiva quebra da ligação C-O. O maior rendimento de 1,2-PD seria devido à hidrogenólise do glicerol formado, através da quebra da ligação C-O.

Já a etapa de desidratação (Figura 3.17), que ocorre após a desidrogenação das moléculas de sorbitol, dá origem às moléculas intermediárias que formarão os glicóis na condensação retro-aldol. Portanto, o teor de formação de água pode ser utilizado como uma medida indireta para observar a seletividade do catalisador aos glicóis de interesse.

A Figura 3.18 apresenta os rendimentos de água obtidos para as temperaturas estudadas, juntamente com os rendimentos relativos à formação dos glicóis.

A formação de água aumenta com o aumento de temperatura de reação, ao passo que os teores dos glicóis diminuem. A partir de 240 minutos de reação, a formação de água permanece praticamente constante para as três temperaturas estudadas, enquanto os rendimentos dos glicóis diminuem.

Estes resultados indicam em concordância com o mecanismo proposto na Figura 3.17, que nestas condições de reação, a desidratação ocorre de forma mais intensa à medida que a temperatura de reação aumenta.

Este comportamento já foi relatado na literatura por DASARI, et al. (2005). Num trabalho pioneiro, os autores propuseram um mecanismo de reação e estudaram o efeito do teor de H₂O na hidrogenólise do glicerol sobre um catalisador de Cu-Cr a 473 K (200 °C) e 1,4 MPa (14 atm) de pressão de H₂.

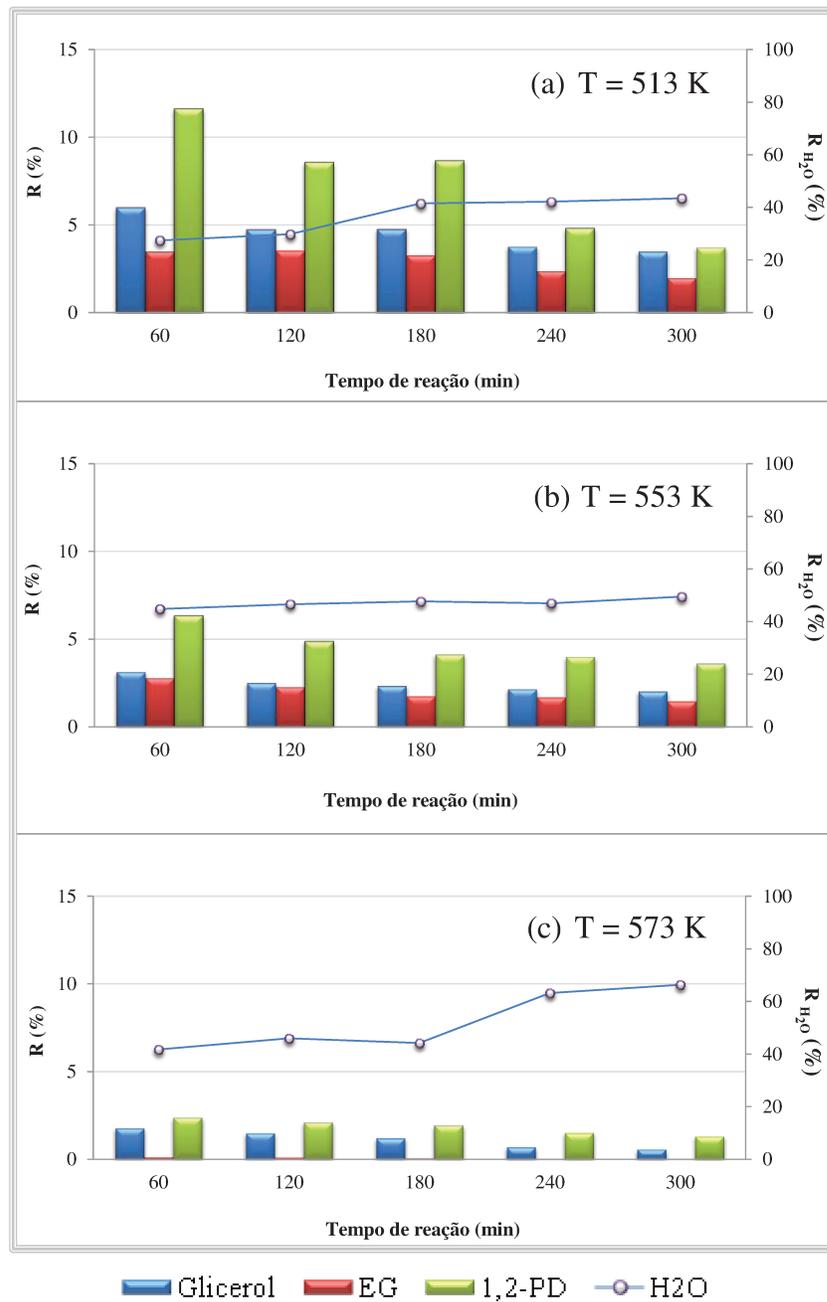


Figura 3.18 – Efeito da temperatura de reação sobre a distribuição de produtos em reator “trickle-bed” para pressão de H₂ de 7 MPa e catalisador Ru/C-I: (a) 513 K (240 °C), (b) 553 K (280 °C) e (c) 573 K (300 °C)

Os resultados obtidos neste estudo permitiram verificar que na reação de hidrogenólise de glicerol para obtenção de EG e 1,2-PD, é preferível um teor mínimo de água inicial, para conduzir o equilíbrio na direção da formação destes produtos. No estudo com diferentes teores de água inicial no meio reacional (fração mássica de 0, 20, 40 e 80 %), a conversão do glicerol e os rendimentos de EG e 1,2-PD diminuem. A concentração de H₂O aumenta ao longo do tempo de reação, o que foi atribuído à reação de desidratação. Segundo os autores, o aumento de H₂O no meio reacional, através da reação de desidratação, forma intermediários que originam outros produtos, em detrimento ao EG e 1,2-PD. Por outro lado, observaram também que para concentrações de glicerol maior que 80 % também ocorre diminuição na seletividade dos glicóis, neste caso, devido à degradação destes produtos através de reações de polimerização. Portanto, uma condição ótima para a concentração de água inicial deve existir para produzir seletivamente EG e 1,2-PD.

3.4.2 Efeitos da Natureza do Suporte

Para a realização do estudo relativo aos efeitos da natureza do suporte sobre a hidrogenólise do sorbitol em reator “trickle-bed”, foram utilizados catalisadores de Ru suportados em SiO₂ kieselguhr (Ru/SiO₂), γ -Al₂O₃ (Ru/Al₂O₃) e carvão ativado (Ru/C-I). Esses catalisadores foram preparados por impregnação incipiente, tendo sido reduzidos a 473 K (200 °C) sob fluxo de H₂, antes da reação, conforme procedimento descrito no Capítulo anterior.

Cabe observar que testes catalíticos foram realizados para verificar a existência de atividade dos suportes empregados. Os resultados mostraram que tais sólidos não são ativos por si só.

Os efeitos da natureza do suporte sobre a conversão de sorbitol ao longo do tempo de reação são apresentados na Figura 3.19, para os três catalisadores estudados.

