

ESTUDO DA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE AÇÚCARES. EFEITO DA PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO.Gabriel de Paiva Bina¹, orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poco²^{1,2} Centro Universitário da FEI – Departamento de Engenharia Químicagabriel.paiva.bina@gmail.com¹ | jgrpoco@fei.edu.br²

Resumo: Este trabalho tem como objetivo o estudo da oxidação catalítica da glicose por meio de diferentes pressões parciais de oxigênio, diferentes concentrações de glicose e assim determinar o melhor mecanismo de reação. Propõe-se a utilização de um reator batelada para oxidação da glicose a fim de produzir ácido glicônico utilizando como catalisador PdPtBi/C, avaliando o efeito da concentração de oxigênio e do emprego de outros catalisadores.

1. Introdução

Em trabalho anterior [1], foi estudada a oxidação da glicose usando catalisador comercial de PdPtBi/C (4:1: ~5: ~90 – Evonik) onde após desenvolver uma metodologia adequada para estudar a reação, foi avaliado o efeito da variação do pH e da temperatura de reação para uma dada concentração de glicose e de catalisador. As melhores condições foram pH = 9,5 e temperatura = 55°C. Também foi avaliada a utilização de frutose na conversão e seletividade da reação, verificando-se que a seletividade atinge valores superiores a 90 % para quantidades equimolares de glicose e frutose. Em outro trabalho [2], observou-se que o aumento da concentração de açúcares causa forte inibição da reação que pode ser compensado pelo aumento da concentração de catalisador e do teor de oxigênio no gás alimentado.

Nesse projeto foi realizado novos testes seguindo a metodologia de [1] e substituindo o catalisador comercial por outro catalisador mais sustentável baseado em um tipo de material carbonoso sem utilização de metais nobres.

2. Metodologia

Inicialmente o banho é ligado e aquecido até que atinja a temperatura desejada, no trabalho em questão a temperatura estabelecida para o estudo será de 55°C. Assim que o pHmetro é calibrado com as soluções padrão estabelecidas é acoplado ao reator, assim como a bomba dosadora de hidróxido de sódio, o agitador e também a bomba de ar que está conectada a chicana. A solução é introduzida no reator, o agitador é ligado com agitação de aproximadamente 1900 ± 10 rpm e por meio da bomba de ar a mistura de O₂ e N₂ é borbulhada no reator a uma vazão de 500 mL/minuto sob pressão atmosférica. Assim que a solução atinge a temperatura determinada para o estudo, é ligada a bomba dosadora e introduzido hidróxido de sódio (2M) até que o pH seja corrigido para o valor programado para análise, sendo este valor de 9,5.

O pH do meio reacional será controlado por meio da constante adição do álcali (NaOH) utilizando a bomba dosadora que é acionada quando o pH variar ± 0,5 conforme o valor de pH apresentados pelo pHmetro. A temperatura da solução é mantida constante no sistema conforme a camisa que envolve o reator de

vidro ligado ao banho termostático. A cada dez minutos será registrado o volume de álcali consumido, o pH e a vazão de NaOH utilizada, para os cálculos estequiométricos de conversão.

O tempo de reação padronizado para o ensaio é de 60 minutos para posterior análise e tratamento de dados. Para finalizar o processo será desligado primeiramente a bomba de ar, logo após a bomba dosadora, a bomba de ar e o banho termostático. Por fim, o catalisador será retirado por meio de filtração, as amostras obtidas serão armazenadas em frascos de vidro fechados, identificados e conservados em refrigerador (2 – 8 °C) para posterior por espectrofotômetro (ácido glicônico e glicose).

3. Reações do Processo

O modelo matemático do processo de oxidação de açúcar parte do princípio que o processo macroscópico é governado por duas reações, a oxidação da glicose e a neutralização do ácido glicônico formado.



A primeira reação é lenta comparada com a segunda, o que seria o mesmo que considerar que a velocidade de consumo de NaOH é diretamente proporcional à velocidade de oxidação de glicose, visto que a adição de NaOH visa manter o pH do meio reacional constante. Dessa forma a reação global pode ser escrita conforme a Equação 3:



Considerando que a concentração de oxigênio na fase líquida do reator é constante e sendo a adição da solução de NaOH (2 M) realizada via bomba dosadora ao reator, o melhor modelo para o desenvolvimento do balanço molar do processo é o de batelada alimentada, conforme Equações 4, 5, e 6

Balanço da glicose:

$$\frac{dN_G}{dt} = \frac{d(C_G \cdot V)}{dt} = V \frac{dC_G}{dt} + C_G \frac{dV}{dt} = r_G \cdot V \quad (4)$$

Sendo:

$$\frac{dV}{dt} = v_i \therefore V = V_0 + v_i \cdot t \quad (5)$$

Então:

$$\frac{dC_G}{dt} = \frac{-C_G \cdot v_i + r_G \cdot V}{V} = r_G - \frac{-C_G \cdot v_i}{V} \quad (6)$$

Com N = número de mols, C = concentração molar, V = volume do reator no instante t , V_0 = volume inicial do reator, v = vazão de alimentação da solução de NaOH, r_G = taxa ou velocidade de consumo de glicose o sub índice “0” significa condição inicial dentro do reator e “i” significa alimentação, conforme Equações 7, 8 e 9.

