



EMPREGO DO CATALISADOR $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ NA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DA XILOSE A FURFURAL EM FASE LÍQUIDA

J. L. M. LIMA¹, L. F. LIMA¹, S. F. MOYA¹ e R. S. SUPPINO¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: suppino@unicamp.br

RESUMO – A produção de energia e insumos químicos advindos da biomassa é uma vertente em crescente demanda no mundo a fim de diminuir a dependência de fontes fósseis. A xilose é um açúcar oriundo da biomassa lignocelulósica que, a partir de uma reação de desidratação, pode ser convertido a furfural, uma molécula-plataforma que pode ser aplicada na produção de inúmeros outros compostos. Esta reação é comumente conduzida em presença de catalisadores sólidos como óxidos puros ou suportados. Sendo assim, neste trabalho estudou-se a reação de desidratação da xilose a furfural em fase líquida à 160 °C, utilizando Nb_2O_5 suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador e água como solvente. O catalisador e o suporte foram submetidos às caracterizações de Adsorção de N_2 , TGA, DRX e XRF, através das quais foi verificada a estrutura com baixa cristalinidade de ambos e sua elevada área superficial específica (~100 m^2/g), promovida pelo uso do suporte de alumina. A análise do desempenho catalítico mostrou uma conversão máxima de 87,4% e seletividade de 35,0% evidenciando a formação de subprodutos.

1. INTRODUÇÃO

Uma biorrefinaria pode ser compreendida como a indústria de transformação da biomassa em diferentes produtos como biomateriais e biocombustíveis. Dentre as principais matérias-primas para as biorrefinarias, tem-se a biomassa lignocelulósica que é composta por celulose (30-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (15-20%). Este recurso pode ser encontrado em materiais como sabugo de milho, bagaço da cana-de-açúcar, casca de arroz, entre outros (Li *et al.*, 2019).

Dentre os constituintes da hemicelulose pode-se destacar a xilose, pentose de elevado interesse comercial (Kwak *et al.*, 2019), cuja reação de desidratação permite obter o furfural, uma molécula-plataforma com diversas aplicações como na produção de plásticos e medicamentos, por exemplo. Além disso, esta molécula vem sendo apontada como uma das substâncias mais propícias para produção sustentável de combustível no século XXI (Yan *et al.*, 2014), o que revela a importância do estudo sobre como sintetizá-la a partir da biomassa.

A reação de desidratação da xilose para produção de furfural vem sendo estudada há diversos anos com destaque para a aplicação da catálise heterogênea devido à facilidade de separação e recuperação de catalisadores e produtos (Luo *et al.*, 2019). O Brasil possui uma das maiores reservas de nióbio do mundo (Eckert, 2012) e seus derivados (óxidos, oxalatos e



fosfatos) estão presentes em diversos estudos sobre preparo de catalisadores para essa reação (Pholjaroen *et al.*, 2013; García-Sancho *et al.*, 2014). O óxido de nióbio, por exemplo, possui características interessantes para esse sistema reacional como elevado número de sítios ácidos em sua superfície (Datka *et al.*, 1992) e um equilíbrio adequado entre os sítios ácidos de Lewis e Bronsted. Há também a aplicação de óxido de nióbio em catalisadores suportados, pois estes possuem elevada área superficial, com destaque para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que ainda pode proporcionar um aumento dos sítios ácidos de Lewis (Datka *et al.*, 1992).

Diante do exposto, este trabalho tem por objetivo o estudo da reação de desidratação da xilose a furfural em fase líquida, utilizando o pentóxido de nióbio suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador e água como solvente.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação e Caracterização do Catalisador

O suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 99,99%) foi previamente calcinado a 550 °C sob fluxo de ar sintético (80 mL/min) com taxa de aquecimento de 10 °C/min durante 6 h na temperatura desejada. O catalisador foi preparado através da técnica de impregnação úmida utilizando o oxalato de nióbio amoniacal $(\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ – Sigma-Aldrich, 99,99%) como sal precursor. A solução de precursor foi preparada de modo a obter o teor mássico final de 16% de Nb_2O_5 (Braga *et al.*, 2005). Feito isso, adicionou-se a solução preparada e o suporte calcinado a um balão de fundo chato, o qual foi acoplado a um rotaevaporador. O balão foi mantido sob agitação durante 2 horas no equipamento à temperatura de 80 °C. Após esta etapa iniciou-se a aplicação de vácuo até a evaporação quase completa da água.