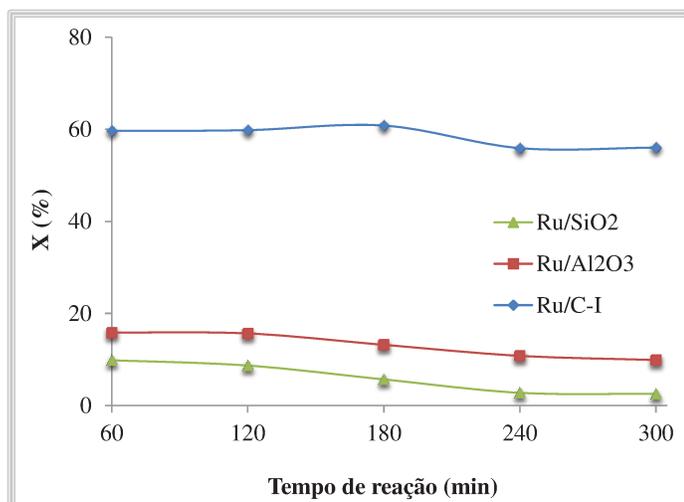


Figura 3.19 – Efeito da natureza do suporte sobre a conversão de sorbitol em reator “trickle-bed” para pressão de H₂ de 7 MPa e temperatura de 513 K (240 °C)

Os resultados obtidos revelam que para o catalisador suportado em SiO₂ kieselguhr (Ru/SiO₂), a conversão de sorbitol é de 10 % após 60 min de reação, diminuindo continuamente até atingir 3 % depois de 300 min.

A conversão aumenta com o catalisador suportado em Al₂O₃ (Ru/Al₂O₃), cujo comportamento é semelhante ao do suportado em SiO₂: a conversão diminui continuamente, desde 16 %, para 60 min de reação, até chegar a 10 % depois de 300 min.

Já o catalisador suportado em carvão ativo (Ru/C-I) leva às maiores conversões de sorbitol, sendo mais estável que os catalisadores Ru/SiO₂ e Ru/Al₂O₃. A conversão se mantém constante em torno de 60 %, desde 60 min até 180 min, diminuindo então para 56 %, até o tempo final (300 min).

A Figura 3.20 apresenta os resultados obtidos para o estudo do efeito da natureza do suporte sobre o rendimento de glicóis.

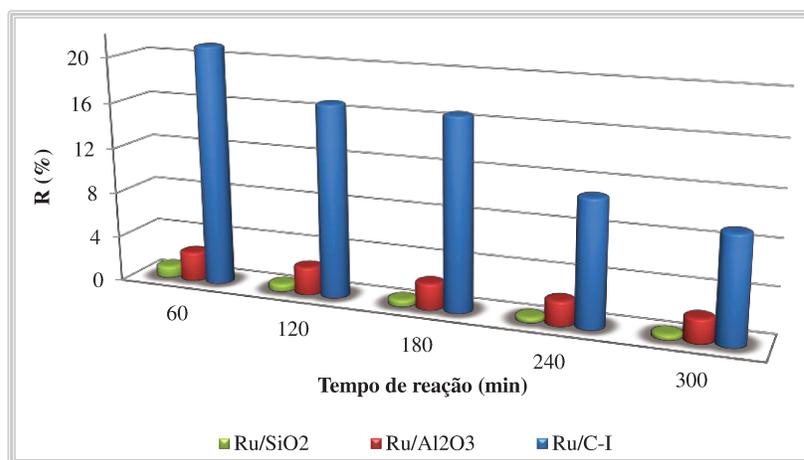


Figura 3.20 – Efeito da natureza do suporte sobre o rendimento de glicóis em reator “trickle-bed” para pressão de H₂ de 7 MPa

Os resultados obtidos revelam que para o catalisador suportado em SiO₂ kieselguhr (Ru/SiO₂), o rendimento de glicóis é de 1 % após 60 min de reação, diminuindo com o tempo até atingir valores próximos de zero depois de 300 min.

A sílica kieselguhr se apresentou, de acordo com os resultados de PCZ, como um material ácido, podendo ser esta característica, uma das responsáveis pela baixa seletividade de glicóis apresentada para a reação de hidrogenólise do sorbitol.

Assim como observado para a conversão de sorbitol, o rendimento de glicóis aumenta com o catalisador suportado em Al₂O₃ (Ru/Al₂O₃). O rendimento diminui desde 3 %, para 60 min de reação, até chegar a 2 % depois de 300 min.

A γ -alumina é um suporte com propriedades geralmente ácidas, o que pode desfavorecer a formação de glicóis a partir da hidrogenólise do sorbitol, através de uma interferência no mecanismo de condensação retro-aldol.

Os maiores rendimentos de glicóis são observados com o catalisador suportado em carvão ativo (Ru/C-I). Um rendimento máximo de 21 % é obtido após 60 min de reação, que diminui para 9 % no tempo final (300 min).

Muitos são os trabalhos na literatura que reportam o carvão ativado como sendo o suporte mais favorável para a hidrogenólise de polióis (HOANG, et al., 1991; ZHOU, et al.,

2009; ZANUTELLO 2013). O carvão ativado é um material estável em condições hidrotérmicas, mesmo a altas temperaturas e pressões (KETCHIE, et al., 2007). Além disso, a depender do método de sua síntese, os carvões ativados podem conter grupos funcionais em sua superfície, com caráter ácido-base. Tais grupos podem torná-lo interessante como suporte catalítico, influenciando as propriedades de catalisadores de Ru (ZANUTELLO, et al., 2011; ZANUTELLO, 2013).

A Figura 3.21 apresenta os resultados do efeito da natureza do suporte sobre a distribuição de produtos de reação.

