

# Estudos cinéticos da oxidação de glicose a ácido glicônico.

## Efeito do O<sub>2</sub>.

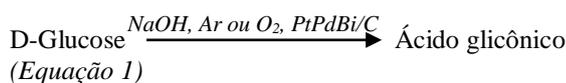
Thayssa Burgos Biajante<sup>1</sup>, Gabriel Paiva Binal<sup>1</sup>, Renata Castilho Yagui<sup>1</sup>, Fabiana dos Santos Lima<sup>1</sup>, João Guilherme Rocha Poçol<sup>1</sup>, \* 1Centro Universitário da FEI, Departamento de Engenharia Química, Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972-B, 09850-901, São Bernardo do Campo, SP, Brasil

thayssa.biajante@gmail.com, jgrpoco@fei.edu.br

**Resumo:** Neste trabalho foram avaliados o efeito da concentração de glicose, frutose, teor de O<sub>2</sub> e do catalisador (PdPtBi/C) sobre velocidade da reação e no teor de ácidos formados. Os ensaios foram realizados a 55 oC e pH 9,5 usando concentrações de glicose de 60 até 180 g/L com o emprego adicional de frutose de 0 a 120 g/L, este último indicado para aumentar a seletividade em ácido glicônico. O teor de O<sub>2</sub> no ar foi variado de 21,0% até 99,9%. Os resultados mostraram que a atividade aumenta e a seletividade decresce com o aumento do teor de O<sub>2</sub>, mesmo na presença de frutose. O TOF (turn-over frequency) variou entre 1,0 e 5,5. Foram testados modelos cinéticos para a conversão de glicose. Mostrando a reação como etapa limitante. Palavras-chave: ácido glicônico, TOF, catalisador, teor de O<sub>2</sub>, seletividade.

### 1. Introdução

O ácido glicônico é um ácido orgânico que apresenta pequenas toxicidade e ação cáustica, sendo capaz de formar complexos solúveis com íons metálicos divalentes e trivalentes em soluções aquosas. Por isso, é amplamente utilizado na indústria de laticínios, bebidas, alimentos e fármacos [1]. Pode ser produzido pela oxidação catalítica de glicose usando catalisadores metálicos, como explicitado na Equação 1. Neste trabalho foi utilizado PdPtBi/C comercial como catalisador [2], que se mostrou seletivo na presença de frutose [2,3]. O mecanismo da reação nesse catalisador empregado ainda não é bem conhecido [2]. O objetivo deste é elucidar o mecanismo da reação.



### 2. Experimental

#### Materiais e equipamentos.

Os açúcares utilizados foram D-glicose anidra (SigmaAldrich ®) e D-frutose (Sigma-Aldrich®). Realizaram-se experimentos com soluções de concentração variando de 60 até 180 g/L de glicose e frutose de 0 e 120 g/L. A quantidade de catalisador seco variou de 0,6 a 1,2 g/L do catalisador comercial (Evonik®) Pd(4%)/Pt(1%)-Bi(5%)/C. As reações foram realizadas em um reator de vidro de 500 mL, equipado com um agitador mecânico. O pH foi monitorado com a utilização de um medidor de pH (in situ) e controlado manualmente com a adição de NaOH 2 M através de uma bureta ligada ao reator através de uma bomba dosadora. O oxigênio com teor variável de 21,0 a 99,9% foi introduzido na solução através de um difusor, sendo a vazão de gás medida por um rotâmetro. A temperatura foi controlada utilizando um banho termostático.

#### Procedimento e análises realizadas.

A reação foi conduzida a 55 oC e pH 9,5 sob agitação com rotação de 2200 rpm e vazão de gás de 500 a 2500 mL/min pelo tempo de 60 minutos. O volume de NaOH necessário para manter o pH constante foi anotado a cada 5 minutos para ser utilizado no cálculo da conversão a ácidos. No final de cada ensaio, a suspensão foi filtrada e a solução foi analisada com espectrofotometria usando um sistema enzimático, no qual, a glicose presente na amostra é oxidada a ácido glicônico e peróxido de hidrogênio com Liquiform Labtest®. As leituras da absorbância foram realizadas em 505 nm. O tamanho das nanopartículas sobre o suporte foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) usando um analisador de tamanho de partículas acoplado ao microscópio. Os dados obtidos foram utilizados no cálculo do TOF.

### 3. Resultados e Discussões

#### Microscopia de transmissão (TEM).

A Figura 1 apresenta uma imagem obtida por microscopia do catalisador utilizada para obtenção da distribuição de tamanhos de partículas que apresentou um tamanho médio de 3,5 nm.

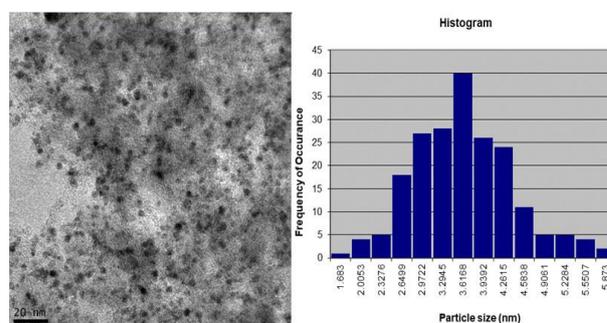


Figura 1 - Microscopia de transmissão do catalisador Pd(4%) /Pt(1%) -Bi(5%)/C (Evonik®).