Posteriormente, o material foi levado a uma estufa a 80 °C, onde permaneceu durante 12 horas para completa secagem. Por fim, o sólido foi submetido à calcinação de 400 °C sob fluxo de ar sintético (80 mL/min) com taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo-se a temperatura desejada por 4 h. O catalisador foi nomeado como $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Após o preparo, catalisador e o suporte deste estudo foram submetidos a diversas análises para determinação de suas propriedades físico-químicas. A adsorção de N_2 a -196 °C foi empregada para determinar área superficial específica e, para isso, foi usado o Analisador de área superficial ASAP 2010 da Micromeritics. O modelo B.E.T. foi usado no tratamento dos dados. A fim de determinar as fases presentes nas amostras foi realizada a difração de raios X (DRX) em um difratômetro de raios X Philips Analytical X-Ray, modelo X'Pert-MPD. A radiação utilizada foi $\text{Cu K}\alpha$ com comprimento de onda de 1,54056 Å (Almelo, Netherlands). A faixa de varredura 2θ foi de 20° a 80°, com passo de 0,02°, tempo de 0,50 s/passos, velocidade de 0,04 °/s, corrente de 40 mA e voltagem de 40 kV.

A análise termogravimétrica (TGA) foi usada para determinar as temperaturas em que há eventos de perda de massa do catalisador através de um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50M e da balança microanalítica Mettler Toledo, modelo MX5. Por fim, a fluorescência de raios X (XRF) foi realizada para obter a composição química do catalisador. O equipamento utilizado foi o Panalytical Axios 1kW e a amostra foi fundida no forno Panalytical Eagon 2.

2.2. Testes Catalíticos

As reações foram conduzidas em um reator Parr do tipo *slurry* com capacidade de 300 mL e a massa total usada para cada reação foi de 200 g. A concentração de xilose adicionada foi 20 g/kg em relação à massa total do sistema (xilose + solvente) e o catalisador correspondeu a 20% da massa de xilose (García-Sancho *et al.*, 2014). Após a estabilização da temperatura (160 °C) foi feita a adição do reagente e iniciada a reação, que foi conduzida com pressão de 30 bar de atmosfera de N₂ e 700 rpm de agitação. Os pontos coletados durante a reação foram quantificados através de cromatografia líquida em HPLC (Waters 717 plus Autosamples) com uso da coluna Phenomenex Rezex RHM Monosaccharide H+ com fase móvel de água (vazão de 0,6 mL/min) à 80 °C. As concentrações dos produtos foram calculadas por comparação com curvas de calibração. Os parâmetros utilizados para avaliar o desempenho dos catalisadores na reação de desidratação da xilose foram conversão de xilose (X) e seletividade ao furfural (S).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de suporte (γ -Al₂O₃) e catalisador (Nb₂O₅/Al₂O₃) foram caracterizadas pela técnica de adsorção de N₂ para determinar sua área superficial específica e o diâmetro médio de poros. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades morfológicas e composição química das amostras

Amostra	Área superficial específica (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)
γ -Al ₂ O ₃	97	97
Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	108	76

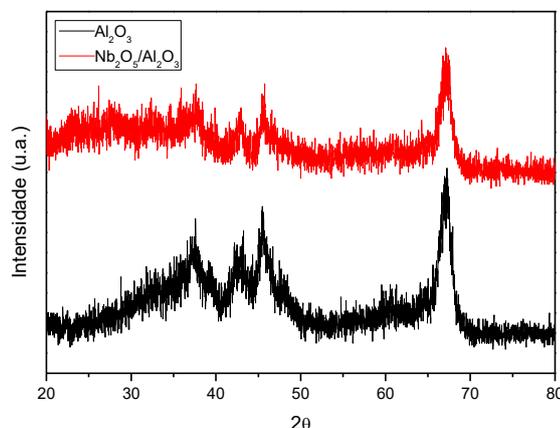
De acordo com Sing *et al.* (1985), a γ -Al₂O₃ pode ser classificada como mesoporosa por possuir diâmetro de poros entre 20 e 500 Å. Esse parâmetro é importante para garantir que as moléculas reagentes consigam acessar a superfície dos poros para que a reação aconteça. Suppino *et al.* (2016), trabalhando com o mesmo suporte deste trabalho, obtiveram valor de área superficial específica bem similar ao deste estudo (97 m²/g).

O catalisador suportado (Nb₂O₅/Al₂O₃) apresentou uma discreta alteração na área superficial, entretanto houve uma redução de 21% no diâmetro médio de poros evidenciando que a impregnação úmida pode ter formado alguns aglomerados que obstruíram os poros. Este mesmo perfil de alteração após a impregnação foi identificado por Kitano *et al.* (2012). Além disso, de acordo com o diâmetro médio de poros, o catalisador deste estudo possui a mesma classificação do suporte, sendo também uma estrutura mesoporosa.