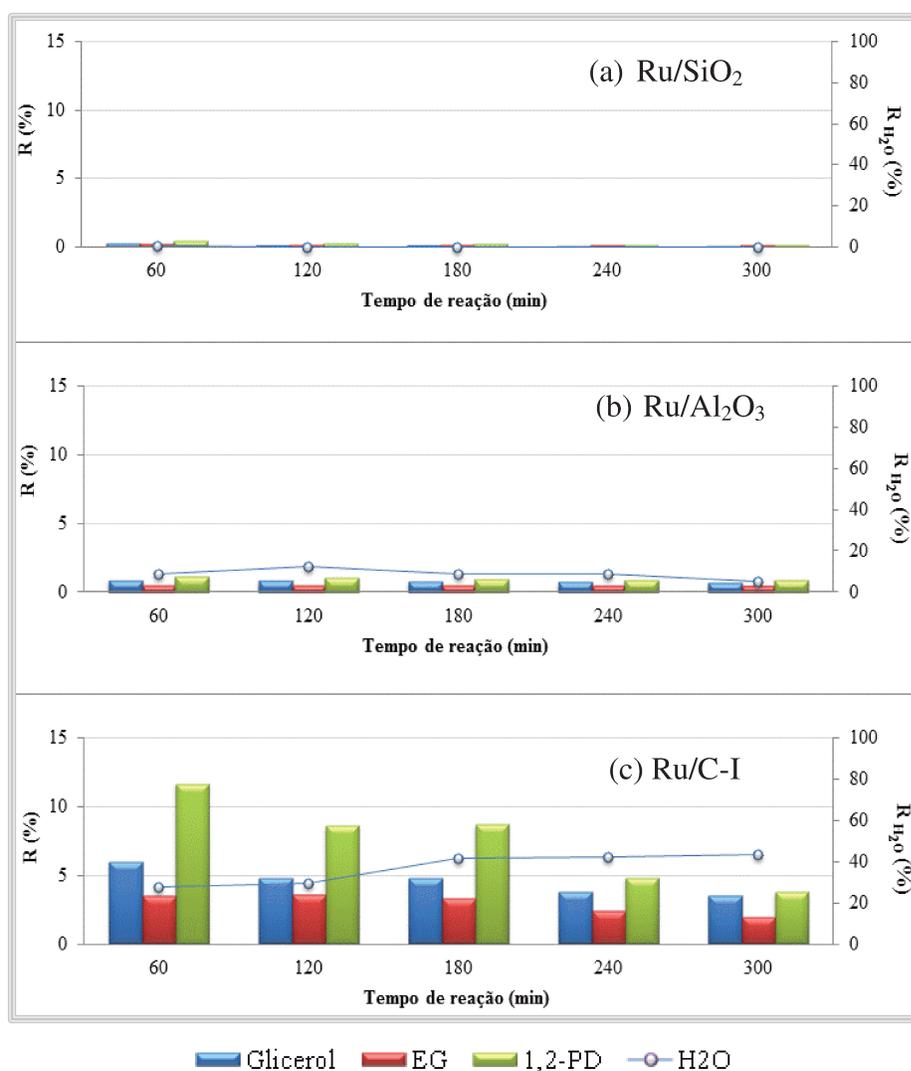


Figura 3.21 – Efeito da natureza do suporte sobre a distribuição de produtos em reator “trickle-bed” para pressão de H₂ de 7 MPa: (a) Ru/SiO₂, (b) Ru/Al₂O₃ e (c) Ru/C-I

Os resultados mostram claramente que os rendimentos em glicerol, etileno glicol e 1,2 propileno glicol são maiores para o catalisador de Ru/C-I, enquanto diminuem para Ru/Al₂O₃ e Ru/SiO₂, nesta ordem. Semelhantemente, a formação de água é maior para o catalisador de Ru/C-I, do que para o Ru/Al₂O₃ e Ru/SiO₂. Estes efeitos podem estar relacionados com a acidez/basicidade do suporte catalítico, alinhada ao caráter desidrogenante/hidrogenante do metal.

SUN et al. (2011) realizaram um estudo sobre a hidrogenólise do xilitol com catalisadores de Ru, para avaliar o efeito do suporte (C, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ e Mg₂AlO_x). As reações foram conduzidas a temperatura entre 433 K e 513 K (160 °C e 240 °C), pressão de H₂ entre 0 e 10 MPa (100 atm), com adição de Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ e CaCO₃ ao meio reacional. Os resultados mostram que atividade e a seletividade são fortemente dependentes da natureza do suporte. Para a temperatura de reação de 473 K (200 °C), pressão de H₂ de 4 MPa (40 atm) e na presença de Ca(OH)₂ no meio reacional, obteve-se uma seletividade de glicóis de 60 % (etileno glicol, propileno glicol e glicerol) para o catalisador suportado em carvão ativado, contra 54 % para os suporte ZrO₂ e Ru/TiO₂, 40 % para Al₂O₃ e 32 % para Mg₂AlO_x. Semelhantemente aos resultados obtidos no presente estudo com os catalisadores de Ru suportados, estes autores sugerem que os efeitos observados provavelmente são devidos à acidez/basicidade na superfície do catalisador.

Outros autores estudaram a hidrogenólise de polióis com diferentes catalisadores, tais como Ni-MgO (CHEN, et al., 2013), bem como Ni-W-Cu/kieselguhr (SRIVASTAVA, et al., 2013). Os resultados desses trabalhos indicam que os catalisadores de Ru/C são os que apresentam os melhores desempenhos.

3.4.3 Efeitos do Método de Impregnação

A avaliação dos efeitos do método de impregnação do precursor RuCl₃, sobre o desempenho de catalisadores de Ru/C na hidrogenólise do sorbitol em reator “trickle-bed”, foi realizada utilizando os catalisadores Ru/C-I e Ru/C-U, respectivamente preparados por impregnação incipiente e úmida, conforme procedimentos descritos no Capítulo II.

O efeito do método de impregnação sobre a conversão de sorbitol ao longo do tempo de reação pode ser observado na Figura 3.22.

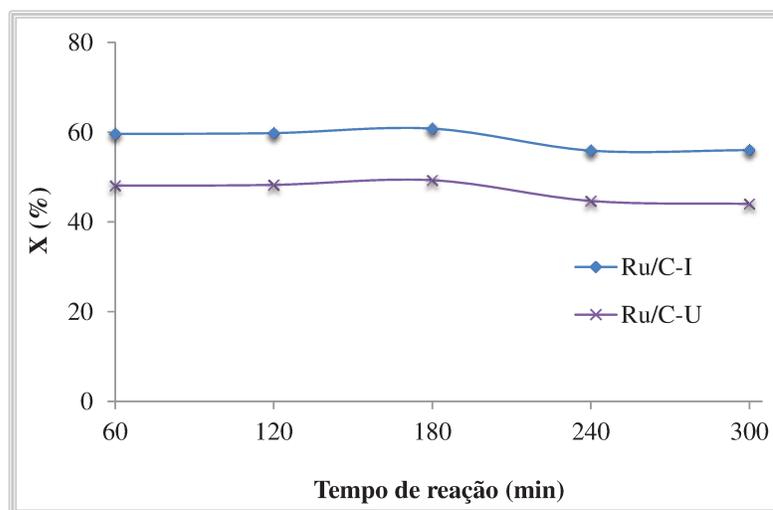


Figura 3.22 – Efeito do método de impregnação sobre a conversão de sorbitol em reator “trickle-bed” para a temperatura de 513 K (240 °C) e pressão de H₂ de 7 MPa

Os resultados obtidos revelam que para o catalisador preparado por impregnação incipiente (Ru/C-I), a conversão de sorbitol é de 60 % após 60 min de reação, diminuindo até atingir 56 % depois de 240 min, permanecendo então constante até 300 min.

A conversão de sorbitol diminui com o catalisador preparado por impregnação úmida (Ru/C-U), cujo comportamento é semelhante ao do preparado por impregnação incipiente: a conversão é de 48 % após 60 min de reação, diminuindo até atingir 44 % depois de 240 min, permanecendo então constante até 300 min.

Entretanto, conforme se observa na Figura 3.23, o catalisador Ru/C-U, preparado por impregnação úmida, conduz a maiores rendimentos de glicóis que o catalisador Ru/C-I preparado por impregnação incipiente.

Os resultados mostram que o catalisador Ru/C-U leva a rendimentos de 44 % durante os primeiros 180 min de reação, tendo-se um rendimento de 20 % após 300 min. Já para o catalisador Ru/C-I, tem-se um rendimento de glicóis máximo de 21 % após 60 min de reação, que diminui até 9 % ao final de 300 min.

