



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**“Avaliação do Processo de Hidrogenação Catalítica da
Sacarose em Presença de Ru Suportado em Zeólita Y”**

Autora: Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Co-Orientador: Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes

Tese apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - SP, Brasil

Fevereiro / 1998



0811493

BC
1:
a
33786
95/98
6
<input checked="" type="checkbox"/>
\$ 11,00
2/05/98

00110904-7

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP**

B234a

Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes

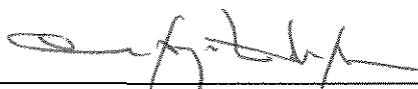
Avaliação do processo de hidrogenação catalítica da sacarose em presença de Ru suportado em zeólita Y / Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientadores: César Augusto Moraes de Abreu; Mário de Jesus Mendes.

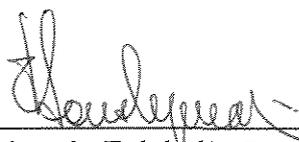
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Sacarose. 2. Hidrogenação. 3. Catalisadores. 4. Zeolitos. 5. Rutenio. I. Abreu, César Augusto Moraes de. II. Mendes, Mário de Jesus. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

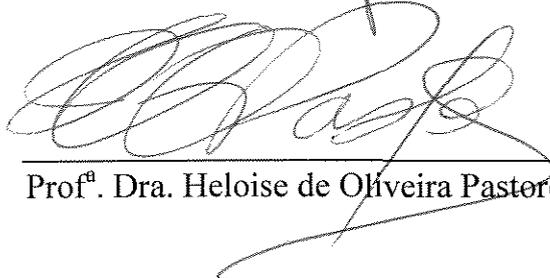
Tese de Doutorado defendida e aprovada em 20 (vinte) de fevereiro de 1998 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



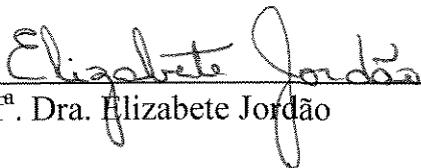
Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Orientador



Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar



Prof^a. Dra. Heloise de Oliveira Pastore

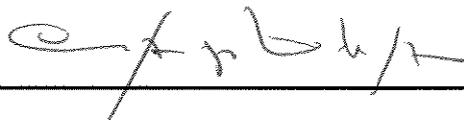


Prof^a. Dra. Elizabete Jordão



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pela Engenheira CELMY MARIA BEZERRA DE MENEZES BARBOSA e aprovada pela Comissão Julgadora em 20 de fevereiro de 1998.



Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Orientador

À memória de meu pai

ANTONIO BEZERRA DE MENEZES

À **SÁVIO**, meu marido

À **SÉRGIO** e **CHRISTIANNE**, meus filhos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por permitir que eu chegasse até aqui;

À UFPE e à UNICAMP, pela oportunidade de realizar este curso;

Aos professores César Augusto Moraes de Abreu e Mário de Jesus Mendes, pela orientação, dedicação e amizade;

Ao professor Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, do CENPES/PETROBRÁS e UFRJ, pela orientação, incentivo e amizade a mim dispensados;

Ao professor João Alexandre da Rocha Pereira, da UNICAMP, por ter viabilizado a realização deste curso;

Ao professor Dilson Cardoso, da UFSCAR, pelos ensinamentos e atenção;

Ao professor Antônio Souza Araújo, da UFRN, pela ajuda valiosa;

Aos professores Douglas Wagner Franco e Clélia Mara Paula Marques, da UFSCAR, pela oportunidade do estágio;

A Denise Costa, Álvaro Soavedra e Ruth Martins, do CENPES/PETROBRÁS, pela realização de diversas análises que enriqueceram este trabalho;

Aos professores Alexandre Ricardo Pereira Schuler e Antonio Carlos Duarte Coelho, do DEQ/UFPE, pela bela atitude tomada em relação ao meu trabalho;

Aos professores Augusto Knoechelmann e Mohand Benachour, do DEQ/UFPE pelo apoio e dedicação;

Às professoras Silvana Calado e Valdinete Lins, do DEQ/UFPE, grandes amigas;

Ao professor José Luiz Barreira Filho, por atender a todos os meus pedidos, quando no cargo de vice-reitor da UFPE;

Ao professor Nelson Medeiros de Lima, do DEQ/UFPE, companheiro de luta, pela inestimável ajuda;

Aos professores Antonio José Gomez Cobo, Elizabete Jordão e Heloíse Pastore, por sua participação como membro da banca examinadora;

Aos funcionários, Marcos Silva, Silene Schuler, Manoel de Oliveira Gomes, Carlos Alberto da Silva, Gilvan Ferreira, Marcelo Gomes, José Gutemberg Soares e Maria das Dores da Silva, por tudo o que fizeram por mim, o meu agradecimento especial;

Aos técnicos, Sandro Pioli Zella, do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos - DESQ/UNICAMP e Maria Helena Almeida da Silva, IQ/UNICAMP, por sua colaboração em algumas análises;

À Jaildes Britto, da COPENE, pelas informações;

À Fernando Lima, pela paciência;

Aos meus alunos Jean Héilton Lopes dos Santos e Anderson de Farias, pela valiosa dedicação e colaboração, minha eterna gratidão;

Aos funcionários da reitoria da UFPE, nas pessoas de Eduardo José Pereira e Silva (PROPESQ), Letícia Braga (PROPLAN), Fernando Olavo Carneiro e Mauro Vancs (IMPORTAÇÃO), pela ajuda e consideração;

À Meuris Gurgel e Arislete Dantas, verdadeiras amigas, presentes em todas as horas;

À CAPES, pela bolsa;

À minha família, com muito amor e carinho.

SUMÁRIO

Página

Dedicatória.....	i
Agradecimentos.....	ii
Sumário.....	iv
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	xi
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	xiii
Resumo.....	xiv
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA.....	4
1.1 Sacarídeos.....	5
1.2 Mecanismos de Hidrogenação, Hidrólise e Hidrogenólise de Sacarídeos.....	8
1.3 Sistemas Catalíticos utilizados nas Reações de Hidrogenação, Hidrólise e Hidrogenólise de Sacarídeos	13
1.4 Processos de Hidrogenação Catalítica de Sacarídeos.....	22
1.4.1 Modelagem Cinética de Reações de Hidrogenação de Sacarídeos.....	28
1.5 Catalisadores Zeolíticos.....	33
1.5.1 Zeólitas.....	33
1.5.1.1 Estruturas das Zeólitas.....	35
1.5.1.1.1 Estrutura da Zeólita Y.....	39
1.5.1.1.2 Posição dos Cátions na Estrutura Faujasítica.....	41

1.5.1.2 Modificações de Zeólitas.....	43
1.5.1.2.1 Processos de Troca Iônica em Zeólitas.....	43
1.5.1.2.1.1 Troca Iônica com Amônio.....	45
1.5.1.2.1.2 Troca Iônica com Cátions Multivalentes.....	46
1.5.1.2.2 Desaluminização	48
1.5.1.2.2.1 Ultra-Estabilização.....	49
1.5.2 Propriedades e Aplicações das Zeólitas como Catalisadores.....	50

CAPÍTULO 2 -PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....54

2.1 Preparação dos Catalisadores Suportados Zeolíticos.....	54
2.1.1 Tratamento e Modificação dos Suportes Zeolíticos.....	55
2.1.2 Metodologia de Deposição do Rutênio em Zeólitas por Troca Iônica.....	56
2.1.3 Preparação dos Catalisadores Zeolíticos com Rutênio.....	57
2.2 Caracterização dos Catalisadores Zeolíticos com Rutênio.....	58
2.2.1 Espectrometria de Emissão de Chama.....	59
2.2.2 Espectroscopia de Absorção Atômica.....	59
2.2.3 Difração de Raios-X (XRD).....	59
2.2.4 Infravermelho com Adsorção de CO.....	60
2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	61
2.2.6 Quimissorção de H ₂	62
2.2.7 Medidas de Adsorção de Nitrogênio.....	63
2.2.7.1 Análise t - plot	65
2.2.8 Redução à Temperatura Programada.....	66
2.3 Avaliação Catalítica.....	68
2.3.1 Aparelhagem e Modo Operatório.....	68

2.3.2 Processamento Catalítico de Sacarídeos.....	70
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
3.1 Caracterização dos Suportes e Catalisadores.....	71
3.1.1 Caracterização dos Suportes.....	71
3.1.2 Caracterização dos Catalisadores.....	74
3.1.2.1 Absorção Atômica.....	74
3.1.2.2 Área Superficial Específica (BET) e Volume de Microporos.....	75
3.1.2.3 Difração de Raios-X.....	78
3.1.2.4 Quimissorção de H ₂	81
3.1.2.5 Redução à Temperatura Programada (TPR).....	82
3.1.2.6 Infravermelho de CO Adsorvido.....	85
3.1.2.7 Análise Termogravimétrica.....	87
3.2 Avaliação Catalítica.....	90
3.3 Processo de Hidrogenação Catalítica da Sacarose.....	96
3.4 Modelagem Cinético-Fenomenológica da Hidrólise/Hidrogenação da Sacarose.....	109
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES.....	117
ANEXOS.....	119
APÊNDICES.....	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	137
ABSTRACT	

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 01 - Estruturas da D-(+)Glicose: a) cadeia aberta; b) formas hemiacetálicas.....	5
Figura 02 - Estruturas da Frutose: a) cadeia aberta; b) forma hemiacetálica.....	6
Figura 03 - a) Estrutura da Sacarose (Glicopiranosil-D- α)-frutofuranosídeo-D- β) ou (Frutofuranosil-D- β)-glicopiranosídeo-D- α); b) Estrutura da Maltose (4-0-(Glicopiranosil-D- α)-glicopiranosil-D- α).....	7
Figura 04 - Estrutura do Amido.....	8
Figura 05 - Mecanismo Geral da Hidrogenação de Monossacarídeos Etapas de Isomerização Simultânea de Hexitóis: a) Hidrogenação Catalítica; b) Epimerização ou Isomerização Catalítica.....	9
Figura 06 - Interconversão de Monossacarídeos.....	10
Figura 07 - Mecanismo de Hidrólise - Hidrogenação da Sacarose.....	11
Figura 08 - Mecanismo de Hidrogenação da Maltose.....	11
Figura 09 - Mecanismo da Hidrólise do Amido.....	12
Figura 10 - Mecanismo da Hidrogenação da Maltotriose.....	12
Figura 11 - Mecanismo da Hidrogenólise do Sorbitol.....	13
Figura 12 - Mecanismo da Hidrogenólise da Glicose.....	15
Figura 13 - Perfis de Concentração de espécies A no sistema catalítico trifásico (Ramachandran & Chaudari, 1983).....	24
Figura 14 - Variação da velocidade inicial de transformação do carboidrato em função da velocidade de agitação.....	26
Figura 15 - Variação da velocidade inicial da transformação do carboidrato em função do diâmetro médio das partículas do catalisador.....	27
Figura 16 - Variação da velocidade da transformação do carboidrato em função da temperatura do reator.....	27
Figura 17 - Mecanismo da Hidrogenólise da Glicose (ABREU, 1985).....	30
Figura 18 - Modelo simplificado da Reação de Hidrogenólise Catalítica da Glicose (ABREU, 1985).....	30

Figura 19 - Modelos de Estruturas de Construção. a) representações das unidades primárias, TO_4 ; b) unidades secundárias de construção das zeólitas (SBU); c) algumas unidades terciárias ou de construção importantes nas estruturas das zeólitas.....	37
Figura 20 - Exemplos de Zeólitas de mesma Estrutura Poliédrica.....	38
Figura 21 - Octaedro Truncado - Unidade formadora das zeólitas X e Y.....	39
Figura 22 - Parte da cela unitária das zeólitas X e Y. Associação de octaedros ligados por prismas hexagonais.....	40
Figura 23 - Posição dos Cátions e dos Átomos de Oxigênio O(1), O(2), O(3) e O(4).....	42
Figura 24 - Troca Iônica com Cloreto de Amônio.....	46
Figura 25 - Troca Iônica com Cátions Divalentes.....	47
Figura 26 - Troca Iônica com Cátions Trivalentes.....	47
Figura 27 - Difusividade e tipos de difusão em função do diâmetro dos poros (WEISZ, 1973).....	51
Figura 28 - Isoterma de Adsorção para sólidos microporosos. Isoterma do tipo I.....	64
Figura 29 - Formas do Diagrama t: a) Microporos; b) Mesoporos; c) Macroporos (SING & GREGG, 1982).....	65
Figura 30 - Diagrama t - plot (SING & GREGG, 1982).....	66
Figura 31 - Montagem Experimental.....	69
Figura 32 - Diagrama t-plot para o catalisador Ru/NaY.....	76
Figura 33 - Diagrama t-plot para o catalisador Ru/USY.....	76
Figura 34 - Diagrama t-plot para o catalisador Ru/CaY.....	77
Figura 35 - Difratoograma da Zeólita NaY (ASTM).....	79
Figura 36 - Difratoogramas das zeólitas (a) USY e (b) CaY.....	79
Figura 37 - Difratoogramas dos catalisadores (a) Ru/NaY, (b) Ru/USY e (c) Ru/CaY.....	80
Figura 38 - Perfis obtidos por TPR para os catalisadores (a)Ru/NaY, (b) Ru/USY e (c) Ru/CaY.....	83

Figura 39 - Adsorção de CO sob 30 Torr, 25°C a 30 minutos, seguida de vácuo de 10^{-5} Torr, nos catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY.....	85
Figura 40 - CO adsorvido em Ru/NaY reduzido; aquecimento à vácuo a 50, 100, 200 e 300°C.....	87
Figura 41 - Análise TGA para zeólitas (a) NaY, (b)USY e (c) CaY.....	88
Figura 42 - Análise TGA/DTGA para os catalisadores (a) Ru/NaY, (b)Ru/USY e (c)Ru/CaY.....	89
Figura 43 - Hidrogenação da Glicose com produção de Sorbitol. T = 135°C; P = 12 atm; Catalisadores Ru/NaY (←), Ru/USY (←) e Ru/CaY(←).....	92
Figura 44 - Hidrogenação da Frutose com produção de Sorbitol. T = 135°C; P = 12atm. Catalisadores Ru/NaY (←), Ru/USY (←) e Ru/CaY (←).....	95
Figura 45 - Hidrogenação da Frutose com produção de Manitol. T = 135°C; P = 12atm. Catalisadores Ru/NaY (←), Ru/USY (←) e Ru/CaY (←).....	95
Figura 46 - Hidrogenação da Sacarose. T = 90°C; P = 12 atm; Catalisadores (a) Ru/NaY, (b)Ru/USY e (c) Ru/CaY.....	98
Figura 47 - Hidrogenação da Sacarose. T = 110°C; P = 12 atm; Catalisadores (a) Ru/NaY, (b) Ru/USY e (c) Ru/CaY.....	99
Figura 48 - Hidrogenação da Sacarose. T = 135°C; P = 12 atm; Catalisadores (a) Ru/NaY, (b) Ru/USY e (c) Ru/CaY.....	100
Figura 49 - Conversão da Sacarose. T = 90°C (←); T = 110°C (←) e T = 135°C (←); P = 12 atm; Catalisadores (a) Ru/NaY, (b) Ru/USY e (c) Ru/CaY.....	102
Figura 50 - Conversão da Sacarose com o tempo. T = 135°C; Influência dos catalisadores Ru/NaY (←), Ru/USY (←) e Ru/CaY (←).....	103
Figura 51 - Hidrogenação da Sacarose. Rendimento em Glicose, Frutose, Manitol e Sorbitol. Catalisador Ru/NaY. T = 90°C (←), T = 110°C (←) e T = 135°C (←).....	105
Figura 52 - Hidrogenação da Sacarose. Rendimento em Glicose, Frutose, Manitol e Sorbitol. Catalisador Ru/USY. T = 90°C (←), T = 110°C (←) e T = 135°C (←).....	106
Figura 53 - Hidrogenação da Sacarose. Rendimento em Glicose, Frutose, Manitol e Sorbitol. Catalisador Ru/CaY. T = 90°C (←), T = 110°C (←) e T = 135°C (←).....	107

Figura 54 - Seletividade no Processo de Hidrólise/Hidrogenação de Sacarose à T = 135°C, P = 12atm. Catalisadores Ru/NaY (←), Ru/USY (←) e Ru/CaY (←).....	108
Figura 55 - Mecanismo Global para a Hidrólise / Hidrogenação da Sacarose.....	110
Figura 56 - Esquema de Reação considerando Equilíbrio de Adsorção de Reagente e Produtos.....	110
Figura 57 - Modelo Fenomenológico Simplificado para a Hidrólise Hidrogenação da Sacarose.....	111
Figura 58 - Hidrogenação da Sacarose. Seletividades Hidrogenantes e Hidrolisantes a 135°C e 12 atm com os catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY.....	115
Figura A-1 Tipos de Isotermas de Adsorção, (BRUNAUER et al. 1940).....	121
Figura A-2 Moléculas da Glicose, Frutose e Sacarose: posições dos átomos de Carbono, Hidrogênio e Oxigênio.....	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Dados Cristalográficos e Propriedades Estruturais das Zeólitas Y (SILVA, 1993).....	40
Tabela 02 - Processos de desaluminização de zeólitas (SCHERZER, 1984).....	48
Tabela 03 - Composição Química das Zeólitas NaY, USY e CaY.....	72
Tabela 04 - Características Texturais das Zeólitas NaY, USY e CaY.....	73
Tabela 05 - Características Texturais dos Catalisadores Ru/NaY, Ru/CaY e Ru/USY.....	77
Tabela 06 - Valores de Dispersão (D) Área Metálica (S_m) e teor de Ru dos Catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY.....	81
Tabela 07 - Atividades Hidrogenantes dos Catalisadores Zeolíticos de Rutênio.....	93
Tabela 08 - Atividades Hidrolisantes dos Catalisadores Zeolíticos de Rutênio.....	104
Tabela 09 - Constantes de Velocidade de Reação de Hidrólise - Hidrogenação da Sacarose.....	114
Tabela A-1-Cálculo das distâncias interatômicas, nas moléculas de Glicose, Frutose e Sacarose.....	125
Tabela A-2-Cálculo do módulo de Thiele Modificado.....	126
Tabela A-3-Cálculo do módulo de Thiele.....	126
Tabela A-4-Resultados das Avaliações Catalíticas com Glicose (catalisador Ru/NaY).....	127
Tabela A-5-Resultados das Avaliações Catalíticas com Glicose (catalisador Ru/USY).....	128
Tabela A-6-Resultados das Avaliações Catalíticas com Glicose (catalisador Ru/CaY).....	129
Tabela A-7-Resultados das Avaliações Catalíticas com Frutose (catalisador Ru/NaY).....	130
Tabela A-8-Resultados das Avaliações Catalíticas com Frutose (catalisador Ru/USY).....	131

Tabela A-9-Resultados das Avaliações Catalíticas com Frutose (catalisador Ru/CaY).....	132
Tabela A10-Resultados das Avaliações Catalíticas com Sacarose (catalisador Ru/NaY).....	133
Tabela A11-Resultados das Avaliações Catalíticas com Sacarose (catalisador Ru/USY).....	134
Tabela A12-Resultados das Avaliações Catalíticas com Sacarose (catalisador Ru/CaY).....	135
Tabela A13- Resultados da Seletividade dos produtos da Avaliação Catalítica da Sacarose a 135°C (catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY).....	136

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
 P = pressão (atm)
 V = volume (L)
 t = tempo (s)
 m = massa de catalisador (g)
 s = catalisador
 r_0 = velocidade inicial de reação ($\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$)
 G = glicose
 F = frutose
 Ma = manitol
 Sa = sacarose
 S = sorbitol
 M = manose
 C_G = concentração da Glicose (g/L)
 C_{Sa} = concentração da Sacarose (g/L)
 dp = diâmetro médio das partículas (mm)
 k_1, k_{-1} = constantes de adsorção e dessorção de glicose (s^{-1})
 K_G = constante de equilíbrio de adsorção da glicose (m^3/g)
 k_2, k_{-2} = constante de adsorção e dessorção do hidrogênio (s^{-1})
 K_{H_2} = constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio (m^3/g)
 k_3 = constante de velocidade da reação (s^{-1})
 k_4, k_{-4} = constante de dessorção e adsorção do sorbitol (s^{-1})
 K_{Sa} = constante de equilíbrio de adsorção da Sacarose (m^3/g)
 D_e = difusividade efetiva (m^2/s)
 S_m = área metálica superficial (m^2/g)
 V_{MICRO} = volume de microporos (cm^3/g)
 S_{MICRO} = área de microporos (m^2/g)
 S_{EXT} = área externa (m^2/g)
 S_{MESO} = área de mesoporos (m^2/g)

LETRAS GREGAS

- θ_G, θ_{H_2} e θ_s = frações de superfície do catalisador recobertos respectivamente por glicose, hidrogênio e sorbitol
 ϕ = módulo de Thiele
 ϕ' = módulo de Thiele modificado

RESUMO

Processo de hidrogenação da sacarose foi desenvolvido pesquisando-se a utilização de catalisadores de rutênio suportados em zeólitas do tipo Y. A partir da zeólita NaY (CENPES - PETROBRÁS), foram empreendidas trocas iônicas produzindo formas modificadas USY e CaY, aplicadas como suportes, servindo às trocas com rutênio, direcionadas pelo precursor $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Sob decomposição em atmosfera inerte a 450°C e redução com hidrogênio a 450°C , por duas horas, os sistemas foram preparados fornecendo os catalisadores Ru(2,01peso%)/NaY, Ru(1,1% peso)/USY e Ru(1,3% peso)/CaY.

Caracterizações efetuadas com os sistemas preparados indicaram por TPR, localizações para rutênio em sítios diferentes nas cavidades zeolíticas. Medidas de IR com adsorção de CO confirmaram, com o aparecimento de três bandas entre 2000 e 2200cm^{-1} a ocorrência de sítios diferentes de rutênio com a existência de clusters do metal.

Os catalisadores zeolíticos de rutênio foram avaliados através da catálise hidrogenante dos monossacarídeos glicose e frutose, processando 50g/L de soluções aquosas, em presença de 4g de catalisador operando a 90°C , 110°C e 135°C , a 12 atm de pressão de hidrogênio. Análises por HPLC dos meios reacionais identificaram produções de sorbitol a partir da glicose e manitol e sorbitol, da frutose.

A ocorrência de atividades hidrogenantes dos catalisadores permitiram sua utilização para hidrogenação da sacarose nas mesmas condições anteriormente praticadas. Procedendo-se a hidrogenação, constatou-se a hidrólise heterogênea da sacarose produzindo glicose e frutose. A 135°C e 12atm foram obtidos rendimentos mais elevados em sorbitol (68%) e manitol (29%) para as reações com o catalisador Ru/USY.

Evidências experimentais conduziram a proposição de um mecanismo global de etapas consecutivas de hidrólise. Com base neste mecanismo formulou-se proposição de modelagem cinética com etapas de primeira ordem para a hidrólise da sacarose e

hidrogenação da glicose e frutose. O ajuste do modelo aos dados experimentais mostrou-se adequado salientadas constantes de velocidades das etapas da reação para os três catalisadores. Os valores das constantes para as experiências a 135°C e 12 atm, com os três catalisadores revelaram ordens de grandeza de $4,01 \times 10^{-4}$ a $9,99 \times 10^{-4}$ para a hidrólise da sacarose, de $4,75 \times 10^{-4}$ a $9,01 \times 10^{-4}$ para a hidrogenação da glicose e de $11,20 \times 10^{-4}$ a $13,35 \times 10^{-4}$ para a hidrogenação da frutose.

INTRODUÇÃO

A obtenção de produtos químicos derivados de sacarídeos (sucroquímica), tendo em vista a utilização de polímeros naturais ricos em oxigênio (amido, celulose, hemicelulose), situa-se como alternativa na obtenção de produtos oxigenados, obtidos tradicionalmente através de processos de hidratação e de hidroxilação de hidrocarbonetos insaturados de origem petrolífera.

Constituindo elevado teor na biomassa vegetal, os glucídeos naturais podem ser transformados por diversos processos, fornecendo produtos orgânicos (polióis, dióis, monoálcoois, etc.) intermediários de interesse industrial. A produção de glicerol, propanodióis e etilenoglicol a partir de polióis derivados de açúcares apresenta-se como rota química de valorização.

A disponibilidade material dos carboidratos na natureza, conduz a motivações quanto às possibilidades de suas transformações por vias química e bioquímica. As diversidades estruturais e funcionais destes compostos sugerem viabilização de processos que podem levar a especialidades químicas de valor industrial. Matérias lignocelulósicas e amiláceas enfatizam as disponibilidades citadas. A abundância de matéria sacarídica oriunda de processos de extração evidencia o dissacarídeo sacarose, como produto de partida para processos de obtenção de seus inúmeros derivados, em função da multiplicidade de reações de degradação e funcionalização a que pode estar sujeito.

A síntese catalítica de derivados da sacarose para uso industrial tem despertado interesse no desenvolvimento de novos processos, capazes de diversificar suas aplicações, até então concentradas para fins alimentares. Assim, a sacarose e seus monossacarídeos constituintes, glicose e frutose, podem ser transformados por hidrogenação catalítica em sorbitol e manitol e por oxidação, em ácidos glicônico, glicárico e outros ácidos derivados.

Pela via hidrogenante a obtenção de polióis pode ser apresentada como alternativa para variadas formulações de intermediários polihidroxilados. Glicose, xilose e sacarose, assim como oligossacarídeos e derivados disponíveis em

abundância nos polissacarídeos (celulose, amido e hemicelulose) têm merecido atenção especial no que se refere a preparação de seus polióis.

O sorbitol, produto da hidrogenação da glicose e/ou sacarose, se apresenta como produto químico versátil, usado em uma variedade de processos físicos e químicos na indústria química, farmacêutica e alimentícia. Em forma de solução, pode ser usado como aditivo na indústria de cosméticos, têxteis e farmacêuticos (xaropes, elixir, etc.). Polióis como o sorbitol, manitol e xilitol, são calóricos, com poderes adoçantes superiores em cerca de 50-100% quando comparados ao açúcar.

A utilização de açúcares hidrogenados na indústria alimentícia se deve a sua solubilidade em água e ao seu poder adoçante, além de suas particularidades no comportamento fisiológico humano. Alguns polióis por serem produtos comerciais de baixo custo, têm sido empregados como reagentes de partida para a síntese de derivados de produtos naturais.

A seleção de processos catalíticos de transformação de carboidratos inclui a escolha do sistema catalítico combinado à otimização das condições de operação visando à produção seletiva de produtos de forte demanda industrial. A moderadas ou drásticas condições de temperatura e pressão os carboidratos são hidrogenados e/ou hidrogenolisados em presença de catalisadores sólidos conduzindo a funcionalizações ou degradações dos núcleos sacarídicos com produção de polióis, glicóis e monoálcoois. Simultaneamente às etapas citadas pode haver isomerização ou epimerização dos sacarídeos.

Em meio hidrogenante, e na presença de catalisadores de metais de transição, identificam-se produtos provenientes de processos de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise de mono, di e polissacarídeos. Seletividades relevantes são encontradas nesses processos denotando ocorrência de isomerização dos monossacarídeos. Condições de operação dos processos citados, a níveis de temperatura, pressão, pH, relações massa de catalisador/volume de solução, solventes, etc., podem interferir na evolução dos processos quanto aos rendimentos e seletividades dos produtos.

Resultados com catalisadores de Ni, Ru, Pd e Rh, suportados sobre sílica, alumina e carvão ativado, relativos à hidrogenação e à hidrogenólise de carboidratos ressaltam seletividade em polióis (xilitol, eritritol, glicerol, etc.) e glicóis (propanodióis, butanodióis, etc.) quando da hidrogenólise, sob condições de pressão e temperatura mais drásticas, (BOELHOUWER et al. (1960), SOHOUNLOUE et al. (1983) e WISNIAK et al. (1974 a-b)).

A versatilidade dos catalisadores zeolíticos, em razão de suas estruturas e composições, sugere possibilidades de aplicações às transformações dos carboidratos. Seletividade de forma, acidez de superfície, capacidade de troca iônica de cátions de compensação combinadas a uma fase metálica suportada, se situam como propriedades significantes, já enfatizadas para outras transformações químicas, pertinentes quando da hidrogenação de sacarídeos, podendo acrescentar mais graus de liberdade na seleção de produtos derivados.

Processos de hidrogenação catalítica de sacarídeos (oligo e polissacarídeos) tendo em vista seus aproveitamentos industriais, requerem etapas prévias de disponibilização dos monossacarídeos componentes. Estes, são submetidos a reduções em presença de catalisadores sólidos produzindo polióis. A etapa precedente de hidrólise, compondo um processo em duas etapas, ocorre em meio ácido ou por via enzimática.

No presente desenvolvimento propõe-se a aplicação de catalisadores sólidos de rutênio suportado em zeólitas do tipo Y, tendo em vista a operação do processo de hidrogenação do dissacarídeo sacarose em uma etapa. Atividades hidrolisantes heterogêneas são pertinentes às características dos suportes zeolíticos (NaY, USY e CaY) e associam-se à atividade hidrogenante do rutênio proporcionando a formação direta de hexitóis. Operações em reator trifásico a leito de lama, a 135°C e 12atm, serviram de base ao desenvolvimento do processo seletivo de produção dos polióis sorbitol e manitol. A metodologia de monitoramento cinético da evolução da composição da fase líquida forneceu possibilidades de elucidação dos mecanismos inerentes às etapas do processo.

CAPÍTULO 1
REVISÃO DA
LITERATURA

1 - REVISÃO DA LITERATURA

Introdução

O grupo de compostos conhecidos como carboidratos recebeu seu nome genérico a partir de observações inerentes às suas estruturas. Estes compostos são sintetizados e apresentam fórmula geral $C_x(H_2O)_y$, característica dos “hidratos de carbono”. Os carboidratos simples, que são também conhecidos como açúcares ou sacarídeos são definidos geralmente como polihidroxi aldeídos, polihidroxi cetonas, bem como substâncias que se hidrolisam formando estes compostos.

Os carboidratos são sintetizados pelas plantas verdes, através da fotossíntese, processo que se inicia com a absorção da luz pelo pigmento verde das plantas (clorofila) ficando a energia armazenada, disponível de forma que possa ser usada para promover as reações que reduzem o dióxido de carbono a carboidratos e oxidam a água a oxigênio. As substâncias sintetizadas são constituídas basicamente por diversos açúcares, amido e celulose.

Os carboidratos que não podem ser transformados em carboidratos menores, por hidrólise, são chamados de monossacarídeos, como exemplo, têm-se as hexoses: glicose, frutose, galactose e manose. Os que sofrem hidrólise para produzir somente duas moléculas de um monossacarídeo são chamados dissacarídeos tais como a sacarose, maltose e celobiose. Quando de duas a dez moléculas de monossacarídeo são agrupadas, elas se identificam como oligossacarídeos e os agrupamentos de moléculas de monossacarídeos em número maior que dez formam os polissacarídeos como a celulose, o amido e a hemicelulose.

Os monossacarídeos são classificados pelo número de átomos de carbono constituintes da molécula e pela presença de um grupo aldeídico ou cetônico, usando na nomenclatura a terminação OSE. Estes possuem estrutura química de hidroxialdeído (aldose) ou de hidroxicetona (cetose) e apresentam-se principalmente sob formas cíclicas tautoméricas. Os polissacarídeos são substâncias macromoleculares produzidas pela condensação de um número elevado de moléculas de OSES.

1.1 Sacarídeos

A maioria dos monossacarídeos existentes na natureza são pentoses ou hexoses. Por ser a unidade constituinte do amido, da celulose e do glicogênio e pelo papel que desempenha nos processos biológicos, a glicose é o monossacarídeo mais abundante e o mais importante. É um aldeído penta-hidroxilado, com seis átomos de carbono, de cadeia não ramificada, isto é, é uma aldo-hexose.

Apesar de a maioria das propriedades da D-(+)-Glicose poder ser explicada em termos de uma estrutura de cadeia aberta, existe um volume considerável de evidências indicando que a estrutura de cadeia aberta existe, principalmente, em equilíbrio com duas formas cíclicas, aldeídica e hemiacetálica (α e β). As formas hemiacetálicas são formadas através de uma reação intramolecular do grupo -OH no C-5, com o grupo aldeído.

A figura 01 mostra a estrutura da glicose e suas formas hemiacetálicas.

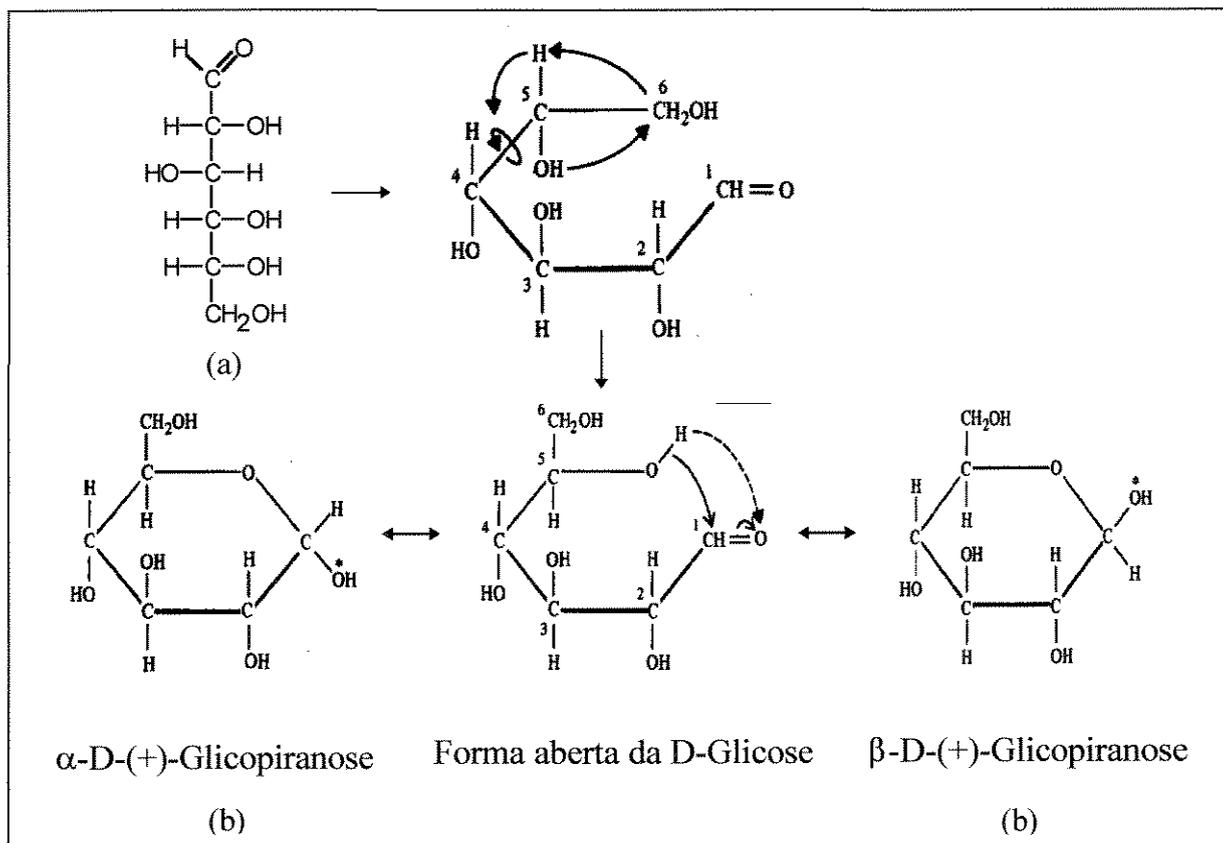


FIGURA 01 - Estruturas da D-(+)-Glicose: a) cadeia aberta; b) formas hemiacetálicas.

Nem todos os carboidratos existem em equilíbrio com anéis hemiacetálicos de seis membros. Por causa disto, foi introduzido um sistema de nomenclatura, que permite a indicação do tamanho do anel: se o anel do monossacarídeo é de seis membros, como no caso da glicose, o composto é chamado piranose; se o anel é de cinco membros, o composto é designado como furanose.

A cetose mais importante é a frutose, que se encontra em muitos frutos e, combinada com a glicose, num dissacarídeo, a sacarose. A figura 02 mostra a estrutura em cadeia aberta da frutose bem como a forma hemiacetálica cíclica.

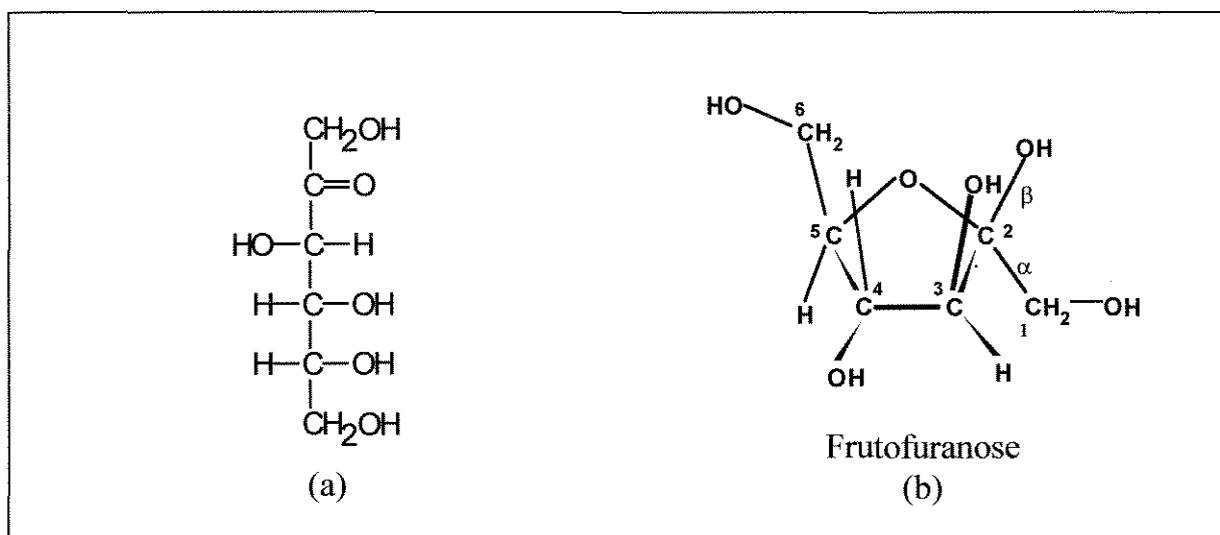


FIGURA 02 - Estruturas da Frutose: a) cadeia aberta; b) forma hemiacetálica

Os sacarídeos de massa molecular mais elevada são obtidos por condensação de moléculas de OSES. Os dissacarídeos são formados pela união de duas moléculas de OSES, podendo ser encontrados no estado livre, como por exemplo, a sacarose e lactose, ou ser provenientes de polissacarídeos, como a maltose e a celobiose. A ligação entre as moléculas dos monossacarídeos é feita através de grupamentos OH de natureza diferente.

De acordo com as ligações efetuadas, dois tipos de dissacarídeos podem ser formados: o primeiro, pela combinação de dois grupos hidroxil glicosídicos, enquanto que o outro, pela combinação entre um grupo hidroxil glicosídico e um hidroxil alcoólico.

A sacarose é o dissacarídeo de maior ocorrência natural e é encontrada em todas as plantas fotossintetizadas sendo obtida comercialmente a partir da cana - de - açúcar ou beterraba. Ela é um açúcar não-redutor, apresentando assim testes negativos com as soluções de Benedict e de Tollens. Não forma osazona e não apresenta mutarrotação. Estes fatos significam que nem a porção da glicose nem a da frutose, da sacarose, tem um grupo hemiacetálico ou hemicetálico. Portanto, as duas hexoses devem ter uma ligação glicosídica que envolve o C-1 da glicose e o C-2 da frutose, porque, nestas condições, os dois grupos carbonílicos estarão presentes como acetais completos (ou glicosídeos).

A maltose (+), outro dissacarídeo importante, contém duas unidades de glicose, ligadas uma à outra por uma ligação glicosídeo alfa, entre o grupo carbonilo de uma unidade de glicose -D(+) e um grupo OH da outra. É o grupo -OH no C-4 que faz as vezes do álcool na formação do glicosídeo. A figura 03, mostra as estrutura destes dois dissacarídeos.

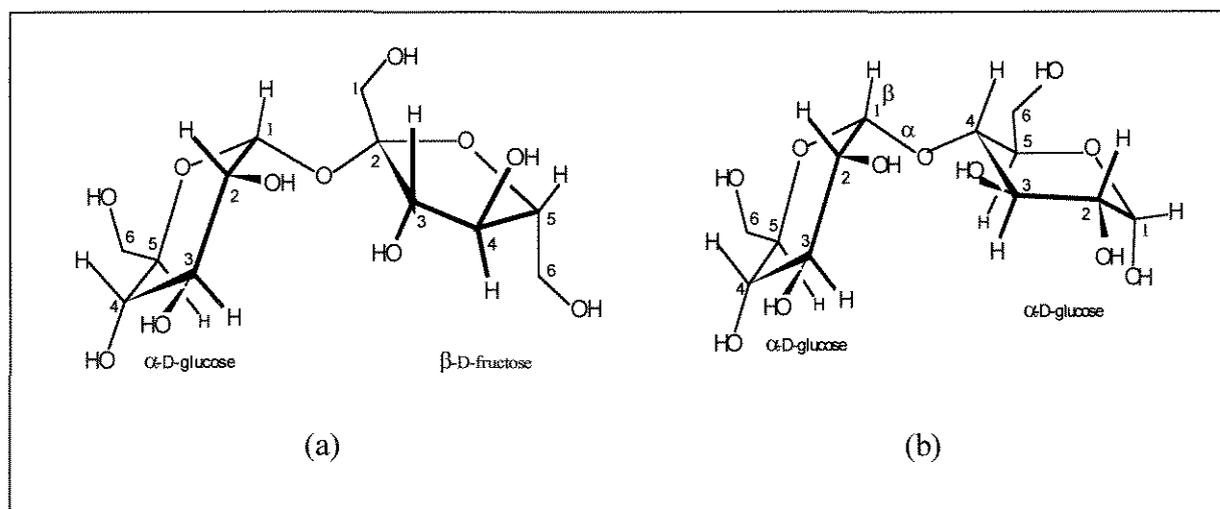


FIGURA 03 - a) Estrutura da Sacarose (Glicopiranosil-D- α)-frutofuranosídeo-D- β) ou (Frutofuranosil-D- β)-glicopiranosídeo-D- α); b) Estrutura da Maltose (4-0-(Glicopiranosil-D- α)-glicopiranosose-D).

O tipo de ligação (α e β) pode significar efeitos de hidrólise diferentes.

Outros exemplos de dissacarídeos são celobiose e lactose, que são açúcares redutores, apresentando resultados positivos com as soluções de Fehling, Benedict e Tollens.

Os polissacarídeos são compostos macromoleculares constituídos por muitas unidades de monossacarídeos por molécula. Como no caso dos dissacarídeos, estas unidades ligam-se umas às outras, por elos de glicosídeo. São polímeros naturais e podem ser considerados derivados das aldoses ou cetoses por polimerização de condensação.

Dois polissacarídeos importantes, polímeros da glicose, são o amido, e a celulose. Ambos são produzidos nas plantas, a partir do dióxido de carbono e da água, pelo processo da fotossíntese. O amido é a principal reserva alimentar das plantas e a celulose serve como material estrutural das plantas. A figura 04 apresenta a estrutura do amido.

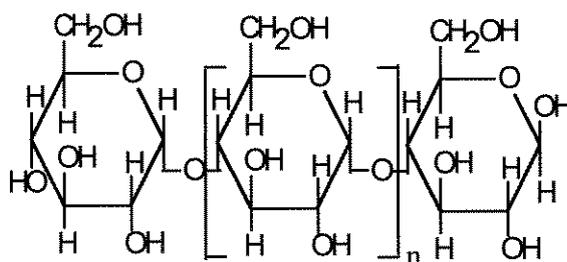


FIGURA 04 - Estrutura do amido

1.2 Mecanismos de Hidrogenação, Hidrólise e Hidrogenólise de Sacarídeos

Na hidrogenação de monossacarídeos hexoses e pentoses são formados hexitóis e pentóis, destacando-se sorbitol, manitol, xilitol e arabitol; os dois primeiros, produtos da hidrogenação da glicose e manose, enquanto os outros são resultantes da hidrogenação da xilose e/ou arabinose. Na hidrogenação da frutose, quantidades equimolares de sorbitol e manitol são obtidas. Etapas de isomerização podem ocorrer antes ou durante a hidrogenação, tanto em meio alcalino, quanto em meios ácido ou

neutro, através de processos catalíticos homogêneos, ou em presença de catalisadores sólidos bifuncionais (De BRUIJN et al. 1987; VAN DAM et al. 1986; CYBULSKI et al. 1991). Reações parasitas podem ocorrer em paralelo à epimerização, isomerização e hidrogenação de monossacarídeos. Reações realizadas a elevadas temperaturas, com longo tempo de operação e valores altos de pH, podem provocar caramelização, isto é, formação de produtos resultantes de polimerização intermoleculares, ou quebra dos carboidratos. A formação de subprodutos pode ser entendida pela transformação de Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein. Durante a interconversão de monossacarídeos, ocorre a formação de um enediol que pode reverter a glicose, ou produzir mais frutose. As figuras 05 e 06 mostram os mecanismos esquemáticos destas reações:

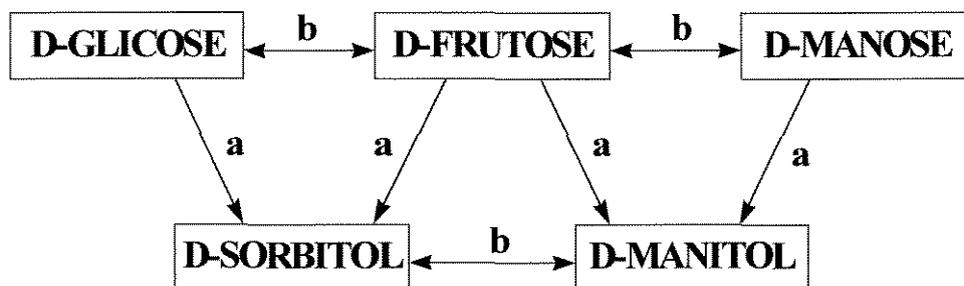


FIGURA 05 - Mecanismo Geral da Hidrogenação de Monossacarídeos.