Balanco de NaOH:

$$\frac{dN_{\text{NaOH}}}{dt} = \frac{d(C_{\text{NaOH}} \cdot V)}{dt} = V \frac{dC_{\text{NaOH}}}{dt} + C_{\text{NaOH}} \frac{dV}{dt} = r_{\text{NaOH}} \cdot V + C_{\text{NaOH}} \cdot v_i \quad (7)$$

Assim:

$$\frac{dC_{\text{NaOH}}}{dt} = r_{\text{NaOH}} - \frac{(C_{\text{NaOH}}^i - C_{\text{NaOH}}) \cdot v_i}{V} \quad (8)$$

Sendo:

$$r_G = k \cdot C_G^Y \cdot C_{O_2}^Z \quad (9)$$

Como a concentração de oxigênio pode ser considerada constante, pode-se escrever para uma dada massa de catalisador (m_{cat}) a Equação 10.

$$k^* = k \cdot C_{O_2}^Z \cdot m_{\text{cat}} \quad (10)$$

Sendo a velocidade de consumo de glicose conforme a Equação 11:

$$r_G = k^* \cdot C_G^Y \quad (11)$$

Por outro lado, a conversão (X_G) é apresentada conforme equação 12:

$$X_G = \frac{C_{G0} \cdot V_0 - C_G \cdot V}{C_{G0} \cdot V_0} \quad (12)$$

$$\frac{dN_G}{dt} = r_G \cdot V = -N_{G0} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (13)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{r_G \cdot V}{N_{G0}} = \frac{k^* \cdot C_G^Y \cdot V}{N_{G0}} = \frac{k^* \cdot C_G^Y \cdot (1-X)^Y \cdot V}{N_{G0}} \quad (14)$$

A partir dessas equações é possível calcular o valor da constante cinética da reação.

4. Resultados

Os valores do *TOF* obtidos estão apresentados na Tabela I. O *turnover frequency – TOF* foi calculado para os ensaios de [2] e os testes realizados nesse projeto.

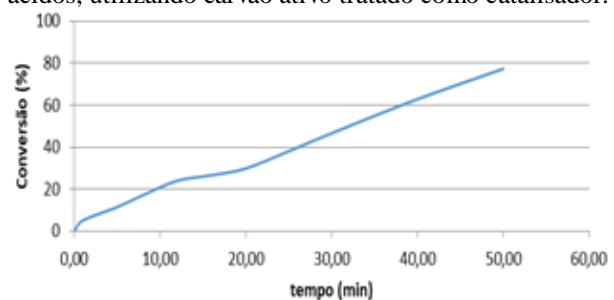
Tabela I – Valores do *TOF* dos ensaios realizados para estruturas cúbicas e esféricas

Amostra/Geometria	Dados de velocidade média		Dados de constante cinética (k)	
	Cúbica	Esférica	Cúbica	Esférica
E001	0,701	0,584	2,42	2,02
E002	0,526	0,438	0,80	0,66
E003	0,536	0,447	2,23	1,86

Amostra/Geometria	Dados de velocidade média		Dados de constante cinética (k)	
	Cúbica	Esférica	Cúbica	Esférica
E004	0,426	0,355	1,80	1,50
E005	0,432	0,360	2,85	2,38
E006	(-)	(-)	4,81	4,88
E007	(-)	(-)	4,01	4,07
EN01	(-)	(-)	5,15	4,29

Após a caracterização dos catalisadores sintetizados, fizemos o ensaio em que um dos catalisadores apresentou uma conversão estequiométrica similar as encontradas em projetos anteriores utilizando os catalisadores comercial.

Figura I- Conversão estequiométrica da glicose a ácidos, utilizando carvão ativo tratado como catalisador.



5. Conclusão

Em relação aos catalisadores, o catalisador comercial continuou se apresentando satisfatório, foram coletados dados que nos proporcionaram conhecer mais e ter uma visão mais ampla sobre com o que estamos trabalhando. A respeito dos catalisadores sintetizados, obtivemos resultados promissores em relação ao catalisador feito a partir do carvão ativo tratado com HNO_3 , o que nos possibilita num futuro dar continuidade a novas pesquisas, já os catalisadores feitos com base de uréia, mesmo não apresentando os resultados esperados nesse primeiro teste, podem ser reavaliados se houve alguma inibição devida a junção das amostras ou por outro fator qualquer.

5. Referências

- [1] LIMA, F. S. Oxidação Catalítica de Açúcares. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química), Centro Universitário da FEI. S.B. do Campo, 2016.
- [2] YAGUI, R. C. Estudo da Oxidação Catalítica de Açúcares. Relatório de Iniciação Científica. FEI, São Bernardo do Campo, 2016.

Agradecimentos

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades, além da instituição Centro Universitário da FEI pela realização das medidas e empréstimo de equipamentos e do orientador desse projeto pelos conhecimentos compartilhados.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI (PBIC-FEI) Projeto com vigência de 08/17 a 07/19.