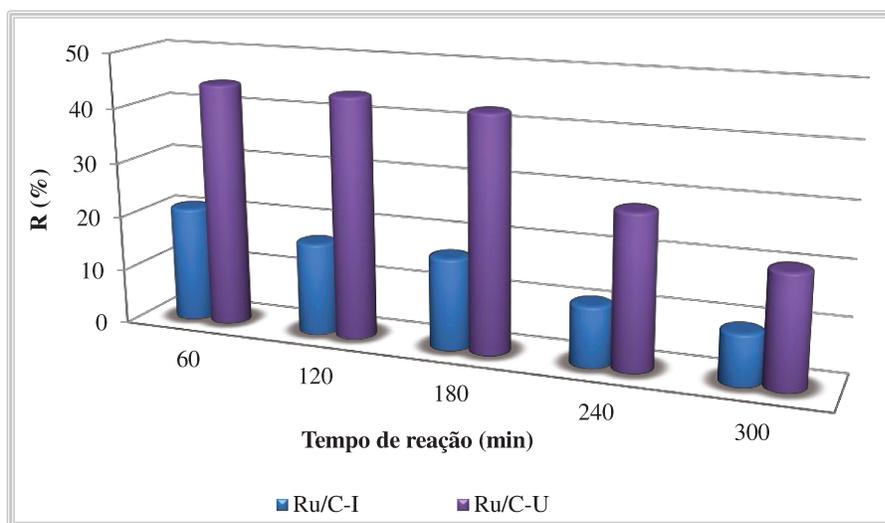


Figura 3.23 – Efeito do método de impregnação sobre o rendimento de glicóis em reator “trickle-bed” para a temperatura de 523 K e pressão de H₂ de 7 MPa

Uma diferença entre os catalisadores Ru/C-I e Ru/C-U é o teor de cloro residual, que é muito menor no caso do sólido preparado por impregnação úmida, conforme mostram os resultados obtidos neste estudo por EDX (Tabela 3.5).

Os efeitos do cloro residual em catalisadores de Ru têm sido objeto de diversos estudos, principalmente para reações de hidrogenação (ZANUTELLO, 2009). Não se sabe precisamente qual é o papel do cloro remanescente nos catalisadores de rutênio, mas aparentemente espécies Cl⁻ são retidas na interface suporte-rutênio ou na própria partícula metálica de Ru. Diversas hipóteses têm sido citadas para explicar o efeito positivo da presença de cloro nas reações de hidrogenação: (1) a presença de cloro residual pode modificar o estado eletrônico dos sítios ativos de rutênio, favorecendo a formação de espécies Ru^(δ+); (2) os íons de cloro podem ocupar os sítios de rutênio com mais alta energia, restando sítios onde a dessorção dos produtos seria mais fácil (ZANUTELLO, 2009).

No caso específico da hidrogenólise do sorbitol, não se tem em literatura aberta, uma explicação clara do papel do cloro. Entretanto, considerando-se as hipóteses em relação ao papel do cloro nas reações de hidrogenação, supõe-se que o cloro residual pode ter um duplo efeito, aumentando a conversão de sorbitol, o que pode ser devido a uma maior hidroflicidade do

catalisador facilitando o contato com o substrato. Por outro lado, o cloro diminuiria a formação dos glicóis de interesse, modificando os sítios ativos de Ru.

A Figura 3.24 apresenta os resultados do efeito do método de impregnação sobre a distribuição de produtos de reação.

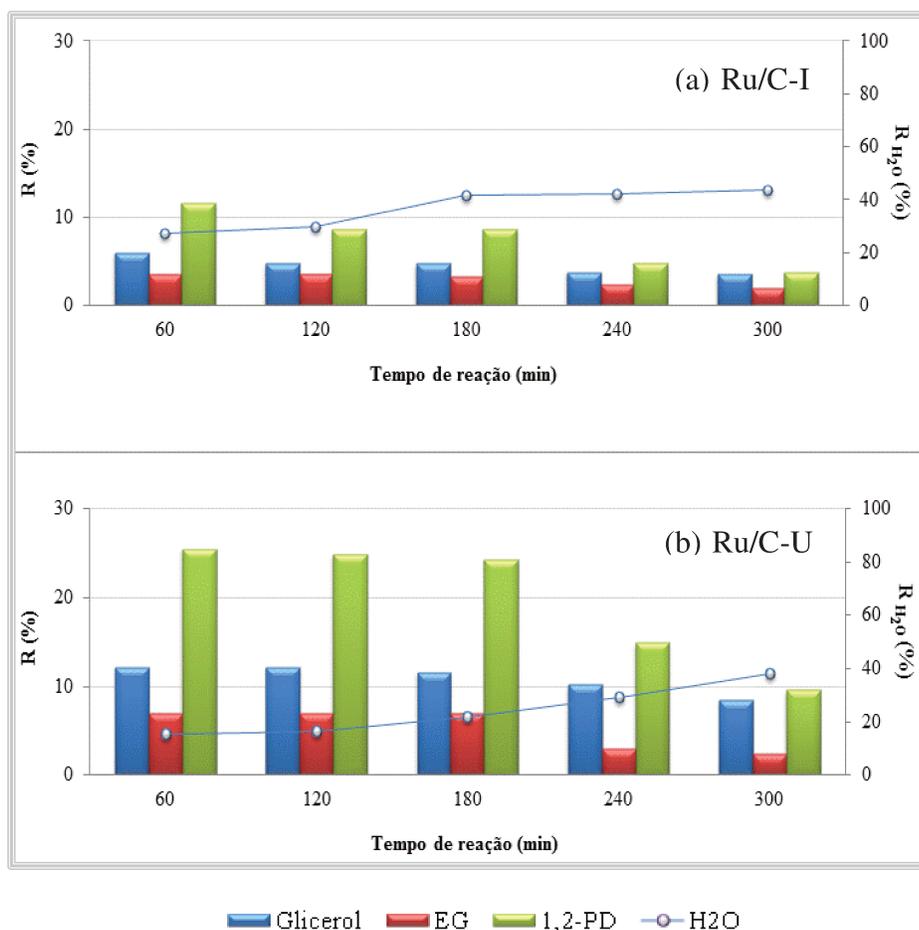


Figura 3.24 – Efeito do método de impregnação sobre a distribuição de produtos em reator “trickle-bed” para a temperatura de 523 K e pressão de H₂ de 7 MPa

Os resultados revelam que os rendimentos de glicerol, EG e 1,2-PD são maiores para o catalisador de Ru/C-U (Figura 3.24b) preparado por impregnação úmida, com relação ao catalisador Ru/C-I (Figura 3.24a). Para ambos os catalisadores, os rendimentos diminuem com o tempo da reação, enquanto os teores de H₂O aumentam. Estes resultados corroboram com a

proposta de que o decréscimo no rendimento dos glicóis, ao longo do tempo de reação, pode estar associado à formação de H₂O no meio reacional, através da reação de desidratação.

Em particular, a relativamente elevada formação do glicerol obtida com o catalisador Ru/C-U (Figura 3.23b) é um indicativo de que a clivagem da ligação C-C ocorreu preferencialmente entre o carbono C3 e C4. A formação do EG e 1,2-PD pode ser oriunda não apenas da hidrogenólise do sorbitol, mas também da hidrogenólise do glicerol.

3.4.4 Conclusões Parciais

Os resultados obtidos com o reator do tipo “trickle-bed” confirmam as conclusões formuladas através do estudo com o reator do tipo “slurry”, quanto aos efeitos da temperatura de reação sobre a hidrogenólise do sorbitol com catalisadores de Ru/C.

Na faixa de temperatura de reação entre 513 K (240 °C) e 573 K (300 °C), sob pressão de H₂ de 7 MPa (70 atm), a conversão de sorbitol aumenta com a temperatura, enquanto os rendimentos de glicóis diminuem. Para as temperaturas de 513 K (240 °C) e 553 K (280 °C), observa-se que a formação de produtos tem a ordem seguinte: propileno glicol > glicerol > etileno glicol.