Etapas de Isomerização Simultânea de Hexitóis:

- a) Hidrogenação Catalítica; b) Epimerização ou Isomerização Catalítica.

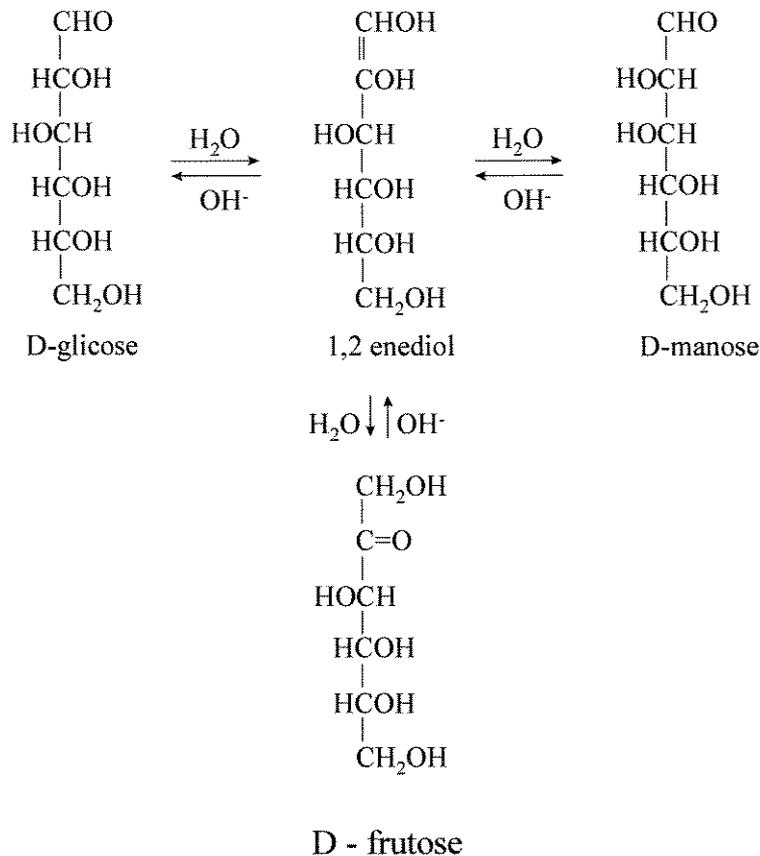


FIGURA 06 - Interconversão de Monossacarídeos.

Di e polissacarídeos fornecem por hidrólise total, ácida ou biológica, uma mistura de diversas moléculas de OSES que podem ser idênticas ou diferentes. A glicose está muitas vezes presente quando ocorre ruptura de ligações glicosídicas que unem monômeros. Uma hidrogenação ou uma hidrogenólise posterior dessas OSES conduzem aos polióis correspondentes.

A hidrólise da sacarose produz uma mistura de glicose e frutose. Sob a ação de hidrogênio e na presença de um catalisador, essas OSES conduzem aos hexitóis correspondentes, ou seja, sorbitol e manitol conforme é mostrado na figura 07.

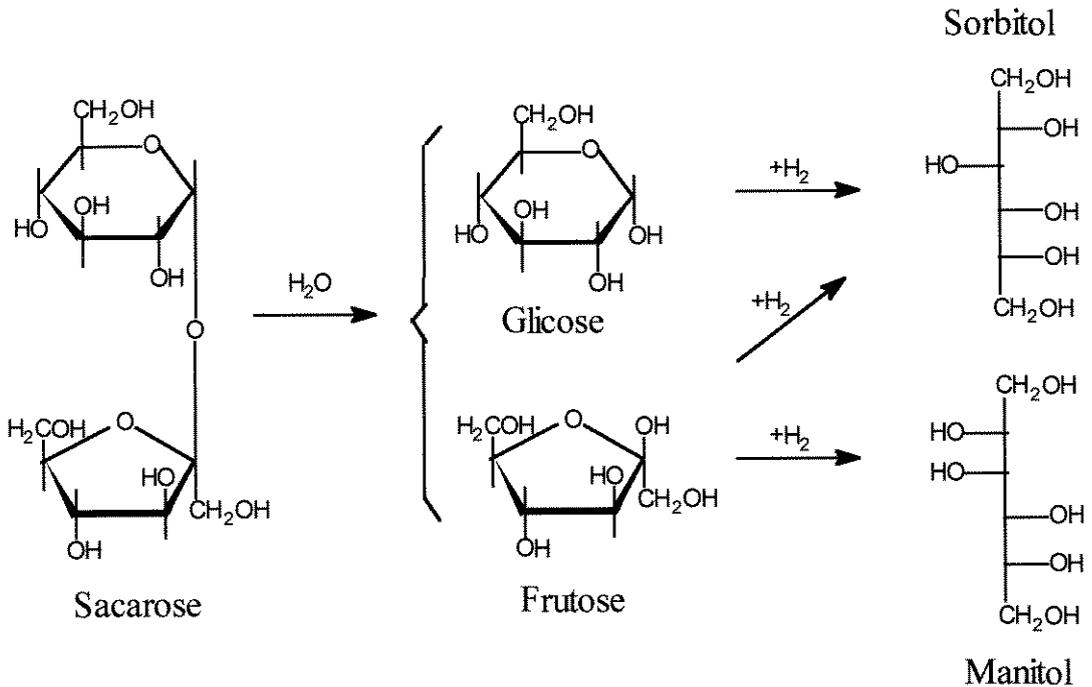


FIGURA 07 - Mecanismo de Hidrólise - Hidrogenação da Sacarose

Outros dissacarídeos naturais podem ser, hidrolisados e depois hidrogenados em polióis, como a lactose, maltose e celobiose. Entretanto, contrariamente à sacarose são dissacarídeos redutores. Assim, em certos casos, a hidrogenação pode ser efetuada de forma direta competindo com a hidrólise, como pode ser visto na figura 08.

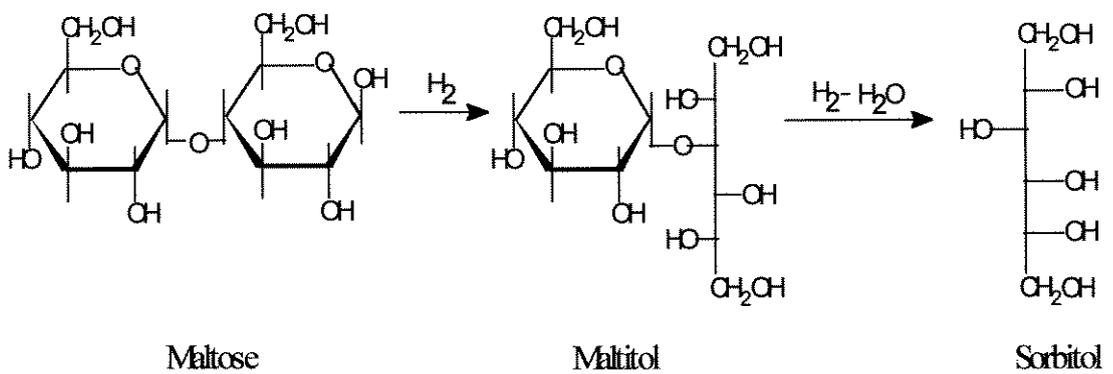


FIGURA 08 - Mecanismo da Hidrogenação da Maltose

A transformação de polissacarídeos em seus monossacarídeos de base pode ser realizada por hidrólise ácida, enzimática ou mista. O mecanismo de reação de hidrólise do amido por exemplo é mostrado na figura 09, denotando sua degradação em maltose e glicose. Nas figuras 10 e 11 estão representadas as transformações por hidrogenação da maltotriose e hidrogenólise do sorbitol, respectivamente.

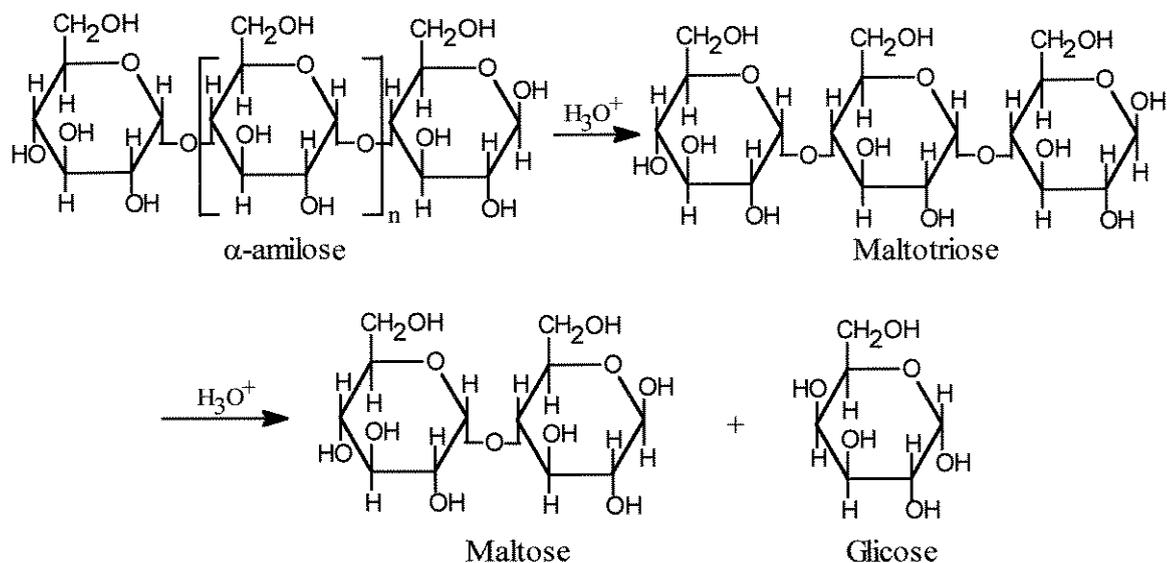


FIGURA 09 - Mecanismo da Hidrólise do Amido

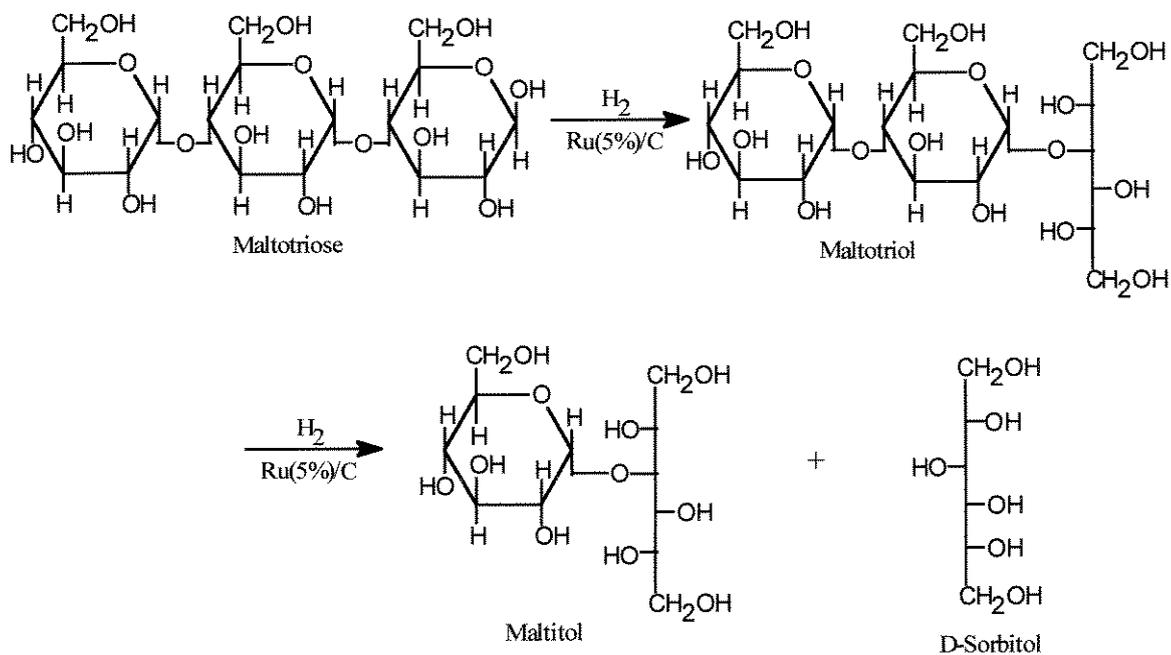


FIGURA 10 - Mecanismo da Hidrogenação da Maltotriose

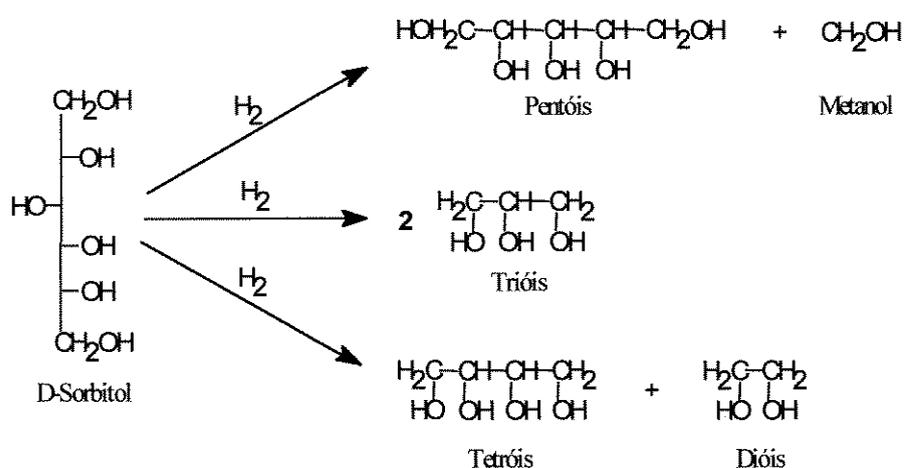


FIGURA 11 - Mecanismo da Hidrogenólise do Sorbitol

A hidrogenólise é uma reação de ruptura de ligações C - C ou de C - O, com adição de hidrogênio que permite, a partir de OSES com 6 e 5 átomos de carbono, obter polióis com 3 e 2 átomos de carbono. A temperaturas e pressões moderadas ou elevadas e na presença de um catalisador, a adição de hidrogênio evita a formação de compostos insaturados e/ou cíclicos, produzindo polióis.

O mecanismo principal das reações de hidrogenólise é a ruptura das ligações tipo C - C. O rompimento das ligações C - O pode acontecer e conduzir aos polióis com um número de grupamentos hidroxila inferior ao número de átomos de carbono. Por isso, as transformações decorrentes ocorrem com grande número de constituintes e a pesquisa de condições operacionais seletivas constituem um objetivo de grande interesse econômico.

1.3 Sistemas Catalíticos utilizados nas Reações de Hidrogenação, Hidrólise e Hidrogenólise de Sacarídeos

Estudos da conversão catalítica de sacarídeos tendo em vista suas transformações são realizados há bastante tempo, observando-se a influência de fatores tais como temperatura, pressão, tipo de catalisador, meio de reação, pH, etc.

A hidrogenação catalítica de monossacarídeos conduz aos polióis correspondentes. Atualmente, os processos industriais de síntese de hexitóis a partir de di ou polissacarídeos são efetuados em duas etapas (hidrólise química ou enzimática do substrato e hidrogenação catalítica do hidrolisado). Diversos sistemas catalíticos heterogêneos tem sido propostos para efetuar em uma só etapa este tipo de conversão. Utiliza-se simultaneamente dois catalisadores distintos, um ácido para hidrólise (como sílica-alumina), outro metálico (Ru, Ni, Cu, etc) para hidrogenólise ou hidrogenação.

NATTA et al. (1943) estudaram a hidrogenólise da glicose em solução alcoólica na presença de um catalisador de cromita de cobre e de bário. Esta reação foi efetuada a 270°C e mostrou seletividade para propanodiol. Na presença de um catalisador de níquel e em solução aquosa, os principais produtos da reação foram glicerol e etilenoglicol. Com base neste estudo propuseram um esquema reacional tendo uma etapa de hidrogenação, etapas paralelas de hidrogenólise C - C e etapas consecutivas de hidrogenólise C - O.

A hidrogenação da glicose produz o sorbitol. As hidrogenólises C - C podem conduzir aos polióis C3, C4, C5 e aos dióis C2 e metanol. A hidrogenólise C - O dos polióis precedentes permitem obter outros polióis, dióis e monoálcoois. A figura 12 mostra o mecanismo de hidrogenólise proposto por NATTA et al (1943).

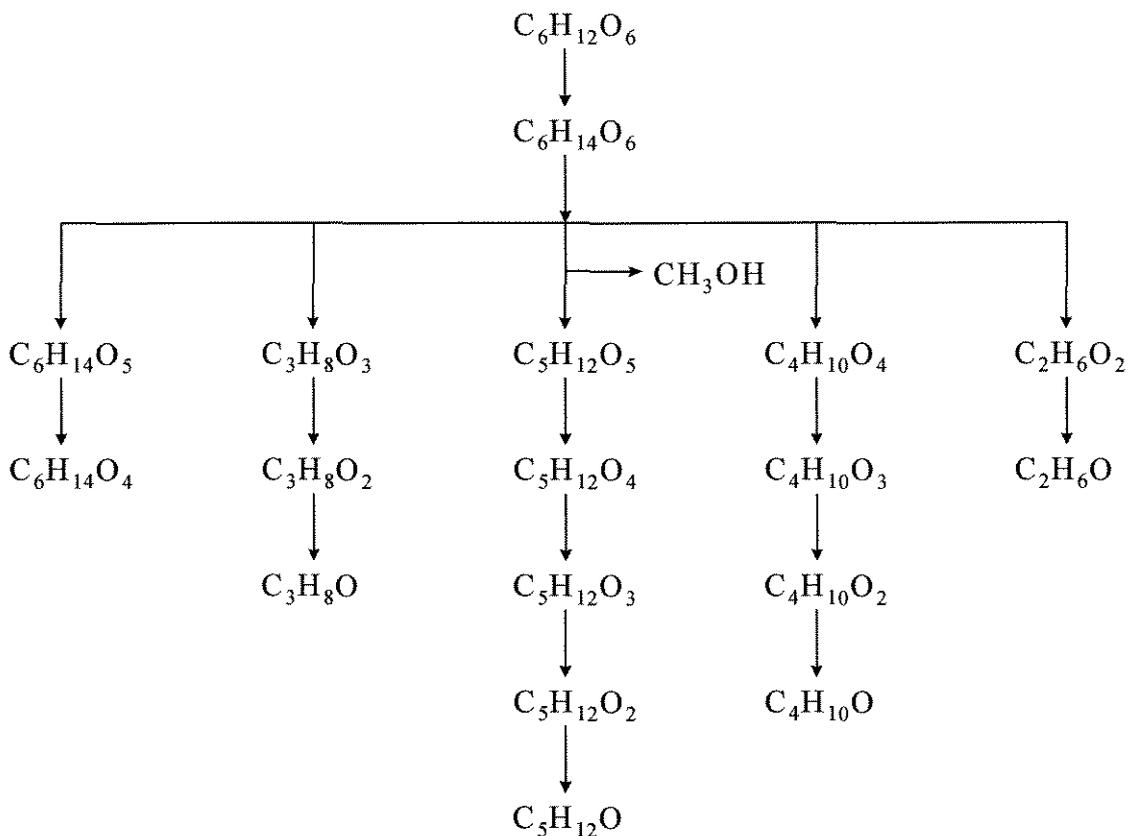


FIGURA 12 - Mecanismo da Hidrogenólise da Glicose (NATTA et al, 1943)

CLARK (1958) estudou a hidrogenólise do sorbitol com catalisador de Ni suportado em montmorilonita na presença de um promotor, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Esta transformação foi efetuada em fase aquosa, com temperaturas compreendidas entre 215°C e 245°C e pressões variando de 136 a 380 atm. O rendimento máximo em glicerol foi de 40% observando-se também a presença de polióis (xilitol, eritritol) e glicóis (propileno glicol e etileno glicol).

Uma explicação para a formação desses produtos pode ser dada em termos de ruptura das ligações C - C. A ruptura ocorre em vários lugares da cadeia carbônica. Assim, podem ser obtidos trióis, tetraóis, dióis, pentóis e até metanol. Uma vez que reações diferentes podem ocorrer simultaneamente, outros produtos podem ser obtidos. Assim, o propanodiol-1,2 é formado na hidrogenólise do glicerol. Então sob certas condições, a degradação dos polióis pode conduzir ao glicol, álcoois primários e até mesmo a hidrocarbonetos.

BOYERS (1959) patenteou um processo de hidrogenação de carboidratos para os correspondentes poliálcoois com diferentes catalisadores de rutênio. O catalisador escolhido contém um único elemento no suporte de alumina ou carvão ativo, e em concentrações entre 0,1 e 10% por peso do metal ativo. As velocidades de reações são mencionadas incluindo pressão de hidrogênio acima de 100 e até 150 atm.

BOELHOUWER et al. (1960) realizaram a hidrogenação da sacarose em solução alcoólica com diferentes metais e vários óxidos metálicos a fim de quantificar a seletividade dos produtos formados. Verificaram que a temperaturas variando de 200 a 250°C e com catalisador de cromita de cobre usando óxido de berílio, obtinha - se uma produção de 75% de glicerol e 1,2-propanodiol.

VAN LING et al. (1970) visando o desenvolvimento do processo de produção de polióis em reatores contínuos, estudaram a seletividade em glicerol a partir da hidrogenólise catalítica de sacarídeos e hexitóis, operando em reator tubular e reator de mistura. As experiências foram realizadas sob pressões elevadas (100 - 300 atm), com temperaturas entre 200 e 250°C, no tempo entre 10 e 20 minutos, em presença do catalisador $\text{CuO} - \text{CeO}_2 - \text{SiO}_2$ e de um promotor com 0 a 5% Ca(OH)_2 em relação à massa total de sacarídeo. Verificaram que a transformação da sacarose conduz a diversos produtos tais como glicerol (31,3%), etilenoglicol (15,6%), propanodiol-1,2 (17,9%) e ácido láctico por degradação alcalina. Observaram que a seletividade relativa relaciona-se à estrutura molecular do sacarídeo de partida.

As experiências com sorbitol mostraram que o rendimento em glicerol aumenta se a hidrogenólise e a hidrogenação do sacarídeo são realizadas simultaneamente. A partir do glicerol obtêm-se propanodiol-1,2 por hidrogenólise ou ácido láctico por um mecanismo oxidativo. A presença do Ca(OH)_2 enquanto reativo básico maximiza os rendimentos em glicóis.

AKHER et al. (1974a-d) procuraram quantificar os fatores que influenciam a evolução da hidrogenação catalítica da glicose. Observaram a influência do tipo e da concentração do catalisador, concentração inicial da glicose, pressão, temperatura, pH,

promotores e solvente. As experiências foram realizadas a temperaturas de 100°C, 130°C, 170°C sob pressões parciais de hidrogênio de 20 atm, 40 atm, 60 atm e 80 atm e em presença de catalisadores do tipo níquel de Raney e cromita de cobre.

Verificaram que a conversão da glicose aumentou em função da concentração do catalisador até um certo limite, sendo a concentração ótima de 12g por 100g de glicose dissolvida em 250mL de água.

A taxa de hidrogenação aumentou em função da pressão e do pH e o tempo necessário para uma hidrogenação completa foi reduzido à metade na temperatura 170°C e em meio básico (pH = 8-9), frente a uma hidrogenação conduzida em meio neutro. A atividade do catalisador foi melhorada pela adição de promotores, sendo o CaSO₄ o melhor. A velocidade de reação em meio alcoólico foi mais rápida que em solução aquosa, com taxa de hidrogenação de 92%, após três horas de reação, a 100°C sob 60atm.

A atividade do metal rutênio proporcionando ruptura das ligações C-C de sacarídeos e álcoois polihidroxilados produzindo polióis, dióis e mais extensivamente hidrocarbonetos o recomendam como catalisador para reações de hidrogenação e hidrogenólise segundo, GERMAIN et al. (1981).

A influência do solvente na atividade e seletividade durante a hidrogenação da glicose foi estudada por BIZHANOV & DORZDOVA (1982). Utilizaram meio fracamente alcalino, aquoso e meio etanólico, com catalisador Ru/Al₂O₃ (5%). Pelos resultados obtidos concluíram que a ativação do hidrogênio em meio alcoólico ocorre facilmente e a reação envolve hidrogênio adsorvido atômicamente, enquanto que em meio aquoso, a glicose é reduzida pelo hidrogênio molecular. Verificaram que o solvente e a composição afetam não somente a velocidade da reação mas também a seletividade.

Catalisadores de rutênio tem apresentado atividades sob condições elevadas de temperatura e pressão. Sob condições menos drásticas tem-se verificado relativa seletividade para alguns polióis e glicóis. ARENA (1983) verificou que o rutênio

suportado é muito ativo para a conversão da glicose em sorbitol, ressaltando atividade dos metais de transição do grupo VIII B para estas reações.

SOHOUNLOUE et al. (1983) estudaram a hidrogenólise do sorbitol utilizando um catalisador de rutênio sobre sílica. A reação foi realizada em um autoclave (300mL) no interior do qual se variou a temperatura (180 - 240°C), a pressão de hidrogênio (80 e 175 bar) e o pH (8,5 e 12,5). A presença do catalisador e as condições operacionais acima permitiram obter uma seletividade elevada em glicerol e propanodiol-1,2 sendo estes produtos, resultantes da quebra das ligações C-C ou C-O, características da hidrogenólise.

Em meio básico, identificaram os polióis em C2 e C3, como principais produtos, independente da temperatura. E meio neutro, a diminuição da temperatura favoreceu a hidrogenólise no meio da cadeia com produção seletiva de glicerol e conseqüente formação de propanodiol-1,2, devido hidrogenólise do tipo C - O sobre o triol.

SABADIE et al. (1981) compararam a eficiência de três sistemas catalíticos para converter os dissacarídeos sacarose e maltose, nas condições operacionais de 125°C e 50 bar. Processaram a hidrólise seguida de hidrogenação utilizando os sistemas catalíticos: terra ativada ou sílica-alumina mais Cu ou Ni, e rutênio depositado sobre montmorilonita. Concluíram que a hidrogenação da sacarose não ocorre sem uma hidrólise prévia, e que no caso da maltose, temperaturas mais elevadas são exigidas, a fim de evitar reações desfavoráveis de degradação e isomerização. Demonstraram que a atividade do Ru é 100 vezes superior à do níquel de Raney.

Visando à seleção de atividades dos catalisadores de rutênio sobre as cadeias sacarídicas, ABREU (1985) usando catalisadores de rutênio estudou a hidrogenólise de soluções e suspensões de mono, di e polissacarídeos, nas condições experimentais de 200°C e 50 bar. Com base nos resultados em reator a leito de lama, verificou que em meio ácido, as atividades catalíticas são próximas às obtidas em meio neutro. Em meio básico, as hidrogenólises C-C parecem ser mais favoráveis que a hidrogenólise C-O. O catalisador de rutênio, converteu a glicose em metanol com um rendimento

mássico próximo de 80%. A influência do pH na hidrogenólise da glicose à temperatura de 180°C sob pressão de 50 bar foi ressaltada em meio básico (pH = 9,5 - 10,0), observando-se reações de hidrogenação e hidrogenólise mais rápidas que em meio ácido (pH = 4,0). Em compensação, em meio ácido os resultados estão próximos aos obtidos em meio neutro.

ARIONO et al. (1986) estudaram a hidrogenólise catalítica da glicose com catalisadores de rutênio, paládio e ródio sob pressão de 50 bar e temperatura de 200°C. O sistema Ru/C foi selecionado como catalisador mais ativo permitindo transformar seletivamente 50% de glicose em metanol. A temperatura do meio reacional exerceu forte influência sobre a hidrogenólise da glicose observando-se que um aumento de 180°C para 200°C elevou a seletividade em monoálcoois.

PHILLIPS (1986) utilizou catalisadores de níquel para hidrogenação de misturas contendo fortes proporções de glicose. O sorbitol e o manitol foram os dois principais produtos obtidos sob pressão de 22 a 35 atm e temperatura variando de 90 a 142°C, para os tempos de reação variando de 0 a 5 horas. A adição de promotores (sais de Ca, Co, Mg, Ni e Cu) foi utilizada para aumentar a atividade dos catalisadores. Os efeitos foram muitas vezes negligenciáveis, salvo no caso do magnésio em que se observou um aumento de 15-20 % da atividade redutora do catalisador.

Evidências relativas as zeólitas X e Y as indicam como catalisadores para hidrogenação de monossacarídeos devido as suas características seletivas quanto aos produtos formados (CORMA, 1986).

Prevendo aplicações dos catalisadores de rutênio para transformações de biomassas lignocelulósicas, ROESYADI (1987) processou a hidrogenólise catalítica da celulose de duas formas diferentes. Na primeira, a celulose foi hidrolisada em meio ácido puro, e o hidrolisado, neutralizado por adição de hidróxido de sódio. Nestas condições o produto foi hidrogenolizado a 200°C, 50 bar 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 na ligação C1-C2.

Numa segunda etapa, ROESYADI (1987) precisou a atividade do catalisador de rutênio na hidrogenólise direta da celulose obtida da deslignificação. Para as 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.

SOSA et al. (1988) estudaram as propriedades das zeólitas tipo faujasitas suportadas com Rutênio e trocadas com diferentes cátions, na hidrogenação de monossacarídeos como D-glicose, D-manose, D-frutose ou suas misturas. Utilizaram outros suportes clássicos, nas reações de hidrogenação como Al_2O_3 e SiO_2 , para comparação. Verificaram que a capacidade de hidrogenação dos catalisadores estudados é dependente da basicidade do suporte e da natureza dos cátions de compensação, podendo ocorrer formação de produtos de degradação e reações competitivas, provavelmente com um intermediário comum.

MONTASSIER et al. (1989) enfatizando efeitos do pH do meio, estudaram a transformação de polióis por catálise heterogênea em fase líquida com catalisadores de Ru, Ni e Pd. A pH neutro a desidrogenação conduz a reações de desidroxilação seletiva (ruptura C-O) e retro-Claisen (ruptura C-C). Em meio básico, os mecanismos de formação dos produtos hidrogenolizados podem ser explicados pela reação de Canizzaro. Em meio ácido (pH = 2,6) nenhuma atividade notável foi observada. O rutênio mostrou-se mais ativo e hidrogenolizante frente as ligações C-C e C-O, ressaltando-se resultados quando da hidrólise do glicerol.

A hidrogenólise de uma solução de sacarose a 40 g/L, em meio básico (pH = 10), temperatura de 220°C, utilizando catalisador Ru/C com 5% em massa e reator do tipo

slurry, foi estudada por MULLER et al. (1991). Efetuando experiências em duas etapas, o autor desenvolveu a hidrólise da sacarose seguida de uma hidrogenação dos hidrolisados à $\text{pH} = 6$, com adição de Ca(OH)_2 até $\text{pH} = 10$. A mudança do pH durante a reação favoreceu um aumento do rendimento em glicerol e em propanodiol-1,2.

Prevendo suas utilizações sobre condições diversas foram realizados testes de estabilidade dos catalisadores Ru/C e Ru/SiO₂ a várias temperaturas, em fase aquosa e sob pressão de hidrogênio. HOANG et al. (1991), mostraram que esses catalisadores são instáveis na fase aquosa. A altas temperaturas, os catalisadores são degradados seja por fritagem do metal, seja por degradação do suporte. Por outro lado, o catalisador Ru/C tratado em autoclave à 100°C ou 250°C sob pressão de hidrogênio de 60 bar é perfeitamente estável na presença ou na ausência de substratos orgânicos. Sobre a sílica, a 100°C, o metal fritava rapidamente o que não ocorre com o catalisador Ru/C mesmo a 250°C.

TRONCONI et al. (1992) realizaram a hidrogenólise do sorbitol em um reator de leito fixo contínuo, a temperaturas compreendidas entre 200°C e 275°C, a uma pressão de 130 bar 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 da reação modificaram a conversão de sorbitol; 2) a seletividade para propileno-glicol e etileno-glicol, foi pouco afetada pela massa do catalisador nas temperaturas compreendidas entre 225° e 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 do catalisador.

Desenvolveram uma nova tecnologia para obter etileno-glicol e propileno-glicol a partir de sacarídeos via hidrogenólise catalítica usando reator a microescala em batelada e reator tubular de fluxo contínuo. Com base em uma análise mecanística dos dados cinéticos foi possível comparar os dados de laboratório com dados em escala piloto.

SOSA & JACOBS (1992) utilizando catalisadores zeolíticos e soluções de glicose, manose e frutose, estudaram a influência de cátions de compensação na transformação desses monossacarídeos. Após análise das avaliações catalíticas verificaram a possibilidade de que a complexação do monossacarídeo com cátions zeolíticos poderia influenciar na seletividade para D-manitol.

LOURVANIJ & RORRER (1993) estudaram reações da glicose com zeólitas ácidas HY à temperatura variando de 110 a 160°C, observando conversões de 100% de glicose a 160°C após 8 horas de reação. Estes resultados mostram a viabilidade de utilização das zeólitas HY na transformação de monossacarídeos.

BUTTERSACK et al. (1993) mostraram que a interação de sacarídeos pode ser modificada pelo uso de zeólita desaluminizada. Estudaram a seletividade dos produtos e a relação com a habilidade de mudança no equilíbrio tautomérico e conformacional dos carboidratos. Fizeram a correlação e explicaram o contato máximo do sacarídeo com a superfície da zeólita.

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 à 5% de Ru/C. As condições operacionais empregadas no caso da hidrogenólise foram: temperatura de 200°C, pressão de 75bar e 8g 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 certas reações de degradação de glicose e hexitol com formação de compostos ácidos.

1.4 Processos de Hidrogenação Catalítica de Sacarídeos

Diversos processos de hidrogenação catalítica são realizados em fase líquida, em presença de catalisadores sólidos. Dissolução e transferência do hidrogênio na fase líquida em direção à superfície do catalisador, devem ser efetivos, sendo, em muitos casos, controladoras do processo. Reações em fase aquosa tomam como base a

manutenção da fase líquida nas temperaturas de operação exigidas, situadas acima do ponto de ebulição da água. Conseqüentemente, pressões elevadas a níveis nitidamente superiores aqueles da pressão de vapor do solvente, são aplicadas, garantindo o processamento em solução.

Do ponto de vista termodinâmico as hidrogenações são reações exotérmicas e apresentam elevadas constantes de equilíbrio em temperaturas relativamente baixas. Pressões em torno de 20 - 50 bar, são normalmente utilizadas, com o objetivo de elevar a atividade catalítica uma vez que a taxa de hidrogenação é diretamente proporcional à pressão parcial do hidrogênio. Os processos de hidrogenação em fase líquida têm a vantagem de proporcionar boas transferências de calor além de aumentar o ciclo de vida do catalisador, com a lavagem contínua do leito catalítico removendo possíveis precursores de coque.

A escolha do processo de hidrogenação catalítica em fase líquida requer o uso de reatores químicos trifásicos, uma vez que os catalisadores são sólidos (normalmente), o substrato e solvente estão na fase líquida e o hidrogênio constitui a fase gasosa. Os reatores trifásicos dividem-se basicamente em dois grupos: a) reatores de leito fixo; b) reatores de leito lama. Os reatores de leito móvel do tipo leito de lama (slurry) são sistemas do tipo trifásico gás/líquido/sólido, onde o sólido é constituído de partículas de catalisador finamente divididas suspensas na massa líquida por uma agitação mecânica e/ou por borbulhamento de gás.

Os reatores a leito de lama são mais adaptados aos estudos cinéticos químicos de laboratório, tendo em vista que as referências que se opõem à evolução da reação podem ser praticamente eliminadas. Vários trabalhos de síntese de estado da arte sobre os reatores a leito de lama foram publicados destacando-se o de RAMACHANDRAN & CHAUDHARI (1983).

A utilização de reatores a leito de lama apresenta as seguintes vantagens:

- uniformidade de temperatura;
- rapidez do fenômeno de transporte de massa e de calor;

- ausência de pontos quentes (hot-spot) e de efeito de molhamento parcial do catalisador;
- utilização de partículas finas, reduzindo significativamente a resistência difusiva intraparticular (efetividade pode se aproximar da unidade);
- utilização da vazão volume-líquido/volume catalisador elevada como fator de segurança no caso de reações exotérmicas.

Como inconvenientes maiores deste tipo de reator temos sua importante dissipação de energia por agitação mecânica, retro-mistura do líquido significativa, reações parasitas em fase homogênea favorecidas e dificuldades de separação do catalisador nas operações contínuas.

Para a realização de testes comparativos bem como para a determinação da cinética intrínseca dessas reações, o tipo mais comumente usado de reator trifásico de laboratório consiste em um vaso de pressão com medição e controle de pressão, temperatura e agitação, disponível em vários tamanhos, com capacidade a partir de 50mL de fase líquida, reagente, contendo dispositivos de amostragem e que são operados no modo descontínuo. A fase líquida consiste num leito tipo lama, com partículas bem finas de catalisador, sob forte agitação, buscando-se evitar a interferência dos processos físicos de transferência de massa na medida da velocidade dos processos químicos superficiais. As etapas físicas e químicas do processo global trifásico estão identificadas na figura 13.

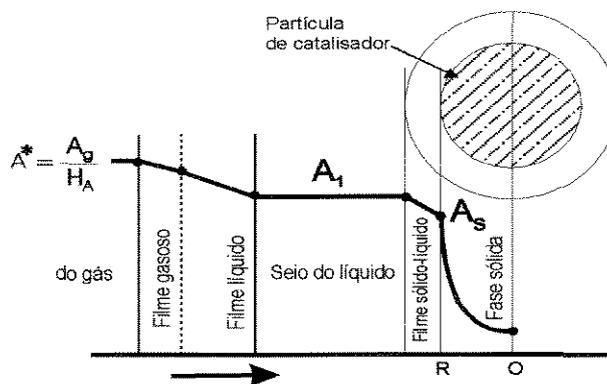


Figura 13 - Perfis de concentração de espécie A no sistema catalítico trifásico (Ramachandran & Chaudari, 1983).

O estudo cinético de reações químicas catalíticas trifásicas é complicado devido a presença das três fases (gás, líquido e sólido). Conseqüentemente um certo número de fatores participam diretamente ou indiretamente da reação. Entretanto, algumas conclusões podem ser estabelecidas se os fatores físico-químicos são comuns ou se sua influência pode ser negligenciada. De fato, o estudo cinético consiste em abordar e analisar a etapa catalítica na superfície do catalisador, levando em conta as etapas de adsorção e dessorção dos reagentes e produtos. Isto se verifica ser difícil devido a interferência das resistências difusivas componentes presentes.

Na prática, limita-se a obtenção de uma cinética aparente que define a expressão de velocidade das reações, em função de grandezas externas mensuráveis, tais como a temperatura do meio e as concentrações de diversos constituintes cercado os grãos (partículas) de catalisador.

No estudo comparativo das atividades dos diferentes catalisadores preparados é importante identificar as condições operacionais nas quais o sistema funciona em regime químico. Deve-se eliminar as transferências difusivas gás/líquido e líquido/sólido, operando-se uma agitação suficientemente elevada, estabelecendo-se uma velocidade mínima de agitação.

Uma vez conhecida a velocidade mínima de agitação, N^* , deve-se definir o valor do diâmetro das partículas, mínimo, para o catalisador funcionar em regime cinético (químico) com a temperatura usada sendo relativamente baixa.

Experiências com diversas massas de catalisador a várias rotações de agitação, ou a vários diâmetros de partículas, são realizadas fixando-se a temperatura e quantificando-se a velocidade inicial de reação, tendo em vista a definição de condições operação de funcionamento do catalisador em regime químico. Mantidas constantes as condições citadas abrange-se uma faixa de temperatura identificando através de r_0 os domínios de funcionamento do catalisador.

A velocidade mínima de agitação para funcionamento em regime químico decorre da identificação de velocidade de reação constante para uma determinada massa de catalisador.

Variações acentuadas na velocidade de reação em função do tamanho das partículas de catalisador revelam interferência de resistências físicas no seu regime de funcionamento.

Para diferentes massas de catalisador de diâmetro de partículas fixo, com uma concentração inicial de carboidratos determinada, temperatura, pH da mistura reagente, e pressão de H_2 mantidas constantes, a variação de C_C (concentração de carboidratos) em função do tempo para diferentes velocidades de agitação pode ser avaliada. Curvas como as mostradas na figura 14 podem ser obtidas.

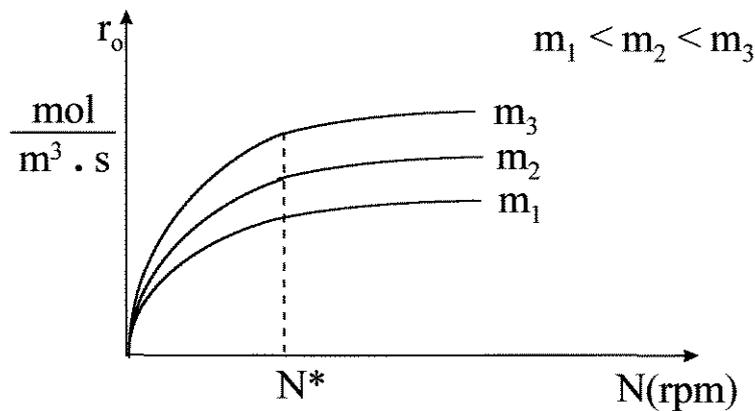


FIGURA 14 - Variação da velocidade inicial de transformação do carboidrato em função da velocidade de agitação.

Experiências com diâmetro das partículas variadas, mantidas as outras condições de operação fixas permitem a obtenção de curvas $r_0 = f(dp)$ do tipo mostrado na figura 15.

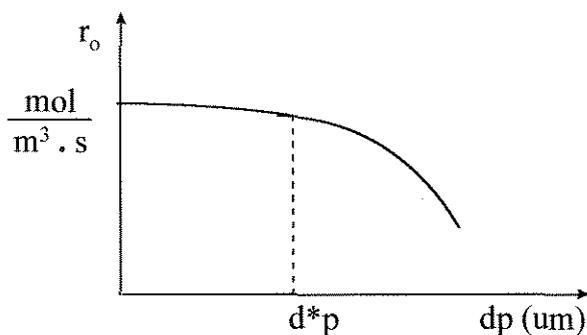


FIGURA 15 - Variação da velocidade inicial da transformação do carboidrato em função do diâmetro médio das partículas do catalisador.

Mudanças segundo o comportamento descrito pela equação de Arrhenius, envolvendo alterações de energias de ativação para diferentes regiões de temperatura podem conduzir às identificações dos regimes de funcionamento do catalisador em função das condições térmicas de operação.

A avaliação de r_0 em função de T permite a elaboração de curva característica à da figura 16.

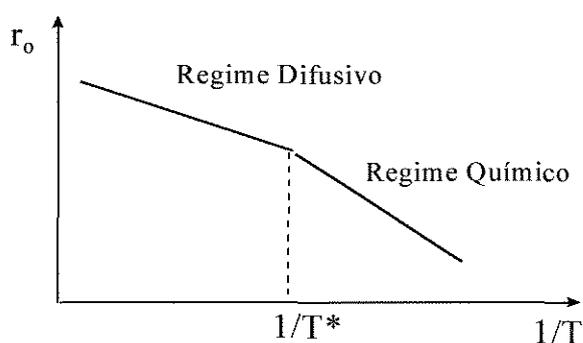


FIGURA 16 - Variação da velocidade inicial da transformação do carboidrato em função da temperatura do reator.

Operando-se nas condições seguintes: temperaturas da mistura reacional $T \leq T^*$, diâmetro médio das partículas $d_p \leq d^*p$, velocidade de agitação $N \geq N^*$, pode-se dizer que o catalisador funciona em regime químico e nessas condições o estudo comparativo de atividade catalítica dos catalisadores pode ser feito e a lei cinética da

reação pode ser determinada. Configurações do regime químico poderão ser quantificadas pelo módulo de Thiele modificado (WEISZ & HICKS, 1962)

1.4.1 Modelagem Cinética de Reações de Hidrogenação de Sacarídeos

Diversos estudos cinéticos relativos a hidrogenação e hidrogenólise de soluções de açúcares e polióis tem sido realizados. O mecanismo base para as reações de hidrogenação catalítica de sacarídeos pode ser tomado utilizando-se o tratamento de Langmuir-Hinshelwood, com a glicose como reação modelo, como o estudo feito por TUREK et al. (1983).

Estudo cinético da reação de hidrogenação da glicose em sorbitol em meio aquoso utilizando níquel de Raney como catalisador, foi feito por BRAHME et al (1964). Os autores obtiveram uma cinética de primeira ordem em relação à concentração de catalisador e de glicose e de ordem 1,5 em relação a pressão parcial do hidrogênio. As condições operacionais foram: 100°C a 150°C, massa de catalisador/massa de glicose de 0,02 a 0,15, para pressões entre 13,6 e 47,6atm. A energia de ativação aparente é de 5,2Kcal/mol. A mudança da solução aquosa para solução etanólica aumentou a velocidade da reação.