Os resultados de XRF revelam que o teor real de Nb₂O₅ é menor que o esperado. Foi obtido teor mássico de 11,8% para Nb₂O₅, 87,4% para Al₂O₃ e 0,8% de impurezas. É importante ressaltar que esta técnica é semi-quantitativa, de forma que alguma divergência entre teores reais e nominais pode ocorrer.

O suporte e o catalisador final também foram caracterizados por difração de raios X para determinar possíveis fases cristalinas. Os resultados são apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Difratomogramas de raios X dos materiais γ -Al₂O₃ e Nb₂O₅/Al₂O₃.



O espectro apresentado pelo suporte possui os picos característicos com valores de 37,4, 39,7, 42,8, 45,8, 60,5 e 67,3° (2θ) (JCPDS 4-0880) compatíveis com a estrutura de γ -Al₂O₃. Também se observou que a impregnação úmida com baixa proporção de fase ativa não alterou significativamente o difratograma do suporte puro tendo em vista que este constitui a maior parte da composição do catalisador (87,4%). García-Sancho *et al.* (2014) relatam que, em catalisadores suportados, a ausência de picos característicos das fases Nb₂O₅ cristalinas deve-se à presença de partículas amorfas ou de pequenas dimensões de nióbio na superfície.

Em relação à análise termogravimétrica realizada no catalisador Nb₂O₅/Al₂O₃ foram observados três eventos de perda de massa: entre 25 e 211,9 °C (4,35%), entre 213,4 e 339,2 °C (11,61%) e entre 339,9 e 420,7 °C (1,37%), os quais podem ser observados na Figura 2. O primeiro evento é atribuído à liberação de moléculas de água na estrutura do catalisador e o segundo e terceiro eventos de perda de massa são referentes à formação de Nb₂O₅ através da decomposição do ligante oxalato (Su *et al.*, 2009). Desta forma, com auxílio da análise termogravimétrica, foi possível determinar a temperatura de calcinação a que o catalisador deve ser submetido no presente estudo (400 °C).

Após seis horas de reação, os valores finais de conversão e seletividade foram 87,4% e 35,0%, respectivamente. O desempenho do catalisador na reação de desidratação da xilose a 160 °C está exposto na Figura 3. O baixo valor de seletividade se deve à formação significativa de subprodutos. As análises de HPLC mostraram quatro picos distintos referentes a formação de produtos indesejados, os quais não puderam ser devidamente identificados, mas podem ser atribuídos, por exemplo, à isômeros da xilose (Fang *et al.*, 2017) ou produtos de reações paralelas (Molina *et al.*, 2015) que ocorreram tanto com sua molécula como com a do furfural. Adicionalmente, nos testes catalíticos foi observada a formação de huminas (García-Sancho *et al.*, 2014), produto de condensação de coloração escura, pouco solúvel e frequentemente encontrado durante a desidratação de açúcares.

A literatura indica que o furfural é formado em maior quantidade quando há um maior número de sítios ácidos de Bronsted no catalisador (Pholjaroen *et al.*, 2013). Já a Al₂O₃ é um sólido que contém sítios ácidos de Lewis em sua superfície, o que favorece a taxa da reação de desidratação, mas pode contribuir para a formação de subprodutos. Assim, uma análise

mais acurada dos tipos de sítios ácidos no catalisador preparado neste estudo é necessária para que se tenha uma melhor compreensão do resultado obtido.

Figura 2 – Análise termogravimétrica do catalisador.

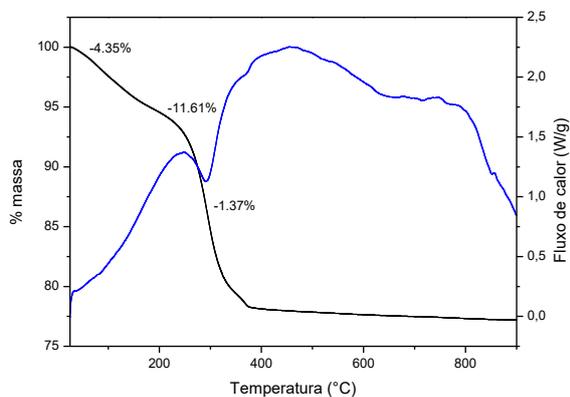
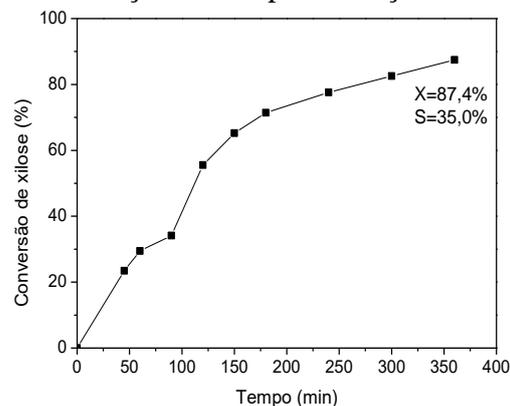


Figura 3 – Conversão de xilose em função do tempo de reação.