A natureza do suporte de catalisadores de Ru tem efeito marcante sobre a hidrogenólise do sorbitol. O catalisador de Ru/SiO₂ leva aos menores valores de conversão e de rendimentos de glicóis, os quais aumentam com o catalisador Ru/Al₂O₃. No entanto, as maiores conversões de sorbitol e rendimentos de glicóis são obtidos com o catalisador de Ru/C.

Na preparação de catalisadores de Ru suportado em carvão ativado, o método de impregnação do precursor RuCl₃ influencia o desempenho catalítico na hidrogenólise do sorbitol em reator do tipo “trickle-bed”. A impregnação úmida conduz a menores conversões de sorbitol que a impregnação incipiente, mas os rendimentos de glicóis são notadamente maiores.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos no presente estudo evidenciam que para a hidrogenólise do sorbitol em fase aquosa, o desempenho de catalisadores de Ru é influenciado pelas condições de reação, bem como pela natureza do suporte e pelo método de impregnação utilizado na preparação.

Dentre os suportes comerciais utilizados para a preparação dos catalisadores de Ru, uma sílica (SiO_2) do tipo kieselguhr se encontra sob a forma de pequenos cristalitos, sem geometria definida, com um diâmetro médio de partícula de 28 μm . Por sua vez, uma gama alumina (Al_2O_3) é constituída por partículas maiores (diâmetro médio de 73 μm) de forma arredondada. Já um suporte de carvão ativado (C) é formado por partículas filamentosas, cujo diâmetro médio está em torno de 66 μm .

O suporte SiO_2 tem uma área superficial específica intermediária (183 m^2/g) e o maior volume total de poros (2,6 cm^3/g), sendo principalmente formado por macro e mesoporos. No caso do sólido Al_2O_3 , tem-se a menor área específica (100 m^2/g), assim como o menor volume de poros (0,5 cm^3/g), com grande contribuição de meso e microporosidade. A maior área específica corresponde ao suporte de carvão ativado (867 m^2/g), basicamente constituído por microporos, com um volume total de poros intermediário de 1,7 cm^3/g .

A análise química elementar dos suportes empregados, realizada por EDX, indica uma razão atômica O/Si de 2,7 para o sólido SiO_2 , maior que a razão teórica para esse óxido (igual a 2). Para o suporte Al_2O_3 , a razão atômica O/Al experimental (2,1) também é maior que a razão teórica (1,5). O carvão ativado, por sua vez, possui um teor de oxigênio muito menor que a dos suportes óxidos utilizados, com uma razão atômica O/C igual a 0,12.

O ponto de carga zero (PZC) dos suportes, determinado através da técnica de titulação potenciométrica, indica a ordem de acidez seguinte: SiO_2 (PZC = 4,4) > Al_2O_3 (PZC = 6,4) > C (PZC = 7,6).

Os catalisadores de Ru preparados têm áreas superficiais específicas menores que os respectivos suportes. No entanto, a impregnação úmida leva a um catalisador de Ru/C com área superficial específica (771 m^2/g) maior que a impregnação incipiente (633 m^2/g).

Os teores de Ru nos catalisadores preparados por impregnação incipiente são próximos ao valor nominal desejado. Contudo, no caso do catalisador de Ru/C, a impregnação úmida conduz a um maior teor de metal, bem como a um sólido desclorado.

O estudo sobre a formação da fase ativa dos catalisadores, conduzido através de TPR, revela que a redução do precursor RuCl_3 ocorre mais facilmente sobre o suporte Al_2O_3 que sobre carvão ativado e SiO_2 , onde a redução do precursor é a mais difícil.

No caso do catalisador de Ru/C, espécies de Ru^{3+} são reduzidas durante o procedimento de impregnação úmida. A redução sob H_2 é mais fácil no catalisador preparado por via úmida, com relação ao obtido através da impregnação incipiente.

A hidrogenólise do sorbitol com catalisador de Ru/C é influenciada pela temperatura de reação, assim como pela pressão de H_2 , neste último de forma mais acentuada.

Em reator do tipo “slurry” e sob pressão de H_2 de 5 MPa (50 atm), a conversão de sorbitol aumenta com a temperatura de reação, para uma faixa de 473 K (200 °C) a 523 K (250 °C). No entanto, entre 523 K (250 °C) e 553 K (280 °C), a elevação da temperatura não tem efeito significativo sobre a conversão.

A produção de glicóis não é observada para temperaturas de reação menores que 503 K (230 °C). Já a 523 K (250 °C), tem-se formação de glicerol e dos glicóis etileno glicol (EG) e propileno glicol (1,2-PD). Com o aumento da temperatura para 553 K (280 °C), apenas pequenas quantidades de glicerol são formadas.

A hidrogenação do sorbitol conduzida com um catalisador comercial de Ru/C confirma os efeitos de aumento da conversão e diminuição da seletividade de glicóis com o aumento da temperatura de reação, observados com o catalisador preparado.

Para as temperaturas de reação de 523 K (250 °C) e 553 K (280 °C), o aumento da pressão de H_2 de 5 MPa (50 atm) para 7 MPa (atm) leva a um aumento expressivo da conversão de sorbitol, assim como da produção dos glicóis EG e 1,2-PD.

A hidrogenação do sorbitol em reator do tipo “trickle-bed” permite obter rendimentos de glicóis maiores que em reator do tipo “slurry”, para condições de reação semelhantes. No entanto, para ambos os reatores, têm-se os mesmos efeitos da temperatura de reação sobre a conversão de sorbitol e a seletividade, que segue a ordem: 1,2-PD > glicerol > EG.

A natureza do suporte tem efeito marcante sobre o desempenho dos catalisadores de Ru. O carvão ativado conduz a conversões de sorbitol e seletividades de glicóis muito maiores que os suportes SiO_2 e Al_2O_3 .

O método de impregnação empregado para a preparação dos catalisadores de Ru/C também influencia o desempenho na hidrogenação do sorbitol. Enquanto a impregnação incipiente leva a maiores conversões de sorbitol, o catalisador preparado por impregnação úmida é expressivamente mais seletivo para a obtenção de glicóis.

Para a realização de trabalhos futuros, propõe-se o desenvolvimento de um estudo dos efeitos de tratamentos físicos e químicos, aplicados ao suporte de carvão ativado, sobre a atividade e seletividade de catalisadores de Ru/C. ZANUTELLO (2013) observou que tais tratamentos influenciam o desempenho catalítico na reação de hidrogenólise da sacarose.

Sugere-se ainda a realização de um estudo sobre a adição de bases inorgânicas ao meio reacional. Conversões e seletividades mais elevadas foram obtidas com a presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no meio (CLARK, 1958; SOHOUNLOUE et al., 1983; ROESYADI 1987; LAHR et al., 2005; ZHOU et al., 2009, ZANUTELLO, 2013).

A adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ao catalisador de Ru/C, após a etapa de impregnação úmida, também pode promover o desempenho catalítico, tornando desnecessária a separação da base dos produtos de reação.

Por fim, parece ser igualmente interessante o desenvolvimento de estudos sobre os efeitos da natureza do solvente, empregando-se particularmente o etanol, em substituição à água. A solubilidade do H_2 na fase líquida pode ser influenciada pelo solvente (CHAMINAND et al., 2004; DASARI, et al., 2005), de modo a favorecer a quebra seletiva das ligações C-C na molécula do sorbitol.