Visando à quantificação da concentração do reagente sobre o comportamento cinético do processo, BRAHME & DORAISWAMY (1976) estudaram a hidrogenação da glicose usando catalisador Ni de Raney, em reator agitado nas condições operacionais: pressão variando de 4,4 a 21,4 atm, temperatura de 77°C a 145,5°C e massa de catalisador de 10 a 38,8g/L. As experiências foram realizadas usando-se solução de glicose a 25% com algumas delas feitas com concentração inicial de 0,60 para 0,99 mol de glicose/L. A modelagem do comportamento cinético da reação foi proposta para operações a temperatura abaixo de 100°C considerando que acima desta atingia-se regime controlado por difusão.

Nas condições praticadas os resultados foram interpretados por um modelo envolvendo reação de superfície entre hidrogênio adsorvido molecularmente e a glicose na fase líquida, com a adsorção de sorbitol como etapa controladora.

WISNIAK & SIMON (1979) estudaram a cinética da hidrogenação da glicose, da frutose e da mistura dos dois, entre 85°C e 130°C sob pressões compreendidas entre 3,4 e 68,0atm. Os catalisadores usados foram de níquel de Raney, de rutênio e de ródio impregnados sobre carvão ativo. Para cada catalisador propuseram um modelo cinético de primeira ordem.

Para a reação de hidrogenação da glicose usando níquel de Raney e da frutose com catalisador Ru/C, os autores sugerem uma lei cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood. A etapa determinante é a etapa de reação entre o hidrogênio atômico adsorvido na molécula de açúcar na fase líquida.

A expressão da velocidade da reação de hidrogenação da glicose → sorbitol ou frutose → manitol é do tipo:

$$r = \frac{k'X_t^2K_HK_GPC_G}{(1 + K_HC_G + K_S C_S + (K_H P)^{1/2})^3} \quad (1)$$

Nesta expressão, C_G e C_S são as respectivas concentrações da glicose e do sorbitol (ou da frutose e do manitol), K_G , K_S e K_H são as constantes de adsorção da glicose, sorbitol e hidrogênio e k' é a constante de velocidade da reação; P representa a pressão total.

Estudo para caracterizar o sistema de reação trifásica (gás-líquido-sólido), do tipo slurry usando níquel de Raney como catalisador e para determinar a cinética de reação de hidrogenação da glicose foi feito por LEE et al. (1982). Efeitos devidos à concentração de glicose levaram à ordem zero com relação à concentração de glicose e 0,4 com relação à pressão de hidrogênio. A energia de ativação foi estimada em 8Kcal/mol e a sua equação de velocidade de hidrogenação da glicose, representada por $-r_G = kP^{0,4}w$ ($P=300 - 1000\text{psi}$; $w = 31 - 19\%$ em peso baseado no deslocamento de peso da glicose).

ABREU (1985) desenvolveu um modelo cinético para a hidrogenólise de soluções aquosas de glicose à 180°C, 200°C e 220°C, a uma pressão de 50bar.

Observou nos três casos, altos rendimentos em metanol e produção de etileno-glicol negligenciável. O esquema reacional é mostrado na figura 17.

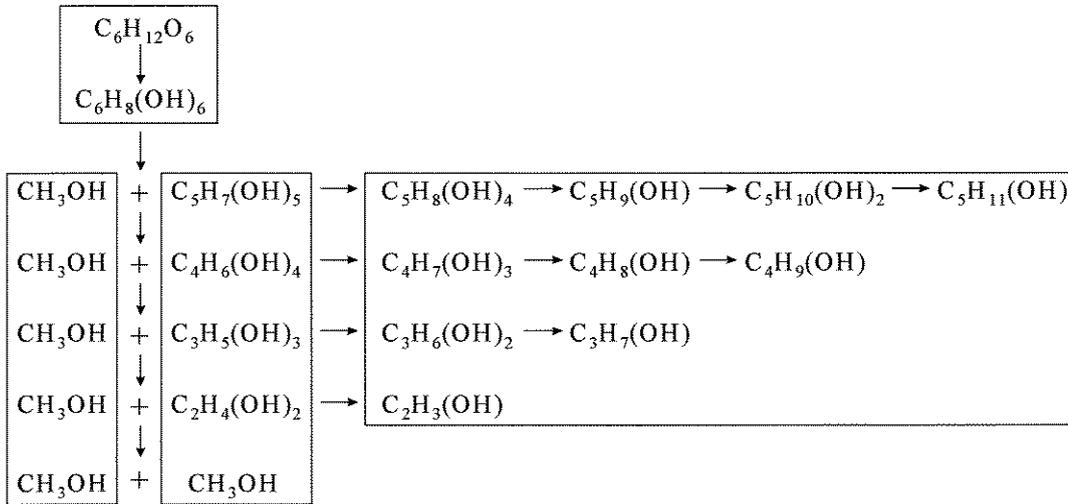


FIGURA 17 - Mecanismo da Hidrogenólise da Glicose (ABREU,1985)

O autor reagrupou de um lado os polióis em C₃, C₄ e C₅ e do outro lado o conjunto dos dióis e de monoálcoois diferentes de metanol. Além disso, no caso da hidrogenólise de soluções aquosas da glicose, ele associou a glicose ao sorbitol uma vez que muito rapidamente a concentração da glicose torna-se nula. A figura 18 mostra o modelo simplificado.

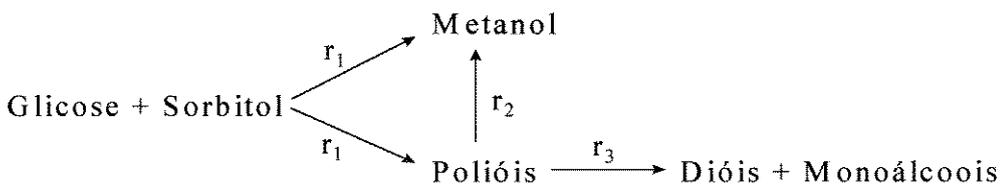
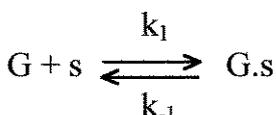


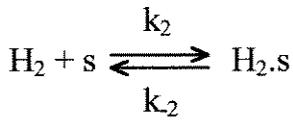
FIGURA 18 - Modelo Simplificado- Reação de Hidrogenólise Catalítica da Glicose (ABREU,1985)

LIMA (1991) propôs um mecanismo cinético para a reação de hidrogenação da glicose em sorbitol, considerando as etapas:

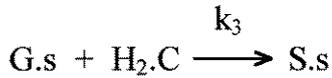
Etapa 1: Adsorção da glicose



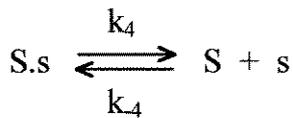
Etapa 2: Adsorção de Hidrogênio



Etapa 3: Hidrogenação da Glicose



Etapa 4: Dessorção de Sorbitol



onde G, H₂ e S representam as espécies glicose, hidrogênio e sorbitol e s o catalisador.

Da etapa 1:

$$r_1 = k_1 C_G (1 - \theta_G) - k_{-1} \theta_G \tag{2}$$

da etapa 2:

$$r_2 = k_2 C_{\text{H}_2} (1 - \theta_{\text{H}_2}) - k_{-2} \theta_{\text{H}_2} \tag{3}$$

da etapa 3:

$$r_3 = k_3 \theta_G \theta_{\text{H}_2} \tag{4}$$

da etapa 4:

$$r_4 = k_4 \theta_S - k_{-4} C_S (1 - \theta_G - \theta_{\text{H}_2} - \theta_S) \tag{5}$$

As equações (2) a (5) compõem um desenvolvimento do tipo Langmuir-Hinshelwood onde θ_G , θ_{H_2} e θ_S são respectivamente as frações dos sítios ativos dos diversos componentes e k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} , k_3 , k_4 e k_{-4} , as constantes de velocidade, onde no equilíbrio temos:

$$K_G = k_1/k_{-1}$$

$$K_{H_2} = k_2/k_{-2}$$

$$K_S = k_4/k_{-4}$$

O autor propôs que a etapa determinante é a reação entre as espécies adsorvidas (glicose adsorvida e hidrogênio molecular adsorvido) com a lei de velocidade seguinte:

$$r_3 = r_G = k' \frac{K_G K_{H_2} C_G C_{H_2}}{(1 + K_G C_G)(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (6)$$

Supôs que a glicose e o hidrogênio adsorvem sobre sítios de naturezas diferentes. Nas condições operacionais escolhidas ($T = 100^\circ\text{C}$, $P = 10\text{bar}$ e tempos de reação compreendidos entre 0 e 4 horas), a concentração em hidrogênio adsorvido pode ser considerada constante e os resultados experimentais, representados por uma lei de velocidade que se reduz a:

$$r = \frac{k' C_G}{1 + K_G C_G} \quad (7)$$

PINTO & KALIAGUINE (1994) realizaram experimentos cinéticos para a hidrólise da celobiose em presença da zeólita sintética X. Utilizaram zeólita NaX e LiX, obtidas por troca iônica. Verificaram a presença de glicose e desenvolveram um modelo matemático satisfatório para descrever a velocidade de formação do produto e a evolução da atividade catalítica.

BUTTERSACK & LAKETIC (1994), estudaram a hidrólise da sacarose no intervalo de temperatura de 30 a 50°C e com 1g de zeólita desaluminizada, em 100mL de solução (100g/L de sacarose), com agitação. Encontraram uma considerável atividade catalítica obedecendo a cinética de primeira ordem com conversão de 90% a 70°C.

ABREU et al. (1995) fizeram uma avaliação cinética de etapas sucessivas da hidrogenólise catalítica do amido usando catalisador Ru/C para quantificar os parâmetros na produção de polióis e monoálcoois. O amido foi convertido a 200°C e 50 bar, no tempo de 4 horas, em uma mistura de monoálcoois e polióis. A hidrólise

ácida do amido seguida de hidrogenólise foi efetuada em um reator slurry. Os resultados indicaram alta seletividade do catalisador para a hidrogenólise dos sacarídeos e polióis na faixa de temperatura de 180°C a 221°C, resultando ruptura em hidrogenólises C-C e C-O. A predominância de metanol mostrou que a hidrogenólise C-C ocorreu primariamente no extremo da cadeia carbônica. Uma determinação quantitativa da seletividade entre polióis, glicóis e monoálcoois foi descrita com precisão aceitável por um modelo fenomenológico simplificado de primeira ordem.

LIMA (1996) pesquisou as melhores condições que permitissem a hidrogenólise catalítica do amido em uma só etapa de reação, tendo interpretado seus resultados experimentais obtidos em presença de ácido acético e Ru/C (5%), desenvolvendo um modelo cinético fenomenológico simplificado.

ALTAMIRANO et al. (1996) estudaram a transformação da glicose em ácidos orgânicos e derivados do furano em fase líquida, sobre zeólitas HY, utilizando um reator descontínuo agitado. A hidrogenólise com zeólita NaY contendo 3% de Ru a 180°C conduziu a uma mistura de 96% de sorbitol, 1% de manitol e 1% de xilitol. Os autores propuseram um modelo cinético de primeira ordem e independente da concentração de glicose no meio reacional. O modelo é válido no intervalo de 110 a 150°C.

Como pode ser verificado a utilização de sistemas zeolíticos em relação aos outros sistemas citados para a transformação de oligo e polissacarídeos, mostra-se ainda incipiente, apesar das iniciativas tomadas com relação aos monossacarídeos.

1.5 Catalisadores Zeolíticos

1.5.1 Zeólitas

As zeólitas são materiais cristalinos que apresentam propriedades fundamentais conferindo-lhe características específicas para que sejam utilizadas como catalisadores e/ou adsorventes. Estas propriedades são: estrutura cristalina bem definida, elevada superfície específica interna ($>600 \text{ m}^2/\text{g}$), poros uniformes com um ou mais tamanhos

discretos, boa estabilidade térmica, habilidade para adsorção seletiva de tamanho e forma, e sítios fortemente ácidos quando se encontram na forma protônica segundo CHEN & DEGANAN, (1988).

A sílica, com a fórmula empírica aproximadamente igual a $(\text{SiO}_2)_n$ compõe grande parte dos minerais sólidos que ocorrem na natureza. A substituição parcial das posições do silício por alumínio, nestas estruturas, dá origem a diferentes grupos de minerais tais como feldspatos, feldspatóides, escapolitas e zeólitas.

Zeólitas são produtos naturais conhecidos dos geólogos e mineralogistas há muito tempo. No século XVIII, o mineralogista A. F. Cronstedt descobriu a stilbita, o primeiro mineral zeolítico. A partir de então, uma grande variedade de zeólitas naturais, em rochas basálticas e sedimentares, vem sendo descoberta. O nome zeólita, segundo SAND (1978) é derivado do grego, significa “pedra que ferve”, devido à propriedade característica que o material apresenta o assemelhando-o a uma substância em processo de ebulição quando submetido ao aquecimento.

Os materiais zeolíticos começaram a despertar maior interesse, quando McBain, em 1932, observou a adsorção seletiva de moléculas nas mesmas. Daí o surgimento do nome de “peneiras moleculares”. Posteriormente, com a obtenção da forma ácida das zeólitas, por Barrer, na década de 40, o interesse no seu uso aumentou, até que se pesquisou e foi sintetizada, em laboratório, a zeólita A, pelo grupo de pesquisa da Union Carbide. Desde então a área tomou um grande impulso e cada vez mais, grupos de pesquisadores se dedicam a este ramo da ciência procurando viabilizar aplicações potenciais destes materiais.

Na década de 50, foi iniciada a produção industrial de zeólitas sintéticas e, a partir de 1976, zeólitas denominadas ultra-estáveis foram introduzidas no mercado. Nos últimos anos tem havido grande desenvolvimento nas áreas de processos químicos e físicos envolvendo os materiais zeolíticos. Sínteses inorgânicas relacionadas às suas preparações, troca iônica e adsorção para separações e purificações, catálise

homogênea e heterogênea para processos de transformação, pressionam no sentido da produção de novos materiais com propriedades típicas das zeólitas.

Possibilidades variadas de aplicações industriais, bem como a diversidade ressaltada através de estudos fundamentais do estado sólido e de superfície identificam as zeólitas, como uma família de materiais sólidos com crescente potencial de utilização. A capacidade de ocluir moléculas em suas cavidades, função de suas características estereoquímicas e polares, possibilita uma grande variedade de aplicações destacando-se o uso como catalisadores nos processos industriais, os quais vem aumentando rapidamente. Um indicativo de sua velocidade de crescimento é a quantidade de patentes registradas nos últimos anos. Previsões indicam que este crescimento se manterá nas próximas décadas, devido ao desenvolvimento de novos materiais zeolíticos e ao aperfeiçoamento alcançado nos métodos de modificações dos sólidos já existentes.

1.5.1.1 Estruturas das Zeólitas

Um grande número de minerais naturais e sintéticos enquadra-se na denominação zeólitas, identificando-se por características estruturais comuns. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos cujos cristais são percorridos por canais de dimensões e direções definidas para cada tipo cristalino. Suas unidades estruturais primárias são tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , unidos entre si por átomos de oxigênio. Os tetraedros se reúnem, dando origem a formas poliédricas mais complexas, que irão se associar na formação da cela unitária das diferentes estruturas, como explica BRECK, (1974).

A proporção de átomos de Si e Al nas zeólitas pode ser indicada pela razão atômica Si/Al ou pela razão de óxidos sílica/alumina $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, também denominada SAR. É evidente que, em se tratando de razões molares, a SAR representa sempre o dobro da razão Si/Al. De modo semelhante define-se NAR como sendo a razão de óxidos $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

As zeólitas classificam-se em sete grupos. Cada grupo se caracteriza por estruturas subunitárias com arranjo específico dos tetraedros $(\text{Si,Al})\text{O}_4$. Assim, o modo

como as unidades primárias (tetraedros) se conectam dá origem a diversas sub-unidades que foram chamadas de “unidades de construção secundárias” (SBU), isto é, o menor número de unidades a partir das quais topologias zeolíticas conhecidas poderiam ser construídas, que são:

- 1. anel simples de 4 membros (S4R)
- 2. anel simples de 6 membros (S6R)
- 3. anel duplo de 4 membros (D4R)
- 4. anel duplo de 6 membros (D6R)
- 5. unidade complexa 4 - 1
- 6. unidade complexa 5 - 1
- 7. unidade complexa 4 - 4 - 1

Segundo BRECK (1974) combinações das SBU originam os diversos poliedros, que representam cavidades características das estruturas zeolíticas conforme mostrado na figura 19.

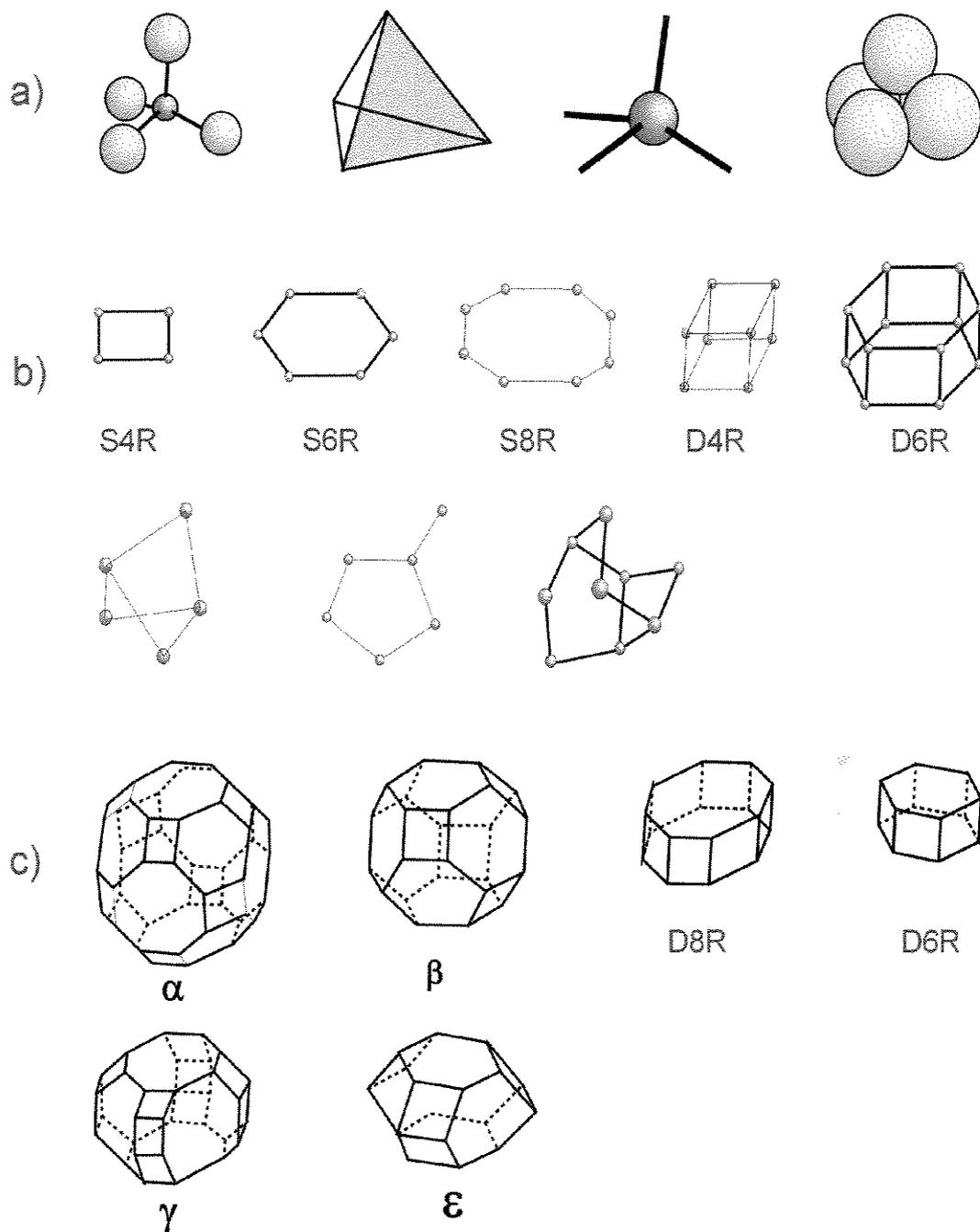


FIGURA 19 - Modelos de Estruturas de Construção. a) representações das unidades primárias, TO_4 ; b) unidades secundárias de construção das zeólitas (SBU); c) algumas unidades terciárias ou poliedros de construção importantes nas estruturas das zeólitas.

A unidade primária de construção da zeólita é o tetraedro TO_4 onde $T = Si$ ou Al . Diferentes combinações de uma mesma unidade secundária de construção permitem obter distintas zeólitas, conforme pode ser observado na figura 20.

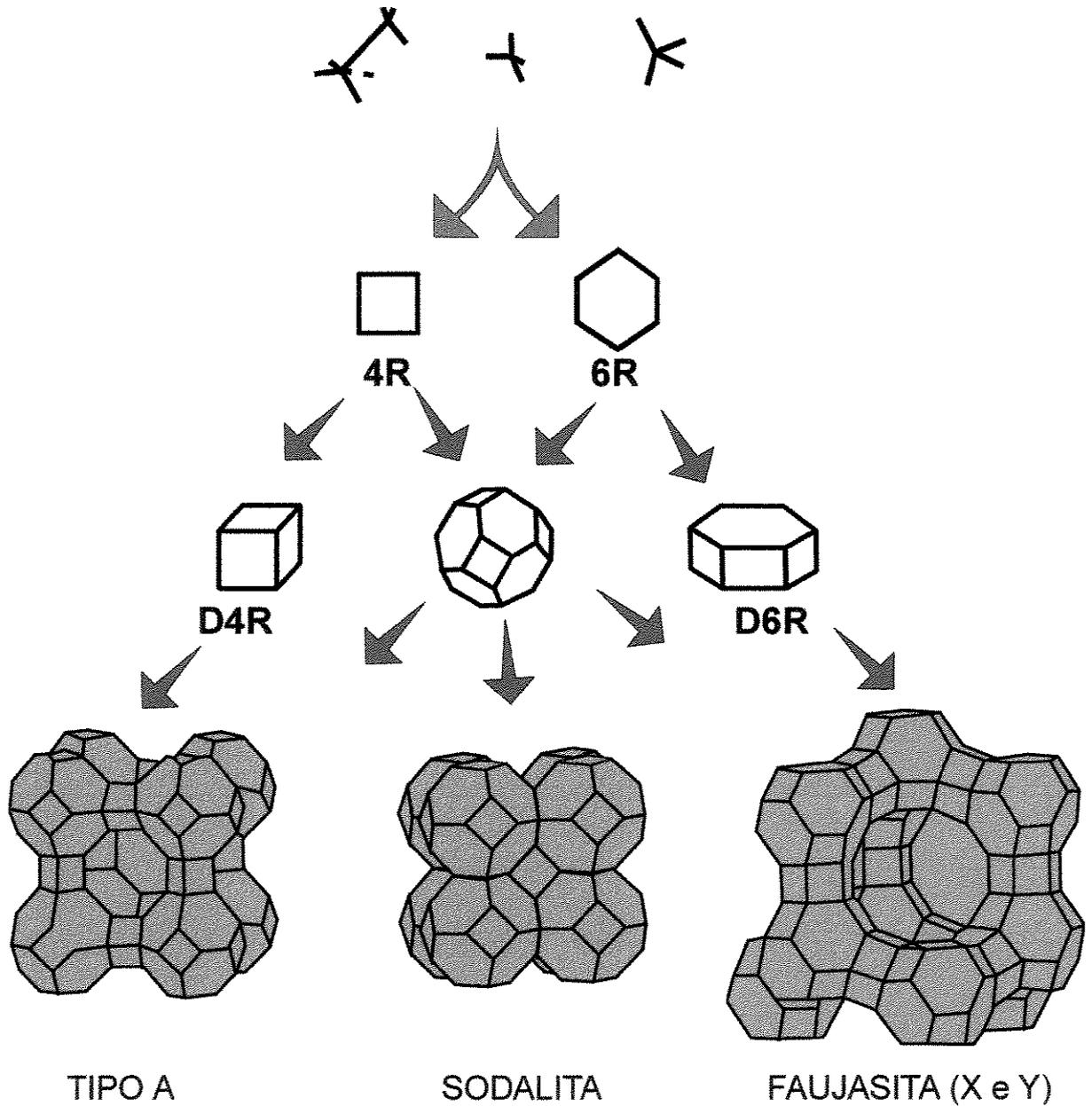


FIGURA 20 - Exemplos de Zeólitas de Mesma Estrutura Poliédrica.

Segundo GIANNETTO (1990) a fórmula estrutural de uma zeólita, representando a cela unitária cristalográfica, pode ser dada por:



em que M é o cátion de valência n (usualmente metais alcalinos - Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺; alcalinos-terrosos - Mg⁺², Ca⁺²; NH₄⁺, terras raras e metais nobres), w é o número de moléculas de água e a razão y/x é normalmente maior ou igual a 1.

1.5.1.1.1 Estrutura da Zeólita Y

Dos vários tipos de zeólitas de estrutura conhecida, somente algumas são largamente empregadas como catalisadores. Dentre elas, destaca-se a do tipo Y. As zeólitas Y, ou “faujasitas sintéticas”, assim como as zeólitas X, possuem uma estrutura tridimensional caracterizada pela união entre octaedros truncados, através de prismas hexagonais (D6R). Sua cela unitária possui oito octaedros truncados. A figura 21 mostra o modelo de um octaedro truncado e a figura 22, parte de cela unitária das zeólitas X e Y.

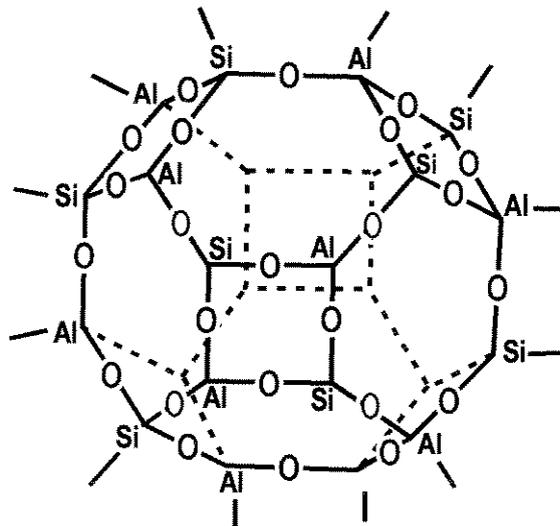


FIGURA 21 - Octaedro Truncado - Unidade formadora das zeólitas X e Y.

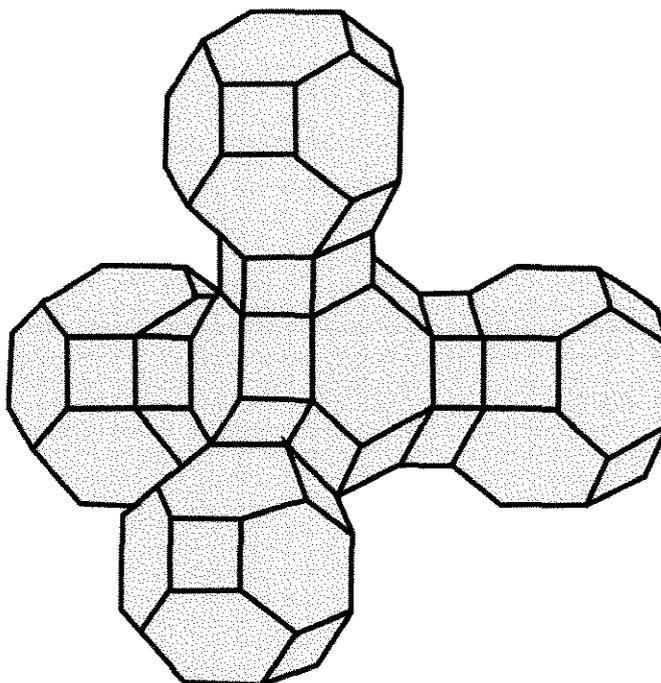


FIGURA 22 - Parte da cela unitária das zeólitas X e Y. Associação de octaedros ligados por prismas hexagonais.

Estes octaedros são conectados através de 16 prismas hexagonais (D6R), pela união das faces hexagonais destes octaedros, dando origem, assim, a uma grande cavidade com aproximadamente 13,7Å de diâmetro livre (figura 20).

Alguns dados cristalográficos e propriedades estruturais das zeólitas Y encontram-se na tabela 01.

Tabela 01 - Dados Cristalográficos e Propriedades Estruturais das Zeólitas Y (SILVA, 1993)

DADOS CRISTALOGRAFICOS		PROPRIEDADES ESTRUTURAS	
Simetria	Cúbica	SBU	16D6R/cela unitária
Densidade	1,92g/cm ³	Tipos Cavidade	α, 8 cavidades β / cela unitária
Grupo Espacial	Fd3m		
Volume da Cela Unitária	15,014Å ³		

A cela unitária da zeólita Y contém 192 tetraedros (Si, Al)₄ e apresenta a seguinte composição típica:



A razão Si/Al pode variar de 1,5 a cerca de 3, com a constante de cela unitária variando proporcionalmente de 24,9 a 24,6Å.

Dois sistemas de canais na zeólita Y podem ser considerados segundo GIANNETTO (1990):

- a) um sistema formado pela união das supercavidades (cavidades α), no qual se ingressa por aberturas formadas pelos anéis de 12 átomos de oxigênio, de diâmetro 7,4Å;
- b) um sistema de canais formado pela conexão alternada das cavidades sodalita e supercavidades α , no qual se penetra por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio, com um diâmetro aproximadamente igual a 2,2Å. Ou seja, estas cavidades são constituídas de aberturas de 4 a 6 tetraedros, cuja dimensão livre é de 1,6 a 2,8Å respectivamente, apesar do diâmetro central da cavidade ser de 6,2Å.

Devido ao pequeno tamanho do poro, o segundo sistema de canais é praticamente inacessível às moléculas orgânicas e inorgânicas; contudo, o primeiro sistema de poros é suficientemente grande para permitir o acesso à maioria das moléculas que geralmente são usadas como reagentes.

1.5.1.1.2 Posição dos Cátions na Estrutura Faujasítica

Nas zeólitas Y, cada octaedro truncado (figura 21) definindo os átomos T (Si, Al) é composto de quatro anéis hexagonais, cada um compartilhado com um prisma hexagonal usando átomos de oxigênio O2 e O3, quatro anéis hexagonais livres compartilhados com a supercavidade usando átomos de oxigênio O2 e O4 e seis anéis de quatro membros usando átomos de oxigênio O3 e O4. Cada prisma hexagonal

contém dois anéis de seis membros formados de oxigênios O2 e O3 e seis anéis de quatro membros formados de átomos de oxigênios O1, O2 e O3 de acordo com SMITH (1986). Segundo esse autor, pode-se prever o posicionamento dos cátions na estrutura zeolítica conhecendo-se a possível coordenação com os oxigênios da estrutura.

A nomenclatura mais utilizada é aquela que distingue quatro posições diferentes seguintes:

- os sítios S(I) localizados no centro dos prismas hexagonais (16 sítios S(I) por cela);
- os sítios S(I') situados dentro das cavidades sodalitas e cercado a base dos prismas hexagonais (32 sítios S(I') por cela, 4 por cavidade sodalita);
- os sítios S(II) situados no mesmo eixo que os precedentes mas localizados nas supercavidades (32 sítios S(II) por cela);
- os sítios S(II') simétricos aos precedentes, em relação ao plano das faces hexagonais das cavidades (32 sítios S(II') por cela).

A figura 23 mostra a posição dos sítios catiônicos e átomos de oxigênio no octaedro truncado.

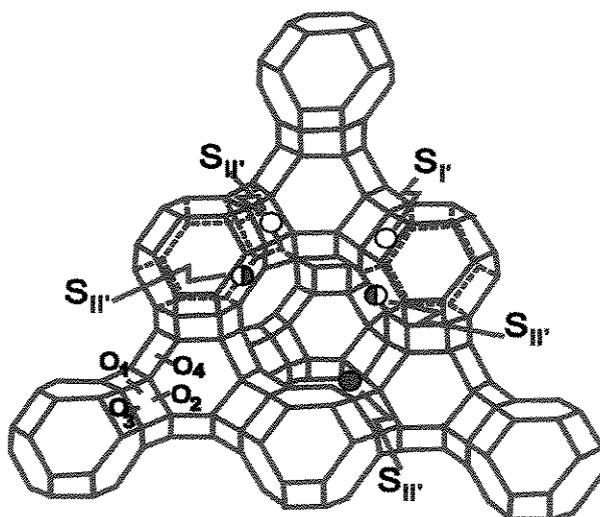


FIGURA 23 - Posição dos Sítios Catiônicos e dos Átomos de Oxigênio O(1), O(2), O(3) e O(4).

Cada átomo de alumínio coordenado tetraedricamente com oxigênios na rede cristalina apresenta uma carga negativa. Esta carga é neutralizada pelos cátions localizados nos interstícios da estrutura. Geralmente, os cátions têm preferência, e, de fato, localizam-se em sítios que fornecem a maior coordenação possível (BRECK, 1974).

1.5.1.2 Modificação de Zeólitas

As zeólitas podem ser submetidas a diversos tratamentos (troca iônica, desaluminação, realuminação, tratamentos hidrotérmicos...), por meio dos quais é possível dar-lhes as propriedades físicas e químicas desejadas. O aumento da estabilidade térmica é uma das modificações mais desejadas. Industrialmente os catalisadores com base em zeólitas devem suportar condições extremamente severas. Uma vez que a estabilidade da estrutura depende do conteúdo de alumínio estrutural, estes sólidos são altamente sensíveis a estes tratamentos. Com a finalidade de aumentar as resistências das zeólitas e a vida útil do catalisador, elas devem ser submetidas a processos prévios de estabilização, entre as quais destacam-se:

- troca iônica;
- desaluminação;

1.5.1.2.1 Processos de Troca Iônica em Zeólitas

As zeólitas Y são normalmente sintetizadas na sua forma sódica. Estas zeólitas praticamente não possuem atividade catalítica, devido a presença do íon sódio, contrabalanceando a carga negativa da estrutura, não possuindo potencial eletrostático suficiente para causar ionização de moléculas de água presentes na zeólita e, desta maneira, gerar sítios protônicos, ou seja, não possuem acidez de Bronsted. Isto ocorre devido às fortes ligações dos cátions monovalentes com o ânion alumínio da estrutura zeolítica. A presença de cátions divalentes ou prótons, aumenta esta atividade (BOLTON, 1976; HAYNES, 1978; GIANNETTO & GUISET, 1987). Assim, faz-se necessário que os íons sódio sejam removidos através da troca iônica com íons amônio, cátions de metais de transição ou de alcalinos terrosos.

A troca iônica nas zeólitas é acompanhada por uma alteração de estabilidade, comportamento de adsorção, seletividade, atividade catalítica e outras propriedades físico-químicas importantes ressaltadas por SILVA (1993). O processo de troca iônica de cátions com zeólitas depende dos seguintes fatores:

- da natureza das espécies catiônicas, do tamanho do cátion, da sua carga e de seu poder de hidratação;
- da temperatura;
- da concentração das espécies catiônicas na solução;
- das espécies aniônicas associadas aos cátions na solução;
- do solvente;
- das características estruturais da zeólita e da sua relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Segundo SILVA (1993) a estrutura da zeólita Y, com microporos de dimensões moleculares pode ocasionar durante a troca iônica os seguintes efeitos:

- seleção por tamanho (peneira): devido ao tamanho dos poros da zeólita, alguns íons podem ser grandes demais para entrar nas cavidades ou canais zeolíticos. Este fenômeno pode ocasionar uma completa exclusão de um dado cátion da zeólita, ou acarretar uma troca parcial deste cátion, com um nível máximo de troca menor que o esperado, com base na relação Si/Al da zeólita;
- limitação por volume: os canais zeolíticos podem ser suficientemente longos para que determinado cátion não se difunda por eles sem restrições severas. Entretanto, o tamanho do cátion pode ser tal que - antes que este possa neutralizar totalmente toda a carga negativa da estrutura - nenhum espaço seja deixado dentro dos canais para mais cátions. Desta forma, a soma dos volumes de todos os cátions necessários para neutralizar a estrutura é maior que o espaço disponível dentro da zeólita. Quando isto ocorre, é observada uma troca parcial em relação aos cátions.
- diferentes sítios de troca: a estrutura tridimensional das zeólitas está associada a sítios de troca iônica bem definidos (sítio I, sítio I', etc.), cada qual com sua população de íons e energias específicas. Como consequência, torna-se muito

mais difícil remover cátions de certos sítios, ainda que os cátions que estejam para entrar e sair sejam capazes de se mover através dos canais e cavidades nos quais os sítios se situam.

Das muitas reações que se passam na superfície de um catalisador sólido, em um considerável número de casos, a natureza ácida da superfície é que determina o curso da reação. As zeólitas, cujas cristalinidades se somam às propriedades ácidas da superfície, têm um importante papel catalítico em muitos processos industriais.

A evidência experimental disponível, correlacionando atividade catalítica e acidez da superfície (RAMAMURTHY & CASPAR, 1982; PASTORE, 1991), levou à proposição de teorias que procuram explicar o aparecimento de centros ácidos de Brønsted ou de Lewis na superfície das zeólitas. Segundo essas teorias, um cátion di ou trivalente não consegue, aparentemente, satisfazer as necessidades de neutralização de cargas da zeólita, na ausência de água. A água associada aos íons multivalentes é introduzida no processo de troca iônica. Durante as etapas subsequentes de desidratação e calcinação, os cátions multivalentes perdem a mobilidade e tornam-se localizados, e o campo eletrostático associado pode induzir a dissociação de moléculas de água coordenadas, produzindo íons MOH^+ e prótons. O próton reagiria então com o oxigênio da rede cristalina, em um outro ponto de troca, dando origem à hidroxila estrutural ácida. A eficiência deste processo e a força ácida do sítio de Brønsted resultante é maior, quanto maior for o poder polarizante do cátion. Cátions de metal alcalino induzem pouca acidez quando comparados com cátions alcalinos terrosos ou de terras raras. Como existem poucas zeólitas resistentes a tratamento com ácidos, as zeólitas trocadas com hidrogênio são geralmente obtidas por aquecimento das zeólitas de íons NH_4^+ , íons terras raras ou outros (SILVA, 1993; PADILHA, 1987).

1.5.1.2.1.1 Troca Iônica com Amônio

A ativação através de troca iônica com íons amônio, com posterior calcinação ($T > 450^\circ\text{C}$) decompondo o NH_4^+ a NH_3 e H^+ , gerando um próton mais conveniente, é a forma utilizada na atualidade para preparação de catalisadores comerciais de acordo

com CORMA (1986). As transformações que ocorrem durante a desamoniação da zeólita pode ser representada pelo esquema mostrado na figura 24.

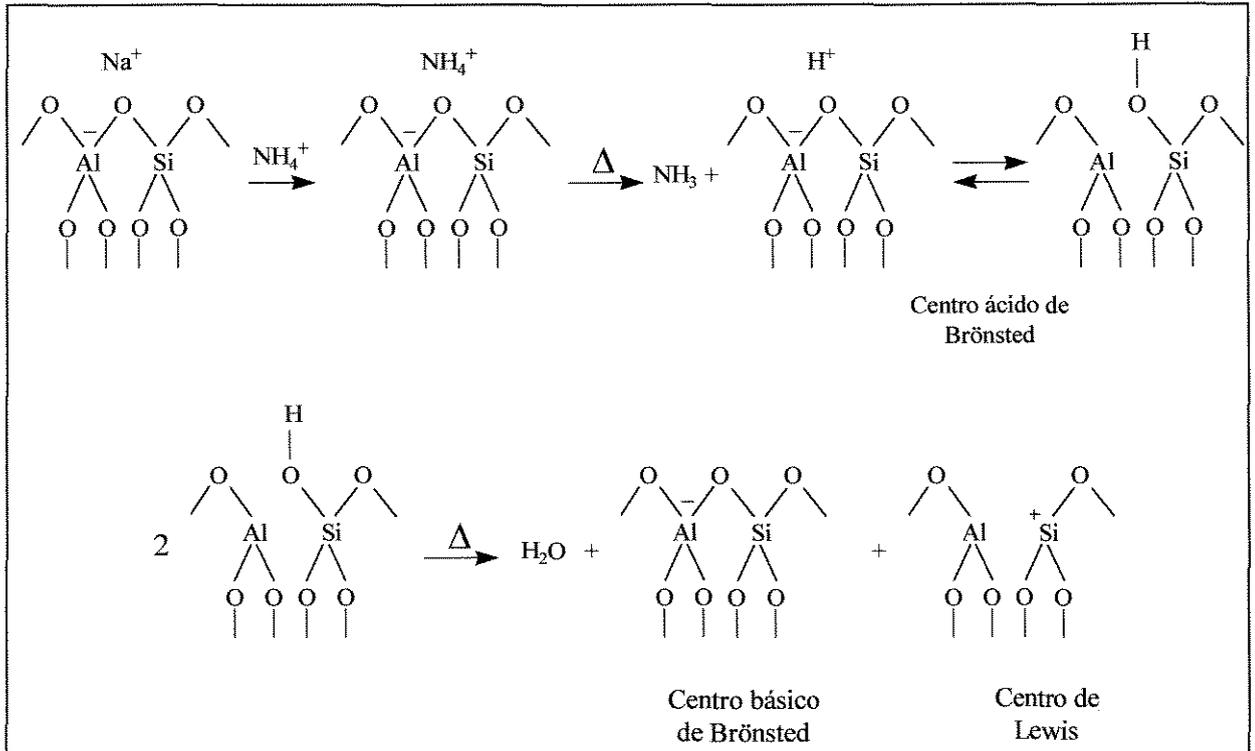


FIGURA 24 - Troca Iônica com Cloreto de Amônio

1.5.1.2.1.2 Troca Iônica Com Cátions Multivalentes

A troca iônica pode ser realizada por outros tipos de cátions, tais como cátions divalentes e trivalentes. De acordo com WARD (1969) e JACOBS (1974) a troca iônica com cátions trivalentes e, mais especificadamente, com terras raras, gera, na seqüência da calcinação da amostra, prótons sobre a superfície, além de conferir à zeólita uma elevada estabilidade térmica e hidrotérmica. O esquema de troca iônica com íons divalentes é mostrado na figura 25.

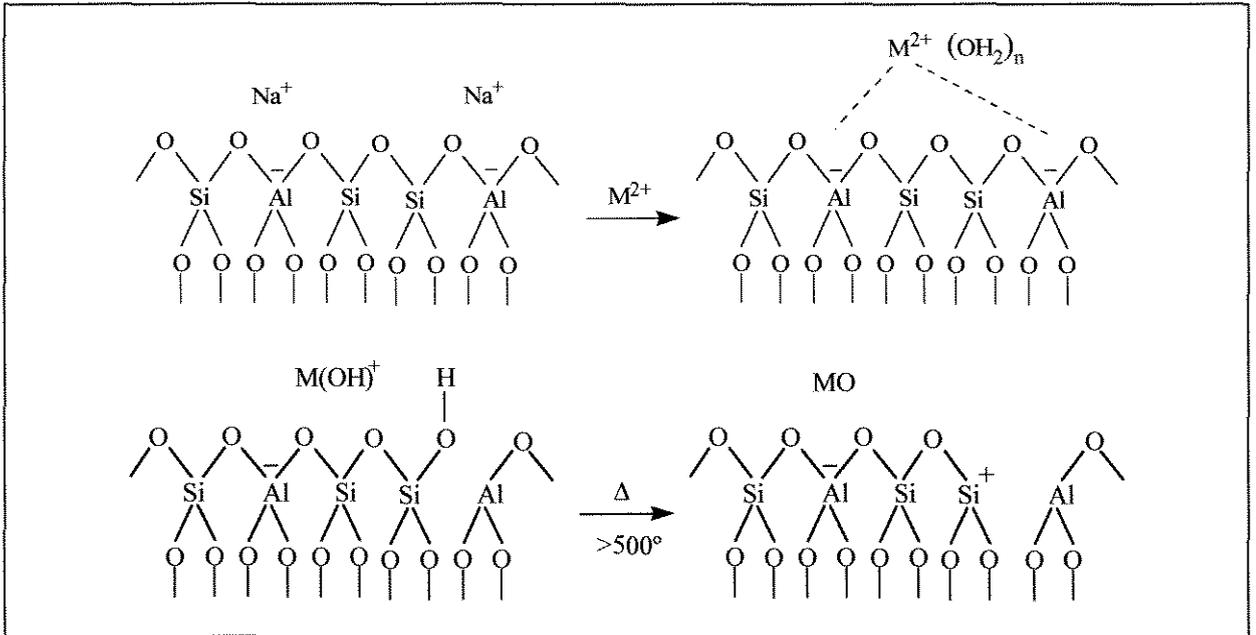


FIGURA 25 - Troca Iônica com Cátions Divalentes

O esquema de troca iônica com cátions trivalentes é mostrado na figura 26.