#### TOF inicial.

O cálculo de TOF foi realizado usando o tamanho médio dos cristais e a abordagem geométrica cúbica descrita na literatura [4] para o cálculo da área metálica e do número total de átomos na superfície e assumindo que cada um desses átomos é um centro ativo [5]. Os resultados são apresentados na Tabela 1. São mostrados ainda as concentrações usadas dos açúcares e a do oxigênio dissolvido. Essa foi calculada com base em dados na literatura [6] e considerou os teores de entrada de O<sub>2</sub> (21,0%, 93% e 99,9%), o consumo de O<sub>2</sub>, a temperatura e a pressão de vapor de água.

Tabela I - Resultados do cálculo do turnover frequency e valores das concentrações utilizadas nos ensaios.

Ensaio	TOF inicial (moléc./sítio/s)	CG <sub>0</sub> (mol/L)	CF <sub>0</sub> (mol/L)	CO <sub>2</sub> 10 <sup>4</sup> (mol/L)
F1	1,8	0.62	0.00	1,36
F2	1,1	0.31	0.31	1,45
F3	1,3	0.58	0.58	1,42
G1	5,3	1.00	0.33	6,97
R1	2,0	0.67	0.33	1,33
R2	1,4	1.00	0.67	1,40
R3	1,3	0.67	0.33	6,99
R4	3,0	1.00	0.67	6,98
T1	3,2	0.67	0.67	7,52
T2	4,5	1.00	0.67	7,52
T3	3,0	0.67	0.67	7,51

*Modelo cinético.*

Os dados da Tabela 1 foram utilizados para identificar um modelo cinético que representasse os dados. Até o presente momento o melhor ajuste foi obtido com modelo do tipo LHHW considerando a reação como a etapa limitante (Figura 2).

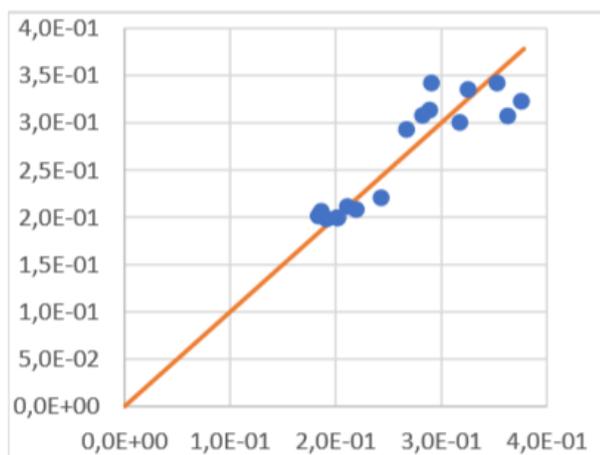


Figura 2 - Valores calculados x valores experimentais do modelo cinético.

*Efeito do teor de Oxigênio.*

Os resultados mostraram, além do aumento da atividade, uma diminuição da seletividade com a aparente formação de uma quantidade maior de ácido do que a quantidade de glicose convertida. É possível que com altos teores de O<sub>2</sub> a frutose também seja oxidada ao contrário do esperado [3]. Ou ainda que haja uma sobre-oxidação com formação de dois fragmentos ácidos.

**4. Conclusões**

Os resultados mostraram, além do aumento da atividade, uma diminuição da seletividade com a aparente formação de uma quantidade maior de ácido do

que a quantidade de glicose convertida. É possível que com altos teores de O<sub>2</sub> a frutose também seja oxidada ao contrário do esperado [3]. Ou ainda que haja uma sobre-oxidação com formação de no mínimo dois fragmentos ácidos.

**5. Referências**

- [1] M. Roehr, C.P. Kubicek, J. Kominek. Stable in Gluconic acid. In: H. J. Rehm, G. Reed. Biotechnology. VCH Verlags-gesellschaft mbH, Weinheim, 308-345, 1996b.
- [2] F.S. Lima, J.G.R. Poço in Anais do 19o Congresso Brasileiro de Catálise, Ouro Preto, 2017, p805-956-1.
- [3] F.S. Lima, J.G.R. Poço in Impactos das Tecnologias na Engenharia Química 2, C.L. Voigt, Ed. Athena, Ponta Grossa, 2019, p. 237-249.
- [4] J. L. Figueiredo, F. R. Ribeiro in Catálise Heterogênea, R. H. Carvalho Ed, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2015; 3. ed, p. 212-219.
- [5] G.A. Somojai, Y. Li Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. Wiley, Hoboken, 2010. 2. ed. P564.
- [6] P. Beltrame, M. Comotti, C. Della Pina, M. Rossi, Journal of Catalysis, 2004, 228, 282-287.

**Agradecimentos**

Ao CNPq pela Bolsa de Iniciação Concedida. Ao Centro Universitário FEI pelo apoio físico e financeiro ao projeto. E à Evonik pelo fornecimento do catalisador utilizado no trabalho.

Aluno de IC do CNPq. Número sequencial 144. Projeto com vigência de XX/18 a XX/19.