ARENA, B. J. Deactivation of ruthenium catalysts in continuous glucose hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v.87, p 219-229, 1992.

ARENA, B. J. UOP Inc. Method for hydrogenating aqueous solutions of carbohydrates. US n° 4380680, Apr. 19, 1983.

AUNEAU, F. *Transformation du glycerol par catalyse heterogene: aspects theoriques et experimentaux*. Lion, France: Université Claude Bernard - Lyon 1, 2011, 204 p. Tese (Doutorado).

AUNEAU, F.; BERCHU, M.; AUBERT, G.; PINEL, C.; BESSON, M.; TODAR, D.; BERNARDI, M.; PONSSETTI, T.; FELICE, R. D. Exploring the reaction conditions for Ru/C catalyzed selective hydrogenolysis of xylitol alkaline aqueous solutions to glycols in a trickle-bed reactor, *Catalysis Today*, v.234, p.100-106, 2014.

BANU, M. A.; SIVASANKER, S. A.; SANKARANARAYANAN B, 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. B. M. *Avaliação do Processo de Hidrogenação Catalítica da Sacarose em Presença de Rutênio Suportado em Zeólita Y*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998, 146 p. Tese (Doutorado).

BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE Richland (WA). WERPY, T. A.; FRYE, J. G.; ZACHER, A. H.; MILLER, D. Hydrogenolysis of 6-carbon sugars and other organic compounds. WO/03/035582A1, 01 mar. 2003.

BERL, E. Origin of asphalts, oil, natural gas and bituminous coal. *Science*, v.80, n. 2071, p. 227-228, 1934.

BERL, E. Production of oil from plant material. *Science*, v.99, p.309-312, 1944.

BIANCHINI, D. *Estudo da imobilização de catalisadores metalocênicos sobre sílicas modificadas com silsesquioxanos*. Porto Alegre (RS): Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007, 154 p. Tese (Doutorado).

BIESEKI, L. *Síntese de zeólitas e argilas ácidas piralizadas a partir de matérias primas naturais*. Natal (RN): Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012, 129 p. Dissertação (Mestrado).

BLANC, B.; BOURREL, A.; GALLEZOT, P.; HAAS, T. TAYLOR, P. Starch-derived polyols for polymer technologies: preparation by hydrogenolysis on metal catalysts. *Green Chemistry*, v.2, p.89-91, 2000.

BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, v.32, n.5, p.759-769, 1994.

BOEHM, H.P. Surfaces oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, v.40, p.145-149, 2002.

BRUTTEL, P.; SCHLINK R. Water determination by Karl Fischer titration. *Metrohm Ltd. CH-9101*, Switzerland, 2003, (Monografia).

CABRAL, A. C. S. *Modelagem e validação do processo contínuo de produção de polióis em reator de leito gotejante*. Recife (PE): Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2006, 119 p. Dissertação (Mestrado).

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; ROCHA, G. J. M.; ALMEIDA, J. B. S.; GIULIETTI, M. *Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol*. In 47 ° Congresso Brasileiro de Química, Natal (RN), 2007. Disponível em < <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/11/11-570-713.htm> >. Acesso em 22 jan. 2009.

CASTELLÓ, M. L. *Estudo da glicerina por Análises Térmicas*. Rio de Janeiro (RJ): Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009, 99 p. Dissertação (Mestrado).

CELANESE CORPORATION. (New York) Tessie M. Che. Production of propanediols. US n° 4642394, Feb. 10, 1987.

CETEM CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. *Rio de Janeiro (RJ)*. FRANÇA, S. C. A.; COUTO, H. J. B. *Análise granulométrica – Malvern e Sedigraph*. Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais Parte II, Capítulo 5, p.

101, 2007. Disponível em < <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2007-055-00.pdf> >. Acesso em 22 nov. 2012.

CGEE CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS. *Química verde no Brasil: 2010 – 2030*. Brasília, 2010, 438 p. Disponível em < <http://www.cgee.org.br/busca/ConsultaProdutoNcomTopo.php?f=1&idProduto=6528> >. Acesso em 31 jul. 2012.

CHAMINAND, J.; DJAKOVITCH, L. A.; GALLEZOT, P.; MARION, P.; PINEL, C.; ROSIER, C. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. *Green Chemistry*, v.6, p.359-361, 2004.

CHAVES, J. A. *Catalisadores de rutênio suportados preparados a partir de RuCl₃ – Influência do cloro residual*. Lorena (SP): Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL, 2003, 80 p. Tese (Mestrado).

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.

CLARK, I. T. Hydrogenolysis of Sorbitol. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.50, n.8, p.1125-1126, 1958.

CLAUDINO, A. *Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*. Florianópolis (SC): Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 101 p, 2003. Tese (Mestrado).

DASARI, M. A; KIATSIMKUL, P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J.; Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, v.281, p.225-231, 2005.

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

DEUTSCH, K. L.; LAHR, D. G.; SHANKS, B. H. Probing the ruthenium-catalyzed higher polyol hydrogenolysis reaction through the use of stereoisomers. *Green Chemistry*, v.14, p.1635-1642, 2012.

DOW, THE CHEMICAL COMPANY. Propilenoglicol Dow, Grau Industrial. Ficha de Dados Técnicos. Brasil. Formulário n° 117-01542-0604X-AA. Disponível em < http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0042/0901b80380042aa5.pdf?file_path=propyleneglycol/pdfs/noreg/117-01542.pdf&fromPage=GetDoc >. Acesso em 11 abr. 2011.

DU PONT DE MEMOURS AND COMPANY. (Wilmington). Murty S. S. R. Tanikella. Hydrogenolysis of polyols to ethylene glycol in nonaqueous solvents. US n° 4404411, Sep. 13, 1983.

DUARTE, UMBERTO CONRADO. *Hidrólise de bagaço de cana com ácido clorídrico*. Campinas (SP): Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1989, 112 p. Tese (Doutorado).

ELLIOTT, D. C; WEND, C. F.; ALANJJAR, M. S. Lactose Processing Technology – Creating New Utilization Opportunities. *Proceedings of the 38th Annual Marschall Cheese Seminar*, “Tools of the Trade. MCS Proceedings compiled by the California Dairy Research Foundation (CDRF), 2001.

FENG, J., FU H., WANG J., LI R., CHEN H., LI, X. Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: effect of support and catalyst reduction temperature. *Catalysis Communications*, v.9, p.1458-1464, 2008.

FIGUEIREDO, J.L., RIBERIRO, R.F. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Edição de Fundação Calouste Gulbenkion, 1989, 352 p.

FRAGA, M.A. *Preparação, Caracterização e Avaliação de Catalisadores Heterogêneos á base de Pt na Hidrogenação Enantiosseletiva do Piruvato de Metila em presença de Cinconidina*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 188 p, 2000. Tese (Doutorado).

FREZZA, E. M., GIOIOLLI, L. A., POLAKIEWICZ, B. Avaliação da consistência de gorduras hidrogenadas de soja. *Alim. Nutr*, v.10, p.37-53, 1999.

GALLEZOT P., NICOLAUS N., FLÉCHE G., FUERTES Y. P., PERRARD A. Glucose hydrogenation on ruthenium catalysts in a trickle-bed reactor. *Journal of catalysis*, v.180, p.51-55, 1998.

GONÇALVES, A. R.; BENAR, P.; SCHUHARDT, U. Liquefação de biomassas. In: Cortez, L. A. B.; Lora, E. S.; Gómez, E. O. Biomassa para Energia. Campinas: Editora da Unicamp, 2008. Cap. XII, p. 419-433.