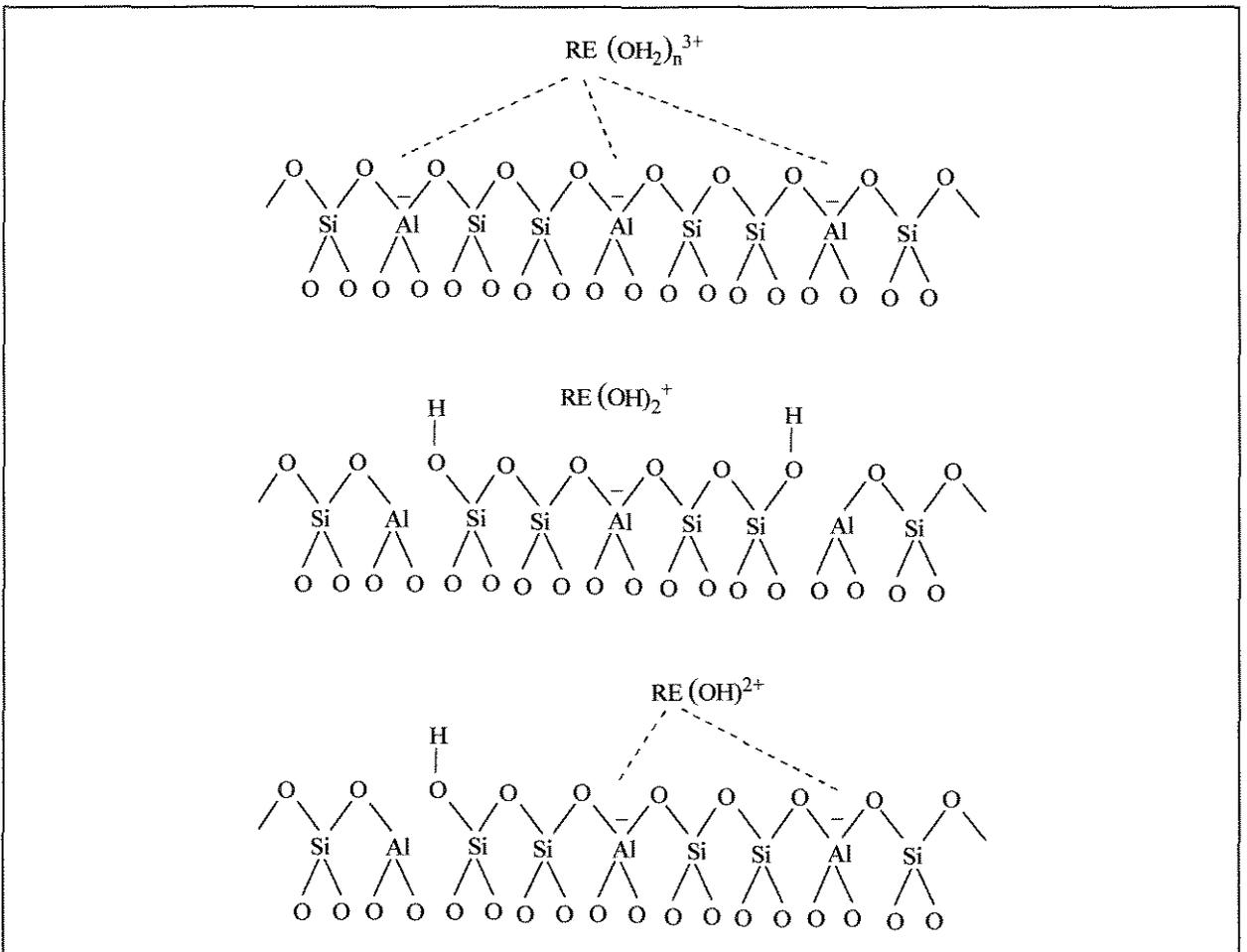


FIGURA 26 - Troca Iônica com Cátions Trivalentes

Troca iônica com haletos de metais de transição pode levar à formação de hidróxidos na superfície externa ou nos poros da zeólita. No entanto, quando a zeólita possui poros grandes, este problema pode ser evitado com a utilização de cátions complexados com amônia (GALLEZOT, 1983).

1.5.1.2.2 Desaluminização

A resistência da estrutura zeolítica a tratamentos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas aumenta ao diminuir a quantidade de alumínio estrutural, isto é, ao aumentar a relação Si/Al estrutural. No caso de desaluminização de zeólitas, foram desenvolvidos diversos processos sem afetar consideravelmente a estrutura cristalina. Na tabela 2 estão relacionados vários destes processos (SCHERZER, 1984).

Tabela 2 - Processos de desaluminização de zeólitas (SCHERZER, 1984).

A. Tratamento hidrotérmico de NH_4NaY . Formação de zeólitas Y ultra-estáveis (USY)

B. Tratamento químico direto. Reação com:

- EDTA, acetil-acetona e outros agentes quelantes.
 - CrCl_3 em solução.
 - $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ em solução
 - Vapores de SiCl_4 ou outros haletos.
 - F_2 gasoso.
-

C. Tratamento hidrotérmico e químico combinados. Reação de zeólitas ultra-estáveis com:

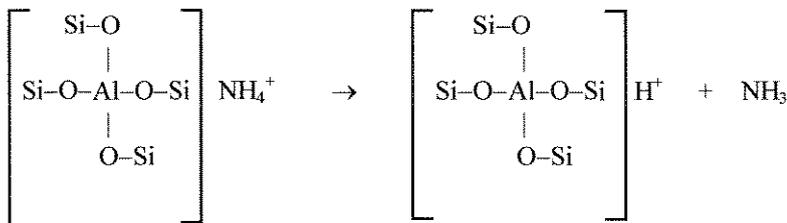
- Ácidos minerais (HCl , HNO_3 , etc.).
 - Bases (NaOH , KOH).
 - Sais (como KF).
 - Agentes quelantes (como EDTA).
-

O tratamento hidrotérmico das zeólitas é o método mais comumente utilizado na preparação de zeólitas desaluminizadas.

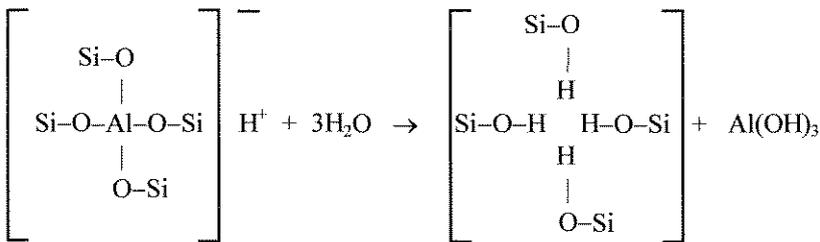
1.5.1.2.2.1 Ultra-Estabilização

O fenômeno da ultra-estabilização de Y envolve as etapas apresentadas o esquema abaixo (SCHERZER, 1984):

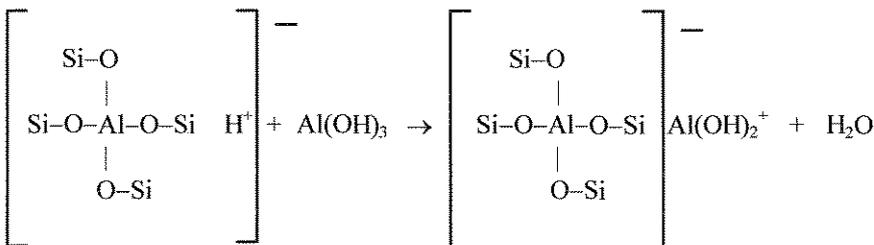
- 1) a zeólita sofre troca com amônio (NH_4NaY) passando por uma desamoniação para a formação de HY,



- 2) extração de Al da rede, deixando vazios estruturais na forma de ninhos de hidroxila,

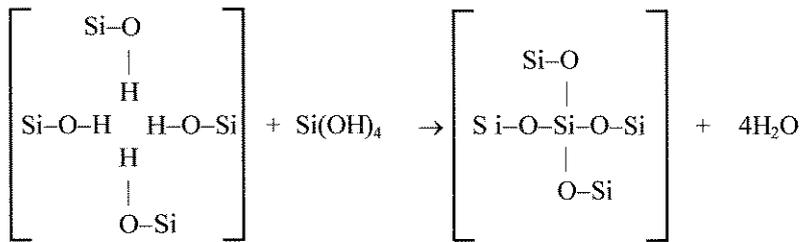


- 3) espécies básicas de alumínio, como Al(OH)_3 , podem reagir com o H^+ da rede, gerando espécies de alumínio não-estrutural (catiônicas),



A diferença nas distâncias interatômicas das ligações Si-O e Al-O (1,60Å e 1,7Å, respectivamente) deve conduzir a uma contração de 1 a 1,5% na cela unitária. O silício necessário para a reinserção poderá vir, por exemplo, das partes da estrutura que entraram em colapso durante o tratamento hidrotérmico, dando origem a um sistema

secundário de poros. O silício migra então para os vazios, preenchendo-os. Uma representação deste procedimento está esquematizado a seguir:



Nas zeólitas, apesar da cristalinidade da rede fornecer uma estrutura mais homogênea, os diversos ambientes possíveis para os grupos hidroxilas e átomos de alumínio, dependentes da proximidade de cátions e de outros sítios, resultam numa larga distribuição de forças ácidas. Modificações na estrutura da zeólita por processos tais como troca catiônica, tratamento térmico e remoção de alumínio, afetam acentuadamente a distribuição dos centros ácidos. Surge daí a importância da capacidade de modificação da estrutura zeolítica, podendo levar a catalisadores com alta seletividade para uma dada reação.

1.5.2 Propriedades e Aplicações das Zeólitas como Catalisadores

Em sistemas catalíticos heterogêneos, a transformação química no centro ativo nem sempre é a etapa controladora da velocidade de reação. Na realidade, a adsorção das moléculas reagentes que colidem com a superfície do catalisador, a dessorção de produtos na superfície interna do sólido, a difusão no sistema de poros da partícula, e a transferência externa para a fase em escoamento, podem representar individualmente ou em conjunto a etapa controladora da velocidade do processo.

A maior parte dos sítios ativos para reação está no interior do sistema poroso. Dependendo das dimensões, das aberturas dos poros, canais e cavidades do sólido e das dimensões e geometria das moléculas envolvidas na reação, a sua evolução pode sofrer fortes limitações (CARDOSO, 1991).

Para se avaliar a influência dos parâmetros físicos e geométricos no processo reacional em catalisadores zeolíticos é importante conhecer propriedades

características das zeólitas relacionadas. Além da importância da localização dos centros ativos, o efeito do “peneiramento molecular” deve ser levado em consideração, sendo possível, em razão do efeito citado, uma forma altamente seletiva de catálise, com a formação preferencial de determinadas moléculas segundo suas dimensões, conformação, etc., em relação às dimensões dos poros do sólido.

Três fatores podem ser analisados para verificar a existência da seletividade de forma, dependendo do sistema em estudo. Estes fatores incluem:

- a) a seletividade do reagente; quando ocorrem limitações de acesso dos reagentes aos sítios catalíticos existentes no interior das zeólitas. A figura 27 mostra o acentuado efeito do diâmetro dos poros na difusividade das moléculas, especialmente quando estes atingem dimensões próximas às das moléculas. Neste caso, denominado de difusão configuracional, a molécula praticamente tem que se adaptar às condições impostas pelo sistema poroso, caso contrário não tem acesso ao interior do sólido.

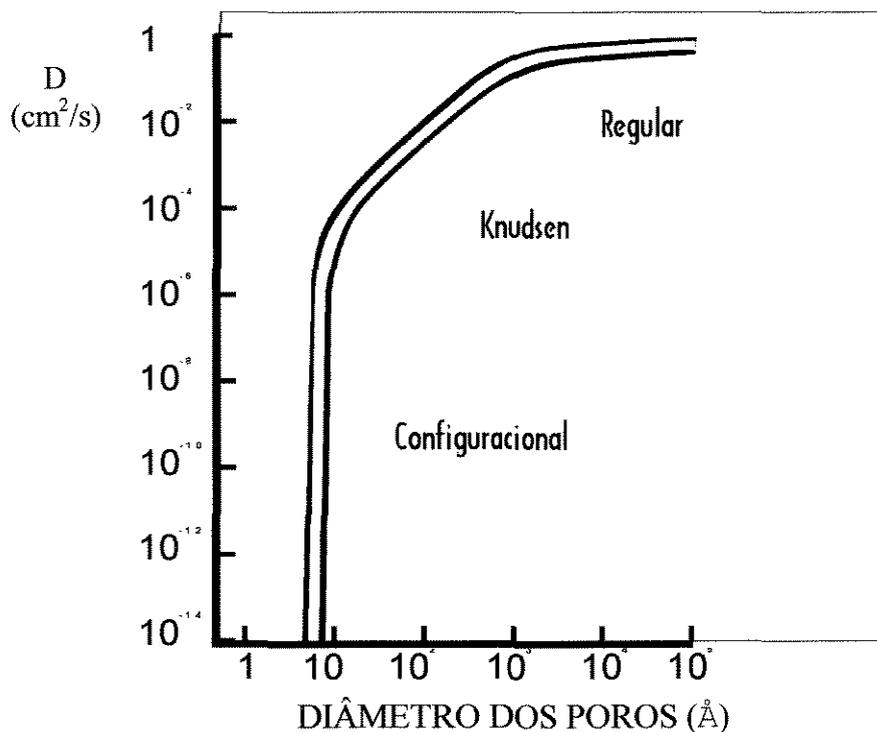


FIGURA 27 - Difusividade e tipos de difusão em função do diâmetro dos poros (WEISZ, 1973)

- b) seletividade de produto; quando produtos formados no interior dos canais sofrem restrições para sair. Os produtos não difundem com facilidade para fora do sólido, a concentração no interior do catalisador permanece em uma espécie de estado estacionário, próxima à concentração de equilíbrio. Ocorre frequentemente que esses produtos transformam-se em outros de menores dimensões, os quais difundem para o exterior do sólido.
- c) seletividade do estado de transição; é observada quando os sítios cataliticamente ativos estão em locais com pouco espaço, limitando a formação do estado de transição durante a reação química. Este tipo de seletividade de forma ocorre principalmente em reações que envolvem rearranjo molecular, ou em reações bimoleculares.

Essas limitações que podem influir sobre a velocidade de difusão nas zeólitas, são dependentes dos seguintes aspectos, de acordo com BARRER & PETERSON (1964):

- tamanho e forma de anel; nem mesmo moléculas orgânicas pequenas conseguem difundir de anéis de quatro a cinco átomos de oxigênio, tornando-se necessária uma considerável energia de ativação para permitir a passagem de água ou amônia pelos anéis de 6 átomos da cavidade β da zeólita, por exemplo; além disso, nem todos os anéis que contêm o mesmo número de átomos são equivalentes em tamanho devido a deformações e diferentes graus de planaridade;
- cátions presentes; número, tamanho e localização do cátion na rede cristalina têm efeito importante sobre o tamanho e forma do anel de entrada; como os cátions tendem a obstruir parcialmente os canais intracristalinos, a velocidade de difusão diminui muito quando a densidade de cátions aumenta;
- relação Si/Al; como as ligações Si-O são ligeiramente mais curtas que as ligações Al-O, a diminuição da quantidade de átomos de Al na rede cristalina pode determinar a pequena diminuição do anel; entretanto, como a cada

tetraedro de alumínio está associada uma carga negativa (AlO_4^-) e um cátion, a diminuição do número de átomos de Al corresponde diminuição da densidade de carga; o resultado final destes efeitos contrários é o aumento da velocidade de difusão quando a relação Si/Al aumenta.

- estrutura e polaridade do reagente; as velocidades de difusão variam inversamente com o peso molecular e com número de átomos de carbono em cadeia linear do reagente; quando a molécula reagente possui em sua estrutura grupamentos polares (-OH, -CO, NH_2) ou polarizáveis (C=C), podem se verificar fortes interações entre estes grupamentos e elementos da rede cristalina, principalmente os cátions, produzindo efeitos de “peneiramento molecular”; este efeito aumenta à medida que diminui a razão Si/Al da zeólita, devido ao aumento de concentração dos cátions.

O estudo realizado sobre as zeólitas e suas propriedades é de suma importância para se saber da atividade e natureza dos centros ativos nos catalisadores zeolíticos. Deve ser bem analisada a associação de cátions com grupos carboniogênicos, levando em consideração a teoria do campo eletrostático anteriormente citada. De modo geral, atualmente, admite-se que a teoria eletrostática não explica adequadamente a atividade catalítica das zeólitas e que a função do campo eletrostático seria a de promover a formação de centros ácidos que seriam os verdadeiros centros ativos.

CAPÍTULO 2
PROCEDIMENTOS
EXPERIMENTAIS

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Introdução

O processamento de matérias primas com base em carboidratos sacarídicos via hidrogenações catalíticas heterogêneas, recorrendo à atividade do rutênio, é realizada em presença de catalisadores suportados. Propriedades físico-químicas, geométricas e estruturais dos materiais zeolíticos os indicam como suportes para a formulação de sistemas catalíticos com atividades para a transformação de mono, di e polissacarídeos em polióis e/ou glicóis.

Preparações foram efetuadas a partir do precursor $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ por troca iônica com uma zeólita do tipo NaY e duas de suas modificações (CaY e USY), obtendo-se os catalisadores Ru/NaY, Ru/CaY e Ru/USY. Os sistemas preparados tiveram suas caracterizações compreendidas, tendo em vista a determinação de propriedades físicas e químicas dos sólidos, relacionando-as às atividades hidrogenantes de mono e dissacarídeos. Efeitos relativos às transformações dos reagentes em polióis, identificam atividades hidrolisantes e/ou hidrogenantes, servindo de base às avaliações dos catalisadores preparados.

2.1. Preparação dos Catalisadores Suportados Zeolíticos

Os catalisadores com base em rutênio foram preparados com suportes zeolíticos utilizando zeólitas do tipo Y. Aplicou-se como material de partida uma zeólita NaY fornecida pelo CENPES - PETROBRÁS, com razão sílica-alumina de 5,35 e cuja análise química por fluorescência de raios-X mostrou a seguinte composição: 66,1% p/p SiO_2 , 21% p/p Al_2O_3 , 12,9% p/p Na_2O e cristalinidade de 111%. Esta zeólita foi modificada para se obter outros dois suportes nas formas USY e CaY. Nos dois casos utilizou-se processo de troca iônica com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e CaCl_2 respectivamente.

Os suportes preparados foram utilizados para a deposição de sais de rutênio por troca iônica, com conseqüente redução ao estado metálico, formando o catalisador suportado.

2.1.1. Tratamento e Modificação dos Suportes Zeolíticos

A zeólita Y na forma sódica, com alta pureza e cristalinidade, foi submetida a um tratamento preliminar para utilização direta como suporte para o rutênio.

Modificações na zeólita NaY foram realizadas preparando-se as formas CaY e USY.

Para remover possíveis sítios de defeitos de sódio na rede cristalina, as amostras da zeólita NaY foram suspensas em solução $1,00 \times 10^{-2}$ mol/L de cloreto de sódio e $1,00 \times 10^{-2}$ mol/L de hidróxido de sódio e deixadas sob agitação à temperatura ambiente por vinte e quatro horas seguindo o mesmo procedimento realizado por PASTORE (1991). O sólido foi filtrado e lavado com grande quantidade de água, até que a água de lavagem não apresentasse mais íons cloreto identificados no teste de precipitação com nitrato de prata. A amostra da zeólita foi então seca em estufa a uma temperatura de 120°C e depois mantida em dessecador sobre uma solução saturada de cloreto de amônio até sua utilização.

A zeólita USY foi preparada por troca iônica na forma NH_4Y , utilizando-se 50g de zeólita NaY e solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 16% p/p de modo a que a percentagem de sólidos na suspensão final fosse 15% p/p. Uma vez obtida a suspensão e tendo a temperatura alcançado 70°C manteve-se a suspensão sob agitação por 30 minutos. Seguiu-se uma etapa de calcinação de NH_4^+ em cadinhos de porcelana, tampados e colocados em mufla pré-aquecida (150°C). A temperatura foi então gradualmente elevada até 600°C (cerca de 30 minutos), sendo a amostra calcinada a esta temperatura por cerca de 40 minutos para se obter a forma mais estável que a HY. Esta etapa foi realizada nos laboratórios do CENPES-PETROBRÁS.

Trocas iônicas intensivas (três) com solução 0,01M de CaCl_2 foram efetuadas para se obter a zeólita modificada CaY. O procedimento foi realizado agitando-se vigorosamente a zeólita NaY à temperatura ambiente por 18 horas em excesso de solução aquosa de CaCl_2 . A relação zeólita/solução foi de 10g/L. Após filtração do material a amostra CaY foi lavada com água deionizada e seca a 50°C.

2.1.2. Metodologia de Deposição do Rutênio em Zeólitas por Troca Iônica.

São descritos na literatura OZIN & GIL, (1989); ZALDIVAR et al. (1991); HOFFMANN et al. (1992), vários processos para a imobilização de complexos em zeólitas Y, sendo que os mais utilizados são a oclusão de complexos metálicos na espécie hospedeira e a imobilização de complexos na superfície do suporte. Métodos de oclusão e deposição de partículas metálicas e complexos nas cavidades zeolíticas envolvem a preparação de “clusters” metálicos ocorrendo geralmente com a reação de troca entre espécies aquo-metal ou complexos catiônicos de tamanho adequado ao diâmetro de poro da zeólita que está sendo utilizada. O metal ou complexo localizado nos sítios específicos de troca iônica da zeólita, pode ser reduzido termicamente na presença de H₂. Estes métodos geram sítios ácidos ou do tipo catiônicos nos sítios anteriormente ocupados pelo cátion metálico ou pelo complexo iônico.

Na preparação de complexos ocluídos na cavidade zeolítica, o método mais utilizado é a reação de troca iônica entre a zeólita e o metal de interesse e em seguida a introdução dos ligantes, estudo feito por MARUSZEWSKI et al. (1991). Em muitos casos pode-se efetuar a troca diretamente entre o complexo e a zeólita como visto por GOLDWASSER et al. (1989).

Diferentes métodos de preparação de catalisadores empregando zeólitas e complexos de rutênio ocluídos, utilizam as zeólitas tipo faujasita, X e Y, por causa do tipo de estrutura que elas apresentam, com diâmetros de poro da ordem de 7,4 Å e diâmetros de cavidade de aproximadamente 13 Å, GIANNETTO (1990).

Zeólitas contendo metais de transição do grupo VIII são geralmente preparadas pela técnica de troca iônica com uma solução de amino-complexos tais como o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ entre outros. Estes amino complexos catiônicos são geralmente estáveis em solução num amplo intervalo de pH e muito adequados para as reações de troca iônica. As amostras trocadas são então tratadas termicamente em diferentes atmosferas gasosas e em seguida reduzidas em atmosfera de hidrogênio à temperaturas elevadas. Em geral, o precursor do Ru metálico, é introduzido na zeólita NaY por troca

iônica com $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ seguida de decomposição térmica e redução. A redução deve ocorrer em função da presença de NH_3 ou H_2O durante a decomposição.

Segundo ALLEN & SENOFF (1967) e ARMOR & TAUBE (1970), os trabalhos em laboratório com os compostos de rutênio (III) exigem na maioria das vezes o emprego de atmosfera inerte, pois estes compostos são facilmente oxidados pelo oxigênio do ar. Tem-se utilizado o gás nobre Argônio nos trabalhos onde uma atmosfera inerte se faz necessária. O uso de atmosfera de Nitrogênio não é conveniente, porque alguns compostos de rutênio podem reagir com o gás.

2.1.3. Preparação dos Catalisadores Zeolíticos com Rutênio

O sal precursor empregado na preparação dos catalisadores foi o cloreto de hexaaminrutênio (III), $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ com pureza 99%, fornecido pela STREM CHEMICALS Inc. Todos os reagentes utilizados possuíam pureza analítica (P.A.) MERCK e os gases pureza de 99,9% (WHITE MARTINS).

Preparações pelo método da troca iônica consistiram em agitar por um período de tempo, uma mistura de suporte e solução de sal de metal, seguindo-se operação de filtração, com decomposição lenta e redução a elevada temperatura em atmosfera de hidrogênio.

Em um balão de fundo chato, à temperatura ambiente e sob agitação, 20g da amostra foi trocada com uma solução de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ contendo quantidade estequiométrica de complexo para obter níveis de troca de 50% da capacidade de troca do cátion. O complexo foi dissolvido em uma solução fracamente ácida de HCl (pH = 4,5). A solução foi então misturada com a zeólita e agitada continuamente por 50 horas à temperatura ambiente. Excesso de solução foi usado para manter o pH aproximadamente constante durante a troca. Em seguida, a mistura foi filtrada e lavada abundantemente com água, até não mais se observar a presença de íons cloreto, pelo teste de precipitação com nitrato de prata. O catalisador preparado sofreu decomposição lenta, em atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$

até atingir a temperatura de 450°C, permanecendo nesta, por duas horas. A redução foi feita em hidrogênio puro a 450°C, por duas horas.

A amostra branca, assim obtida foi seca e mantida em dessecador sob vácuo e ao abrigo da luz.

2.2. Caracterização dos Catalisadores Zeolíticos com Rutênio

A identificação de propriedades físicas, químicas e estruturais dos catalisadores zeolíticos a base de rutênio preparados, tem em vista a caracterização de efeitos relacionados a atividade química do material. Diferentes possibilidades decorrentes da formação do suporte e da estrutura e interação do metal suportado poderão interferir sobre a atividade e seletividade para reações heterogêneas em meio hidrogenante. A manutenção destas características implica em estabilidade do catalisador e está relacionada às propriedades identificadas.

Durante o procedimento de tratamento dos suportes e preparação dos catalisadores suportados foram efetuadas operações de troca iônica, as quais obedeceram controle de composição por via química úmida com teores metálicos determinados por fotometria de chama e absorção atômica.

Informações a respeito das cristalinidades foram obtidas por difração de raios-X. Análises térmicas gravimétricas diretas, de quimissorção de hidrogênio e de redução programada de temperatura fornece dados de estabilidade dos materiais preparados, identificação de compostos intermediários, área metálica superficial, dispersão metálica e condição de temperatura de redução. Características superficiais e de volume das estruturas porosas formadas foram obtidas a partir de medidas de adsorção de gases inertes.

No presente trabalho foram aplicadas aos catalisadores zeolíticos com rutênio as técnicas de caracterização de fotometria de chama, absorção atômica, difração de raios-X, método de B.E.T. com determinação do volume de microporos, redução à temperatura programada, análise termogravimétrica e quimissorção.

2.2.1 Espectrometria de Emissão de Chama

Visando a determinação dos teores de Na e Ca presentes nos suportes zeolíticos procedeu-se a análise dos materiais solubilizados (Anexo 1). As soluções dos suportes zeolíticos (NaY, CaY e USY) e dos catalisadores Ru/NaY, Ru/CaY e Ru/USY, submetidas a análise foram introduzidas numa chama, sob a forma de finas gotículas, onde sofreram dessolvatação, vaporização e atomização. O emprego da solução nebulizada permitiu a sua distribuição uniforme através do corpo da chama e a introdução de uma fração representativa da amostra. (WILLARD et al., 1965).

A determinação de Na nas amostras das zeólitas NaY, CaY, USY e dos catalisadores Ru/NaY, Ru/CaY e Ru/USY, foi feita utilizando-se um fotômetro de chama MICRONAL modelo B262.

2.2.2 Espectroscopia de Absorção Atômica

Os teores metálicos de Ca e Ru das amostras foram quantificados por espectroscopia de absorção atômica. O método tem como base a absorção de energia radiante por átomos neutros não excitados, em estado gasoso. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental é capaz de absorver as radiações com comprimento de onda iguais aos das que ela, quando excitada aos níveis de energia mais altos, emite.

O equipamento utilizado nesta análise, foi um Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Duplo Feixe modelo CG 7000BC com lâmpada de rutênio (ou de cálcio) com corrente de lâmpada de 10 mA, combustível acetileno, suporte ar, estequiometria oxidante e comprimento de onda de 349,9 nm para o rutênio e 422,7nm para o cálcio, tendo tendo sido analisadas amostras dos catalisadores Ru/NaY, Ru/CaY e Ru/USY.

2.2.3 Difração de Raios - X (XRD)

Esta técnica baseia-se no princípio que utiliza a diferença de caminho ótico entre dois feixes difratados por planos adjacentes.

Obtêm-se através do método, informações a respeito da estrutura e composição de materiais cristalinos, no que diz respeito a totalidade da amostra, ou ainda relativo à determinação do tamanho das partículas do material analisado segundo MARTINS (1986).

A difração de raios-X parte do princípio de que os cristais são formados por átomos regularmente espaçados, que atuam como centros de difração, para os raios X que são ondas eletromagnéticas com comprimento da mesma ordem de grandeza da distância interatômica nos cristais.

O difratograma resultante da análise por incidência de raio-X é obtido fazendo-se a varredura da amostra com a variação contínua do ângulo de incidência do feixe de raios-X, onde pode-se observar a intensidade do sinal refletido pela amostra em função do ângulo de incidência da radiação. As raias de difração observadas correspondem à combinação de ângulos de incidência com distâncias interplanares, para as quais houve interferência construtiva das ondas refletidas, aumentando a intensidade do sinal emitido.

A difração de raios-X foi utilizada neste trabalho com o objetivo de examinar a cristalinidade dos catalisadores. As amostras foram analisadas pelo método do pó em um difratômetro Philips modelo PW1820 pertencente ao CENPES - PETROBRÁS. A radiação X oriunda de uma fonte de cobre incidiu diretamente sobre a amostra. Foi utilizada radiação de cobre K_{α} de comprimento de onda $1,5418 \text{ \AA}$, monocromador de carbono e detector de cintilação. A velocidade de varredura foi de $0,05 \text{ graus/seg}$.

2.2.4 Infravermelho com Adsorção de CO

A técnica de espectroscopia de infravermelho com adsorção de CO fornece informações sobre a natureza e posição dos grupos OH presentes na estrutura zeolítica ($3200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), bem como o número, posição e natureza das espécies catiônicas que estão presentes na zeólita ($1900 - 2400 \text{ cm}^{-1}$). O monóxido de carbono em razão de suas dimensões pode ser utilizado como molécula sonda. A molécula de CO é pequena o suficiente para penetrar nas supercavidades das zeólitas Y, embora grande

para entrar nas unidades sodalíticas ou prismas hexagonais. Apresenta uma distribuição de carga assimétrica e é facilmente polarizada, sendo, por essa razão, sensível a fortes campos eletrostáticos ao redor dos cátions trocados, como explicam COUGHLAM & KEANE (1990).

As caracterizações dos sistemas catalíticos preparados via infravermelho com adsorção de CO forneceram espectros de absorção utilizando-se um equipamento FTIR PERKIN-ELMER 2000, recorrendo-se ao método da pastilha auto suportada descrito por HAIR (1967). As amostras sob a forma de pastilhas auto suportadas com espessura de $9,82 \text{ mg.cm}^{-2}$ foram aquecidas à 450°C sob vácuo de 10^{-5} Torr e depois reduzidas à mesma temperatura, em fluxo de H_2 (50 mL/min) por uma hora, seguida de vácuo de 10^{-5} Torr à mesma temperatura. Em seguida foram expostas a 30 Torr de CO, por 30 minutos e posteriormente submetidas ao vácuo de 10^{-5} Torr antes de obter-se o espectro. Os espectros de IR foram obtidos operando na faixa de $1800 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ com resolução de 2 cm^{-1} , registrando-se 50 varreduras por espectro, e usando-se como “background” as respectivas amostras reduzidas.

2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica de caracterização onde a variação de massa de uma dada substância é acompanhada em função da variação crescente da temperatura. A curva termogravimétrica resultante fornece informações sobre a estabilidade térmica, composição da amostra inicial e compostos intermediários que porventura se formem no decorrer da variação da temperatura.

A instrumentação requerida para realizar o termograma inclui basicamente: uma microbalança, um forno elétrico para o aquecimento da amostra, um programador-controlador de temperatura, um sistema pneumático para os gases de tratamento e um sistema de aquisição e tratamento de dados.

O equipamento empregado para realizar as análises termogravimétricas neste trabalho foi uma microbalança PERKIN-ELMER modelo TGA7.

A massa de sólido utilizada tanto nos ensaios de calcinação quanto nos de redução foi de 10 mg sendo empregada uma taxa de aquecimento de 10°C/min para todos os experimentos. Outros procedimentos observados na execução das análises foram:

- distribuição da amostra uniformemente no porta - amostra;
- pré-tratamento da amostra a 450°C sob fluxo de N₂ por 3 horas;
- faixa de temperatura da análise entre 80°C e 900°C;
- vazão do gás de tratamento de 25 mL/min, tanto para os ensaios de calcinação (sob nitrogênio ou ar), como para os de redução (sob mistura 2% H₂ e 98% N₂).

2.2.6 Quimissorção de H₂

Além das técnicas conhecidas para obtenção da área superficial total e distribuição dos tamanhos de poros de um catalisador, procura-se caracterizar o material catalítico através da determinação da sua área metálica superficial e dispersão.

Devido à necessidade de se medir a dispersão do rutênio em diferentes tipos de zeólitas (NaY, USY e CaY) foi feita a quimissorção de H₂ para a caracterização dos catalisadores de rutênio metálico suportado.

Baseado no trabalho de UNER et al. (1995), foram selecionados os parâmetros de análise. A tabela de pressão utilizada segue a metodologia adotada por MASTHAN et al. (1990).

As condições de operação do método foram analisadas e identificadas, em função da possibilidade de ocorrência de “spill-over” de H₂. UNER et al. (1995), estudaram a caracterização de Ru/SiO₂ por quimissorção de H₂ e definiram condições de análise onde a ocorrência de “spill-over” era minimizada.

No presente trabalho cerca de 300 mg de amostra foram pré-tratadas in situ a 300°C em fluxo de He, por uma hora. A redução foi feita à temperatura de 450°C em fluxo de H₂ por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Operou-se com

vazão total dos gases tendo sido fixada em 28,8 cm³/min à razão Ar/H₂ = 3/1, ou seja, vazão de argônio de 21,6 cm³/min e vazão de hidrogênio de 7,2 cm³/min.

MASTHAM et al. (1990) verificaram, para este tipo de medida, que o paralelismo entre as isotermas de adsorção total e a de fisissorção é obtido a pressões elevadas. Foi utilizada uma tabela com 9 pontos de pressão (75, 125, 200, 250, 300, 400, 500, 600 e 700 mmHg) com intervalo de 10 seg para o equilíbrio de pressão. A análise foi feita à temperatura ambiente (25°C). Entre a primeira e a segunda análise foi dado um intervalo de 15 minutos.

As duas isotermas, dispostas em um gráfico de $\mu\text{moles de H}_2$ adsorvido (CNTP) “contra” pressão de equilíbrio, extrapoladas até a pressão zero, forneceram por diferença, o número de $\mu\text{moles de H}_2$ adsorvido quimicamente. Com a determinação do número de átomos superficiais do metal por grama de catalisador, foram obtidos os valores do grau de dispersão do metal sobre o suporte. Conhecido o valor da dispersão determinou-se o valor da área metálica específica. As equações utilizadas encontram-se no Anexo 2.

2.2.7 Medidas de Adsorção de Nitrogênio

O nitrogênio à temperatura do nitrogênio líquido (-167°C) é o adsorbato mais utilizado em análises de adsorção, embora vários outros possam ser utilizados. O uso de temperaturas baixas favorece a adsorção com forças fracas, o que facilita as medidas experimentais, segundo GIANNETTO (1990).

A adsorção nos espaços intracristalinos regulares das zeólitas conduz a uma isoterma do tipo I, na classificação de Brunauer, conforme mostra a figura 28, a qual indica um quase completo preenchimento dos poros a pressões relativamente baixas. Nestas isotermas, a adsorção aumenta rapidamente e logo alcança um valor constante para pressões relativamente baixas ($p/p_0 < 0,15$). Este tipo de isoterma é proveniente de uma adsorção em multicamadas e o valor limite da adsorção reflete um completo preenchimento dos microporos, o que caracteriza sólidos essencialmente microporosos, como é o caso das zeólitas.

Isotermas do tipo I, são caracterizadas por um patamar horizontal ou quase horizontal. Próximo ao eixo $p/p_0=1$, a curva pode apresentar um aumento acentuado de volume como pode ser visto na figura 28.

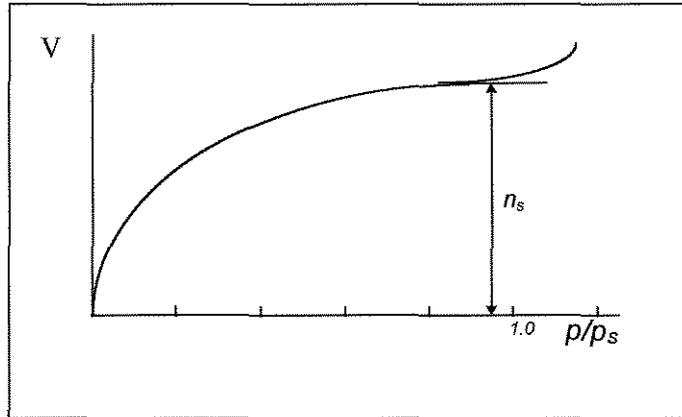


FIGURA 28 - Isoterma de Adsorção para sólidos microporosos
Isoterma do tipo I.

No Anexo 3 são mostrados outros tipos de isotermas de adsorção.

A área específica pode ser calculada através de métodos tendo como base o modelo de Langmuir, a equação BET, ou segundo o método do diagrama t (Anexo 4).

Pelo modelo clássico de Langmuir, a capacidade de adsorção da monocamada (ηm) poderia ser convertida em área específica A .

Segundo SING & GREGG (1982), o valor A não representa a área da superfície específica real. De fato, em poros muito estreitos, o mecanismo de adsorção seria de enchimento de poros mais do que cobertura de superfície. Então, o patamar da isoterma tipo I representa o enchimento dos microporos com adsorvato por um processo similar, mas não idêntico à condensação capilar. Um alto valor da constante C , presente na equação de BET relacionada exponencialmente ao valor de adsorção da primeira camada, serve como indicação da presença de microporos mas não permite o cálculo do volume dos microporos também devido às razões apresentadas acima.

2.2.7.1. ANÁLISE “t-plot”

O fundamento do método consiste na adsorção física de moléculas de um gás pela superfície de um sólido. É escolhido um gás cujas moléculas são suficientemente pequenas para penetrar nos poros do sólido, como por exemplo, o gás nitrogênio. Neste caso, a área superficial específica é calculada a partir da quantidade de gás adsorvido em uma monocamada, uma vez conhecida a área coberta por cada molécula do gás. Os dados experimentais obtidos são o volume do gás adsorvido na monocamada, a partir de diversos valores do volume total de gás adsorvido e a correspondente pressão total na temperatura de condensação (-196°C) do referido gás (N_2).

A equação de HARKINS & JURA (Anexo 4) fornece o valor de t em Å, como uma função da pressão relativa p/p_0 . A figura 29 mostra as formas do diagrama t .

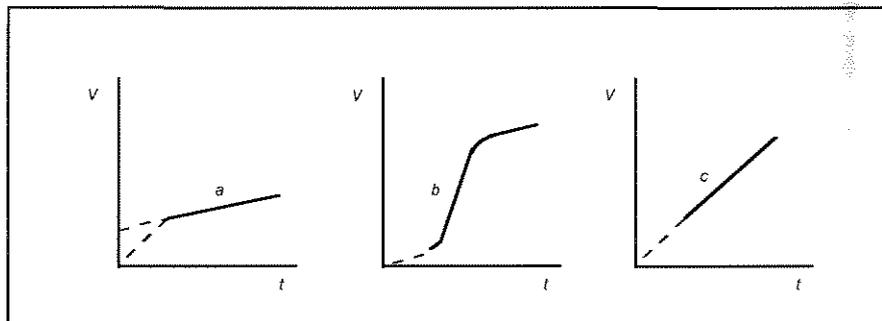


FIGURA 29 - Formas do Diagrama t : a) Microporos, b) Mesoporos; c) Macroporos (SING & GREGG, 1982)

A intersecção com o eixo V fornece a contribuição de microporos, enquanto que a inclinação da zona linear da curva é proporcional à área de mesoporos mais a área externa da partícula.

Uma das maneiras de se verificar desvios nas isotermas de adsorção, podendo representar um indicativo de porosidade secundária, é através do diagrama “ t -plot”. O método do diagrama t (espessura estatística) ou “ t -plot” é o mais indicado para o cálculo da área da superfície específica de microporos.

Segundo LIPPENS & DE BOER (1965) a introdução de mesoporos num sistema microporoso implica num desvio para cima na reta “t-plot” como mostra a figura 30.

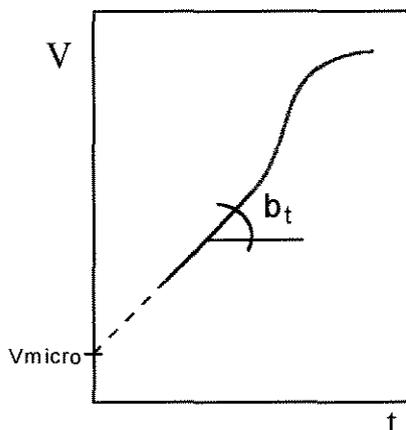
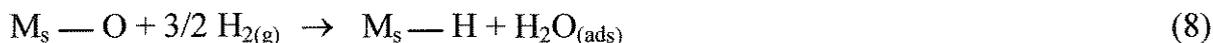


FIGURA 30 -Diagrama t-plot, (V = volume de N₂ adsorvido).
(SING & GREGG, 1982).

O método dinâmico para a determinação da superfície dos três suportes zeolíticos (NaY, USY e CaY) e dos catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY, foi empregado. Foi utilizado um equipamento MICROMERITICS ASAP 2400, com a adsorção do N₂ sendo feita à temperatura do nitrogênio líquido, após tratamento de 0,20 g da amostra a 623K a vácuo, até completa desgaseificação. Estas medidas apresentam uma precisão de $\pm 8\%$ para a área de microporos $\pm 7\%$ para a área de mesoporos. Na determinação da área superficial foi usada uma mistura gasosa de He/N₂ (13/87 %). As amostras foram previamente aquecidas a 150°C por meia hora sob atmosfera da mistura gasosa para eliminar condensados existentes nos poros das amostras sólidas.

2.2.8 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A redução de um catalisador metálico suportado previamente oxidado, obedece a equação 8, dada a seguir:



sendo M_s um átomo de Ru superficial ou exposto.

Além disso são conhecidas as estequiometrias de adsorção a 293 K, $O/H = 1$ e $H/M = 1$, para este metal.

Os métodos de temperatura programada são caracterizados como transientes, envolvendo o aquecimento de uma amostra de catalisador sob uma programação de temperatura normalmente linear.

A técnica de TPR consiste na passagem de um gás redutor sobre um catalisador contido em um reator. Este é aquecido aumentando a temperatura a uma determinada taxa de aquecimento, com o auxílio de um programador de temperatura, sendo a taxa da reação registrada pela medida da variação da concentração ou pressão do gás (reagente ou produto) ou pela alteração do peso da amostra.

Os métodos experimentais podem portanto, ser divididos em termos do controle da redução. O precursor metálico, previamente oxidado (ou não) é submetido a um aumento de temperatura programada, enquanto uma mistura de gás redutor (normalmente hidrogênio diluído em gás inerte: N_2 ou Ar) passa sobre ele, e então a velocidade de redução é medida pelo monitoramento da composição do gás na saída do reator. As informações derivadas destes efluentes gasosos fornecem os perfis de redução característicos do material analisado. A posição de cada pico de concentração no perfil de redução reflete a natureza química e o ambiente do componente químico. A área do pico, por sua vez, permite a quantificação da concentração do elemento químico no sólido em análise. A resposta relativa à taxa máxima de redução corresponde a uma temperatura que é função do tipo de metal e da força de adsorção dos seus sítios, a qual pode ser influenciada pelo suporte ou por um segundo metal.

Os perfis de TPR dos catalisadores preparados neste trabalho foram obtidos a partir de 100 mg do catalisador introduzidos no reator de quartzo em forma de U. Na operação, as vazões do gás referência (N_2) e do gás mistura redutora ($2\%H_2 + 98\%N_2$) foram ajustadas para 30mL/min para cada tipo de gás, mantendo-se o reator na posição adequada, monitorando-se a taxa de aquecimento ($10^\circ C/min$) no Controlador Programador. O registro da análise transiente foi feito através do Detector de

Condutividade Térmica (DCT), acoplado em linha com um microcomputador PC 386. No final de cada experiência os dados foram gravados e em seguida transformados em perfis de redução.

2.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os catalisadores de rutênio preparados segundo o método da troca iônica, descrito anteriormente, tiveram suas atividades avaliadas com base na reação de hidrogenação da glicose. Este monossacarídeo foi selecionado como reagente modelo, tendo em vista o teste de atividade dos catalisadores para hidrogenação de carboidratos.

2.3.1 Aparelhagem e Modo Operatório

Os experimentos foram realizados em um reator trifásico, do tipo de lama (slurry), processando-se soluções aquosas de glicose com concentração inicial de 50g/L em presença de uma suspensão de catalisador a 5% em peso relativo à massa da solução. O reator de aço inoxidável foi aquecido eletricamente e a temperatura controlada por um controlador de temperatura.

A figura 31 mostra a montagem experimental composta do reator a leito de lama. O sistema opera fechado para as fases sólida e líquida e aberto para a fase gasosa. O hidrogênio é introduzido através de um difusor na base do reator mantendo-se a pressão do reator constante (12 atm) com ajuda de uma válvula reguladora de pressão. A temperatura de reação é regulada e medida através de termopares e reguladores do tipo PI.