4. CONCLUSÃO

No presente estudo foi preparado um catalisador de Nb_2O_5 suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ através de impregnação úmida. Esta metodologia utilizada e o tratamento térmico a que a amostra foi submetida não induziram efeitos significativos nas propriedades texturais do sólido, que foi caracterizado como predominantemente amorfo e com elevada área superficial específica. Contudo, observou-se que a sua composição é dada por 87,4% de alumina, revelando que o percentual mássico de Nb_2O_5 obtido foi menor do que o nominal. A análise termogravimétrica auxiliou na escolha da temperatura de 400 °C para calcinação do catalisador. Os resultados obtidos após 6 h de reação indicaram elevada conversão, porém baixa seletividade ao furfural, evidenciando a formação de subprodutos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Proc. 2018/20532-0) e ao CNPq (Proc. 142364/2016-9). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

6. REFERÊNCIAS

- BRAGA, V. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; DE MACEDO, J. L. Catalyst materials based on Nb_2O_5 supported on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: preparation and structural characterization. *Chem. Mater.*, v. 17, p. 690-695, 2005.
- DATKA, J.; TUREK, A. M.; JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: an infrared spectroscopy investigation. *J. Catal.*, v. 135, p. 186-199, 1992.
- ECKERT, J. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Niobium and niobium compounds*. Wiley-VCH. 2012.



- FANG, C.; WU, W.; LI, H.; YANG, T.; ZHAO, W.; WANG, Z.; YANG, S. Production of bio-based furfural from xylose over a recyclable niobium phosphate (NbOPO_3) catalyst. *Energ. Source. Part A*, v. 39, p. 2072-2077, 2017.
- GARCÍA-SANCHO, C.; AGIRREZABAL-TELLERIA, I.; GÜEMEZ, M. B.; MAIRELES-TORRES, P. Dehydration of D-xylose to furfural using different supported niobia catalysts. *Appl. Catal. B*, v. 152-153, p. 1-10, 2014.
- KITANO, T.; SISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. Brønsted acid property of alumina-supported niobium oxide calcined at high temperatures: characterization by acid-catalyzed reactions and spectroscopic methods. *J. Phys Chem C*, v. 116, p. 11615-11625, 2012.
- KWAK, S.; JO, J. H.; YUN, E. J.; YONG-SU, J.; SEO, J. Production of biofuels and chemicals from xylose using native and engineered yeast strains. *Biotechnol. Adv.*, v. 37, p. 271-283, 2019.
- LI, X.; XU, R.; YANG, J.; NIE, S.; LIU, D.; LIU, Y.; SI, C. Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. *Ind. Crops Prod.*, v. 130, p. 184-197, 2019.
- LUO, Y.; LI, Z.; LI, X.; LIU, X.; FAN, J.; CLARK, J. H.; HU, C. The production of furfural directly from hemicelluloses in lignocellulosic biomass: A review. *Catal. Today.*, v. 319, p. 14-24, 2019.
- MOLINA, M. J. C.; GRANADOS, M. L.; GERVASINI, A.; CARNITI, P. Exploiment of niobium oxide effective acidity for xylose dehydration to furfural. *Catal. Today*, v. 254, p.90-98, 2015.
- PHOLJAROEN, B.; LI, N.; WANG, Z.; WANG, A.; ZHANG, T. Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. *J. Energy. Chem.*, v. 22, p. 826-832, 2013.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, v. 57, p. 603-619, 1985.
- SU, T. T.; ZHAI, Y. C.; JIANG, H.; GONG, H. Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 98, p. 449-455, 2009.
- SUPPINO, R. S.; LANDERS, R.; COBO, A. J. G. Influence of noble metals (Pd, Pt) on the performance of $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ based catalysts for toluene hydrogenation in liquid phase. *App. Catal. A*, v. 525, p. 41-49, 2016.
- YAN, K.; WU, G.; LADFLEUR, T.; JARVIS, C. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. *Renew. Sus. Energ. Rev.*, v. 38, p. 663-676, 2014.