HÒANG, L. C.; MÉNÉZO, J. C.; MONTASSIER, C.; BARBIER, J. – Stabilité en phase aqueuse des catalyseurs à base de ruthénium. *Soc. Chim*, v.128, p.491-495, 1991.

HOFFER, B. W.; CREZEEA, E.; MOOIJMANA, P. R. M.; LANGEVELD, VAN A. D. ; KAPTEIJNA, F.; MOULIJNA, J. A. Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of d-glucose, *Catalysis Today*, v.79-80, p.35-41, 2003.

HUANG, L.; ZHU, Y.; ZHENG, H.; DING, G.; LI, Y. Direct conversion of glycerol into 1,3-propanediol over Cu-H₂SiW₁₂O₄₀/SiO₂ in vapor phase. *Catal. Lett*, v.131, p.312-320, 2009.

JI, NA; ZHANG, T.; ZHENG, M. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. A process for preparing ethylene glycol using cellulose. EP n° 2338867A1, Jun. 29, 2011.

JI, NA; ZHANG, T.; ZHENG, M. WANG, A.; WANG, H.; WANG, X.; SHU, Y.; STOTTLEMYER, A. L.; CHEN, J.G. Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts. *Catalysis Today*, v.147, p.77-85, 2009.

JIN, S.; XIAO, Z.; LI, C.; WILLIAMS, C. T.; LIANG, C. Hydrogenolysis of glycerol over HY zeolite supported Ru catalysts, *Journal of Energy Chemistry*, v. 3, p.185-192, 2014.

JIN, X.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V. Hydrogenolysis of bio-derived C5 and C6 polyols over bimetallic catalysts. In: International Congress on Green Process Engineering, Kuala Lumpur (MYS), 2011. Disponível em < <http://inpact.inp-toulouse.fr/GPE2011/resumes/abstract195.doc> >. Acesso em 22 jan. 2012.

JONAS, R.; SILVEIRA, M. M. Sorbitol can be produced not only chemically but also biotechnologically, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.118, p.321-336, 2004.

JÚNIOR, C. J. C. *Síntese de um processo de conversão de glicerol em propileno glicol utilizando o software HYSYS®*. Fortaleza (CE): Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, 2010, 64 p. (Monografia).

KARKLING, G. J.; AYALA, J. A. D.; NONEMACHER, J. F. *Produção de etileno glicol*. Toledo (PR): Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2009, 13 p. (Notas de Aulas).

KETCHIE W. C.; MARIS, E. P.; DAVIS R. J. In-Situ X-ray absorption spectroscopy of supported in the aqueous phase. *Chemistry of Materials*, v.19, n.14, p.3406-3411, 2007.

KNÖZINGER, H.; RATNASAMY, P. Catalytic Alumina: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v.17, p.31-70, 1978.

LAHR D.G.; SHANKS B.H. Effect of sulfur and temperature on ruthenium-catalyzed glycerol hydrogenolysis to glycols. *Journal of Catalysis*, v.232, p.386-394, 2005.

LAHR D.G.; SHANKS B.H. Kinetic analysis of the hydrogenolysis of lower polyhydric alcohols: glycerol to glycols. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.42, p.5467-5472, 2003.

LING. V. G.; DRIESSEN, A. J.; PIET, A. C.; VLUGTER, J. C. Continuous Production of Glycerol by Catalytic high Pressure Hydrogenolysis of Sucrose, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v.9, n.2, p.210-212, 1970.

MARSH, H.; WYNNE, W.F.K.J. Surface properties of carbon - I. The effect of activated diffusion in the determination of surface area. *Carbon*, v.1, p.269-279, 1964.

MARTINS, L; CARDOSO, D. Produção de etileno glicóis e derivados por reações catalíticas do óxido de eteno, *Química Nova*, v.28, n.2, p.264-273, 2005.

MONTANHEIRO, T. J.; YAMAMOTO J. K.; MASCARENHAS, L.; KIHARA, S. Y.; SAITO, M. M. Terras diatomáceas: uma pozolana natural na bacia do Paraná. *Revista do Instituto Geológico*, São Paulo, v.23, p.1-17, 2002.

MONTASSIER, C.; MÉNÉZO, J. C.; HOANG, L. C.; RENAUD, C.; BARBIER, J. Aqueous polyol conversion on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium. *Journal of Molecular Catalysis*, v.70, p.99-110, 1991.

MONTASSIER, C.; MÉNÉZO, J. C.; NAJA, J.; GRANGER, P.; BARBIER, J.; SARRAZIN, P.; DIDILLON, B. Polyol conversion into furanic derivatives on bimetallic catalysts; nature of the catalytic sites. *Journal of Molecular Catalysis*, v.91, p.119 – 128, 1994.

NIST WEB – NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Webbook Chemistry – O Livro de química do NIST na Web. Disponível em < <http://webbook.nist.gov/chemistry> >. Acesso em 31/05/2012.

NREL – NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. “Biomass Research – What is a Biorefinery?” Disponível em < <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html> >. Acesso em: 22/10/2009.

NREL – NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. “Modeling Tomorrow’s Biorefinery - The NREL Biochemical Pilot Plant Biomass Research. NREL Report, n BR-510-41334, 4 p. mar. 2008. Disponível em < <http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/41334.pdf> >. Acesso em: 22/10/2009.

NUNES, P.P., ALMEIDA, V.C. Influência do sal precursor nas características dos catalisadores de Ru suportado em sílica e alumina. 12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise, v.19, 467 p., 1990.

OGEDA, T. L.; PETRI D. F. S. Hidrólise Enzimática De Biomassa. *Química Nova*, v.33, n.7, p.1549-1558, 2010.

OS POLIÓIS. Revista *Aditivos & Ingredientes*, Ed. Insumos. São Paulo, n 58, Set. e Out. 2008. Disponível em < http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/81.pdf >. Acesso em 10 jun. 2011.

OXITENO INDÚSTRIA E COMÉRCIO. Monoetilenoglicol. Ficha de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ. Revisão 04. Disponível em < www.oxiteno.com.br/cms/media/26054/dietilenoglicol_co_port.pdf >. Acesso em 11 abr. 2011.

OXITENO. Glicóis, Boletim Técnico. Brasil. Disponível em < <http://www.oxiteno.com.br/cms/media/27146/glicois-textile-pt.pdf> >. Acesso em mar. 2013.

PAPINI, C. J. *Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula*. São Paulo (SP): Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Universidade de São Paulo, 2003, 130 p. Dissertação (Mestrado).

PEROSA, A.; TUNDO, P. Selective Hydrogenolysis of Glycerol with Raney Nickel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.44, p.8535-8537, 2005.

QUEIROZ, C. M. S.; VICENTINI, V. P. Hidrogenólise catalítica do glicerol e sorbitol para obtenção do etileno glicol (MEG) e propileno glicol (1,2-PD). Planejamento de trabalho experimental. Mauá (SP): Oxiteno S.A. Indústria e Comércio, n 926, Rev. 00, 8 p. 2006.

RAIJ, B. V. Determinação do ponto de carga zero em solos. *Bragantia Revista Científica do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo*, v.32, n.18, p.337-347, 1973.