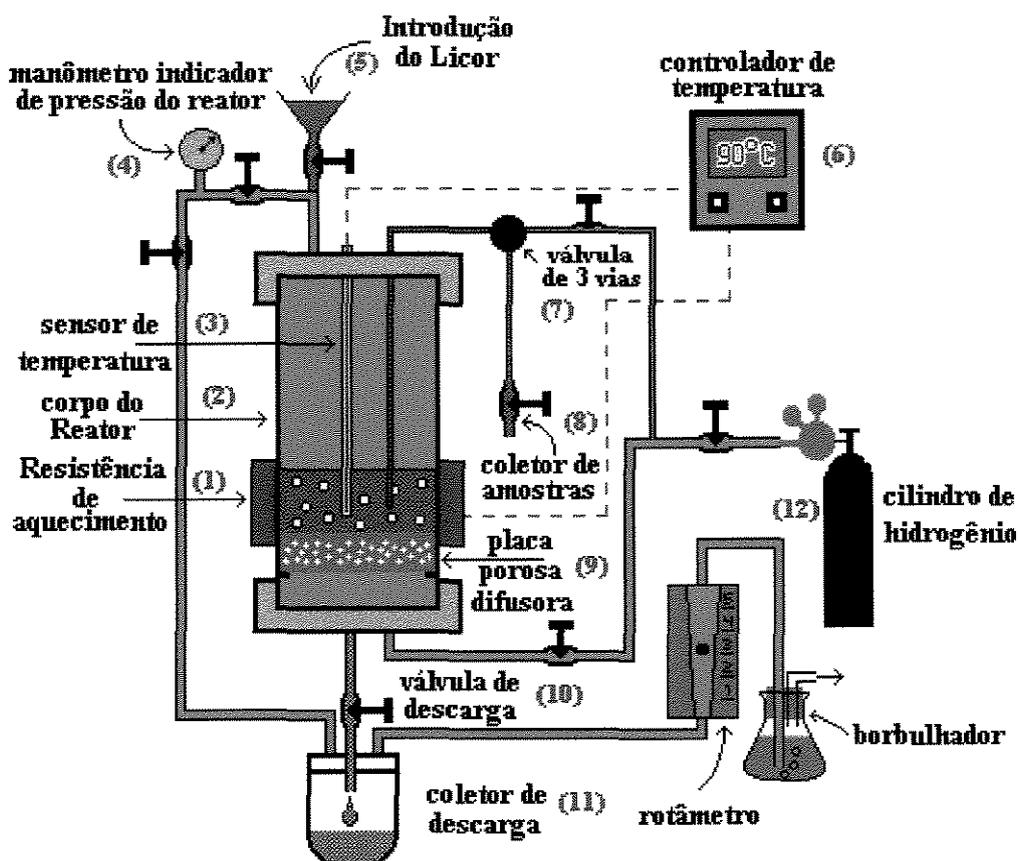


FIGURA 31 - Montagem Experimental

Após o estabelecimento da temperatura da reação inicia-se a tomada de amostras, tomando-se a amostra inicial num tempo t_0 de processamento. Amostras de 0,5 mL foram coletadas regularmente (a cada 30 minutos) pela abertura de uma válvula conectada a um tubo capilar contendo na extremidade um filtro imerso no meio da reação. As amostras foram imediatamente esfriadas, filtradas através de um filtro de $0,45\mu\text{m}$, antes de serem analisados por High Performance Liquid Chromatography (HPLC) usando uma coluna AMINEX - CARBOIDRATO ($0,78 \times 30\text{cm}$). O método cromatográfico utiliza como fase móvel H_2O , deionizada, filtrada e degaseificada conduzido por uma bomba CG 480-E com velocidade do fluxo de $0,5 \text{ mL/min}$. A temperatura da coluna foi mantida a $80^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ em sistema de aquecimento conectado com um controlador de temperatura. O injetor (válvula Rheodyne) foi equipado para receber $20 \mu\text{L}$. Os resultados das análises foram registrados através de um sistema de aquisição de dados, contido em um PC.

2.3.2 Processamento Catalítico de Sacarídeos

Os testes de avaliação dos catalisadores para a hidrogenação da glicose tendo mostrado atividade dos catalisadores, indicaram a possibilidade de processamento de outros sacarídeos. Operou-se no reator leito de lama a hidrogenação da frutose e da sacarose. Tendo em vista a otimização do processo em termos de seletividade em polióis, procurou-se quantificar a influência dos parâmetros de operação, tempo de reação, temperatura e tipo de catalisador. Sob pressão fixa de 12 atm, tem-se para os três catalisadores a temperatura do meio, realizando-se experiências a 90°C, 110°C e 135°C, para tempos de reação de 0 a 2,5 horas. Através do método cromatográfico de análise (HPLC) foram identificadas e quantificados reagentes e produtos (manitol e sorbitol) das reações processadas.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS E
DISCUSSÃO

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visando o processamento catalítico de mono e dissacarídeos por hidrogenação em fase líquida aplicou-se metodologia de preparação de catalisadores de rutênio suportado em zeólitas do tipo Y. Os materiais formados foram caracterizados, identificando-se suas composições, estruturas e características inerentes às suas propriedades catalíticas. Testes de avaliação foram realizados em presença de monossacarídeos indicando possibilidades de utilizações posteriores para o processamento de dissacarídeos.

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados das análises de caracterização dos suportes zeolíticos e dos catalisadores suportados de rutênio.

Correlações qualitativas são estabelecidas entre as características observadas e os resultados das reações de hidrogenação de monossacarídeos em presença dos sistemas preparados. Extensão aos resultados das reações do processamento da sacarose são discutidos e relacionados às avaliações realizadas com a glicose e a frutose.

Com base nas evidências experimentais identificadas, analisou-se o comportamento cinético do processo de hidrogenação direta da sacarose a 135°C e 12atm.

3.1 - Caracterização dos Suportes e Catalisadores

3.1.1 Caracterização dos Suportes

A escolha da zeólita NaY com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,35 garantiu uma zeólita com sistema de poros (cavidades α) suficientemente grande para permitir o acesso de moléculas como a da glicose e da sacarose. Um estudo sobre a possibilidades de acesso à estrutura interna da zeólita foi realizado utilizando-se as distâncias entre todas as ligações nos sacarídeos a analisar. Recorreu-se ao programa computacional HYPERCHEM aplicando-se todas as distâncias entre as ligações com as respectivas geometrias moleculares (Apêndices 1 e 2). De um modo geral estimou-se para a glicose, frutose e sacarose diâmetros moleculares de 7-9Å, 6-8Å e 9-10Å

respectivamente. Posteriormente estas previsões foram confirmadas, nos trabalhos de BUTTERSACK & LAKETIC (1994); ALTAMIRANO et al. (1996) e MOREAU et al. (1996). Trocas iônicas com a zeólita NaY e com íons NH_4^+ e Ca^{2+} foram realizadas para se obter dois outros tipos de suportes. No processo da troca com íons NH_4^+ seguiu-se uma etapa de calcinação para preparar a zeólita ultraestabilizada USY. O processo de troca iônica foi feito segundo procedimento descrito na seção 2.1.1.

Os suportes zeolíticos tiveram suas composições analisadas por espectrofotometria de chama e espectrometria de absorção atômica, apresentando composição química em Na_2O , CaO , Al_2O_3 e SiO_2 determinada. Na tabela 03 estão relacionadas as composições dos óxidos em percentuais em peso e a relação sílica/alumina, para os três suportes.

Tabela 03 - Composição Química das Zeólitas NaY, USY e CaY.

Zeólita	Na_2O (%)	CaO (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
NaY	12,9	-	21	66,1	5,35
USY	4,3	-	14,7	80,98	9,35
CaY	4,9	5,3	21,69	68,10	5,34

Conforme pode ser observado nesta tabela, o nível de troca na formação da zeólita ultraestabilizada USY, foi de 67%. Já a troca realizada com íons Ca^{2+} ficou em torno de 46%. Segundo BRECK (1974), troca total não deve ocorrer devido ao fato de que os íons sódio localizados dentro do prisma hexagonal ou sodalita não são facilmente trocados. Outro fato que merece ser destacado diz respeito ao tamanho do Ca^{2+} o qual por ser mais volumoso e ter carga mais alta, dificulta a troca com íons Na^+ . Isto poderia explicar o grau mais baixo de troca observado na formação da zeólita CaY.

Características texturais foram determinadas para os três suportes, tendo em vista a identificação de condições da zeólita de partida NaY, bem como possíveis

modificações introduzidas na preparação dos sistemas USY e CaY. Na tabela 04 são encontrados os resultados das análises de características texturais dos três tipos de zeólitas.

Tabela 04 - Características Texturais das Zeólitas NaY, USY e CaY.

Zeólita	Área BET (m ² /g)	S Ext. (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	S _{micro} (m ² /g)	Cristalinidade (%)
NaY	637	6	0,30	631	111
USY	615	22	0,25	593	107
CaY	607	7	0,28	600	74

Examinando os valores apresentados nesta tabela, observa-se que não existe diferença considerável nos valores das áreas BET para os suportes zeolíticos. Estes valores são mais altos para a zeólita NaY e continuam elevados nas formas modificadas USY e CaY. Tal fato pode ser uma indicação de que o material manteve uma boa cristalinidade, fato confirmado pelos valores dos volumes de microporos. Os microporos representam a quase totalidade da área superficial. O volume de microporos, e a área equivalente à monocamada, confirmam a existência de microporos. Ocorre perda de área e de volume de microporos ao se fazer a troca iônica de íons Na²⁺ por íons NH₄⁺ com posterior calcinação para se obter a zeólita ultraestável, USY. Este processo pode levar a uma destruição parcial da zeólita NaY. Para a zeólita NaY que não contém mesoporos, a área externa obtida corresponde somente à área externa das partículas. Ao sofrer destruição, os microporos se transformam em mesoporos, aumentando desta forma a área de mesoporos. Observa-se que não existe uma diferença considerável nos valores das áreas de BET para os suportes zeolíticos USY e CaY. Já o volume de microporos cai de NaY para a CaY. Talvez esteja ocorrendo uma diminuição do espaço disponível para adsorção (impedimento estérico), devido às maiores dimensões do Ca.

Pelos dados de cristalinidade mostrados na tabela 04 verifica-se que a zeólita pura, NaY e a forma modificada USY apresentam valores mais elevados. Um valor

menor é observado para a zeólita CaY. Uma vez que a análise das propriedades texturais mostrou a existência de material microporoso, o fato da queda no valor da cristalinidade para a zeólita CaY poderia ser justificado pelo coeficiente de absorção encontrado para o cálcio (162) que é muito maior que o do sódio (30,1).

3.1.2 Caracterização dos Catalisadores

A atividade e seletividade para reações heterogêneas em meio hidrogenante são influenciadas pelo tipo de catalisador empregado. Diferentes possibilidades decorrentes da formação do suporte e da estrutura e interação do metal suportado poderão interferir na reação. A identificação de propriedades físicas, químicas e estruturais dos catalisadores zeolíticos de rutênio, visa à caracterização de efeitos relacionados a atividade química do material.

Durante o procedimento de tratamento dos suportes e preparação dos catalisadores suportados foram efetuadas operações de troca iônica, as quais obedeceram controle de composição por via química úmida com teores metálicos determinados por fotometria de chama e absorção atômica. Outras técnicas foram empregadas com a finalidade de se analisar modificações nas características dos materiais preparados.

A seguir são apresentados os resultados obtidos nas caracterizações dos suportes zeolíticos e dos catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY, preparados visando à uma posterior correlação com os resultados alcançados nas avaliações catalíticas.

3.1.2.1 Absorção Atômica

Os catalisadores previamente tratados foram analisados por absorção atômica. Estas análises foram realizadas com o objetivo de se determinar o teor metálico real de rutênio incorporado. Os resultados obtidos do teor de rutênio para os três catalisadores indicaram 2,01% para o sistema Ru/NaY, 1,1% para Ru/USY e 1,3% para Ru/CaY.

Níveis de troca diferentes podem ser explicados devido as diferenças nos suportes zeolíticos.

3.1.2.2 Área Superficial Específica (BET) e Volume de Microporos

Análises das isotermas de adsorção de Nitrogênio à temperatura do nitrogênio líquido, com o objetivo de acompanhar as modificações nas propriedades texturais causadas pelo metal e pelo tratamento hidrotérmico foram feitas conforme o procedimento descrito na seção 2.2.7. É importante ressaltar que a área superficial não é totalmente efetiva para a caracterização dos catalisadores, já que somente certas partes da superfície, os chamados centros ativos, são ativos para a quimissorção, enquanto o nitrogênio pode ser fisicamente adsorvido em praticamente toda a superfície.

O uso do método clássico BET para a medida da área específica de microporos não é adequado para fornecer valores absolutos desta medida, mas tem sido aplicado como método comparativo. Deste modo, variações nos valores da área BET refletirão mudanças na textura das zeólitas em estudo. Por outro lado, a técnica “t-plot” permite medir o volume total de microporos (diâmetro máximo de 20Å), bem como a área externa e área de mesoporos.

O ajuste da curva t (volume adsorvido *versus* espessura estatística) segundo a equação de HARKINS & JURA foi feito no intervalo de 6 a 9Å de espessura para os três catalisadores.

Da reta ajustada, o coeficiente linear forneceu a estimativa do volume de microporos, enquanto a inclinação proporcionou a área externa (mais contribuição de mesoporos), que subtraída da área BET levou à estimativa de área de microporos. A inclinação da zona linear no diagrama “t-plot” corresponde à área de mesoporos somada à área externa das partículas; para a zeólita NaY, que não contém mesoporos, a área assim obtida corresponderá à área externa das partículas.

A presença do rutênio incorporado nas estruturas da zeólita e suas formas modificadas USY e NaY pode ter causado alterações em suas características texturais. Sob essa hipótese, análises de caracterizações dos sistemas preparados estão ressaltadas.

Os diagramas “t-plot” para os três catalisadores estudados são mostrados nas figuras 32, 33 e 34.

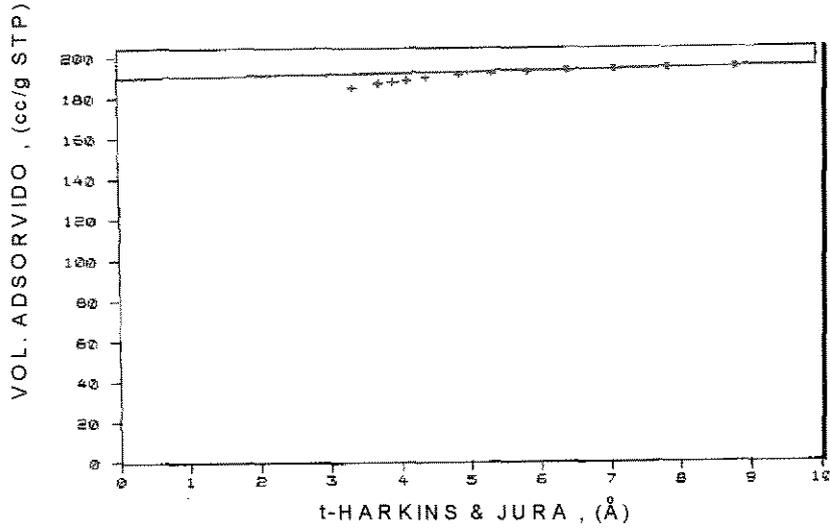


FIGURA 32 - Diagrama t-plot para o catalisador Ru/NaY.

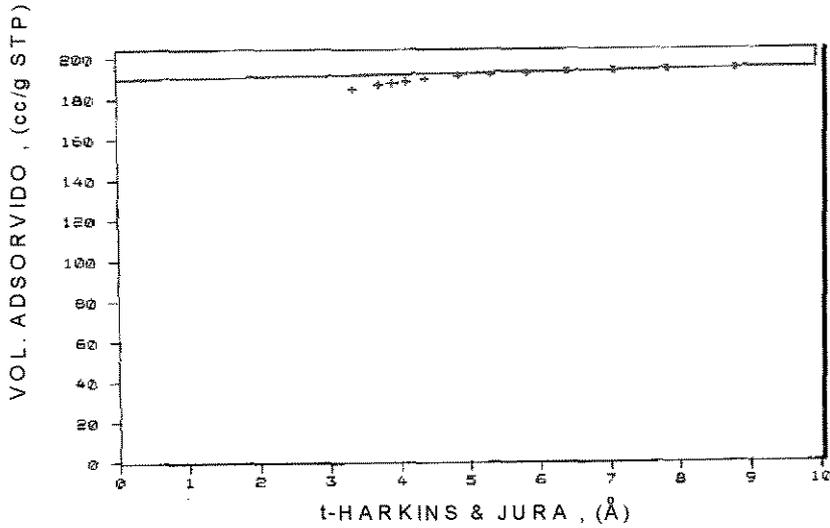


FIGURA 33- Diagrama t-plot para o catalisador Ru/USY.

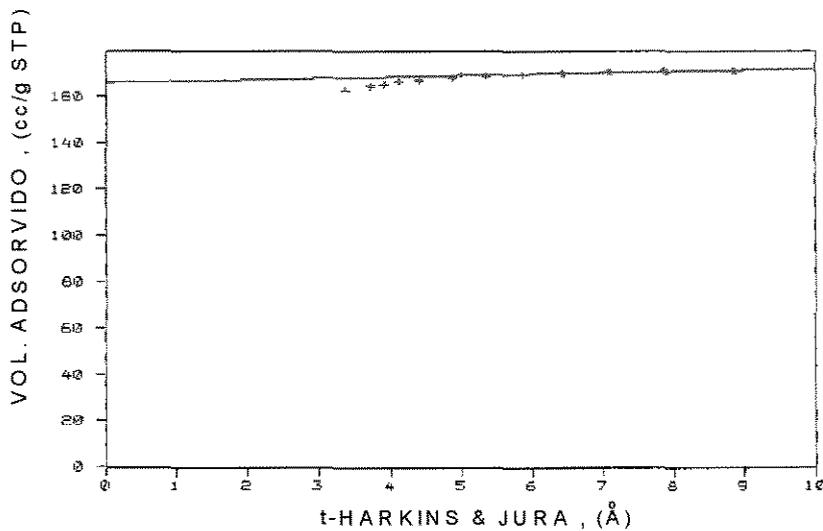


FIGURA 34 - Diagrama t-plot para o catalisador Ru/CaY.

Na tabela 05 encontram-se os valores obtidos para áreas BET, de microporos e área de mesoporos dos catalisadores preparados.

Tabela 05 - Características Texturais dos Catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	S_{ext} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	Cristalinidade (%)
Ru/NaY	627	0,29	12	615	87
Ru/USY	594	0,27	22	572	86
Ru/CaY	553	0,26	9	544	58

A partir dos dados apresentados na tabela 05 e comparando com os valores apresentados na tabela 04, observa-se que, de modo geral, os valores de área e volume de microporos dos catalisadores estão próximos dos valores apresentados nos suportes zeolíticos. Isto evidencia o alto teor de material cristalino.

Analisando as curvas “t-plot” para os catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY, apresentadas nas figuras 32, 33 e 34, verifica-se que as mesmas apresentam pouca inclinação da parte linear. Isto é uma indicação da baixa geração de mesoporos. A inclinação da reta “t-plot” varia proporcionalmente com a área externa das partículas somada à área de mesoporos.

A tentativa de usar uma zeólita contendo cálcio visava à aumentar a basicidade do suporte e com isto favorecer a reação de isomerização. Cátions como Cs^+ ou Ba^{2+} tem sido propostos como agentes de aumento de basicidade das zeólitas, a qual cresce com o número atômico do cátion alcalino ou alcalino terroso. No entanto, conforme verificado por FALABELLA et al. (1994), a introdução destes cátions diminui consideravelmente o volume de microporos da zeólita, devido ao seu tamanho, o que diminuiria a acessibilidade do reagente. A fim de evitar este problema, utilizou-se a zeólita na forma cálcica tentando aumentar a basicidade sem contudo bloquear os poros e diminuir a acessibilidade destes.

3.1.2.3 Difração de Raios-X

Os catalisadores preparados foram analisados por difratometria de raios-X para comparar seu estado cristalino com o das zeólitas de partida. A zeólita NaY possui um difratograma similar ao padrão fornecido pela ASTM.

Os resultados de cristalinidade encontrados através da difração de raios-X dos catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY e que estão na tabela 05 mostram valores menores que os encontrados para as zeólitas sem incorporação de Ru (tabela 04). Esta queda pode estar associada a absorção dos átomos de Ru. O coeficiente de absorção do Ru tem um valor de 183, que é muito maior que o do Na (30.1) e do Ca (162). Desta maneira, as matrizes com Ca ou Ru absorvem muito mais radiação, difratando menos, apresentando, portanto, cristalinidade mais baixa.

A figura 35 mostra o difratograma da zeólita NaY (ASTM), enquanto que a figura 36 mostra os difratogramas para os suportes USY e CaY e a figura 37, os difratogramas para os catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY.

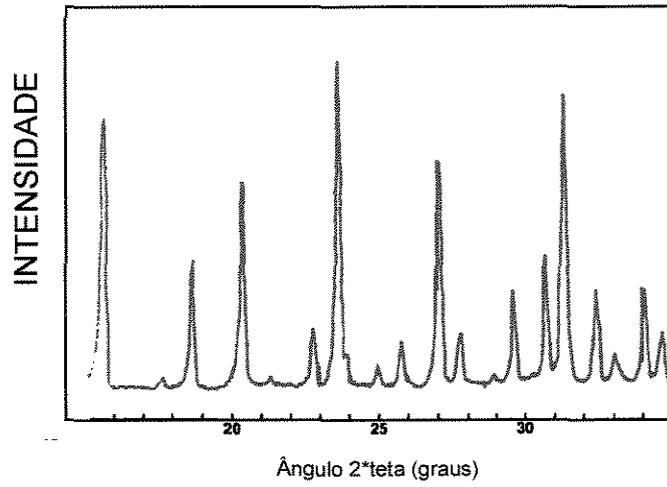


FIGURA 35 - Difratoograma da zeólita NaY (ASTM).

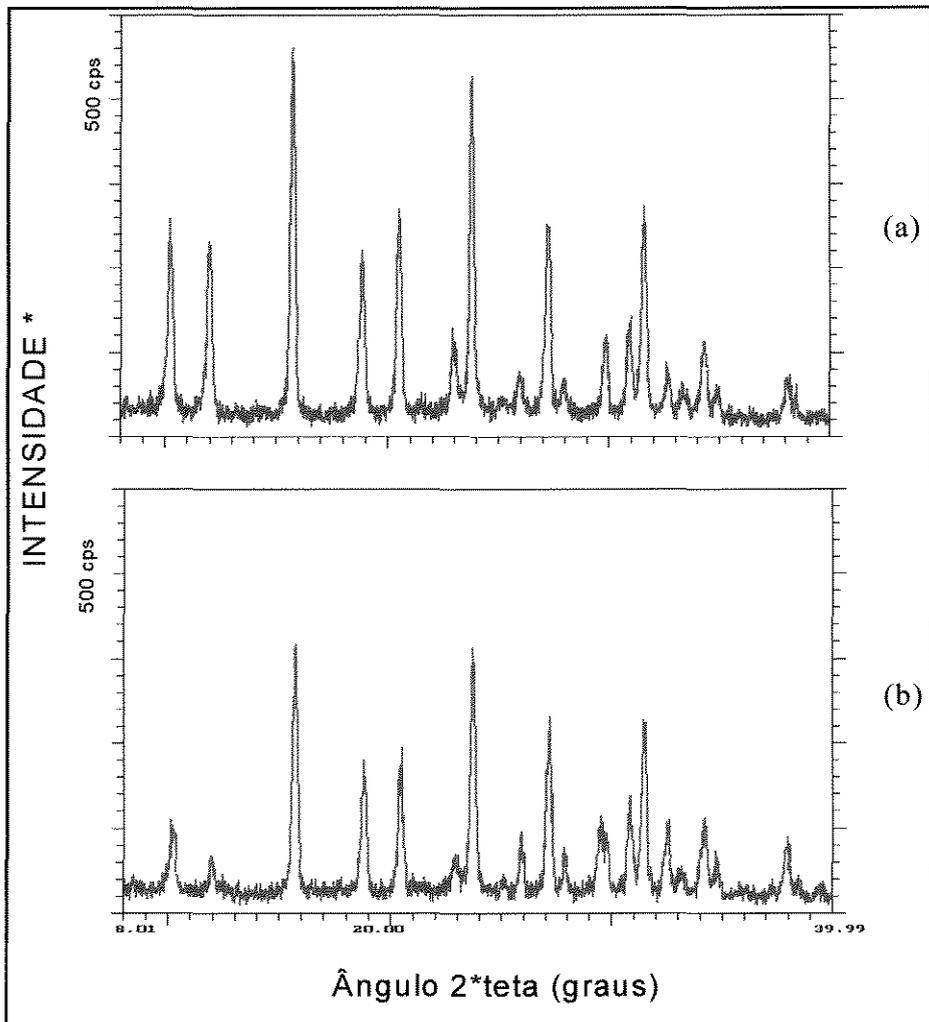


FIGURA 36 - Difratoogramas das Zeólitas (a) USYe (b) CaY

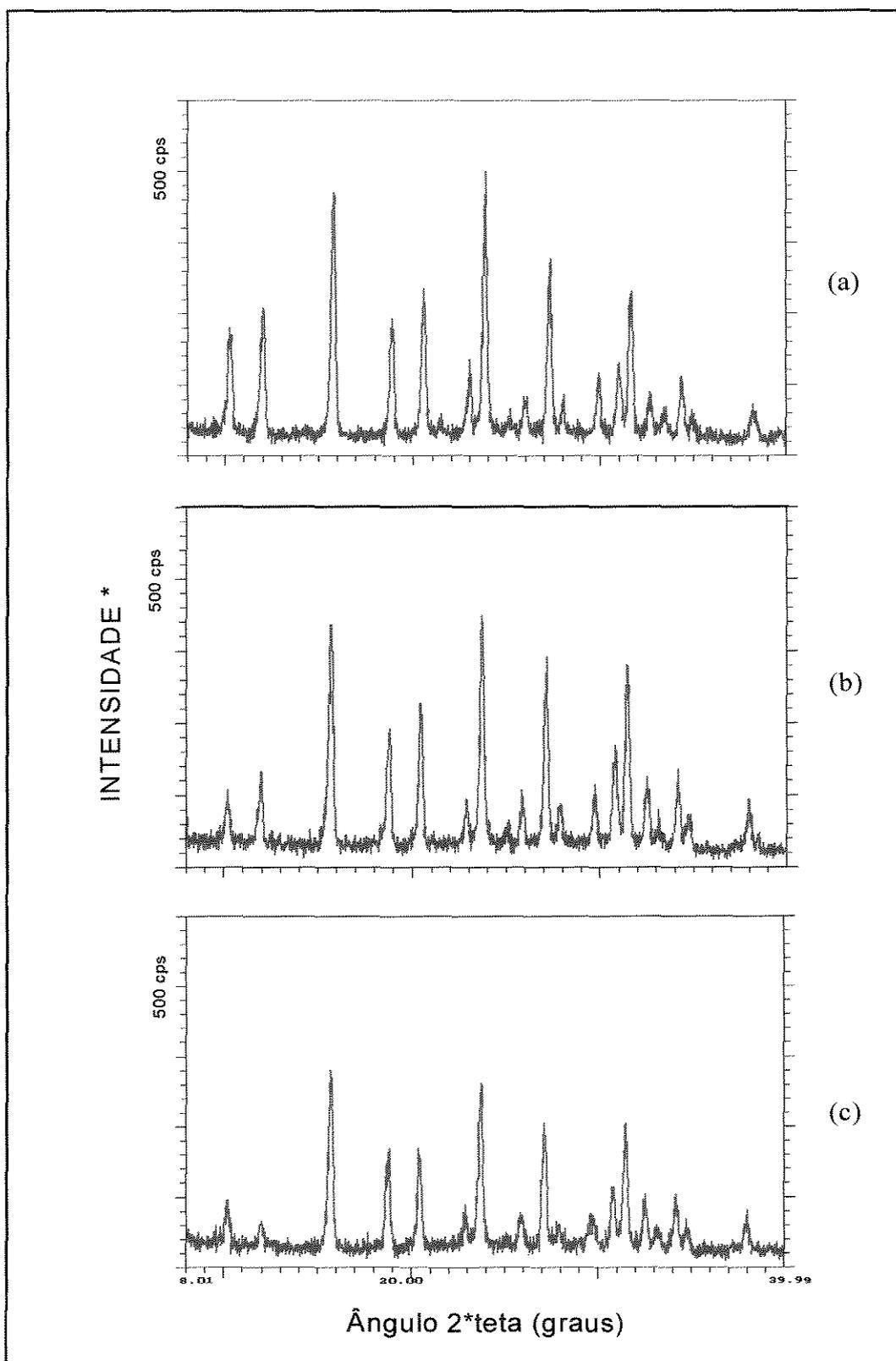


FIGURA 37 - Difratoogramas dos Catalisadores (a) Ru/NaY, (b) Ru/USY e (c) Ru/CaY.

Com relação aos difratogramas dos três catalisadores preparados e que estão apresentados na figura 37, observa-se que os mesmos são semelhantes e os picos encontrados são característicos da zeólita Y (faujasita). O mesmo pode ser visto nos difratogramas dos suportes USY e CaY. Todas as amostras mantiveram sua cristalinidade após troca iônica com Ru. No entanto, diferenças entre as intensidades nas linhas foram observadas. Esta variação pode ser tomada como característica dos fenômenos descritos anteriormente. De fato, os volumes de microporos das amostras não indicam queda considerável, podendo-se assumir que a cristalinidade não sofreu grande perda. Isto está de acordo com os resultados da difração de raios-X tratados por PEARCE et al. (1979).

3.1.2.4 Quimissorção de H₂

A metodologia de quimissorção de hidrogênio considerando interações gás-metal rutênio superficial fornece informações sobre a área metálica ativa inerente à catálise. Teores metálicos superficiais, relacionados aos teores totais de rutênio conduzem à quantificação da dispersão metálica.

Através das isotermas de adsorção dos catalisadores, obtidas de acordo com o procedimento descrito na seção 2.2.6 valores de dispersão e área metálica puderam ser calculados. Os resultados obtidos estão relacionados na tabela 06.

TABELA 06 - Valores de Dispersão (D), Área Metálica (S_m) e teor de Ru dos Catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY.

Catalisador	D (%)	S _m (m ² /g)	Teor de Ru (%)	
			NOMINAL	REAL
Ru/NaY	30	2,2	2,5	2,0
Ru/USY	26	1,0	2,5	1,1
Ru/CaY	30	1,2	2,5	1,3

Através destes resultados observa-se que os catalisadores Ru/NaY e Ru/CaY apresentam os mesmos valores de dispersão. Este valor é ligeiramente menor para o

catalisador Ru/USY. Analisando os valores da dispersão verifica-se que o catalisador Ru/USY é o melhor dos três, uma vez que apresentou dispersão próxima à dos outros dois catalisadores, tendo teor de Ru mais baixo, seguido pelo catalisador Ru/CaY. Com relação ao catalisador Ru/NaY, apresentou a mesma dispersão que o catalisador Ru/CaY, mas com o teor de Ru sendo praticamente o dobro.

Outro aspecto que merece ser levado em consideração é que à temperatura ambiente, o rutênio localizado nas cavidades sodalitas é inacessível para a quimissorção de H_2 . A encapsulação de clusters de rutênio de tamanho intermediário poderia resultar em uma baixa medida de dispersão.

Os baixos valores de dispersão podem estar associados ao método de preparação, na interação do metal, ou na calcinação. A temperatura de decomposição do complexo ou de desidratação da zeólita, pode ter influenciado a dispersão do metal. Existem sítios diferentes que podem fazer com que o metal fique mais junto ou mais separado formando diferentes clusters.

3.1.2.5 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A técnica TPR tem tido grande importância na caracterização de catalisadores e tem sido usada para verificar a influência de efeitos relacionados ao tipo e estrutura dos materiais e ao modo de preparação dos catalisadores. A redutibilidade dos sistemas catalíticos é avaliada por esta metodologia. Dentre as variáveis que afetam a redutibilidade, pode-se estudar as influências do tipo de suporte, da presença de promotores, do método de preparação e da etapa de calcinação. Faixas de temperatura e perfis de redução se apresentam como característica de cada catalisador. A técnica apresenta-se como método particularmente adequado para o estudo de sistemas altamente dispersos e com baixa concentração metálica.

Os perfis de redução dos catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY, obtidos por análise de TPR encontram-se na figura 38.

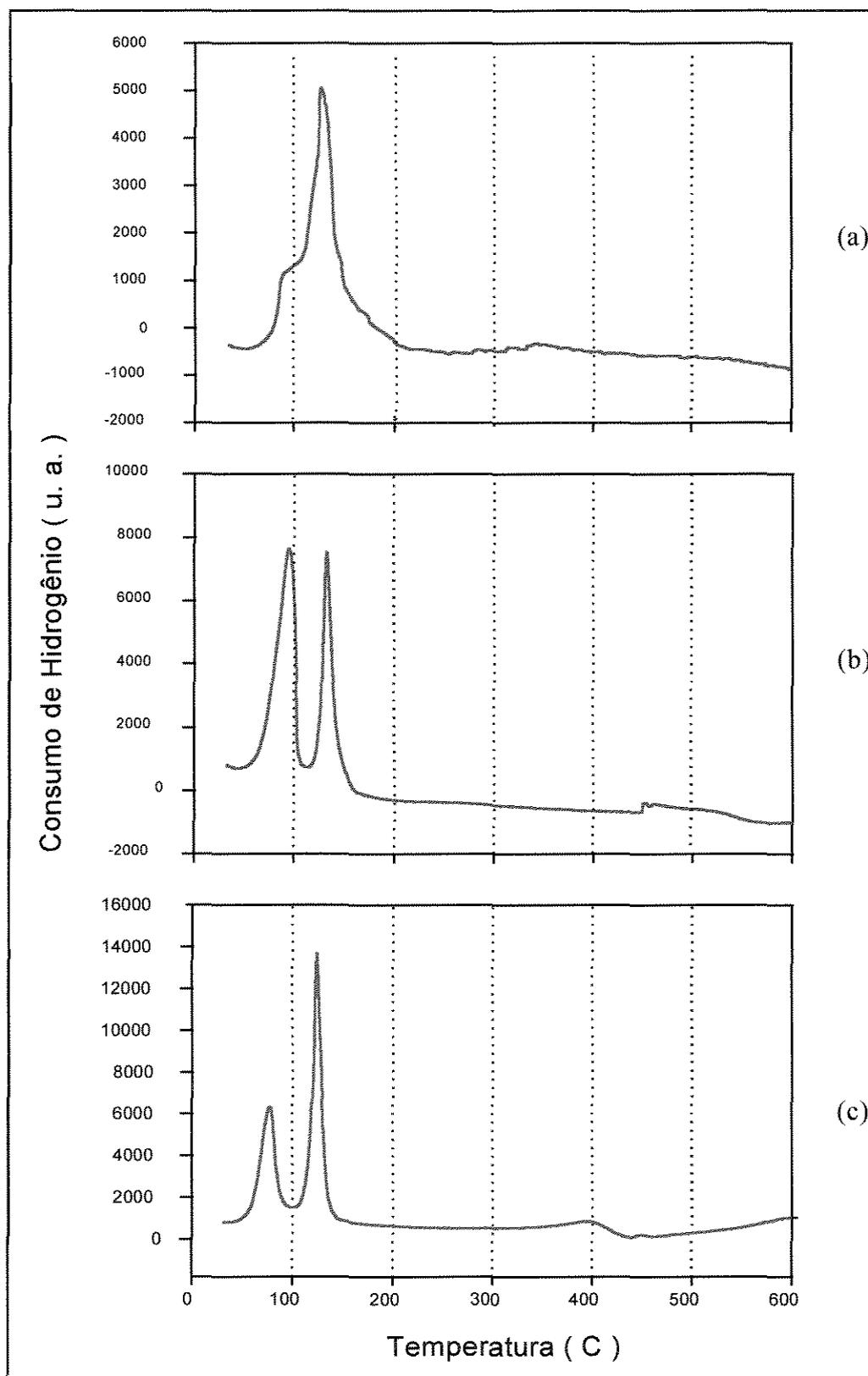
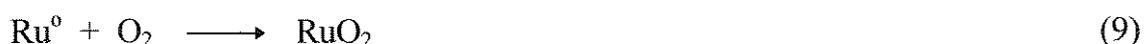


FIGURA 38 - Perfis obtidos por TPR para os catalisadores (a) Ru/NaY, (b), Ru/USY e (c)Ru/CaY.

Analisando-se as curvas de TPR para os três catalisadores observa-se a existência de dois picos na faixa de temperatura compreendida entre 60°C e 180°C. Os

dois picos podem representar estados de oxidação diferentes do Ru, ou Ru situado em sítios diferentes na cavidade zeolítica.

VERDONCK & JACOBS (1980), estudando o comportamento de íons de metais de transição, mostraram que o Ru⁰ é oxidado a 350°C de acordo com a reação:



Durante a TPR os cristais de RuO₂ são reduzidos completamente abaixo de 180°C e cristais grandes de Ru⁰ são formados. Segundo os autores, há distinção entre Ru situado no interior ou na superfície da zeólita. Partículas de Ru⁰ finamente dispersadas são oxidadas a temperatura ambiente; Ru⁰ na superfície da cavidade zeolítica é oxidada abaixo de 500°C e clusters de Ru⁰ de tamanho intermediário, provavelmente localizados dentro do cristal zeolítico, são oxidados em torno de 217°C. A repartição do metal nestes três locais é determinada pelas condições do pré - tratamento, da redução e pela exposição da amostra ao oxigênio a elevadas temperaturas.

No presente estudo, como o catalisador foi oxidado, e o estado +4 é o mais estável, é de se esperar que o Ru esteja sob a forma de RuO₂. Confirmação deste estado de oxidação foi encontrada nos trabalhos de MÉNEZO et al. (1993), HOANG et al (1991), WHRIGT, (1974) e Wu et al (1990). A formação de Ru em sítios distintos do suporte apresenta-se também como possível.

No caso do catalisador Ru/NaY, a existência dos picos não bem definidos como no caso dos outros dois catalisadores poderia ser explicada em termos de concentração mais elevada de Ru, formando clusters. Tal fato pode ser evidenciado pela análise da dispersão de Ru no catalisador Ru/NaY, que tendo o maior teor em Ru (2,01%) não apresenta o dobro da dispersão, em relação aos outros dois catalisadores que apresentam teor de Ru próximos da metade (tabela 06).

Os resultados não são suficientemente extensivos, uma vez que os picos não se encontram separados para permitir uma análise mais quantitativa. Visto que as condições de ativação na unidade de medida de TPR não foram exatamente idênticas,

o grau de redução não foi quantificado, representando nestas medidas valores comparativos.

3.1.2.6 Infravermelho de CO Adsorvido

Na sequência de pesquisa de características próprias da fase metálica ativa do rutênio foram obtidos resultados relativos a medidas de infravermelho de CO adsorvido nos catalisadores.

A figura 39 apresenta os espectros de infravermelho de CO adsorvido para os catalisadores preparados.

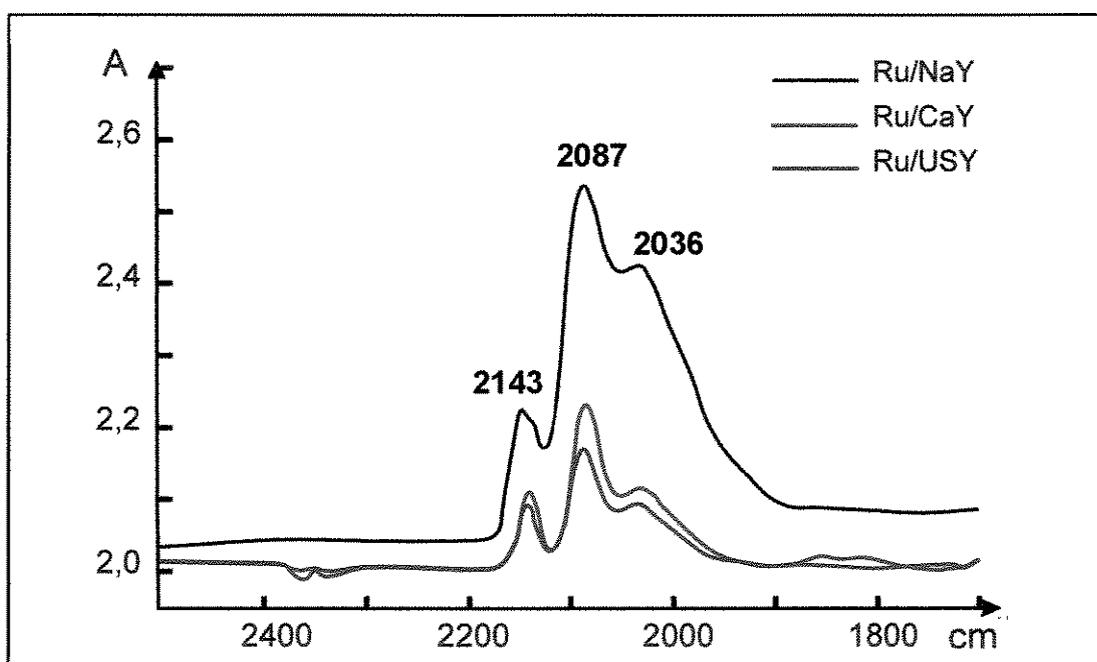


FIGURA 39 - Adsorção de CO sob 30 Torr, a 25°C, a 30 minutos seguida de vácuo de 10⁻⁵ Torr, nas amostras RU/NaY, Ru/USY e Ru/CaY.

Conforme pode ser observado os espectros das três amostras apresentam-se qualitativamente equivalentes, diferindo somente em relação às intensidades das bandas, o que provavelmente está ligado ao teor de Ru incorporado. Nas condições experimentais podemos distinguir, nas amostras a presença de três bandas em 2143, 2087 e de 2036 cm⁻¹ correspondendo a CO irreversivelmente quimissorvido em espécies de Ru (em ausência de fase gasosa, após vácuo de 10⁻⁵ Torr). Segundo o trabalho de GOODWIN & NACACHE (1980), após adsorção de 155 Torr de CO por 17 horas a 25°C em RuY reduzido foram obtidas bandas em 2156, 2148, 2096, 2078 e

2059 cm^{-1} com um ombro em 2000 cm^{-1} . A adsorção de CO sob 190 Torr a 150°C por 2 horas forneceu bandas em 2156, 2100, 2075, 2045 e 1934 cm^{-1} . Após exposição de 149 Torr de O₂ a 25°C por 14 horas os autores verificaram a diminuição das bandas de 2075, 2045 e 1934 cm^{-1} .

Os autores reconhecem três espécies de Ru para explicar o comportamento de CO no RuY reduzido:

- espécie A; correspondente a Ru altamente disperso, possivelmente sob a forma de átomos, que pode ser atribuído a uma forma irredutível do metal, Ru⁺², tendo CO adsorvido de forma múltipla, e sendo estável em presença de O₂ e correspondendo as bandas em 2156, 2100 e 2086 cm^{-1} ;

- espécie B; que pode ser considerada uma carbonila de Ru, Ru_n(CO)_{m-n}, onde n é maior do que 3 e m é menor ou igual a 4, ou seja, um “cluster” de carbonilas com os átomos de Ru altamente coordenados com as moléculas de CO, os sítios de Ru dando lugar à espécie B sendo provavelmente pequenos “clusters” do metal absorvendo em 2075 cm^{-1} ;

- espécie C; tendo a sua principal banda em 2045 cm^{-1} e provavelmente em 2134 e 1934 cm^{-1} , estas últimas só observadas na adsorção a 150°C e são atribuídas a CO adsorvido em partículas iguais ou menores que 1,0 nm. Outra possibilidade é ser o reflexo da deposição de C na superfície metálica do Ru via decomposição/desproporcionamento do CO a temperatura de 150°C.

Com a finalidade de averiguar a estabilidade das espécies observadas no experimento de infravermelho de CO adsorvido, submeteu-se a amostra Ru/NaY reduzida e após adsorção de 30 Torr de CO, seguida de vácuo, a progressivo aumento de temperatura. A figura 40 ilustra o experimento.

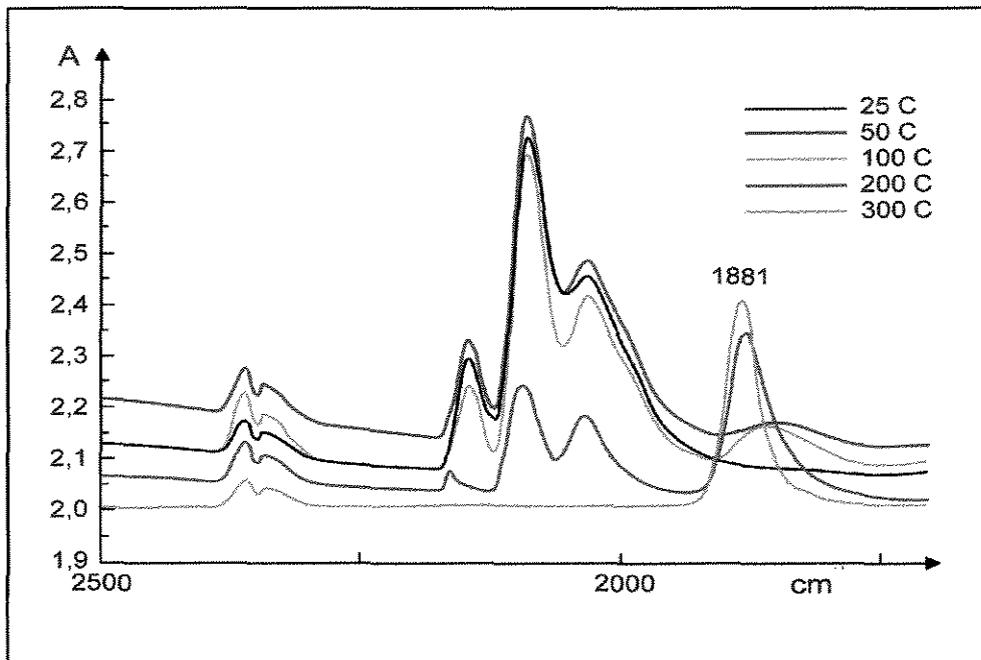


FIGURA 40 - CO adsorvido em Ru/NaY reduzido; aquecimento à vácuo a 50°C, 100°C, 200°C e 300°C.