REVISTA INOVAÇÃO UNICAMP. Oxiteno apresenta projeto ao BNDES para construir biorrefinaria: “quer obter etanol a baixo custo para fabricar produtos químicos”. Agosto, 2006. Disponível em: < <http://www.inovacao.unicamp.br/report/news-oxiteno060807.shtm> >. Acesso em: 23/01/2013.

ROESYADI, A. – *Valorisations de sciure de bois de peuplier par autohydrolyse, hydrolyse acide et hydrogénolyse sur catalyseur à base de ruthénium imprégné sur charbon actif*. Compiègne (Fr): Université de Technologie de Compiègne - UTC, 1987, 217 p. Tese (Doutorado).

SALAME, I.I.; BANDOSZ, T.J. Surface chemistry of activated carbon: combining the results of temperature-programmed desorption, boehm, and potentiometric titrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.240, p.252-258, 2001.

SAXENA, U.; DWIVEDI, N.; VIDYARTHI, S. R. Effect of Catalyst Constituents on (Ni, Mo, and Cu)/Kieselguhr-Catalyzed Sucrose Hydrogenolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.44, p.1466-1473, 2005.

SCHNEIDER, EDUARDO LUIZ. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. Toledo (PR): Centro de Engenharias e Ciências Exatas - CECE, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008, 93 p. Tese (Mestrado).

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? *Química Nova*, v.24, n.2, p.247-251, 2001.

SEVERO, J. B. J. *Síntese biocatalítica do sorbitol e ácido lactobiônico com separação simultânea por eletrodialise*. Rio de Janeiro (RJ): Departamento de Engenharia Química, Instituto Alberto Luiz Coimbra - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008, 133 p. Tese (Mestrado).

SILVA, F. A. *Estudo do efeito da dopagem da alumina com cério em catalisadores Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ na reação de oxidação parcial do metano*. Uberlândia (MG): Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2007, 123 p. Dissertação (Mestrado).

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, p. 27-32, 2007. Disponível em < <http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/28/64> >. Acesso em 22 jan. 2009.

SOARES, B. M. C., SARON, E. S. Microanálise elementar de materiais: aplicações do sistema MEV-EDX. Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL. *Boletim de Tecnologia de Desenvolvimento de Embalagens*, v.22, n.1, 4 p. 2010.

SOHOUNLOUE, D. K.; MONTASSIER, C.; BARBIER, J. Catalytic Hydrogenolysis of Sorbitol, *React. Kinet. Catal. Lett*, v.22, n.3-4, p.391-397, 1983.

SOTÁK T.; SCHIMIDT, T.; HRONEC, M. Hydrogenolysis of polialcohols in the presence of metal phosphide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v.459, p.26-33, 2013.

SOUSA, J. F. *Valorisation Chimique de l'amidon de maïs para hydrolyse et hydrogénolyse sur im catalyseur solide à base de ruthénium*, Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, Université de Lorraine, Nancy (Fr), 1993. 174 p. Tese (Doutorado).

SOUZA, M. M. *Caracterização e viabilidade econômica do uso energético de resíduos da colheita florestal e do processamento de pinus taeda l.* Curitiba (PR): Ciências Agrárias, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, 2010, 77 p. Dissertação (Mestrado).

SOUZA, R. S.; CARVALHO, S. M. L. JUNIOR, M. R. L. G.; SENA, R. S. F. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema de batelada sob pH controlado. *Acta Amazônia*, v.39, n.3, p.661-668, 2009.

SRIVASTAVA, T.; SAXENA, D. C. Glycerol production by hydrogenolysis of sucrose: optimization of (Ni, W, Cu)/kieselguhr catalyst by response surface methodology and its characterization. *Journal of Global Research in Computer Science*, v.4, n.2, p.46-55, 2013.

STHAMPA DATCH PETROLEO. Propilenoglicol. Disponível em <
<http://www.sthampadatch.com.br/content/produtos/default.php?idCat=1&idProd=36&lit=true> <.
 Acesso em mar. 2013.

STRELKO, V.; MALIK, D.J. Characterization and Metal Sorptive Properties of Oxidized Active Carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.250, p.213-220, 2002.

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

SUPPINO, R. S. *Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂: efeitos do método de impregnação e da adição de solventes ao meio reacional em fase líquida.* Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010, 204 p. Tese (Mestrado).

SUZUKI, T.; MORIKAWA A.; SUDA, A.; SOBUKAWA, H.; SUGIURA, M.; KANAZAWA, T.; SUZUKI, J.; TAKADA, T. Alumina-ceria-zirconia composite oxide for three-way-catalyst. *R&D Review of Toyota CRDL*, v.37, n.4, p.28-33, 2002.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização de resinas a base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v.24, n.6, p.808-818, 2001.

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, n.9-11, p.2451-2456, 1992.

WEBB, P.A., ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation, USA, 301 p. 1997.

YE, L.; DUAN, X.; LIN, H.; YUAN, Y. Improved performance of magnetically recoverable Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for aqueous-phase hydrogenolysis of sorbitol to glycols, *Catalysis Today*, v.183, p.65-71, 2012.

YOU, S.; BAEK, I. G.; PARK, E. D. Hydrogenolysis of cellulose into polyols over Ni/W/SiO₂ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v.466, p.161-168, 2013.

ZACHER, A. H.; FRYE, J. G. WERPY, T. A.; MILLER, D. J. Catalytic hydrogenolysis of 5-carbon sugar alcohols. In: John R. Sowa Jr. *Catalysis of Organic Reactions*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2005. Chap. 19, p. 165-173.

ZANUTELLO, C.; LANDERS, R.; CARVALHO, W. AL.; COBO, A. J. G. Carbon support treatment effect on Ru/C catalyst performance for benzene partial hydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, v.409-410, p.174-180, 2011.

ZANUTELO, C. *Estudo da preparação de catalisadores de Ni e Ru suportados em carvão ativado para a hidrogenólise da sacarose*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013, 224 p. Tese (Doutorado).

ZANUTELO, C. *Influência do Tratamento Aplicado ao Suporte sobre o Desempenho de Catalisadores de Ru/C para a Hidrogenação Parcial do Benzeno em Fase Líquida*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009, 178 p. Dissertação (Mestrado).

ZHANG, Y.; WANG, A.; ZHANG, T. A new 3D mesoporous carbon replicated from commercial silica as a catalyst support for direct conversion of cellulose into ethylene glycol, *Chem. Commun.*, v.46, p.862-864, 2010.

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

ZHAO, L.; ZHOU, J.; YANG, G. JI, Y.; ZHANG, M.; CHEN, H.; ZHOU, X. Sorbitol hydrogenolysis to glycols over carbon nanofibers/graphite-felt composite-supported Ru catalyst in a trickle bed reactor. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, v.34, n.5, p.430-438, 2012.

ZHOU J.; ZHANG M.; ZHAO L.; LI, P.; ZHOU, X; YUAN, W. Carbon nanofiber/graphite-felt composite supported Ru catalysts for hydrogenolysis of sorbitol, *Catalysis Today*, 147S, p.S225-S229, 2009.

ZHOU, J.; LIU,G.; SUI, Z.; ZHOU, X.; YUAN, W. Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over nanofibers supported ruthenium catalyst: The role of base promoter, *Chinese Journal Catalysis*, v.35, p.692-702, 2014.

ZONETTI, P. C. LANDERS,R. ; COBO, A. J. G. Thermal treatment effects on the Ru/CeO₂ catalysts performance for partial hydrogenation of benzene, *Applied Surface Science*, v.254, p. 6849-6853, 2008.