Aparentemente, as 3 bandas são igualmente instáveis com relação à elevação de temperatura. O aumento sucessivo desta faz aparecer uma banda que desloca-se para número de onda crescente com a concentração desta nova espécie na superfície.

SOLYMOSI & RASKÓ (1989) observaram em Ru/Al₂O₃ que a adsorção de CO conduz a disrupção oxidativa de “clusters” de Ru⁰ com a formação de espécies de Ruⁿ⁺(CO)₂, onde n = 1-3, a exemplo do que era conhecido para os catalisadores de Rh/Al₂O₃, também suscetíveis de formarem carbonilas de Rh.

Sugere-se que estas espécies absorvendo em 2143, 2087 e 2036 cm⁻¹ observadas nos catalisadores de RuNaY, RuCaY e RuUSY correspondam a di e/ou policarbonilas, formadas pela disrupção oxidativa de “clusters” de Ru⁰ e que por ação da temperatura possam novamente conduzir a Ru na forma metálica com CO nela adsorvido.

3.1.2.7 Análise Termogravimétrica:

Características térmicas dos suportes e dos catalisadores foram obtidas através de medidas de TGA/DTGA para as zeólitas NaY, USY e CaY e para os catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY e estão representadas nas figuras 41 e 42.

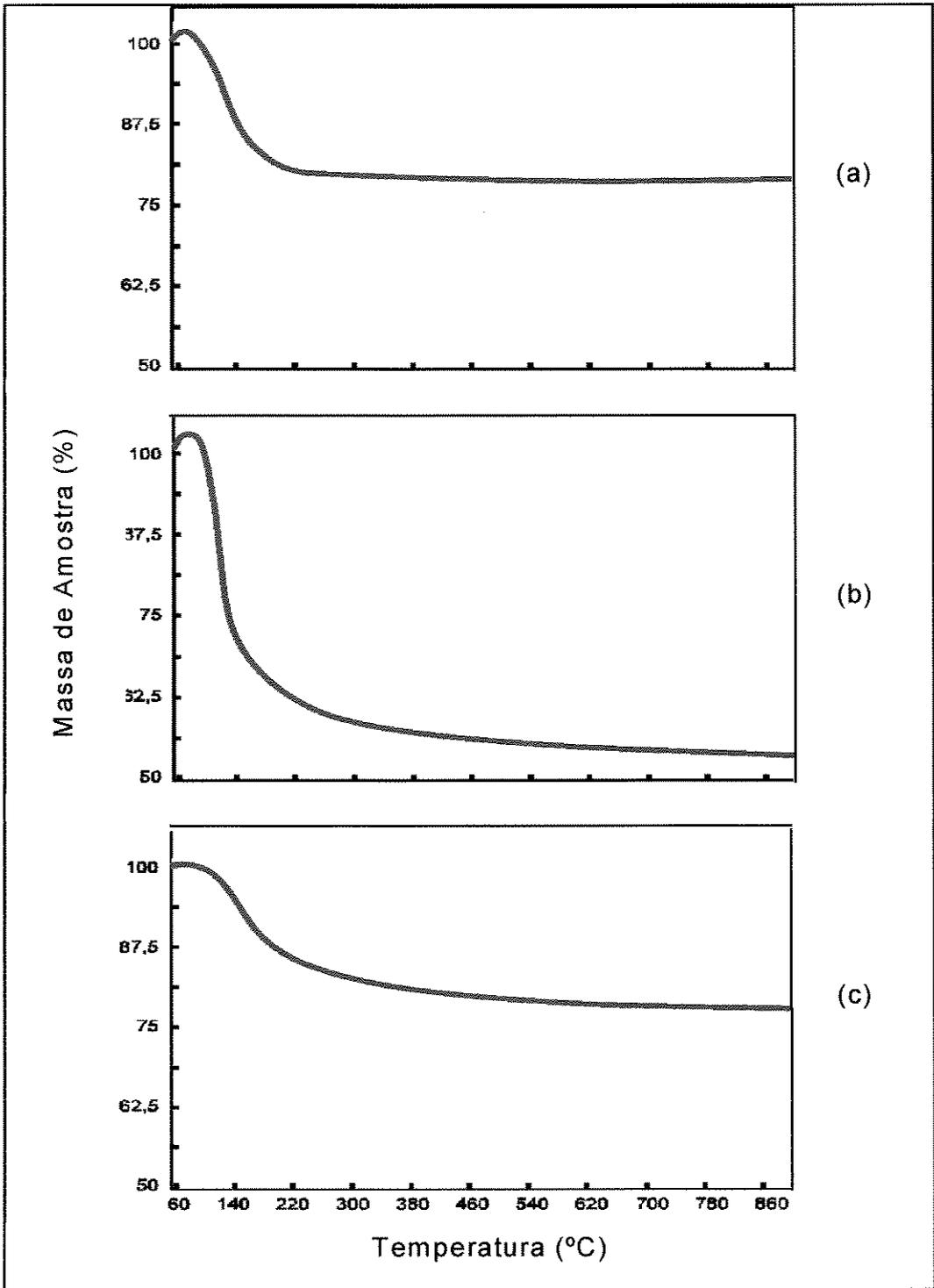


FIGURA 41 - Análise TGA para as zeólitas (a) NaY, (b) USY e (c) CaY.

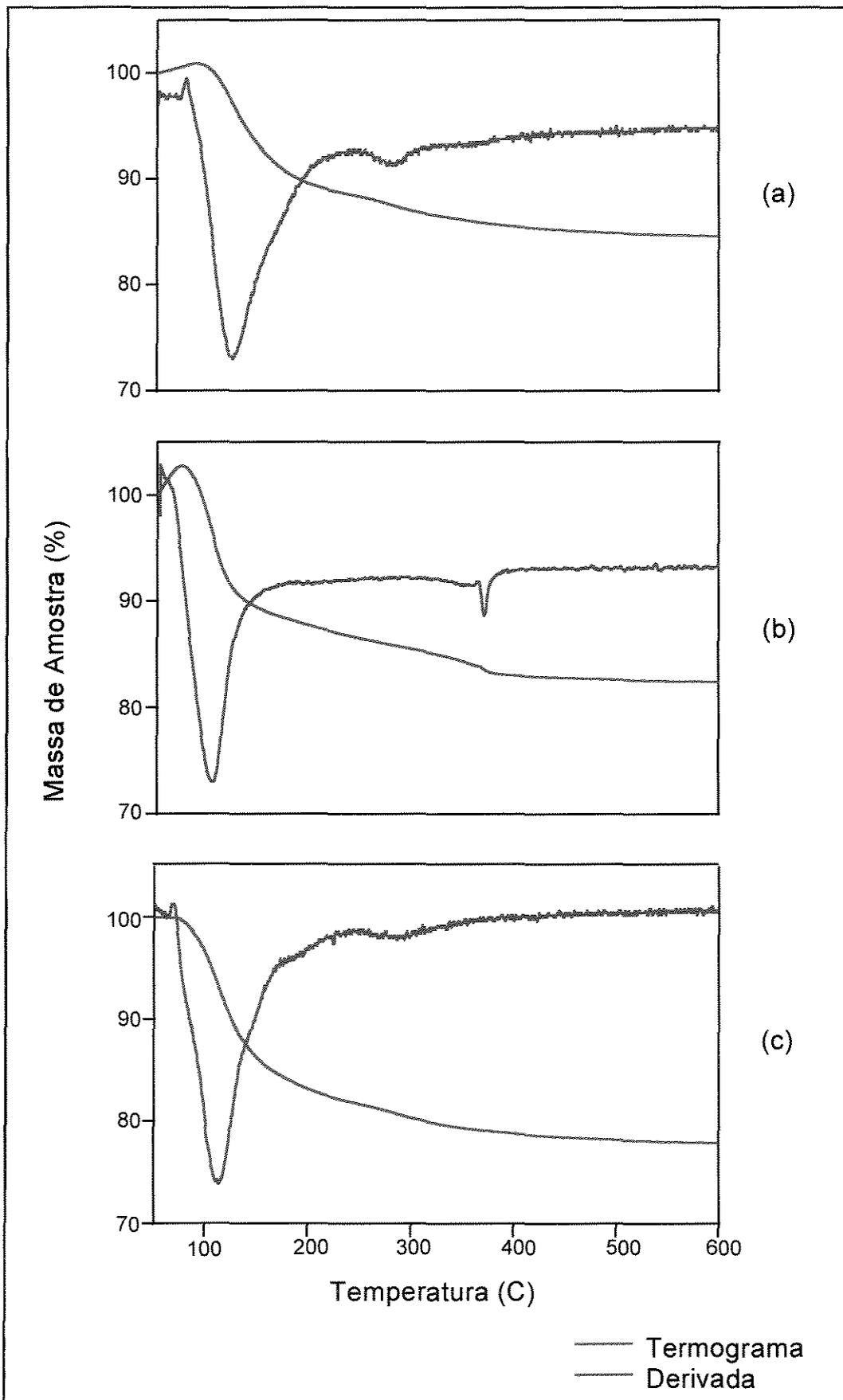


FIGURA 42 - Análise TGA/DTGA para catalisadores (a) Ru/NaY (b) Ru/USY e (c) Ru/CaY.

As análises de TGA/DTGA para as amostras contendo rutênio mostram uma transformação endotérmica de perda de água entre 50 e 250°C em todas as amostras analisadas. Estes catalisadores apresentaram curvas de TGA com um comportamento similar ao da zeólita livre de metal. Segundo BRECK (1974), esta perda é relativa principalmente a água adsorvida fisicamente na zeólita e também à água de hidratação dos cátions presentes.

Na faixa de temperatura entre 300°C e 400°C pode ocorrer a evolução de amônia, com formação simultânea de sítios H⁺ através da decomposição dos íons amônio, se estiverem presentes na zeólita.

3.2 Avaliação Catalítica

As atividades dos catalisadores de rutênio foram avaliadas com base na reação de hidrogenação da glicose. Este monossacarídeo foi selecionado como reagente modelo, tendo em vista o teste de atividade dos catalisadores para hidrogenação de carboidratos.

Os experimentos foram realizados em um reator trifásico, do tipo leito de lama (slurry), processando-se soluções aquosas de glicose com concentração inicial de 50g/L em presença de uma suspensão de catalisador a 2% em peso relativo à massa da solução.

Prevendo-se avaliações em regime químico de funcionamento dos catalisadores, foram realizadas quantificações do módulo de Thiele, recorrendo-se inicialmente ao módulo de Thiele modificado (ϕ') estimado com base nas grandezas cinéticas observadas no processo (concentração, taxas de reação iniciais) e utilizando a difusividade efetiva do monossacarídeo na zeólita ($D_e = 2,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) segundo MOREAU et al. (1996) e para um diâmetro médio de partícula $d_p = 0,0037 \text{ mm}$. Os valores calculados do módulo de Thiele modificado, para a hidrogenação da glicose, com os três catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY, assumem as ordens de grandeza de $1,73 \times 10^{-3}$; $2,55 \times 10^{-3}$ e $0,66 \times 10^{-3}$, respectivamente, confirmando reduzidos efeitos difusivos. Nestas condições os valores para o módulo de Thiele

verdadeiro [$\phi = (\phi')^{1/2}$] valem respectivamente para os mesmos catalisadores 0,04, 0,05 e 0,02 (Apêndice 3).

A reação de hidrogenação da solução aquosa de glicose com catalisadores de rutênio suportado em zeólitas do tipo Y, foi processada em um reator batelada, do tipo leito de lama, a temperaturas de 90°C, 110°C e 135°C, com 4g de catalisador. A conversão de glicose e a produção de sorbitol foram quantificadas em função do tempo, a cada 30 minutos, até um tempo total de 180 minutos. Conversões máximas de glicose atingiram níveis de 99,70%, a 135°C.

Os testes de avaliação realizados para a hidrogenação da glicose mostraram que os catalisadores preparados são ativos para esta reação, indicando possibilidade de processamento de outros sacarídeos. Os resultados das avaliações dos catalisadores para a hidrogenação da glicose encontram-se nas tabelas A-4, A-5 e A-6 (Apêndices 4 a 6).

Para os três catalisadores são observados crescentes níveis de conversão com o aumento da temperatura, em todos os tempos de reação.

Na figura 43 estão representadas as concentrações da glicose não reagida e do produto sorbitol formado, em função do tempo de operação quando da avaliação dos catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY, a 135°C e 12atm. A reduzida temperatura de operação (135°C) foi utilizada para evitar a desidratação da glicose a hidroximetilfurfural e possíveis polimerizações formadoras de caramelizações.

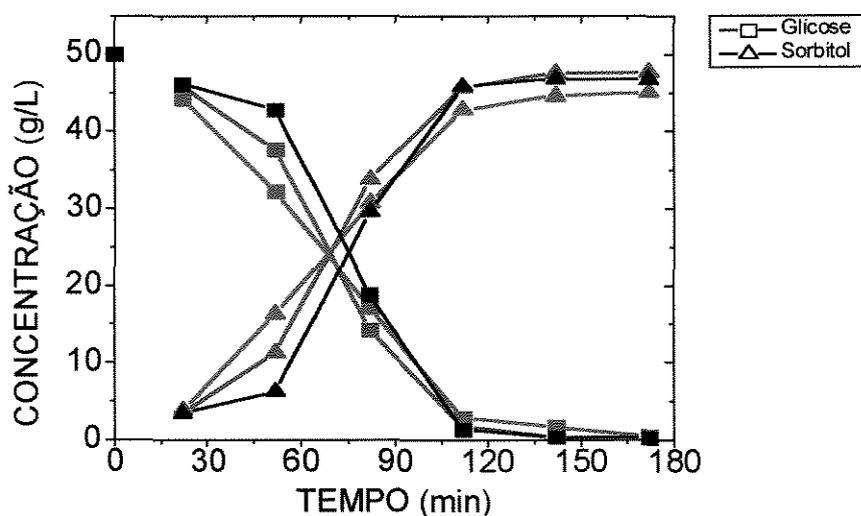


FIGURA 43 - Hidrogenação da Glicose com produção de sorbitol.
T = 135°C; P = 12 atm. Catalisadores: Ru/NaY (□),
Ru/USY (■) e Ru/CaY (▲).

Análises dos meios da reação, por cromatografia (HPLC), revelaram que os catalisadores zeolíticos promoveram a hidrogenação seletiva da glicose em sorbitol. Possibilidade de ocorrência de isomerização da glicose em frutose, embora em pequenas quantidades, foi observada para os três catalisadores. Pesquisas realizadas por ALTAMIRANO et al. 1996 e LOURVANIJ & RORRER (1993) situaram esta transformação como associada a atividades de sítios ácidos localizados na superfície externa da zeólita.

Observa-se a influência do tipo de catalisador preparado, ressaltando níveis próximos de hidrogenação da glicose para a produção de sorbitol.

A atividade do metal rutênio está confirmada para a hidrogenação da glicose em sorbitol mas, para os sistemas experimentados é possível identificar efeitos relacionados aos suportes que associaram durante a preparação dos catalisadores, algumas diferentes propriedades físicas à fase metálica suportada.

Uma análise detalhada dos fatos observados requer a consideração das influências do teor de rutênio presente e da área metálica ativa. Com esse objetivo,

recorrendo-se aos resultados das avaliações e valores obtidos das caracterizações realizadas por absorção atômica e quimissorção de H₂, atividades hidrogenantes são quantificadas a partir de definições de taxas de hidrogenação da glicose para produção de sorbitol. Adota-se as atividades seguintes:

$$r_{\text{HG}} = [m_{\text{cat}}]^{-1} \Delta n_{\text{So}} / \Delta t; \quad r'_{\text{HG}} = [m_{\text{Ru}}]^{-1} \Delta n_{\text{So}} / \Delta t \quad \text{e} \quad r''_{\text{HG}} = [S_{\text{mRu}}]^{-1} \Delta n_{\text{So}} / \Delta t;$$

sendo, m_{cat} a massa de catalisador, n_{So} o número de moles de sorbitol, m_{Ru} a massa ativa do metal rutênio e S_{mRu} a área metálica superficial.

As taxas de produção de sorbitol poderão representar as citadas atividades específicas de hidrogenação, recorrendo à etapa de reação que forma sorbitol, conduzindo a considerações comparativas para os três catalisadores.

As definições propostas são aplicadas para as reações de hidrogenação da glicose a 135°C e 12atm, no intervalo de tempo de 90 minutos. Na tabela 07 estão relacionadas as atividades estimadas.

TABELA 07 - Atividades Hidrogenantes dos Catalisadores Zeolíticos de Rutênio

Taxa de produção de sorbitol	Catalisador		
	Ru/NaY	Ru/USY	Ru/CaY
r_{HG} [mol.min ⁻¹ .g _{Cat} ⁻¹] $\times 10^4$	1,3	1,2	1,3
r'_{HG} [mol.min ⁻¹ .g _{Ru} ⁻¹] $\times 10^4$	64,3	108,3	99,6
r''_{HG} [mol.min ⁻¹ .S _{mRu} ⁻¹] $\times 10^4$	0,6	1,2	1,1

Atividades superiores obtidas com o catalisador Ru/USY, em relação aos sistemas Ru/NaY e Ru/CaY, relatam de fato a sua eficiência para a hidrogenação da glicose. Um maior teor de rutênio depositado na zeólita NaY (tabela 06) não se reflete diretamente em termos de atividade hidrogenante da glicose. Área metálicas ativas

maiores (tabela 06) não chegaram a produzir maiores atividades para as reações em presença de Ru/NaY.

Efeitos devidos às características ácidas da zeólita USY e área externa mais elevada quando comparada à zeólita CaY poderiam ser indicativos dos destaques salientados para o catalisador Ru/USY. Observou-se que as outras propriedades físicas são da mesma ordem de grandeza nos dois casos.

Informações a respeito da glicose, considerando geometria e atividades superficiais das zeólitas indicam que sendo este monossacarídeo uma molécula de forma cíclica, com diâmetro de 9Å , apresenta-se com secção larga para difundir fácil e diretamente para dentro da abertura do poro do cristal na zeólita Y, de diâmetro $7,5\text{Å}$. Sabe-se que os ácidos de Bronsted em solvente polar, catalisam a quebra do anel piranose da glicose. O acesso ao interior do catalisador sólido zeolítico pode permitir a formação de um intermediário 1,2 - enediol, típico das reações com ácidos de Bronsted em solvente polar. Assim, a molécula, cíclica da glicose pode ser rompida, pelos sítios ácidos de Bronsted, superficiais para a formação do 1,2 - enediol. No caso da zeólita USY, mais ácida, espera-se maior facilidade nesta transformação.

Para os três catalisadores estudados, o sistema Ru/USY possui o suporte com sítios ácidos de Bronsted trocados por sódio na matriz zeolítica. Dentro da cavidade, o intermediário 1,2 - enediol formado poderia reagir para formar moléculas estáveis. Entre estas, as moléculas de sorbitol estão em destaque; sendo pequenas, elas facilmente passariam através dos poros de $7,5\text{Å}$ e difundiriam para a fase líquida.

Previendo-se transformações de sacarídeos portadores de funções cetoses, diferentes da função aldose da glicose, avaliações complementares foram realizadas processando-se a hidrogenação da frutose, nas mesmas condições da glicose, para temperaturas de 90°C e 135°C . Os resultados encontram-se nas tabelas A-07, A-08 e A-09 (Apêndices 7 a 9). À temperatura de 90°C foi observada conversão da frutose em mais de 99% em presença dos catalisadores Ru/NaY e Ru/USY. A reação com o sistema Ru/CaY, mostrou conversão de cerca 75% da frutose inicial, nesta

temperatura. Nas figura 44 e 45, estão representados os resultados a 135°C e 12atm, para os três catalisadores preparados.

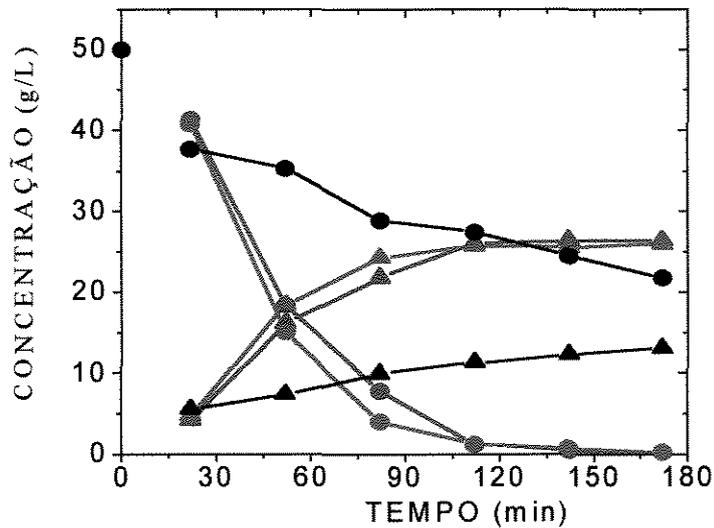


FIGURA 44 - Hidrogenação da Frutose com produção de Sorbitol. T = 135°C e P = 12 atm. Catalisadores Ru/NaY (●); Ru/USY (▼) e Ru/CaY (▲).

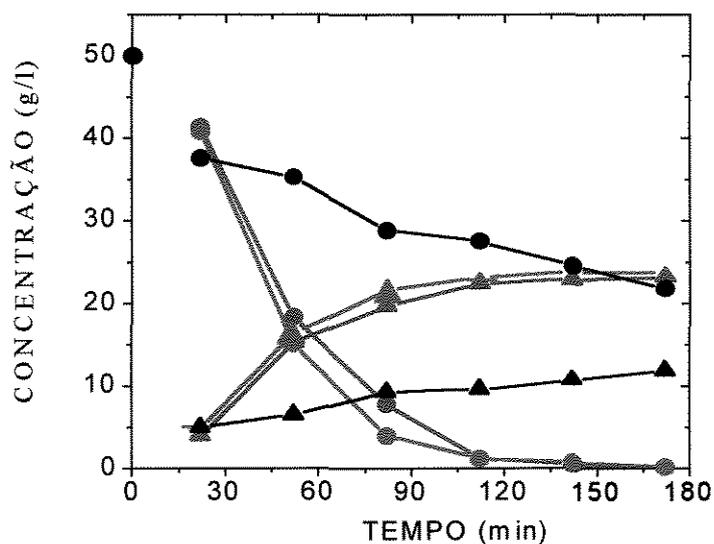


FIGURA 45 - Hidrogenação da Frutose com Produção de Manitol. T = 135°C e P = 12 atm. Catalisadores Ru/NaY (●); Ru/USY (▼) e Ru/CaY (▲).

A partir da evolução cinética no processamento da frutose a 135°C, verificou-se a mesma tendência, com conversão de mais de 99% para os catalisadores Ru/NaY e

Ru/USY e cerca de 60% para o catalisador Ru/CaY. O valor relativamente baixo para a transformação da frutose com o catalisador Ru/CaY pode ser explicado em termos de interação da frutose com os íons Ca^{2+} , presentes no suporte catalítico. Informações adicionais (BUTTERSACK, 1993) indicam uma maior acessibilidade da frutose aos poros zeolíticos em comparação com a glicose. Retenções maiores nos sítios do cálcio podem ainda serem reforçadas pela conhecida complexação coordenativa pelos íons cálcio (ANGYAL, 1989).

Quando cátions estão presentes nos espaços vazios intracristalinos da zeólita, a complexação competitiva do reagente com os cátions, resulta na diminuição da atividade e modificação na seletividade. Cátions de compensação presentes na zeólita podem representar sítios de adsorção fortes e conseqüentemente limitar a acessibilidade à fase metal rutênio e diminuir a velocidade de hidrogenação.

Pode ser estabelecido que a diminuição nas seletividades do manitol e sorbitol, em presença do catalisador Ru/CaY é o resultado da interação relativamente forte com cátions Ca^{2+} trocados na zeólita Y. Como não foi observado essa diminuição quando do uso do catalisador Ru/NaY, a explicação pode vir do fato de que a diferença de comportamento para os cátions do grupo IIA (como o Ca^{2+}), deve-se mais à complexação do que ao potencial eletrostático do cátion.

3.3 Processo de Hidrogenação Catalítica da Sacarose

Destacadas as atividades dos catalisadores, foram selecionadas indicações de viabilidade de processamento catalítico de sacarídeos em meio hidrogenante. Interesse na transformação de matéria prima que possa disponibilizar monossacarídeos para posterior transformações em polióis, direcionou o desenvolvimento do processo para a realização da hidrogenação da sacarose. Etapas adicionais de hidrólise e isomerização passaram a compor o processo, requerendo outras atividades dos catalisadores preparados.

Tendo em vista a otimização do processo de hidrogenação da sacarose estimada em termos de seletividade em polióis, foram quantificados os efeitos relacionados aos

parâmetros de operação: tempo de reação, temperatura e tipo de catalisador. Sob pressão de 12 atm foram realizadas experiências nas temperaturas de 90°C, 110°C e 135°C, para os três catalisadores, para tempos de reação de 0 a 2,5 horas. Através do método cromatográfico de análise em fase líquida (HPLC) foram identificados e quantificados reagente (sacarose) e produtos (glicose, frutose, manitol e sorbitol) das reações processadas.

Realizada conforme procedimento descrito na seção 2.3, a operação das reações de hidrogenação da sacarose forneceu os resultados apresentados nas tabelas A-10 a A-12 (Apêndices 10 a 12). As figuras 46, 47 e 48, representam resultados da concentração da sacarose não reagida em função do tempo de reação.

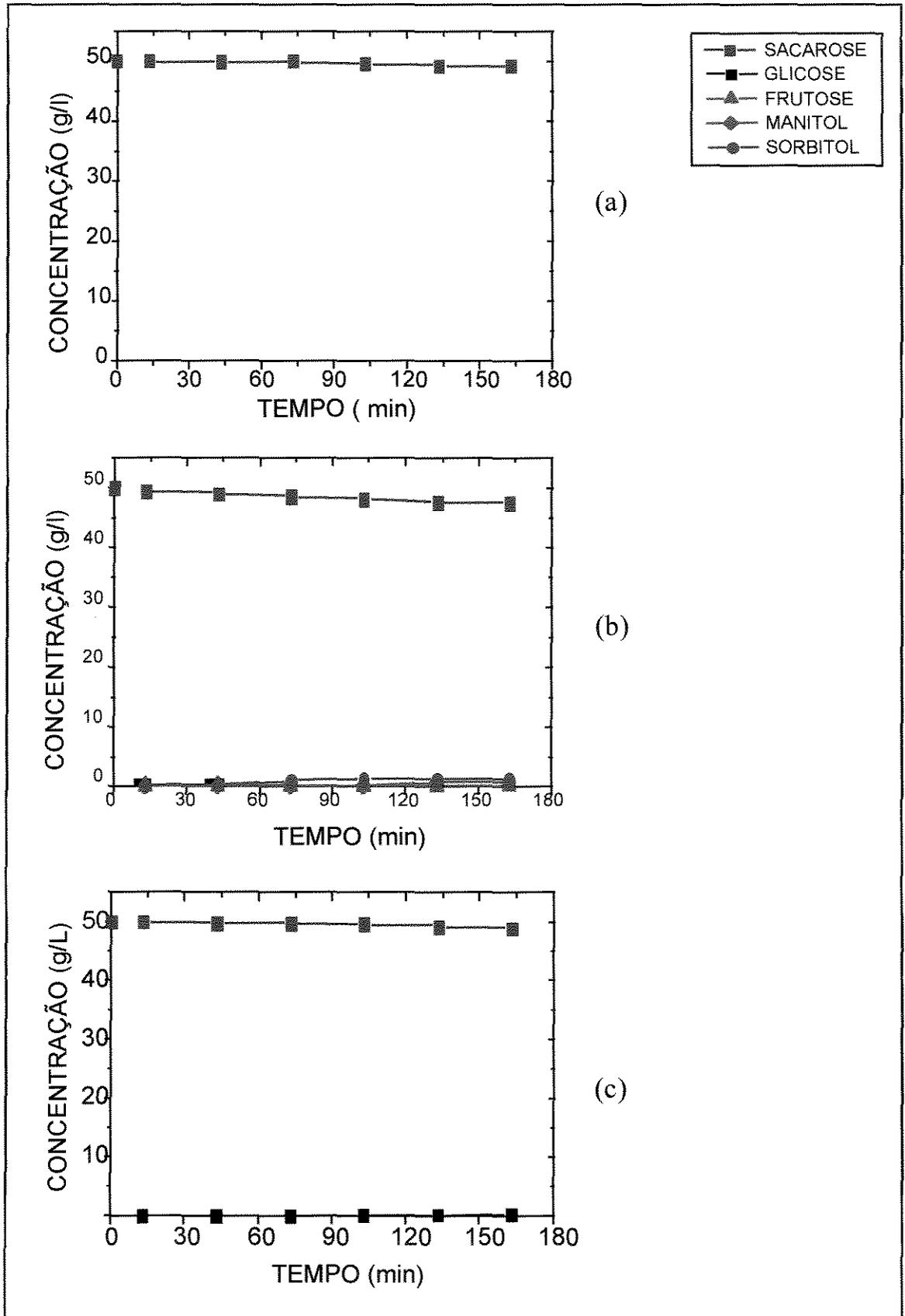


FIGURA 46 - Hidrogenação da Sacarose. T = 90°C; P = 12atm; Catalisadores: (a) Ru/NaY, (b) Ru/USY e (c) Ru/CaY.

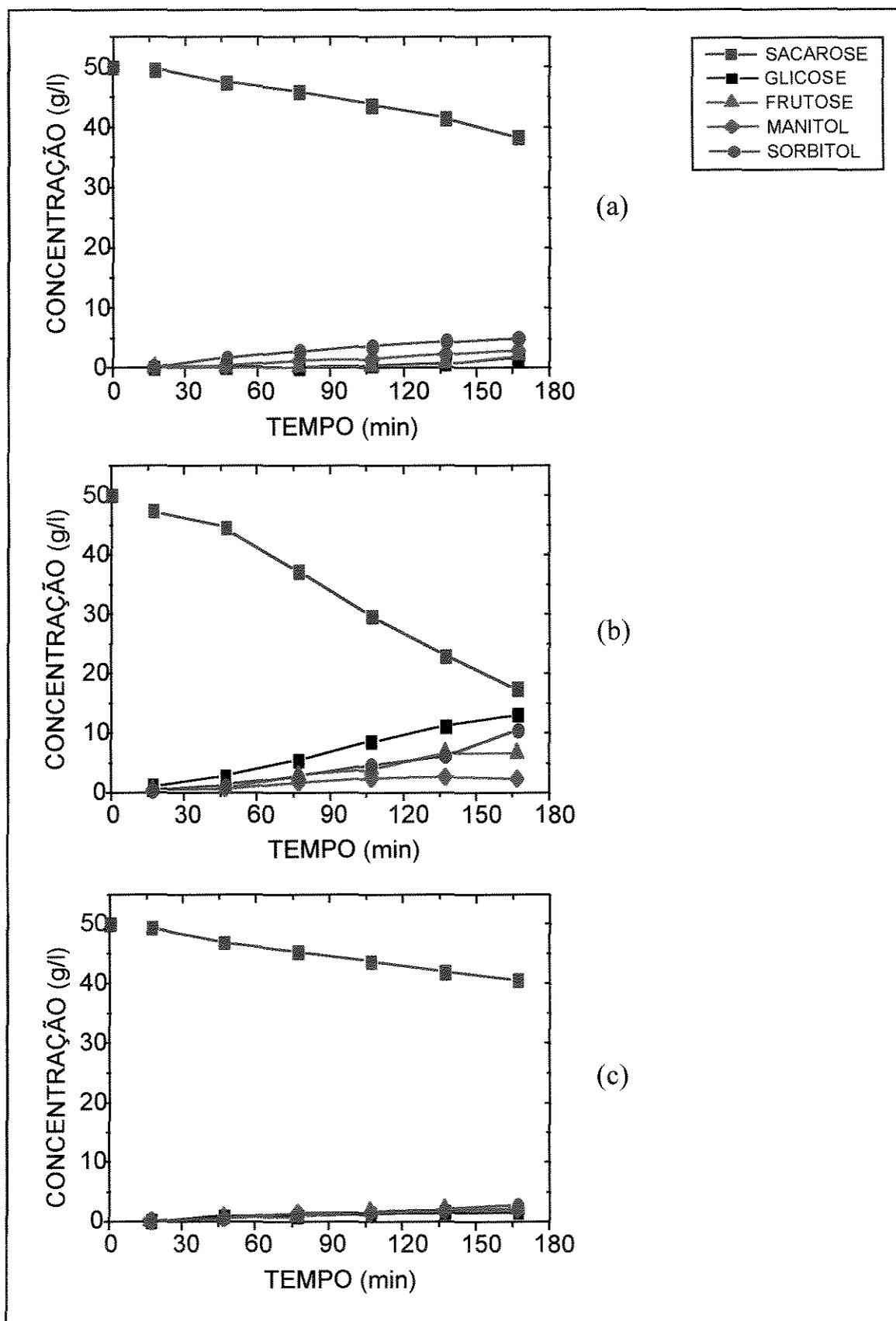


FIGURA 47 - Hidrogenação da Sacarose. T = 110°C; P = 12atm; Catalisadores: (a) Ru/NaY, (b) Ru/USY e (c) Ru/CaY.

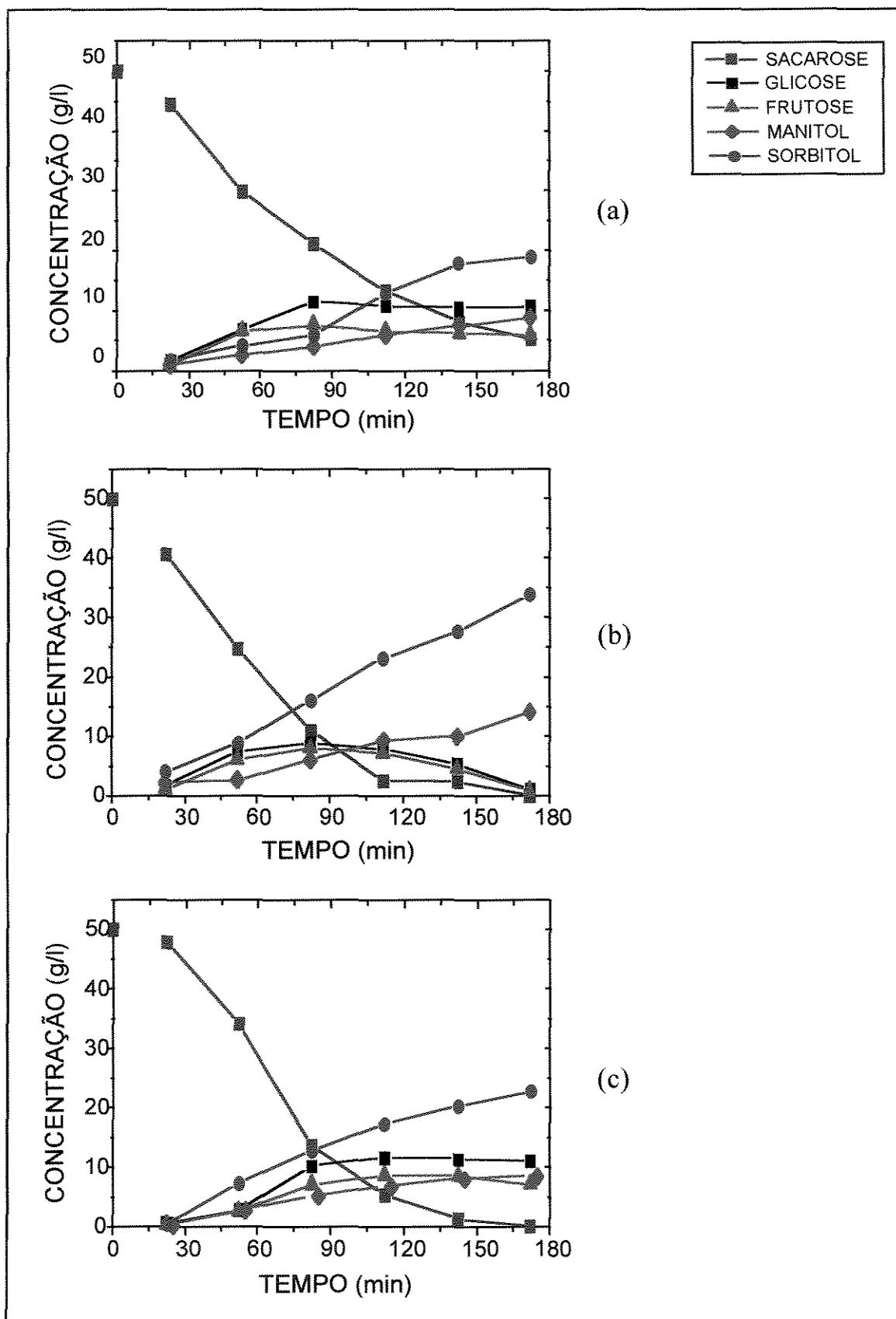


FIGURA 48- Hidrogenação da Sacarose. T = 135°C; P = 12 atm; Catalisadores: (a) Ru/NaY, (b) Ru/USY e (c) Ru/CaY.

Analisando o comportamento cinético das reações processadas e representadas nas figuras 46 a 48, observa-se que na temperatura de 90°C, em presença dos três catalisadores, praticamente não ocorreu reação. A 110°C ocorreu discreta formação dos produtos glicose, frutose, manitol e sorbitol, após 120 minutos de operação, destacando-se a seguinte ordem de atividade dos catalisadores, Ru/USY > Ru/NaY > Ru/CaY. Evidenciou-se a ocorrência de hidrólise lenta, para a reação em presença do sistema Ru/USY, provavelmente devido à acidez do suporte USY. Com os outros dois catalisadores, a hidrólise da sacarose manteve-se em níveis reduzidos.

A 135°C as concentrações de glicose e frutose evoluíram passando por níveis máximos entre 75 e 120 minutos, com os três catalisadores. Simultaneamente verificaram-se formações crescentes dos outros produtos, manitol e sorbitol, evidenciando etapas consecutivas de hidrólise e hidrogenação.

As curvas de conversão da sacarose com o tempo de operação, nas temperaturas de 90°C, 110°C e 135°C para os três catalisadores estão representadas na figura 49.

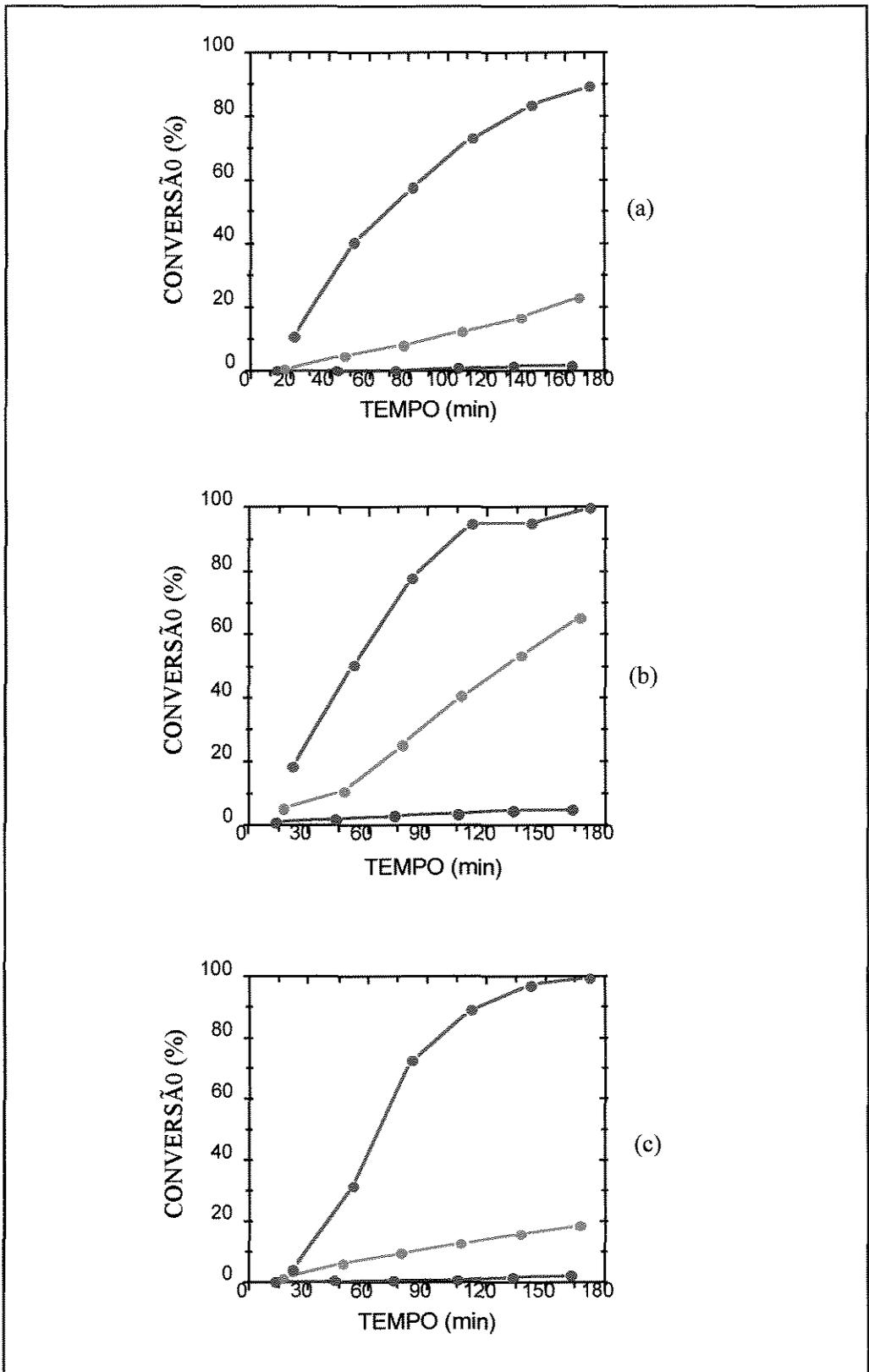


FIGURA 49 - Conversão da Sacarose a T = 90°C (●), T = 110°C (○) e T = 135°C (□); Catalisador (a) Ru/NaY, (b) Ru/USY, (c) Ru/CaY.

Observa-se para as reações com os três catalisadores que as velocidades de conversão da sacarose e as conversões máximas aumentaram com a elevação de temperatura de operação do processo.

A influência do tipo de catalisador pode ser observada comparando-se as evoluções das conversões da sacarose em função do tempo de operação. As curvas mostradas na figura 50 para os resultados obtidos na temperatura de 135°C foram escolhidas por representar, com os três catalisadores uma maior conversão de sacarose em todos os tempos de operação.

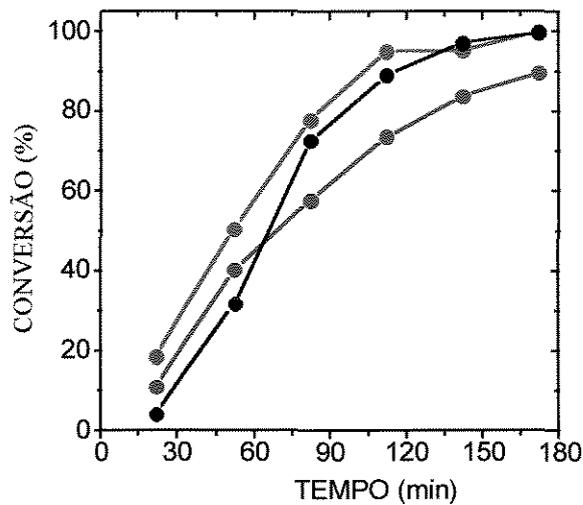


FIGURA 50 - Conversão da Sacarose com o tempo a 135°C. Influência dos catalisadores Ru/NaY (●), Ru/USY (○) e Ru/CaY (○).

Ao final de 2,5h as reações em presença dos catalisadores Ru/USY e Ru/CaY conduziram a conversões da sacarose de 99,97% para Ru/USY e de 99,65% para Ru/CaY, superiores em 10% à conversão em presença do catalisador Ru/NaY.

Atividades hidrolisantes dos três catalisadores podem ser quantificadas de modo análogo ao que foi estabelecido para as atividades hidrogenantes, definindo, para tanto, as seguintes atividades:

$$r_{\text{HSa}} = [m_{\text{cat}}]^{-1} \Delta n_{\text{T}} / \Delta t; \quad r'_{\text{HSa}} = [m_{\text{Ru}}]^{-1} \Delta n_{\text{T}} / \Delta t \quad \text{e} \quad r''_{\text{HSa}} = [S_{\text{mRu}}]^{-1} \Delta n_{\text{T}} / \Delta t;$$

com n_{T} sendo o número de moles produzidos durante o processo.

TABELA 08 - Atividades Hidrolisantes dos Catalisadores Zeolíticos de Ru

Taxa de produção de Poliól + Mono.	Catalisador		
	Ru/NaY	Ru/USY	Ru/CaY
$r_{\text{HSa}}^{\text{H}}$ [mol.min ⁻¹ .g _{Cat} ⁻¹] $\times 10^4$	0,3	0,6	0,5
$r_{\text{HSa}}^{\text{R}}$ [mol.min ⁻¹ .g _{Ru} ⁻¹] $\times 10^4$	16,6	60	39,6
$r_{\text{HSa}}^{\text{m}}$ [mol.min ⁻¹ .S _{mRu} ⁻¹] $\times 10^4$	0,2	0,6	0,5

Analisando os dados da tabela 08, verifica-se que o catalisador Ru/USY apresenta maior atividade em relação aos sistemas Ru/NaY e Ru/CaY, ressaltando também sua eficiência para a hidrólise da sacarose. O teor de rutênio depositado na zeólita NaY (tabela 06) também não se reflete diretamente na atividade hidrolisante da sacarose. Efeitos devidos às características ácidas da zeólita USY e área externa mais elevada quando comparada à zeólita CaY poderiam ser indicativos dos destaques salientados para o catalisador Ru/USY. Observou-se que as outras propriedades físicas são da mesma ordem de grandeza nos dois casos.

Os resultados das reações de hidrólise / hidrogenação da sacarose a 90°C, 110°C e 135°, a 12 atm, com os três catalisadores, podem ser representados expressando-se os rendimentos mássicos dos produtos ($R_p = C_p/C_{Sa} \times 100$).

Nas figuras 51, 52 e 53 estão destacadas para os rendimentos de glicose, frutose, manitol e sorbitol para cada catalisador, em função do tempo de operação.

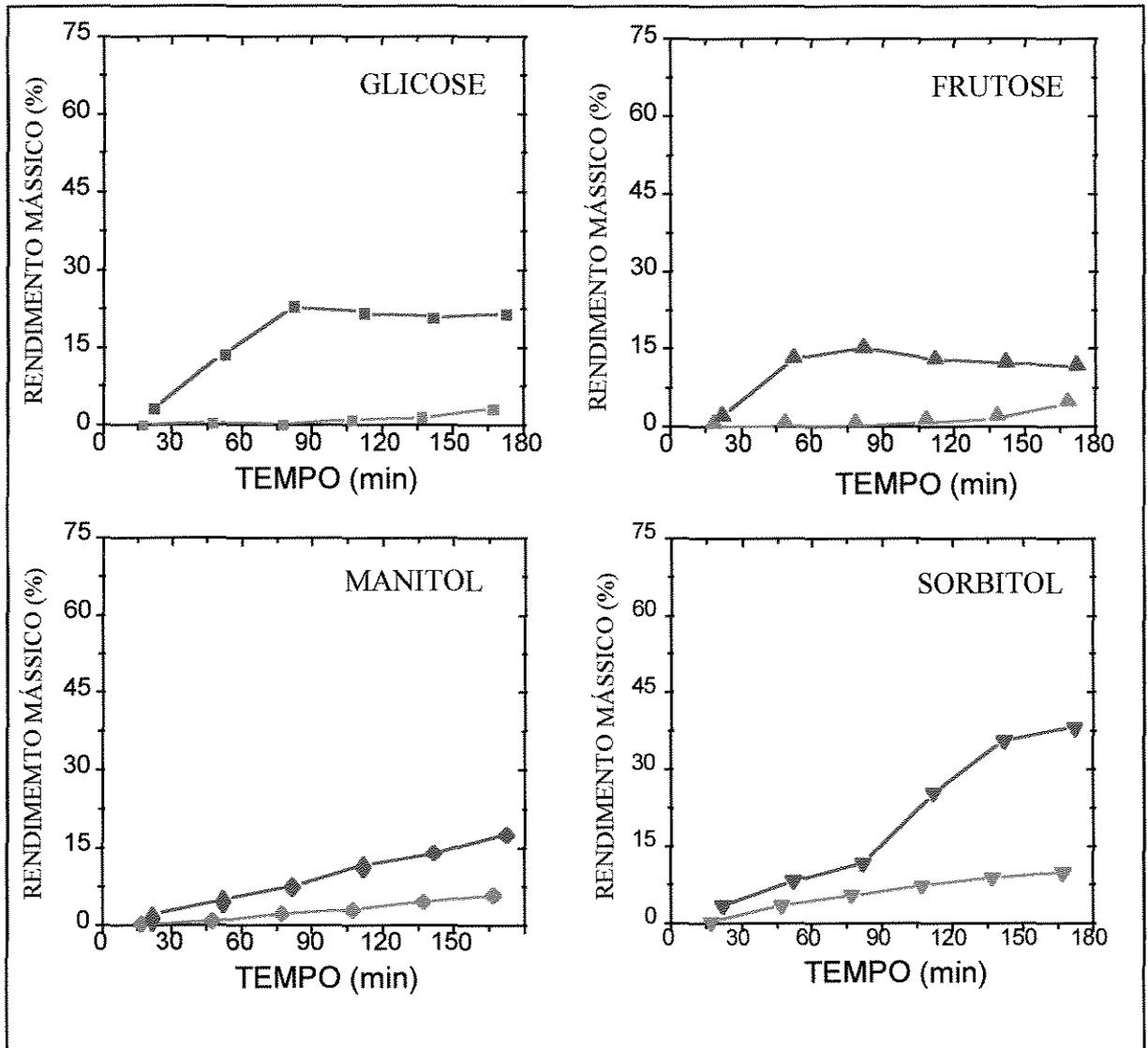


FIGURA 51 - Hidrogenação da Sacarose. Rendimento em Glicose, Frutose, Manitol e Sorbitol. Catalisador Ru/NaY; T=90°C (●), T=110°C (▲) e T=135°C (■).

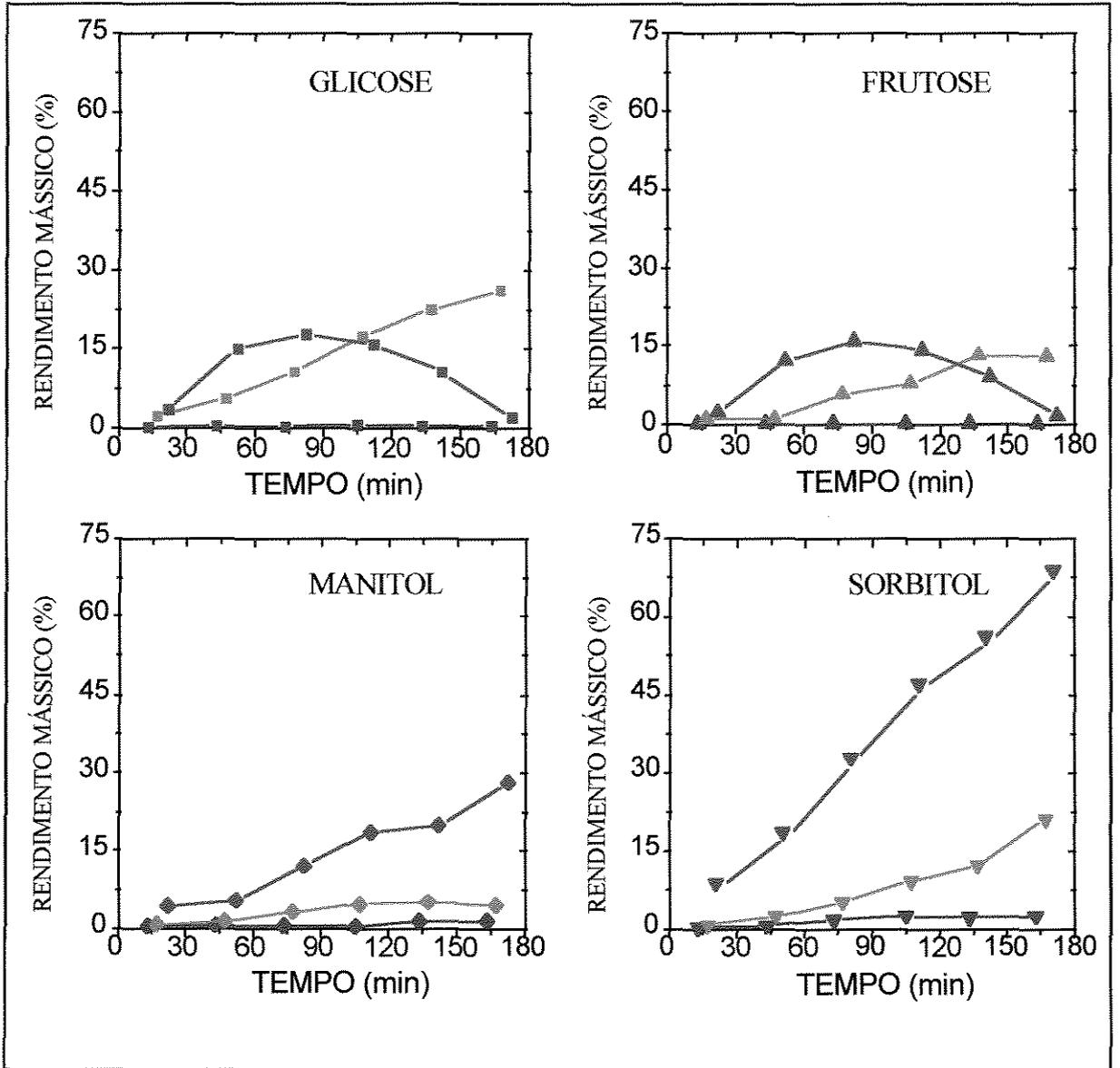


FIGURA 52 - Hidrogenação da Sacarose. Rendimento em Glicose, Frutose, Manitol e Sorbitol. Catalisador Ru/USY; T=90°C (◻), T=110°C (◄) e T=135°C (◻).

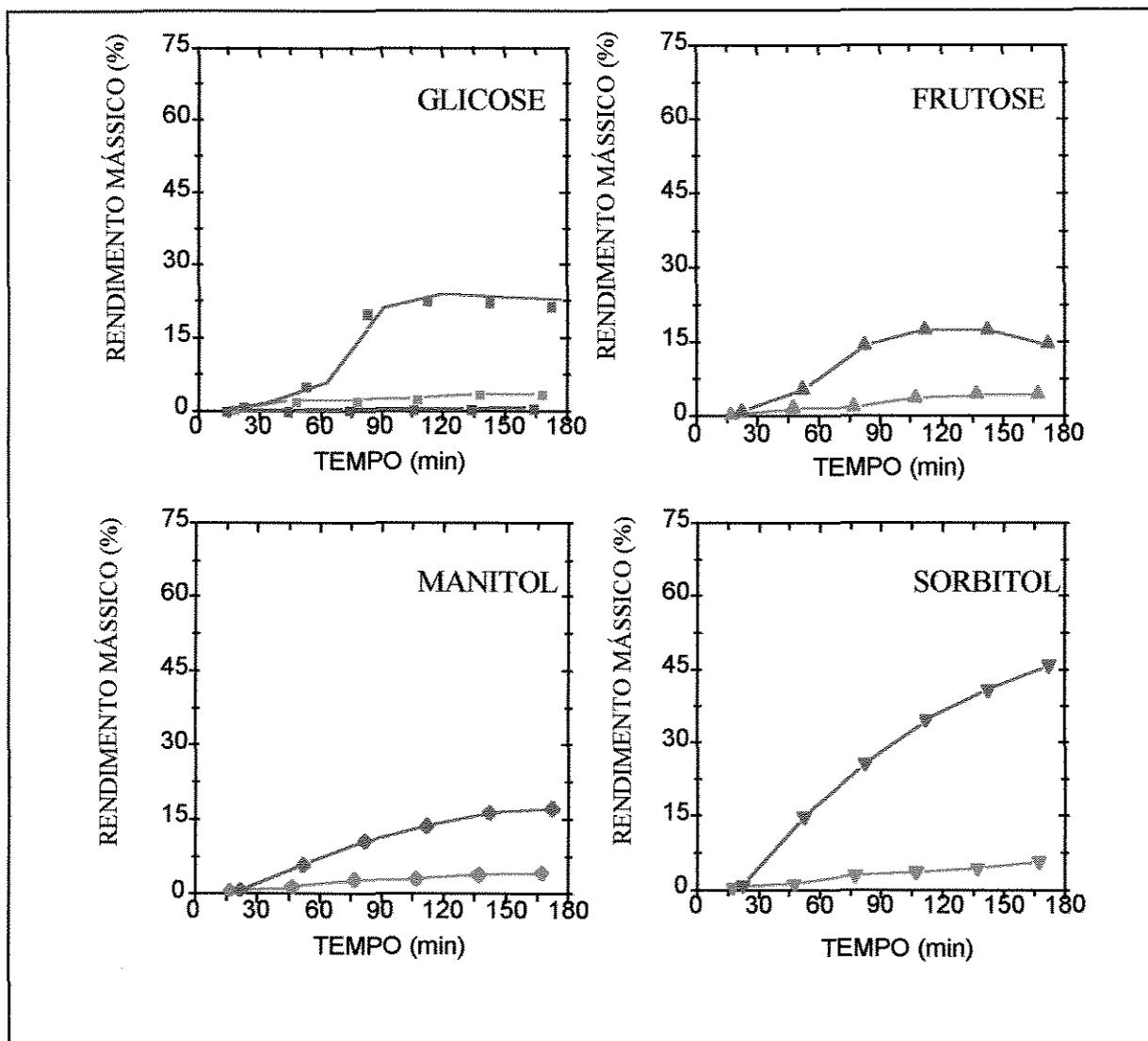


FIGURA 53 - Hidrogenação da Sacarose. Rendimento em Glicose, Frutose, Manitol e Sorbitol. Catalisador Ru/CaY; T=90°C(■), T=110°C(●) e T = 135°C(▲).

A análise dos produtos da reação por HPLC, revelou que os catalisadores zeolíticos promoveram a hidrólise da sacarose com formação de glicose e de frutose e a subsequente hidrogenação destes produtos para sorbitol e manitol, na temperatura de 135°C, sendo que para o catalisador Ru/USY essa evidência foi observada mesmo a 110°C. Os três catalisadores são ativos para a hidrólise e hidrogenação, ratificando-se a maior atividade do catalisador Ru/USY, atingindo-se produção de sorbitol superiores a 30g/L ao final de 2,5 horas de operação. Através da quantificação molar de sorbitol e de manitol verifica-se que de um modo geral a produção de sorbitol foi maior que a de manitol, em todos os casos, como pode ser verificado na tabela A-13 (Apêndice 13).

Ressaltando as evoluções cinéticas considerando o mecanismo de etapas consecutivas e paralelas de hidrólise e hidrogenação, as especificidades das reações envolvidas foram caracterizadas definindo-se as seletividades molares polióis/monossacarídeos (n_{Po}/n_{mono}), glicose/frutose (n_G/n_F) e sorbitol/manitol (n_{So}/n_{Ma}). Na figura 54 estas seletividades estão representadas em função da conversão da sacarose.

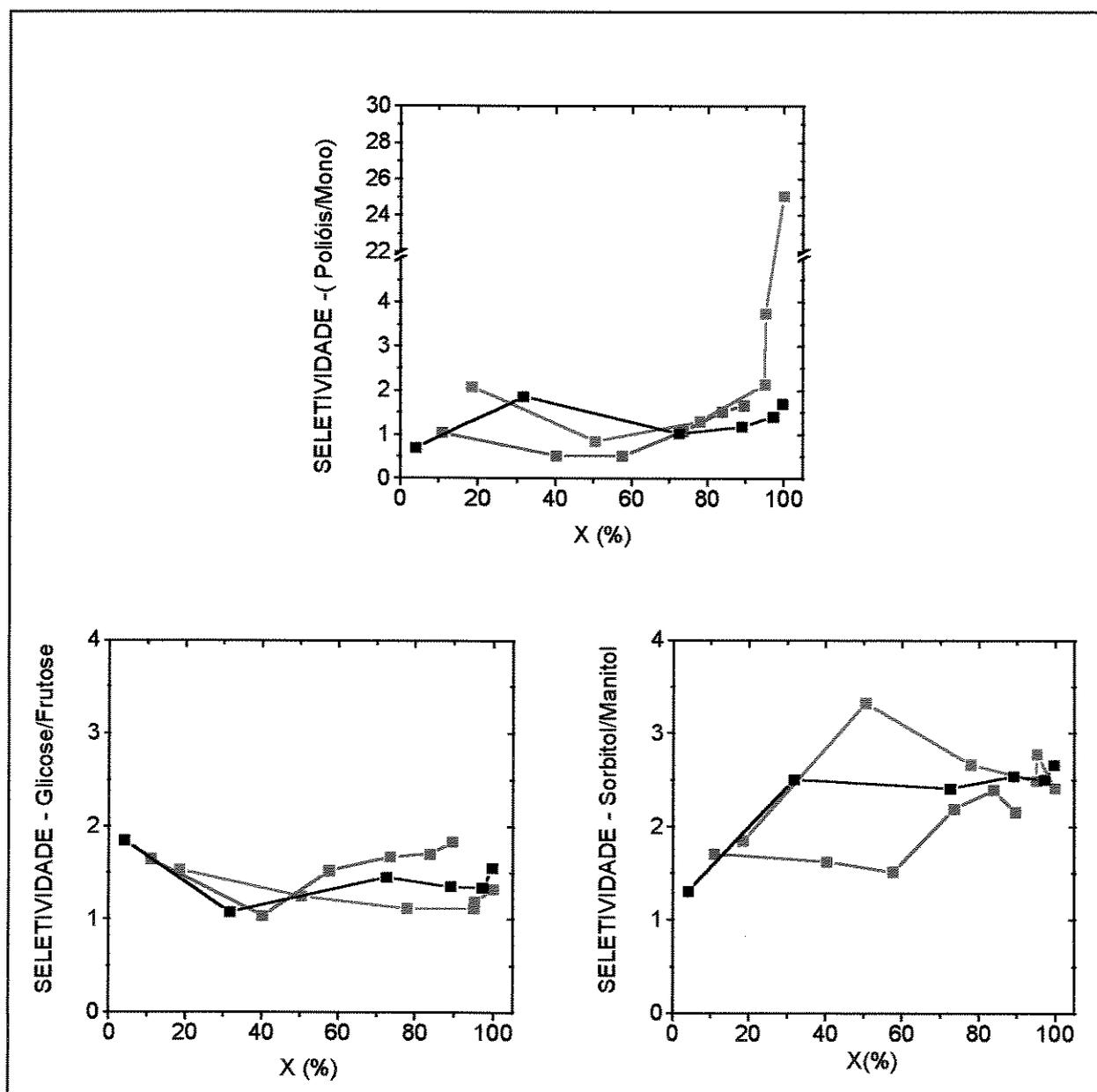


FIGURA 54 - Seletividade no Processo de Hidrólise / Hidrogenação da Sacarose. à T de 135°C, P = 12atm. Catalisadores Ru/NaY(□), Ru/USY(○) e Ru/CaY(△).

A partir do mecanismo de etapas múltiplas evidenciado experimentalmente e sabendo da existência de estequiometrias da reação de hidrólise da sacarose fornecendo produções equimolares de glicose e frutose e da hidrogenação da frutose conduzindo às formações equimolares de sorbitol e manitol, as seletividades para as reações a 135°C e 12 atm, com os três catalisadores foram quantificadas.

Na figura 54, observa-se a partir dos valores da seletividade polióis/mono, teores de polióis mais elevados que os de monossacarídeos em quase toda a evolução da reação, destacando-se neste sentido, consideravelmente no final do processo, para as reações em presença do catalisador Ru/USY. Admitindo etapas consecutivas de hidrólise da sacarose e hidrogenação dos monossacarídeos, constata-se um controle do processo global pela etapa de hidrólise.

Entre os monossacarídeos observa-se a presença mais acentuada de glicose ($n_G > n_F$) durante toda a reação para os três catalisadores. Um maior consumo da frutose em duas etapas paralelas produzindo sorbitol em relação ao manitol justifica tal fato.

Seletividades mais elevadas destacadas para o sorbitol em relação ao manitol reiteram a existência de um mecanismo que proporciona a formação deste poliálcool a partir da glicose e da frutose.

3.4 Modelagem Cinético-Fenomenológica da Hidrólise/Hidrogenação da Sacarose.

Os resultados obtidos para a hidrólise/hidrogenação da sacarose num reator batelada, a leito de lama, fechado para as fases líquida e sólida servem de base à representação do comportamento cinético fenomenológico do processo para tempos de reação de 0 a 150 minutos na temperatura de 135°C, sob pressão de 12atm.

Apoiando-se em evidências experimentais propõe-se um mecanismo global representado segundo o esquema reacional seguinte:

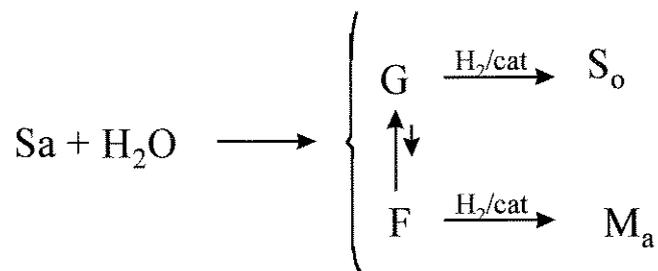


FIGURA 55 - Mecanismo Global para a Hidrólise / Hidrogenação da Sacarose.

Foram constatadas etapas sucessivas de hidrólise da sacarose com formação de glicose e frutose e de hidrogenação, com produção de sorbitol e manitol. Reduzidos teores de glicose obtidos a partir da frutose pura, com os três catalisadores, sugere ocorrência de rápida isomerização.

A reação ocorrendo em fase líquida aquosa, admitindo-se rápida isomerização glicose/frutose, sob regime químico de funcionamento dos catalisadores e tendo-se excesso de hidrogênio no meio, propõe-se sua representação segundo o esquema de reação abaixo, considerando equilíbrio da adsorção do reagente e produtos intermediários:

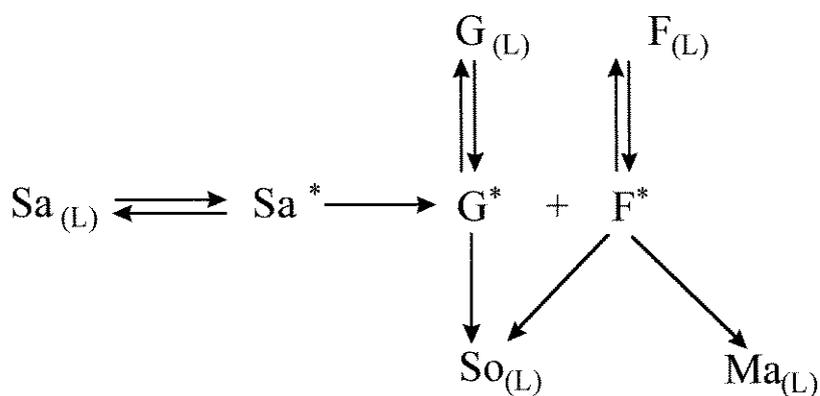


FIGURA 56 - Esquema de Reação Considerando Equilíbrio de Adsorção de Reagentes e Produtos.

Em que Sa^* representa a sacarose adsorvida nos sítios ácidos e G^* , F^* , Glicose e Frutose adsorvidas na fase ativa metálica.

O estabelecimento de rápidos equilíbrios de adsorção - dessorção reduzem o mecanismo proposto ao esquema simplificado seguinte:

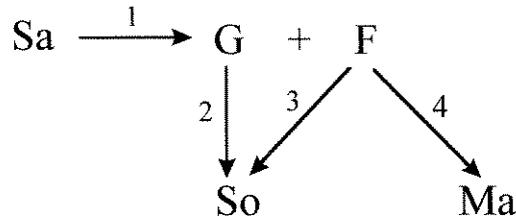


FIGURA 57 - Modelo Fenomenológico Simplificado para a Hidrólise / Hidrogenação da Sacarose.

Proposições de modelos cinéticos do tipo Langmuir - Hinshelwood (BRAHME et al, 1964; TUREK et al, 1983; WISNIAK & SIMON, 1979), foram utilizadas para representar o comportamento cinético de reações de hidrogenação de sacarídeos e serviram de base ao modelo aqui adotado para a representação cinética das etapas individuais do processo de hidrólise e hidrogenação da sacarose. Mecanismos de interação em sítios ativos distintos, para os sacarídeos, água e hidrogênio são aplicados.

Para a hidrólise da sacarose representa-se sua taxa de consumo pela taxa de reação de cinética seguinte:

$$r_{\text{Sa}} = \frac{k_1 K_{\text{Sa}} K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{Sa}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 + K_{\text{Sa}} C_{\text{Sa}})(1 + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (10)$$

Para as hidrogenações individuais da glicose e frutose, expressa-se:

$$r_{\text{G}} = \frac{k_2 K_{\text{G}} K_{\text{H}_2} C_{\text{G}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{G}} C_{\text{G}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})} \quad (11)$$

$$r_{\text{F}} = \frac{k_3 K_{\text{F}} K_{\text{H}_2} C_{\text{F}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{F}} C_{\text{F}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})} \quad (12)$$

Nas condições de reação em meio aquoso e suprimento excedente de hidrogênio, as equações 10, 11 e 12 se reduzem a:

$$r_{\text{Sa}} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{Sa}}}{1 + K_{\text{Sa}} C_{\text{Sa}}} \quad (13)$$

$$r_{\text{G}} = \frac{k_2 \cdot C_{\text{G}}}{1 + K_{\text{G}} C_{\text{G}}} \quad (14)$$

$$r_{\text{F}} = \frac{k_3 \cdot C_{\text{F}}}{1 + K_{\text{F}} C_{\text{F}}} \quad (15)$$

Nas concentrações praticadas de no máximo 50g/L aproximam-se 13, 14 e 15 por leis cinéticas de pseudo primeira ordem.

$$r_{\text{Sa}} = k_1 C_{\text{Sa}} \quad (16)$$

$$r_{\text{G}} = k_2 C_{\text{G}} \quad (17)$$

$$r_{\text{F}} = k_3 C_{\text{F}} \quad (18)$$

Introduzindo-as nos balanços materiais dos componentes do meio de reação (eq. 19) tem-se acesso ao conjunto de equações diferenciais representativas da evolução cinética do processo de hidrólise/hidrogenação da sacarose:

$$m_{\text{cat}} \cdot r_j = V \cdot \frac{dC_j}{dt} \quad (19)$$

sendo $j = \text{Sa, G, F, Ma, So}$, com $C_j(t_0) = C_{j0}$, a concentração dos componentes no início da operação isotérmica. t_0 é o tempo considerado como origem, a partir do qual a mistura reacional atinge a temperatura e pressão da reação.

Transformando as equações dos diversos componentes de concentrações mássicas (C_j) para fração mássica ($W_j = C_j/C_T$) têm-se o conjunto de equações diferenciais seguintes:

$$V \frac{d W_{Sa}}{dt} = - m_{cat} k_1 W_{Sa} \quad (20)$$

$$V \frac{d W_G}{dt} = m_{cat} k_1 W_{Sa} - m_{cat} k_2 W_G \quad (21)$$

$$V \frac{d W_F}{dt} = m_{cat} k_1 W_{Sa} - m_{cat} (k_3 + k_4) W_F \quad (22)$$

$$V \frac{d W_{Ma}}{dt} = m_{cat} k_4 W_F \quad (23)$$

$$V \frac{d W_{So}}{dt} = m_{cat} k_2 W_G + m_{cat} k_3 W_F \quad (24)$$

A condição inicial em $t = t_0$, com base no procedimento experimental executado, conduz a $W_j(t_0) = W_{j0}$, ($j = Sa, G, F, Ma$ e So).

A avaliação de adequação do modelo proposto aos resultados experimentais, bem como a sequência de estimação das constantes de velocidade das etapas do processo, seguiram a seguinte metodologia:

- quantificação dos primeiros valores das constantes de velocidade, recorrendo ao método diferencial, aplicado às equações 20, 21, 22 e 23;
- solução do sistema de equações diferenciais, aplicando o método de Runge-Kutta de 4ª ordem, introduzindo-se as condições iniciais $W_j(t_0) = W_{j0}$ e as constantes de velocidade obtidas pelo método diferencial como valores de inicialização;
- otimização numérica para estimação das constantes de velocidade por comparação das frações mássicas dos componentes calculadas com aquelas obtidas experimentalmente; aplicação do método Box de otimização (Box, 1978) adotando recorrência sequenciada com minimização da função objetivo

1978) adotando recorrência sequenciada com minimização da função objetivo

$$F_{ob} = \sum_i \left(W_{j_i}^{Calc} - W_{j_i}^{Exp} \right)^2 \quad (25)$$

O ajuste dos resultados das reações de hidrogenação da sacarose a 135°C e 12 atm, através da otimização das frações mássicas previstas pelo modelo proposto, com base nas frações mássicas experimentais, forneceu os valores finais dos parâmetros cinéticos k_1 , k_2 , k_3 e k_4 . Na tabela 09 estão relacionadas as constantes de velocidades para as reações em presença dos catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY.

TABELA 09 - Constantes de Velocidade da Reação de Hidrólise - Hidrogenação da Sacarose.

Constante de Velocidade (h^{-1})	Catalisador		
	Ru/NaY	Ru/USY	Ru/CaY
k_1	4,01	9,99	7,07
k_2	4,75	6,75	9,01
k_3	5,19	7,38	5,95
k_4	6,01	5,97	5,80

Agrupando os monossacarídeos (G+F) e os polióis (Ma + So) realiza-se a representação das previsões do modelo (linha cheia) e dos resultados experimentais (pontos), no diagrama ternário da figura 58.

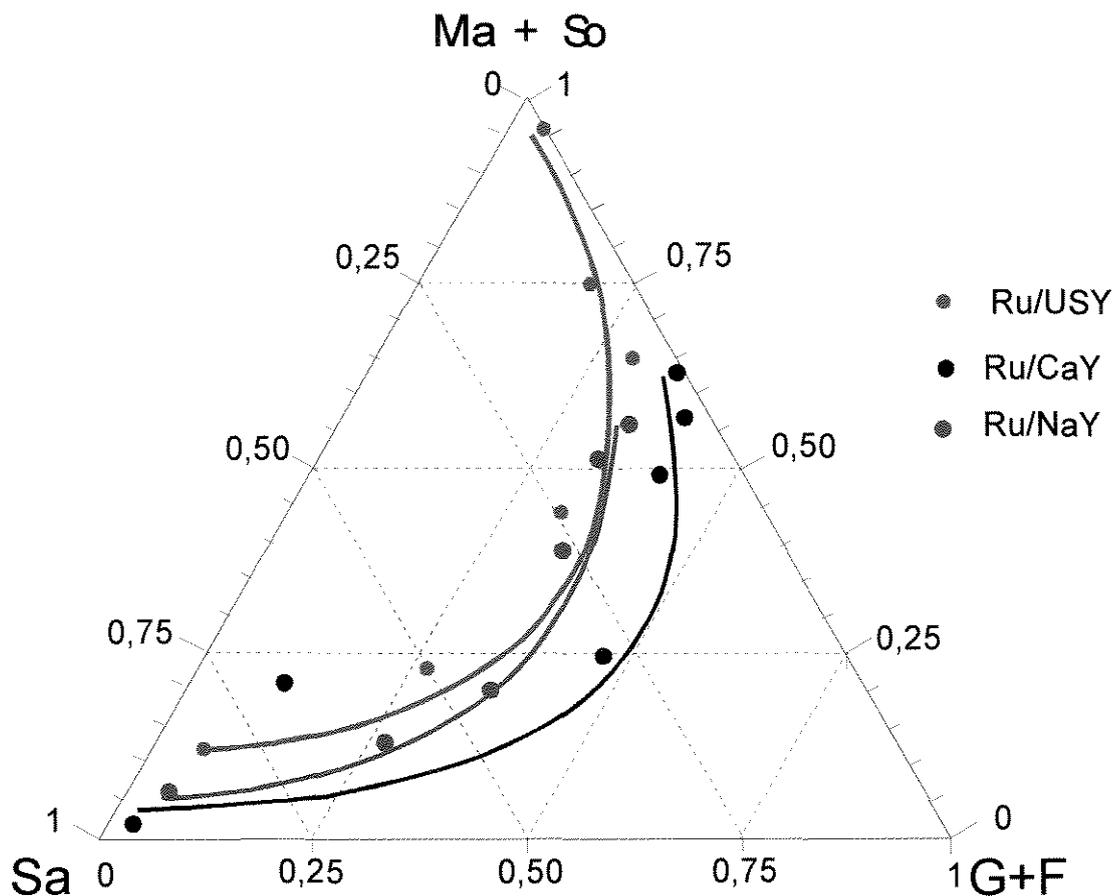


FIGURA 58 - Hidrogenação da Sacarose. Seletividades Hidrogenantes e Hidrolisantes a 135°C e 12 atm com os Catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY.

As experiências de hidrólise/hidrogenação da sacarose apresentam um desenvolvimento cinético representado pelo modelo proposto ressaltando seletividades intermediárias em monossacarídeos indicando frações mássicas destes compostos entre 0,60 e 0,70 para conversões entre 50% e 75% em presença dos três catalisadores.

O processamento do dissacarídeo, evoluindo para conversões quase totais, conduzem nestas condições a seletividades em polióis, quando em presença dos sistemas catalíticos com Ru/NaY e Ru/CaY que atingem cerca de 0,60 a 0,75 em frações mássicas. Na presença do catalisador Ru/USY, destacam-se seletividades superiores correspondendo a frações mássicas de polióis superiores a 0,95 em fração mássica.

O comportamento cinético observado experimentalmente para a hidrólise/hidrogenação da sacarose pode ser representado pelo modelo proposto constituído de etapas de primeira ordem. As previsões do modelo ressaltam, para tempos de até 180 minutos, altas conversões do reagente com produção seletiva de manitol e sorbitol.

As ordens de grandeza das constantes de velocidade, estimadas para reações de hidrogenação em presença dos três catalisadores, a 135°C e 12 atm, ressaltam de formas quantitativas as velocidades específicas das etapas de hidrólise da sacarose (k_1) e de hidrogenação da glicose (k_2) e da frutose ($k_3 + k_4$). A etapa de hidrólise da sacarose ocorre mais rapidamente quando a reação é processada com o catalisador Ru/USY; apresentando-se cerca de 2,5 vezes mais elevada que a velocidade da catálise com Ru/NaY e 1,4 vezes com Ru/CaY. A velocidade de consumo da glicose é superior quando o catalisador utilizado é Ru/CaY, ressaltando-se a ordem de velocidade específica seguinte: $k_2(\text{Ru/CaY}) > k_2(\text{Ru/USY}) > k_2(\text{Ru/NaY})$.

A conversão da frutose em polióis apresenta velocidades específicas ($k_3 + k_4$) da mesma ordem para as reações com os três catalisadores. Em presença do catalisador Ru/USY a hidrogenação da cetose é aproximadamente 20% mais rápida do que sob a ação dos outros dois catalisadores. Em termos de produção dos polióis sorbitol e manitol, quantifica-se a seletividade instantânea pelo quociente $(k_3 + k_4)/k_4$ cujos valores obtidos para as reações com os três sistemas catalíticos ratificam um maior direcionamento da reação para a formação do sorbitol. Os catalisadores Ru/USY e Ru/CaY proporcionam aproximadamente a mesma ordem de seletividade em sorbitol a qual é cerca de uma vez e meia superior à seletividade obtida em presença do catalisador Ru/NaY.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

A condução de pesquisas no âmbito do desenvolvimento de novos processos de valorização de biomassas vegetais sacarídicas, situou-se no presente trabalho na realização de transformações do dissacarídeo sacarose. Matéria prima disponibilizada a partir de processo extrativo da cana-de-açúcar, tendo em vista aplicações alimentares, recebeu tratamento catalítico, visando a valorizações químicas através dos derivados produzidos.

O estudo desenvolvido para os sistemas formados pelas zeólitas do tipo Y e o metal rutênio permitiu chegar as seguintes conclusões:

- As modificações da zeólita NaY por troca iônica, atingiram níveis de troca de 67% para a forma USY e 46% para a zeólita modificada CaY. Os suportes zeolíticos (USY e CaY) mantiveram boa cristalinidade após troca iônica;
- Rutênio incorporado nas estruturas zeolíticas causou poucas alterações em suas características texturais;
- O catalisador Ru/USY apresentou dispersão mais elevada em relação ao teor de rutênio incorporado, seguido pelo catalisador Ru/CaY;
- Formação de “clusters” de rutênio foi evidenciada;
- Os sistemas se revelaram eficientes para a hidrólise heterogênea da sacarose;
- A atividade de hidrólise/hidrogenação da sacarose está mais relacionada à natureza do suporte que à dispersão da fase metálica;
- Mecanismo global de transformação da sacarose com etapas consecutivas de produção de monossacarídeos (glicose, frutose) e polióis (sorbitol, manitol) foi proposto;

- Rendimentos crescentes em polióis a 110 e 135°C, na presença dos três catalisadores incluíram maiores seletividades em sorbitol destacando-se as reações com Ru/USY conduzindo a produções superiores a 30g/L ao final de 150 minutos de operação;
- A evolução cinética do processo catalítico de hidrogenação da sacarose, observada durante as reações com os catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY, conduziu ao desenvolvimento da proposta de um modelo cinético fenomenológico pseudo-homogêneo para a descrição do comportamento cinético do reagente e dos produtos identificados.
- Um mecanismo de etapas consecutivas e paralelas foi assumido propondo-se leis cinéticas de pseudo-primeiras ordens as quais incluídas nos balanços de massa dos componentes da reação apresentaram descrição adequada do comportamento reacional.

ANEXOS

ANEXO 1

MÉTODO DE ANÁLISE QUÍMICA PARA A SOLUBILIZAÇÃO DE AMOSTRAS DOS CATALISADORES SÓLIDOS.

Método de SHAPIRO & BRANNOCK (1962) modificado para determinar a composição metálica do sistema.

Tomar 0,1g de amostra e, em béquer de teflon com capacidade de 100ml adicionar 15mL da mistura* de HF, H₂SO₄ e HNO₃ ficando a mistura em digestão por 12 hs, em banho de areia, com a finalidade de decompor a amostra.

Evaporar até quase secura do material.

Deixar esfriar o béquer em banho de gelo e adicionar cerca de 2g de ácido periódico (H₅IO₆) e 20 mL de água deionizada.

Adicionar, cuidadosamente, 5 mL de ácido clorídrico.

Deixar a mistura em repouso por uma hora.

Transferir a solução para um balão volumétrico de 50 mL e completar o volume.

Acondicionar os extratos em frascos de polietileno.

Todas as determinações devem ser feitas em duplicata, preparando-se o branco nas mesmas condições.

* Mistura Digestora: Em um frasco de polietileno, capacidade 1000mL colocar 500ml de HF (48%) e 165mL de ácido sulfúrico concentrado. Manter em banho de gelo. Deixar esfriar e adicionar 40mL de ácido nítrico concentrado e misturar bem.

ANEXO 2

EXPRESSÕES UTILIZADAS PARA O CÁLCULO
DA DISPERSÃO E ÁREA METÁLICA

$$M_{\text{DISP}} = \frac{100\% \times 100\%}{22414^*} \times \frac{V \times SF_{\text{CALC}}}{\frac{\% \text{Weight1}}{W_{\text{ATOMIC}_1}} + \frac{\% \text{Weight2}}{W_{\text{ATOMIC}_2}} + \frac{\% \text{Weight3}}{W_{\text{ATOMIC}_3}}}$$

com,

M_{DISP} = dispersão metálica (%)

V = (cm³/g STP)

SF_{CALC} = fator estequiométrico calculado;

%peso1 = % de peso para o primeiro metal

%peso2 = % de peso para o segundo metal

%peso3 = % de peso para o terceiro metal

W_{ATOMIC_1} = peso atômico do primeiro metal (g/mol)

W_{ATOMIC_2} = peso atômico do segundo metal (g/mol)

W_{ATOMIC_3} = peso atômico do terceiro metal (g/mol)

V_{DIFF} = diferença em volume entre a primeira análise e as análises repetidas.

* O volume que um mol de gás ocupa (cm³ STP/ mol de gás)

$$S_{\text{Sa}} = \frac{6.023 \times 10^{23+}}{22414^*} \times V \times SF_{\text{CALC}} \times A_{\text{AREA}}$$

com,

S_{Sa} = Área metálica superficial (m²/g)

V = (cm³/g STP) média das diferenças de volume (V_{DIFF})

A_{AREA} = área efetiva de 1 átomo de metal ativo (m²/átomo)

V_{DIFF} = diferença em volume entre a primeira análise e as repetições

+ número de Avogadro; (6,023 x 10²³ átomos/mol

* Volume ocupado por um mol de gás (cm³ STP/mol de gás)

ANEXO 3

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

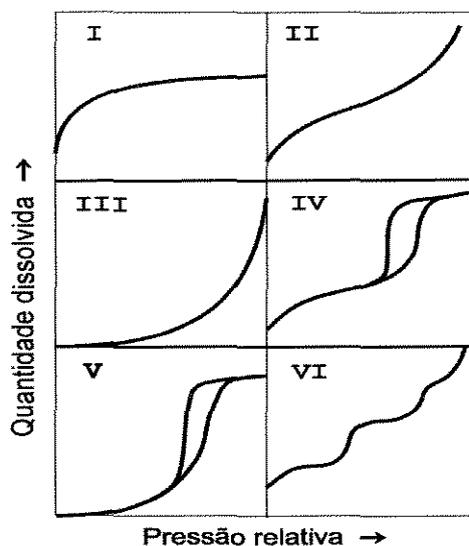


FIGURA A-1 Tipos de Isotermas de Adsorção, (BRUNAUER et al. 1940).

Isoterma do tipo II - obtida com adsorventes não porosos ou macroporosos, característica de adsorção em mono-multicamadas.

Isoterma do tipo III - convexa ao eixo p/p_0 em toda a sua extensão.

Isoterma do tipo IV - fator característico é histerese, associada a condensação capilar acontecendo nos mesoporos e limitada a faixa de p/p_0 alta.

Isoterma do tipo V - a interação adsorvente - adsorvato é fraca.

Isoterma do tipo VI - representa uma adsorção em multicamadas numa série de passos consecutivos sobre uma superfície uniforme não porosa.

ANEXO 4

CÁLCULO DA ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DE MICROPOROS

Modelo clássico de Langmuir - A capacidade de adsorção da monocamada (η_m) pode ser convertida em área específica (A) através da fórmula:

$$A = n_m \cdot a_m \cdot L$$

com a_m = área de recobrimento molecular, $L = 6,023 \times 10^{23}$ moléculas, n_m , o número de moléculas adsorvidas na monocamada

Expressão de LANGMUIR:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{1}{V_m}P$$

sendo P a pressão do adsorbato (mm Hg); V o volume total de gás adsorbido (STP) por unidade de massa da amostra (ml/g); V_m é o volume de gás (STP) necessário para formar uma monocamada por unidade de massa de amostra (ml/g) e K a constante de equilíbrio de adsorção.

Equação de B.E.T.:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \frac{P}{P_s}$$

com P sendo a pressão do adsorbato (mm Hg); P_s a pressão de saturação do adsorbato na temperatura que se produz a adsorção (mm Hg); V, o volume total de gás adsorbido (STP) por unidade de massa da amostra (ml/g); V_m é o volume de gás (STP) necessário para formar uma monocamada por unidade de massa de amostra (ml/g); C é a constante que leva em conta a energia de adsorção e $C = \text{cte} e^{(E_1 - E_L)/RT}$; E_1 é o calor de adsorção na primeira camada; E_L é o calor de condensação; R a constante universal dos gases e T, a temperatura absoluta.

Equação de HARKINS & JURA - fornece o valor de t em Å, como uma função da pressão relativa p/p_0 :

$$t = [13,99 / (0,034 - \log(p/p_0))]^{0,5}$$

A área da superfície específica é dada pela expressão:

$$A = a_m \cdot L \cdot b_t$$

em que $A = 3,45 \times 10^5 b_t$, para o nitrogênio como adsorbato, sendo b_t a inclinação da reta traçada no diagrama

ANEXO 5**IDENTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS UTILIZADOS NA
INTERPRETAÇÃO DAS AVALIAÇÕES CATALÍTICAS**

1) Conversão (X), correspondente ao percentual de reagente consumido, dada por:

$$X = \left[\frac{(C_{Ro} - C_R)}{C_{Ro}} \right] \cdot 100$$

em que C_{Ro} é a concentração inicial do reagente ($t=0$) e C_R é a concentração de reagente no tempo t .

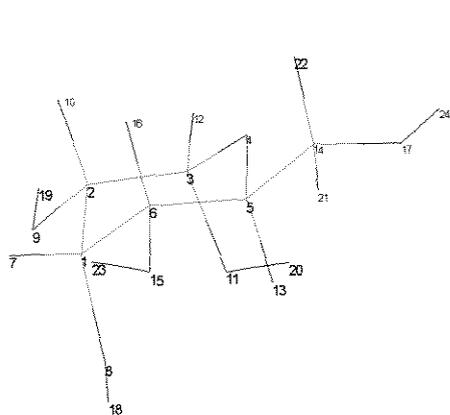
2) Rendimento em produto (R_p), representando o percentual de produto obtido a partir do reagente inicial.

$$R_p = \left[\frac{C_P}{C_{Ro}} \right] \cdot 100$$

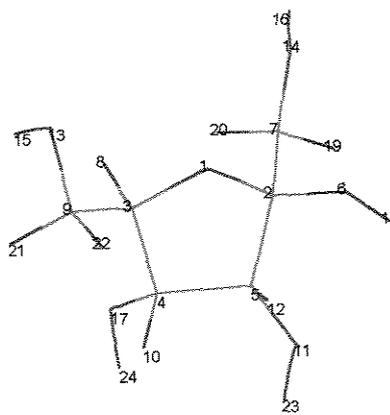
na qual, C_P corresponde à concentração do produto P no tempo t .

APÊNDICES

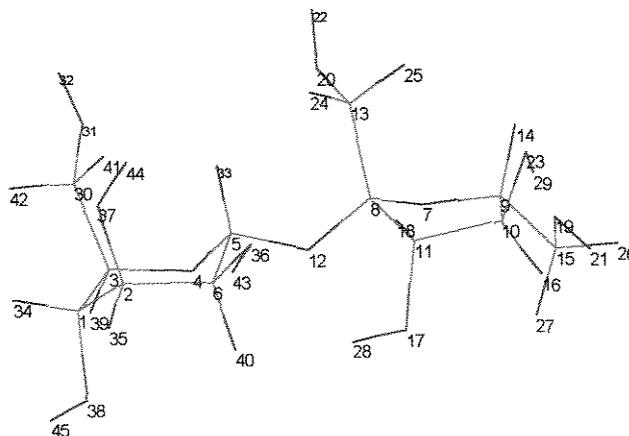
APÊNDICE 1

MOLÉCULAS DA GLICOSE, FRUTOSE E SACAROSE - DISTÂNCIAS
ENTRE OS ÁTOMOS - CÁLCULO PELO HYPERCHEM

GLICOSE



FRUTOSE



SACAROSE

Figura A2 - Moléculas de Glicose, Frutose e Sacarose: posições dos átomos de C, H, O

APÊNDICE 2

CÁLCULO DAS DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS NAS MOLÉCULAS DE
GLICOSE, FRUTOSE E SACAROSE

TABELA A-01 - Cálculo das distâncias interatômicas para as moléculas Glicose, Frutose e Sacarose.

MOLÉCULA	ÁTOMOS MARCADOS	DISTÂNCIA (Å)
FRUTOSE	H-16 a H-23	6,27
	H-18 a H-15	6,55
	H-18 a H-21	6,08
	O-1 a C-5	2,35
	O-1 a C-4	2,35
	O-13 a O-11	5,40
	O-14 a O-17	5,01
	H-19 a H-21	6,21
	O-6 a O-13	4,94
	H-23 a H-15	6,53
	H-15 a H-19	6,86
	H-24 a H-18	5,16
GLICOSE	H-24 a H-19	7,45
	O-4 a H-18	4,02
	H-24 a H-18	6,08
	C-2 a C-6	2,44
	H-19 a H-23	5,78
	C-1 a O-4	2,90
SACAROSE	H-45 a H-26	10,02
	H-45 a H-22	7,82
	H-32 a H-26	9,86
	H-45 a H-29	9,49
	H-42 a H-26	10,39
	H-34 a H-26	10,41
	H-32 a H-45	5,46
	O-7 a O-4	4,05
	O-12 a O-7	2,16
	O-12 a O-4	2,08
	H-22 a H-28	5,67
	H-42 a H-25	7,26

APÊNDICE 3

AVALIAÇÃO DE EFEITOS DIFUSIVOS PELO CRITÉRIO DO MÓDULO DE THIELE

Uma avaliação quantitativa dos efeitos de difusão interna nos catalisadores porosos pode ser estimada pela relação proposta por Weisz, para o módulo de Thiele modificado ϕ' :

$$\phi' = \frac{r_0 \cdot L^2}{C_0 \cdot D_e}$$

com r_0 a velocidade de reação inicial observada, C_0 a concentração inicial do reagente, $L = dp/6$, o tamanho médio da partícula e D_e é o coeficiente de difusividade efetiva.

Foram calculados os valores para o módulo de Thiele modificado para as reações de glicose, frutose e sacarose para os três catalisadores, Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY, na temperatura de 135°C. Os resultados encontram-se na tabela A-2.

TABELA A -2 - Valores do Módulo de Thiele modificado.

Catalisador	Glicose	Frutose	Sacarose
Ru/NaY	0,00173	0,00467	0,00307
Ru/USY	0,00255	0,00607	0,00361
Ru/CaY	0,00066	0,000545	0,00272

Recorrendo-se à relação $\phi' = \eta\phi^2$, com η o fator de efetividade tem-se para um regime químico de funcionamento do catalisador ($\eta = 1$) e $\phi = (\phi')^{1/2}$, sendo ϕ o módulo de Thiele verdadeiro.

TABELA A -3 - Valores do Módulo de Thiele.

Catalisador	Glicose	Frutose	Sacarose
Ru/NaY	0,041	0,068	0,055
Ru/USY	0,050	0,077	0,060
Ru/CaY	0,025	0,023	0,052

APÊNDICE 4

TABELA A4 - RESULTADOS DAS AVALIAÇÕES CATALÍTICAS COM GLICOSE
(CATALISADOR Ru/NaY)

T = 90°C		Reagente		Produto					
Amostra n ^o	GLICOSE		Sorbitol						
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)					
1 (t0)	48,12	3,76	1,87	3,73					
2 (t1)	45,68	8,63	4,28	8,57					
3 (t2)	42,54	14,91	7,44	14,88					
4 (t3)	38,82	22,36	10,73	21,47					
5 (t4)	35,92	28,15	13,55	27,10					
6 (t5)	32,76	34,48	16,94	33,88					
T = 110°C		Reagente		Produto					
Amostra n ^o	GLICOSE		Sorbitol						
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)					
1 (t0)	48,10	3,80	1,58	3,16					
2 (t1)	41,26	17,47	8,69	17,38					
3 (t2)	36,02	27,96	13,95	27,90					
4 (t3)	33,37	33,25	16,60	33,20					
5 (t4)	30,75	38,49	19,10	38,20					
6 (t5)	26,69	46,61	21,14	42,29					
T = 135°C		Reagente		Produtos					
Amostra n ^o	GLICOSE		Frutose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R (%)	C(g/)	R(%)	
1 (t0)	45,88	8,24	0,46	0,91	0,17	0,34	3,44	6,89	
2 (t1)	37,60	24,80	0,50	1,01	0,63	1,25	11,24	22,49	
3 (t2)	14,16	71,67	0,76	1,52	1,15	2,30	33,71	67,42	
4 (t3)	1,74	96,53	0,56	1,11	1,88	3,76	45,77	91,55	
5 (t4)	0,27	99,46	0,29	0,57	1,88	3,77	47,55	95,10	
6 (t5)	0,19	99,61	0,10	0,20	2,03	4,05	47,64	95,29	

APÊNDICE 5

TABELA A5 - RESULTADOS DAS AVALIAÇÕES CATALÍTICAS COM GLICOSE
(CATALISADOR Ru/USY)

T = 90°C		Reagente		Produto				
Amostra n ^o	GLICOSE		Sorbitol					
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)				
1 (t0)	49,48	1,04	0,52	1,03				
2 (t1)	48,28	3,43	1,70	3,39				
3 (t2)	45,62	8,76	4,31	8,63				
4 (t3)	42,92	14,16	7,08	14,15				
5 (t4)	41,34	17,31	8,64	17,29				
6 (t5)	40,18	19,64	9,78	19,56				

T = 110°C		Reagente		Produto				
Amostra n ^o	GLICOSE		Sorbitol					
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)				
1 (t0)	49,35	1,30	0,63	1,27				
2 (t1)	48,62	2,75	1,34	2,68				
3 (t2)	47,25	5,51	2,2	4,39				
4 (t3)	44,90	10,21	5,09	10,18				
5 (t4)	42,24	15,51	7,45	14,90				
6 (t5)	39,25	21,50	10,26	20,53				

T = 135°C		Reagente		Produtos					
Amostra n ^o	GLICOSE		Frutose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R (%)	C(g/)	R(%)	
1 (t0)	44,19	11,62	1,69	3,37	0,31	0,61	3,82	7,64	
2 (t1)	32,16	35,69	0,98	1,96	0,56	1,11	16,22	32,43	
3 (t2)	17,08	65,84	0,67	1,35	1,54	3,08	30,69	61,37	
4 (t3)	2,84	94,32	0,71	1,41	3,52	7,03	42,83	85,66	
5 (t4)	1,67	96,65	0,73	1,45	2,97	5,95	44,62	89,23	
6 (t5)	0,32	99,36	1,39	2,79	3,19	6,38	44,99	89,99	

APÊNDICE 6

TABELA A6 - RESULTADOS DAS AVALIAÇÕES CATALÍTICAS COM GLICOSE
(CATALISADOR Ru/CaY)

T = 90°C		Reagente		Produto				
Amostra n ^o	GLICOSE		Sorbitol					
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)				
1 (t0)	47,66	4,68	2,32	4,65				
2 (t1)	44,18	11,63	5,8	11,60				
3 (t2)	41,97	16,07	8,02	16,04				
4 (t3)	39,39	21,22	10,59	21,18				
5 (t4)	36,12	27,76	13,86	27,71				
6 (t5)	32,90	34,19	17,07	34,15				

T = 110°C		Reagente		Produto				
Amostra n ^o	GLICOSE		Sorbitol					
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)				
1 (t0)	45,43	9,14	4,55	9,10				
2 (t1)	43,17	13,65	6,77	13,54				
3 (t2)	39,44	21,13	10,56	21,11				
4 (t3)	36,33	27,33	13,60	27,21				
5 (t4)	33,96	32,07	16,03	32,07				
6 (t5)	31,11	37,78	18,76	37,52				

T = 135°C		Reagente		Produtos					
Amostra n ^o	GLICOSE		Frutose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R (%)	C(g/)	R(%)	
1 (t0)	46,19	7,61	0,06	0,13	0,29	0,58	3,44	6,87	
2 (t1)	42,74	14,51	0,06	0,13	0,45	0,91	6,2	12,39	
3 (t2)	18,77	62,45	0,12	0,25	0,99	1,98	29,51	59,03	
4 (t3)	1,29	97,41	1,03	2,05	1,74	3,48	45,87	91,74	
5 (t4)	0,27	99,46	0,40	0,81	2,36	4,72	46,81	93,61	
6 (t5)	0,15	99,70	0,21	0,42	2,52	5,04	46,67	93,33	

APÊNDICE 7

TABELA A7 - RESULTADOS DAS AVALIAÇÕES CATALÍTICAS COM FRUTOSE
(CATALISADOR Ru/NaY)

T = 90°C		Reagente		Produtos					
Amostra n ^o	FRUTOSE		Glicose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R(%)	
1 (t0)	47,92	4,16	0,47	0,94	0,71	1,42	0,89	1,78	
2 (t1)	37,81	24,39	0,74	1,49	5,65	11,29	5,80	11,60	
3 (t2)	24,14	51,73	0,45	0,89	12,11	24,23	13,27	26,54	
4 (t3)	6,13	87,74	0,11	0,22	20,97	41,94	22,77	45,54	
5 (t4)	1,11	97,78	0,08	0,16	23,51	47,02	35,29	50,59	
6 (t5)	0,49	99,02	0,11	0,21	24,14	48,28	25,16	50,31	
T = 135°C		Reagente		Produtos					
Amostra n ^o	FRUTOSE		Glicose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R(%)	
1 (t0)	41,42	17,16	0,55	1,11	3,88	7,76	4,11	8,23	
2 (t1)	18,33	63,34	0,33	0,66	15,24	30,47	16,06	32,12	
3 (t2)	7,79	84,42	0,75	1,51	19,65	39,31	21,79	43,57	
4 (t3)	1,20	97,61	0,43	0,86	22,36	44,71	26,00	52,00	
5 (t4)	0,47	99,06	0,25	0,51	22,87	45,74	26,40	52,81	
6 (t5)	0,16	99,68	0,20	0,39	23,18	46,36	26,36	52,72	

APÊNDICE 8

TABELA A-8 - RESULTADOS DAS AVALIAÇÕES CATALÍTICAS COM FRUTOSE (CATALISADOR Ru/USY)

T = 90°C		Reagente		Produtos					
Amostra n ^o	FRUTOSE		Glicose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R(%)	
1 (t0)	45,61	8,79	2,08	4,15	1,12	2,25	1,18	2,35	
2 (t1)	27,58	44,85	2,79	5,57	9,62	19,24	9,99	19,97	
3 (t2)	10,48	79,05	1,30	2,60	17,06	34,13	21,16	42,32	
4 (t3)	2,15	95,70	0,28	0,56	23,03	46,06	24,54	49,08	
5 (t4)	0,65	98,69	0,15	0,29	23,45	46,91	25,54	51,09	
6 (t5)	0,13	99,74	0,17	0,34	23,47	46,94	25,71	51,41	

T = 135°C		Reagente		Produtos					
Amostra n ^o	FRUTOSE		Manitol		Sorbitol				
	C.(g/l)	X (%)	C.(g/l)	R(%)	C.(g/l)	R(%)			
1 (t0)	40,84	18,31	4,69	9,38	4,72	9,43			
2 (t1)	15,11	69,79	16,30	32,60	18,40	36,80			
3 (t2)	3,92	92,16	21,53	43,06	24,23	48,46			
4 (t3)	1,19	97,62	23,09	46,18	25,66	51,31			
5 (t4)	0,67	98,67	23,75	47,49	25,53	51,07			
6 (t5)	0,16	99,69	23,66	47,31	25,99	51,97			

APÊNDICE 9

TABELA A-9 - RESULTADOS DAS AVALIAÇÕES CATALÍTICAS COM FRUTOSE
(CATALISADOR Ru/CaY)

T = 90°C		Reagente		Produtos					
Amostra n ^o	FRUTOSE		Glicose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R(%)	
1 (t0)	45,02	9,97	0,42	0,84	2,44	4,87	2,00	4,00	
2 (t1)	38,73	22,55	1,62	3,24	5,06	10,12	4,33	8,67	
3 (t2)	31,41	37,18	2,26	4,52	8,21	16,43	7,62	15,24	
4 (t3)	26,10	47,81	2,61	5,23	10,16	20,32	10,59	21,17	
5 (t4)	17,31	65,38	2,80	5,59	14,83	29,66	14,32	28,64	
6 (t5)	12,47	75,06	3,20	6,40	16,96	33,91	16,86	33,71	

T = 135°C		Reagente		Produtos					
Amostra n ^o	FRUTOSE		Glicose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R(%)	
1 (t0)	37,63	24,73	0,33	0,66	4,95	9,90	5,47	10,94	
2 (t1)	35,31	29,37	0,53	1,05	6,45	12,89	7,35	14,70	
3 (t2)	28,82	42,35	0,57	1,15	9,21	18,42	9,92	19,84	
4 (t3)	27,49	45,01	1,48	2,97	9,59	19,18	11,29	22,57	
5 (t4)	24,49	51,02	1,69	3,39	10,71	21,42	12,31	24,61	
6 (t5)	21,73	56,54	3,23	6,47	11,79	23,58	13,06	26,12	

APÊNDICE 10

TABELA A10 - RESULTADOS DAS AVALIAÇÕES CATALÍTICAS COM SACAROSE
(CATALISADOR Ru/NaY)

T = 90°C		Reagente									
Amostra	SACAROSE										
n ^o	C(g/l)	X (%)									
1 (t0)	49,95	0,10									
2 (t1)	49,93	0,14									
3 (t2)	49,94	0,12									
4 (t3)	49,57	0,85									
5 (t4)	49,22	1,55									
6 (t5)	49,08	1,84									
T = 110°C		Reagente		Produtos							
Amostra	SACAROSE			Glicose		Frutose		Manitol		Sorbitol	
n ^o	C(g/l)	X (%)		C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R (%)	C(g/)	R(%)	C(g/l)	R (%)
1 (t0)	49,69	0,62		0,07	0,14	0,00	0,00	0,13	0,25	0,12	0,23
2 (t1)	47,49	5,03		0,24	0,49	0,06	0,12	0,45	0,90	1,75	3,51
3 (t2)	45,90	8,20		0,09	0,18	0,05	0,10	1,17	2,34	2,76	5,51
4 (t3)	43,67	12,66		0,56	1,13	0,39	0,79	1,53	3,05	3,72	7,44
5 (t4)	41,61	16,77		0,80	1,59	0,73	1,45	2,35	4,70	4,47	8,94
6 (t5)	38,33	23,35		1,66	3,31	2,08	4,16	2,99	5,977	4,94	9,88
T = 135°C		Reagente		Produtos							
Amostra	SACAROSE			Glicose		Frutose		Manitol		Sorbitol	
n ^o	C(g/l)	X (%)		C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R (%)	C(g/)	R(%)	C(g/l)	R (%)
1 (t0)	44,56	10,87		1,67	3,33	1,02	2,04	1,03	2,07	1,75	3,50
2 (t1)	29,86	40,27		6,86	13,73	6,52	13,05	2,57	5,14	4,15	8,31
3 (t2)	21,20	57,60		11,45	22,90	7,56	15,12	3,90	7,80	5,89	11,77
4 (t3)	13,24	73,53		10,78	21,55	6,47	12,95	5,81	11,61	12,70	25,39
5 (t4)	8,09	83,82		10,42	20,85	6,15	12,29	7,47	14,94	17,84	35,69
6 (t5)	5,21	89,59		10,76	21,53	5,88	11,76	8,84	17,68	19,02	38,04

APÊNDICE 11

TABELA A11 - RESULTADOS DAS AVALIAÇÕES CATALÍTICAS COM SACAROSE
(CATALISADOR Ru/USY)

T = 90°C		Reagente		Produtos							
Amostra n ^o	SACAROSE		Glicose		Frutose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R (%)	C(g/)	R(%)	C(g/l)	R (%)	
1 (t0)	49,44	1,11	0,11	0,22	0,02	0,04	0,22	0,45	0,19	0,37	
2 (t1)	49,03	1,95	0,22	0,43	0,04	0,08	0,32	0,65	0,38	0,75	
3 (t2)	48,51	2,97	0,16	0,33	0,06	0,12	0,30	0,61	0,95	1,91	
4 (t3)	48,08	3,84	0,34	0,67	0,04	0,08	0,22	0,44	1,27	2,53	
5 (t4)	47,63	4,74	0,22	0,43	0,05	0,11	0,73	1,46	1,20	2,40	
6 (t5)	47,52	4,96	0,30	0,59	0,13	0,25	0,79	1,57	1,24	2,47	
T = 110°C		Reagente		Produtos							
Amostra n ^o	SACAROSE		Glicose		Frutose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R (%)	C(g/)	R(%)	C(g/l)	R (%)	
1 (t0)	47,43	5,13	1,13	2,27	0,56	1,12	0,39	0,78	0,44	0,87	
2 (t1)	44,52	10,95	2,85	5,71	0,60	1,19	0,75	1,49	1,26	2,51	
3 (t2)	37,26	25,47	5,44	10,87	2,89	5,79	1,63	3,26	2,65	5,29	
4 (t3)	29,61	40,78	8,67	17,34	3,93	7,85	2,41	4,82	4,69	9,37	
5 (t4)	23,15	53,70	11,32	22,64	6,65	13,30	2,59	5,17	6,16	12,32	
6 (t5)	17,34	65,32	13,15	26,30	6,57	13,14	2,33	4,65	10,57	21,14	
T = 135°C		Reagente		Produtos							
Amostra n ^o	SACAROSE		Glicose		Frutose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R (%)	C(g/)	R(%)	C(g/l)	R (%)	
1 (t0)	40,76	18,48	1,80	3,61	1,18	2,36	2,19	4,38	4,04	8,09	
2 (t1)	24,77	50,45	7,57	15,14	6,11	12,22	2,67	5,35	8,86	17,73	
3 (t2)	11,05	77,90	8,88	17,77	7,99	15,98	6,03	12,06	16,04	32,08	
4 (t3)	2,49	95,02	7,93	15,87	7,15	14,30	9,29	18,57	23,11	46,23	
5 (t4)	2,39	95,21	5,40	10,81	4,56	9,13	9,98	19,95	27,65	55,31	
6 (t5)	0,01	99,97	1,08	2,16	0,82	1,63	14,10	28,19	33,96	67,92	

APÊNDICE 12

TABELA A12 - RESULTADOS DAS AVALIAÇÕES CATALÍTICAS COM SACAROSE
(CATALISADOR Ru/CaY)

T = 90°C		Reagente		Produtos						
Amostra n ^o	SACAROSE		Glicose							
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)						
1 (t0)	49,94	0,12	0,03	0,07						
2 (t1)	49,75	0,50	0,04	0,08						
3 (t2)	49,70	0,61	0,08	0,15						
4 (t3)	49,59	0,82	0,11	0,21						
5 (t4)	49,26	1,48	0,19	0,37						
6 (t5)	48,89	2,21	0,30	0,61						

T = 110°C		Reagente		Produtos							
Amostra n ^o	SACAROSE		Glicose		Frutose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R (%)	C(g/)	R(%)	C(g/l)	R (%)	
1 (t0)	49,36	1,29	0,13	0,25	0,09	0,17	0,28	0,57	0,15	0,29	
2 (t1)	46,93	6,13	0,99	1,97	0,74	1,47	0,70	1,4	0,63	1,26	
3 (t2)	45,26	9,48	1,01	2,02	0,87	1,74	1,41	2,81	1,46	2,91	
4 (t3)	43,64	12,72	1,28	2,55	1,74	3,49	1,53	3,07	1,79	3,59	
5 (t4)	42,07	15,86	1,68	3,37	2,12	4,24	1,92	3,85	2,14	4,28	
6 (t5)	40,65	18,70	1,71	3,42	2,20	4,41	2,1	4,20	2,84	5,67	

T = 135°C		Reagente		Produtos							
Amostra n ^o	SACAROSE		Glicose		Frutose		Manitol		Sorbitol		
	C(g/l)	X (%)	C(g/l)	R(%)	C(g/l)	R (%)	C(g/)	R(%)	C(g/l)	R (%)	
1 (t0)	48,00	4,00	0,76	1,53	0,41	0,82	0,36	0,72	0,47	0,93	
2 (t1)	34,17	31,66	2,84	5,68	2,64	5,27	2,94	5,87	7,37	14,74	
3 (t2)	13,75	72,50	10,30	20,60	7,11	14,22	5,31	10,62	12,79	25,58	
4 (t3)	5,44	89,13	11,63	23,26	8,59	17,19	6,82	13,63	17,33	34,66	
5 (t4)	1,41	97,18	11,48	22,96	8,57	17,15	8,13	16,26	20,38	40,76	
(t5)	0,17	99,65	11,14	22,28	7,18	14,35	8,60	17,20	22,89	45,77	

APÊNDICE 13

Tabela A13 - Resultados da Seletividade dos Produtos da Avaliação Catalítica da Sacarose a 135°C (catalisadores Ru/NaY, Ru/USY e Ru/CaY).

Ru/NaY

Amostra	X (%)	C_G	C_F	S_2	C_G+C_F	C_{Ma}	C_{So}	S_3	$C_{Ma}+C_{So}$	S_1
1 (t_0)	10,88	0,0093	0,0057	1,6373	0,0149	0,0057	0,0096	1,6990	0,0153	1,0221
2 (t_1)	40,28	0,0371	0,0362	1,0245	0,0733	0,0141	0,0228	1,6148	0,0369	0,5035
3 (t_2)	57,60	0,0636	0,0420	1,5146	0,1056	0,0214	0,0324	1,5103	0,0538	0,5093
4 (t_3)	73,52	0,0599	0,0359	1,6662	0,0958	0,0319	0,0698	2,1859	0,1017	1,0613
5 (t_4)	83,82	0,0579	0,0342	1,6943	0,0921	0,0410	0,0980	2,3882	0,1391	1,5107
6 (t_5)	89,58	0,0598	0,0327	1,8299	0,0924	0,0486	0,1045	2,1516	0,1531	1,6559

Ru/USY

Amostra	X (%)	C_G	C_F	S_2	C_G+C_F	C_{Ma}	C_{So}	S_3	$C_{Ma}+C_{So}$	S_1
1 (t_0)	18,48	0,0100	0,0066	1,5254	0,0166	0,0120	0,0222	1,8447	0,0342	2,0676
2 (t_1)	50,46	0,0421	0,0339	1,2390	0,0760	0,0147	0,0487	3,3184	0,0634	0,8336
3 (t_2)	77,90	0,0493	0,0444	1,1114	0,0937	0,0331	0,0881	2,6600	0,1213	1,2939
4 (t_3)	95,02	0,0441	0,0397	1,1091	0,0838	0,0510	0,1270	2,4876	0,1780	2,1249
5 (t_4)	95,22	0,0300	0,0253	1,1842	0,0553	0,0548	0,1519	2,7705	0,2068	3,7366
6 (t_5)	99,98	0,0060	0,0046	1,3171	0,0106	0,0775	0,1866	2,4085	0,2641	25,0168

Ru/CaY

Amostra	X (%)	C_G	C_F	S_2	C_G+C_F	C_{Ma}	C_{So}	S_3	$C_{Ma}+C_{So}$	S_1
1 (t_0)	4,00	0,0042	0,0023	1,8537	0,0065	0,0020	0,0026	1,3056	0,0046	0,7016
2 (t_1)	31,66	0,0158	0,0147	1,0758	0,0304	0,0162	0,0405	2,5068	0,0566	1,8607
3 (t_2)	72,50	0,0572	0,0395	1,4487	0,0967	0,0292	0,0703	2,4087	0,0995	1,0282
4 (t_3)	89,12	0,0646	0,0477	1,3539	0,1123	0,0375	0,0952	2,5411	0,1327	1,1812
5 (t_4)	97,18	0,0638	0,0476	1,3396	0,1114	0,0447	0,1120	2,5068	0,1566	1,4063
6 (t_5)	99,66	0,0619	0,0399	1,5515	0,1018	0,0473	0,1258	2,6616	0,1730	1,7000

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A. M.; LIMA, N. M.; ZOULALIAN, A. - Catalytic Hydrogenolysis of Starch: kinetic evaluation of selectivity in polyol and monoalcohol formation, *Biomass and Bionergy*, vol. 9, 6, 487-492, 1995.
- ABREU, C. A. M. - *Hydrogénolyse sur catalyseur à base de ruthénium de solutions et de suspension de mono, di et polysaccharides. Application à la valorisation de la pulpe de betterave déshydratée*, Compiègne, France: Université de Technologie de Compiègne (UTC), 1985. (Thèse de Doctorat).
- AKHER, M. A.; RAOUF, M. S.; GHALI, J.; ROUSHDI, M. - Factors Affecting the Catalytic Hydrogenation of D-Glucose. Part. I. Effect of type of Catalyst and concentrations of both Glucose and Catalys", *Die Stärke*, 26, 9: 307-312, 1974a.
- AKHER, M. A.; RAOUF, M. S.; GHALI, J.; ROUSHDI, M. - Factors Affecting the Catalytic Hydrogenation of D-Glucose. Part. II. Effect of Pressure and Temperatur". *Die Stärke*, 26, 10: 352-355, 1974b.
- AKHER, M. A.; RAOUF, M. S.; GHALI, J.; ROUSHDI, M. - Factors Affecting the Catalytic Hydrogenation of D-Glucose. Part. III. Effect of pH Value and Promotors. *Die Stärke*, 26, 11: 383-385, 1974c.
- AKHER, M. A.; RAOUF, M. S.; GHALI, J.; ROUSHDI, M. - Factors Affecting the Catalytic Hydrogenation of D-Glucose. Part. IV. Effect of Solvent-Catalyst Concentration at High Pressure, Temperature and pH 8 and the Re-use of Catalyst, *Die Stärke*, 26, 12: 436-438, 1974d.
- ALLEN, A. D. & SENOFF, C. V. - Preparation and infrared spectra of some ammine complexes of ruthenium (II) and ruthenium (III). *Can. J. of Chem*, 45, 1337-41,1967.
- ALTAMIRANO, J. A. G.; CEPEDA, E.; GAYUBO, A. G; BILBAO, J. - Modelado cinético de la transformacion de glucosa en hidrocarburos oxigenados sobre zeolita HY. *XV Simpósio Iberoamericano de Catalisis*, Actas, vol. 3, 16-20, Córdoba, Argentina, 1996.
- ANGYAL, S. J. - *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 47,11, 1989.
- ARENA, B. I. - Method for hydrogenating aqueous solutions of carbohydrates, *Brevet U. S.*, n° 4380680, Apr. 19, 1983.

- ARIONO, D.; MORAES DE ABREU, C.; ROESYADI, A.; DECLERCQ, G.; ZOULALIAN, A. - Hydrogénolyse sur catalyseurs solides de solutions de glucose”, *Bull. Soc. Chim. France*, 5, 703-710, 1986.
- ARMOR, J. N. & TAUBE, H. - *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 2560, 1970.
- BARRER, R. M. & PETERSON, D. L. - Kinetics of n-paraffin sorption in natural zeolite erionite. *J. Phys. Chem.*, New York, 68 (11): 3427-9, Nov., 1964.
- BIZHANOV, F. B., & DROZDOVA, R. B. - Studies of the Kinetics and mechanism of glucose hydrogenation over ruthenium catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol.21, Nos 1-2, 35-39. 1982.
- BOELHOUWER, C.; KORF, D.; WATERMAN, H. I. - Catalytic hydrogenation of sugars. *J. Appl. Chem*, 10, 292-297, 1960.
- BOLTON, A. P. - *Experimental Methods in Catalytic Research*. Vol II, Academic Press, New York , 1982.
- BOX, G. E.; HUNTER , HUNTER, J.S. *Statistics for Experimenters*. Ed. Wiley, New Iork, 1978.
- BOYERS, G. G. - *U. S. Patent* 2, 847-868, 1959.
- BRAHME, P. H. & DORAISWAMY, L. K. - Modelling of Slurry Reaction Hydrogenation of Glucose on Raney Nickel, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 15, 1: 130-137, 1976.
- BRAHME, P. H.; PAI, M. U.;NARSIMHAN, G. - Catalytic redution of D-Glucose to D-Sorbitol in aqueous medium. *British Chem. Eng.* 9, n° 10, 684-87, 1964.
- BRECK, D. W. - *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley (Interscience), New York, 1974.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. - *J. Amer. Chem. Soc.* 62, 309, p 1723, 1940.
- BUTTERSACK, C. & LAKETIC, D. - Hydrolysis of Sucrose by dealuminated Y-Zeolites, *J. of Mol. Catal.* 94 L 283-L 290, 1994.
- BUTTERSACK, C.; WACH, W.; BUCHHOLZ, K. - Specific Adsorption of Saccharides by dealuminated Y-Zeolites. *J. Phis. Chem.* 97, 11861-11864, 1993.

- CARDOSO, D. - Seletividade de Forma em Zeólitas - 6º Seminário Brasileiro de Catálise, 2: 584-94, 1991.
- CLARK, I. T. - Hydrogenolysis of Sorbitol, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1125-1126, 1958.
- CORMA, A. - Actas do 10º Simpósio Iberoamericano de Catalise, Vol. I, Venezuela, 1986.
- COUGHLAM B. & KEANE, M. - Reduction of Ni²⁺ Cations in Y Zeolites I. Effect of Sample Pretreatment. *J. Catal.* 123, p. 364-374, 1990.
- CHEN, N. Y. & DEGANAN, T. F. - *Chem. Eng. Prog.*; February, , 32,1988.
- CYBULSKI, A.; KUSTER, B. F. M.; MARIN, G. B. - *J.Catal.*, 69/87, 1991.
- DE BRUIJN, J. M.; KIEBOOM, A. P. G.; VAN BEKKUM H.; VAN DER POEL, P. W.; DE VISSER, N. H. M.; SCHUTTER, M. A. M. - Alkaline degradation of monosaccharides. *Int. sugar J.*, 89 nº 1067, 208-210. 1987.
- FALABELLA S. AGUIAR, E VELOSO, C. O.; MONTEIRO, J. L. F. - The aldol condensation of acetone over alkali-cation exchanged zeolites. *Stud. Surf. and Catal.*, 84c, pp 1913-1920, 1994.
- GALLEZOT, P. - *Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference*; Butterworth and Co. Ltda.,1983.
- GERMAIN, A. H.; WAUTERS, M. L. L'HOMME, G. A.; LEFEBVRE, A. G. - Obtaining intrinsic Kinetic data using a micro trickle bed reactor: The Hydrogenation of glucose on supported ruthenium, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 7, 1492-1493, 1981.
- GIANNETTO, G. P. - *Zeólitas: Características Propriedades y Aplicaciones Industriales*, Edit. - Editorial Innovacion Tecnológica, Caracas, 1990.
- GIANNETTO, G. P. & GUISET, M. - *App. Catal.*, 29,43, 1987.
- GOLDWASSER, M.; DUTEL, J. F.; NACCACHE, C. - *Zeolites*, 9 january, 1989,54.
- GOODWIN, J. G. Jr. & NACCACHE, C. - CO Adsorption on Ion-Exchanged Ru Zeolite Catalyst. *J. Cat.* 64, 482-486, 1980.
- HAIR, M. L. - *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*; Marcel Dekker, Inc.; New York, 67 e 168, 1967.

- HAYNES, W. - *Catal. Ver. Sci. Eng.* 17(2),273, 1978.
- HÒANG, LC.; MÉNÉZO, JC.; MONTASSIER, C.; BARBIER, J. - Stabilité en phase aqueuse des catalyseurs à base de ruthénium. *Bull. Soc. Chim. France*, 128, 491-495, 1991.
- HOFFMANN, M. T.; NEIVA, S. M. C.; MARTINS, M. R.; FRANCO, D. W.; MOTTOLLA, H. A.; STEINNETZ J. R. - Ed. Elsevier, New York, 257, 1992.
- JACOBS, P. A. - Active sites in zeolites cumene cracking and toluene disproportionation activity of stabilized faujasite structure. *J. Catal.*, New York, 33(1); 31-8, 1974.
- LEE, P.; BOOCOOCK, D. G. B.; MACKAY, D. - Wood Liquefaction Extended Batch Reactor using Raney Nickel Catalyst. *The Can.J. of Chem. Eng.* 60, 802-8, 1982.
- LIMA, N. M. - *Développement expérimental et modélisation du procédé d'hydrolyse et hydrogénation de biomasse saccharidique*, PPEQ, Natal - RN, Brésil, 1991 (Thèse de Master).
- LIMA, N. M. - *Hydrogénolyse catalytique d'amidon de maïs en réacteur gaz - liquide - solide mécaniquement agit*, INPL, Nancy, France. 1996 (Thèse de Doctorat).
- LIPPENS, B. C. & DE BOER, J. H. - Studies on Poro Systems in Catalysts V- The t method. *J. of Catal.* 4, p. 319-323, 1965.
- LOURVANIJ, K. & RORRER, G. L. - Reactions of Aqueous Glucose Solutions over Solid-Acid Y-Zeolite Catalyst at 110-160°. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 11-19, 1993.
- MARTINS, R. L. - *Caracterização de Catalisadores*. Curso de Catálise, SBP, Porto Alegre, RS, 1986.
- MARUSZEWSKI, K.; STROMMEN, D. P.; HANDRICH, K.; KINCAID, J. R. - *Inorg. Chem.*, 30, n° 24, , 4579, 1991.
- MASTHAN, S. K.; CHARY, K. V. R.; RAO, K. P. - *J. of Catal.* 124, 289-292, 1990.
- MÉNÉZO, J. C.; HOANG, L. C.; MOSTASSIER, C.; BARBIER, J.; BOITIAUX, JP. - Préparation et Caractérisation de catalyseurs à base de ruthénium supporté. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 130, 493 - 500, 1993.

- MONTASSIER, C.; GIRAUD, D.; BARBIER, J.; BOITIAUX, J. P. - "Transformation de polyols par catalyse hétérogène en phase liquide sur les métaux", *Bull. de la Soc. Chim de France* 1989, n° 2, 148-155, 1989.
- MOREAU, C.; DURAND, R.; RAZIGADE, S.; DUHAMET, J.; FAUGERAS, P.; RIVALIER, P.; ROS, P.; AVIGNON, G. - Dehydration of fructose to 5 - hydroxymethylfurfural over H - mordenites, *Appl. Catal. A: General* 145 211 - 224, 1996.
- MÜLLER, P.; RIMMELIN, P.; HINDERMANN, J. P.; KIEFFER, R.; KIENNEMANN, A. - Transformation of sugar into glycols on a 5% Ru/C catalyst, *Stud. Surf. Sci.*, 59, 273-244. 1991.
- NATTA, G.; FIGAMONTI, R.; BEATI, E. - Gewinnung von Glycerin un Glykolen durch Hydrierung von Kohlenhydraten. *Ber. Dtsch Chem. Ges.* 76, 641, 1943.
- OZIN, G. A. & GIL, G. - *Chem. Rev.*, 89, n° 8, pp. 1749, 1989.
- PADILHA, J. F. - *Preparação e Caracterização de zeólitas HY Modificadas.* DEQ - UFSCar, São Carlos, 1987. (Dissertação de Mestrado).
- PASTORE, H. - *Alguns Aspectos em Zeólitas e Peneiras moleculares*, IQ-UNICAMP, Campinas, 1991. (Tese de Doutorado).
- PEARCE, J. R.; MORTIER, W. J. and UYTTERHOEVEN, J. B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 75, 1395, 1979.
- PHILLIPS, M. C. - Catalytic Hydrogenation of Glucose to Sorbitol using highly active catalyt. *Britisch. Chem. Eng.*, 8, N° 8, N° 11, 767-769, 1986.
- PINTO, J. H. Q. & KALIAGUINE, S. - Kinetic Modelling of Hydrolysis of $\beta(1\rightarrow4)$ Glicosidic Bonds in cellobiose over alkali-exchanged X zeolites, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, n° 11, pp 1729-1741, 1994.
- RAMACHANDRAN, P. A. & CHAUDARI, R. V. - *Three-Phase Catalytic Reactors.* Gordon and Breach Sci. Publishess, London, 1983.
- RAMAMURTHY, R & CASPAR, J. V. - *Mol. Cr. Liq. Crist.* 211, , 311, 1982.
- ROESYADI, A. - *Valorisation de sciure de bois de peuplier par autohydrolyse, hydrolyse acide et hydrogénolyse sur catalyseur à base de ruthénium imprégné sur charbon actif*, Université de Technologie de Compiègne (UTC).1987. (Thèse de Doctorat).

- SABADIE, J.; BARTHOMEUF, D., CHARCOSSET, H., DESCOTES, G. - Hydrogénolyse Catalytique d'oligosaccharides, *Bull.de la Soc. Chim. de France*, n° 7-8, 288-292, 1981.
- SAND, L. B. - *Natural Zeolites ocurrence, Properties and Use*; NY, USA, Pergamon Press, 1978.
- SHAPIRO, L. & BRANNOCK, W. - Rapid Analysis of Silicate, Carbonate and Phosphate Rocks. *U.S. Geol. Survey Bull.* 1144-A, 56p, 1962.
- SCHERZER, J. - The Preparation and Characterization of aluminum-Deficient Zeolites. *A. C. S. Symp. Sevies* 248, p. 157-200, 1984.
- SILVA, D. F. - *Influência do Tamanho do Cristalito sobre as Propriedades Físico -Químicas de Zeólitas*, Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ, 1993. (Dissertação de Mestrado).
- SING, K. S. W. & GREGG, S. J. - *Adsorption Surface Area and Porosity* . Academic Press, 1982.
- SMITH, J. V. - Faujasite-Type Structures: Aluminosilicate Frameworks: Positions of Cations and Molecules: Nomenclature. *Adv. Chem. Series* 101, p. 171-200 (1971). W. M. Meier, *Mol .Sieves, Soc. Chem. Ind.*, Londres, 1968, p. 10, J. L. Guth e P. Caullet, *J. Chem. Phys.*, 86, 155, 1986.
- SOHOUNLOUE, D. K., MONTASSIER, C.; BARBIER, J. - Catalytic Hydrogenolysis of Sorbitol, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 22 n° 3- 4, 391-397, 1983.
- SOLYMOSI, F. & RASKÓ, J. - An Infrared Study of Influence of CO Adsorption on the Topology of Supported Ruthenium. *J. Catal.* 115, 107-119, 1989.
- SOSA, R. C. & JACOBS, P. A. - Catalytical Isomerization and Hydrogenation of Carbohydrates. I. Proposal of a General Reaction Mechaman. *XIII Simpósio Iberoamericano de Catalysis*. Segóvia, Espanha, 1: 37-42, 1992.
- SOSA, R.C.; REPRIELS, H. & JACOBS, P. A. - Hydrogenation of Monosaccharides over Ru Metal on Zeolite Catalysts, *XI Iberoamerican Symp. On Catal*, Cossio F. et al, eds., Mexico, 1391-1398, 1988.
- SOUSA, J. F. - *Valorisation Chimique de l'amidon de mais par hydrolyse et hydrogénolyse sur im catalyseur solide à base de ruthénium*, INPL, Nancy, France, 1993. (Thèse de Doctorat).

- TRONCONI, E., FERLAZZO, N., FORZATTI, P., PASQUON, I., CASALE, B. & MARINI, L. - A mathematical model for the catalytic hydrogenolysis of carbohydrates, *Chem. Eng.Sci.*, vol. 47, nº 9-11, pp 2451-2456, 1992.
- TUREK, F.; CHAKRABARTI, R. K.; LANGE, R.; GEIKE, R.; FLOCK, W. - On the Experimental Study and Scale-Up of Three-Phase Catalytic Reactors. *Chem. Eng. Sci.* vol. 38, nº 2, pp. 275-283, 1983.
- UNER, D. O; PRUSKI, M.; KING, T. S. - Optimization of the Volumetric Hydrogen Chemisorption Technique for Dispersion of Ru/SiO₂ Catalysts. *J.Catal.*, 156, 60-64, 1995.
- VAN DAM, H. E.; KIEBOOM, A. P. G.; VAN BEKKUM, H. - The conversion of fructose and glucose in acidic medio: Formation of hydroxymethylfurfural. *Starke* 38, 3:95-101, 1986.
- VAN LING, 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. Develop.*, 9, nº 2, 210-212, 1970.
- VERDONCK, K. J. J. & JACOBS, P. A. - Redox Behaviour of Transition Metal Ions in Zeolites. *J. C. S. Faraday I*, 76, 403 - 416, 1980.
- WARD, J. W. - The nature of active sites on zeolites; rare earth y zeolite. *J. Catal.*, New York, 13(3): 321-7, Mar., 1969.
- WEISZ, P. B. - *Chem. Technol.*, 3,498, 1973.
- WEISZ, P. B. & HICKS, J. S. - The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects. *Chem. Eng. Sci.*, vol.17, pp. 265-275, 1962.
- WISNIAK, J., HERSHKOWITZ, M., LIEBOWITZ, R., STEIN, S. - *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.Des.*,13, 75, 1974a.
- WISNIAK, J., HERSHKOWITZ, M., STEIN, S. - *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.Des.*,13, 232, 1974b.
- WRIGHT, L. W. - *Chemtech*, , 1, 42 - 46, 1974.
- WILLARD, H. H.; MERRIT, L. L. Jr.; DEAN J. A. - *Instrumental methods of Analysis*, D. Van, Nostrand Company, Inc 4^a ed., New York, 884p.1965.

WISNIAK, J. & SIMON, R. - Hydrogenation of glucose, fructose, and their mixtures, *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.* vol. 18, 1: 50-57, 1979.

WITT, G.; KIEBOOM, P. G. ; Ana van BEKKUM, H. - *Carboydr. Res.*, 74, 157, 1979. R

WU, J. C. S.; GOODWIN, J. G.; DAVIS, M. - Zeolite A - supported Ru catalysts. *J. Catal.* 125, 488 - 500, 1990.

ZALDIVAR, G. A. P.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L. T. - *J. Electroanal. Chem.*, 318, , 247. 1991.

ABSTRACTS

ABSTRACT

A catalytic hydrogenation process of sucrose was developed by using ruthenium supported on Y type zeolites. The NaY zeolite (CENPES - PETROBRÁS), was modified by ion exchange to the USY and CaY form. The three forms were used as support for the ruthenium catalyst prepared from salt precursor $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. The salt was decomposed in an inert nitrogen atmosphere at 450°C and reduced by hydrogen at 450°C for two hours. The prepared catalytic systems were Ru(2,01% weight)/NaY, Ru(1,1% weight)/USY and Ru(1,3% weight)/CaY. Characterization of the prepared systems showed by TPR ruthenium localized on different sites in the zeolitic cavities. IR measurements with CO adsorption showed three bands in the range of 2000 to 2200 cm^{-1} confirming the occurrence of different sites of ruthenium with the existence of metal clusters. The ruthenium zeolitic catalysts were evaluated through catalytic hydrogenations of glucose and fructose by processing 50g/L of aqueous solutions in the presence of 4g of catalyst operated at 90°C, 110°C and 135°C at a pressure of 12atm of hydrogen. HPLC analysis showed production of glucitol from glucose, and mannitol and glucitol from fructose. The hydrogenation activities of the catalysts were used to hydrogenate sucrose at the same conditions as used before. By hydrogenation of sucrose, heterogeneous hydrolysis occurred and glucose and fructose was produced. At 135°C and 12atm the highest yields in glucitol (68%) and mannitol (29%) for the reactions with Ru/USY were obtained. Experimental evidences suggest a global mechanism of a series of hydrolysis. Based on this mechanism a kinetic model with order reaction steps for the hydrolysis of sucrose hydrogenation of glucose and fructose is proposed. The fitting of the model to the experimental data showed itself correct if the rate constants for the three catalysts were of the order of $4,01 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ to $9,9 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ for the hydrolysis of sucrose and $4,75 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ to $9,01 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ for hydrogenation of glucose and $11,2 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ to $13,35 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ for the hydrogenation of fructose.