

INFLUÊNCIA DA IMPREGNAÇÃO DO SO_4^{2-} SOBRE O TiO_2 NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS EM REAÇÕES DE HIDRÓLISE DA CELULOSE

N. J. A. de ALBUQUERQUE¹, M. P. FIGUEREDO¹, R. M. de ALMEIDA², M. M. C. de ARAÚJO¹, F. T. C. de SOUZA¹ e S. M. P. MENEGHETTI²

¹ Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia

² Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia
E-mail para contato: nilson_braga1@hotmail.com

RESUMO – A biomassa é uma importante fonte de energia, mas suas formas tradicionais de uso, que envolvem o consumo não sustentável e baixa eficiência de conversão, não se manterão por muito tempo. Com isso, o desenvolvimento da catálise química da reação de hidrólise, a base de metais, nos dias atuais tem despertado grande interesse. A conversão da celulose em insumos químicos foi avaliada na presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis presente nos catalisadores a base de titânio contendo sulfatado. O TiO_2 foi preparado via sol-gel, seguido de impregnação úmida do SO_4^{2-} , com diferentes concentrações. Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com e sem adsorção de piridina, espectroscopia Raman, difração de Raio-X e análise termogravimétrica. As análises de espectroscopia e difração de Raio-x confirmaram a interação do SO_4^{2-} sem modificação da estrutura cristalina do TiO_2 . Os testes catalíticos foram conduzidos a temperaturas de 190°C com conversões da celulose em torno de 15 - 25%, onde os catalisadores com incidência moderada de sítios ácidos proporcionaram maiores conversões. Este trabalho avaliou sistemas catalíticos metálicos a base de Ti(IV) na degradação da celulose (reações de hidrólise).

1. INTRODUÇÃO

Sabe-se que a biomassa é composta por elevado percentual de material celulósico. Este com enorme potencial para serem convertidos em produtos para indústria química, alimentícia, médica e combustíveis. Dentro destas perspectivas de aplicações, pode-se destacar a hidrólise da celulose onde se obtém açúcares fermentáveis que podem ser convertidos em álcool combustível e possivelmente em outros insumos da indústria química.

Neste contexto, foram feitos grandes esforços no sentido de modificar a superfície das propriedades de óxidos usados para a catálise heterogênea, a fim de controlar e melhorar a seletividade em produtos de interesse. Estudos recentes têm relatado a viabilidade da conversão da celulose por meio de catalisadores sólidos superácidos, relacionando o efeito da força ácida aos produtos reacionais.

A principal vantagem dos catalisadores heterogêneos superácidos em relação aos catalisadores líquidos ácidos é a facilidade de separação da mistura reacional, o que permite operação contínua, regeneração e reutilização do catalisador, além da sua alta seletividade e por possuir alta recuperação. Dentre os catalisadores superácidos podem-se destacar os

óxidos sulfatados por possuírem alta estabilidade térmica, fortes acidez e altas atividades catalíticas em muitas reações ecologicamente corretas. Óxidos metálicos sulfatados têm atraído atenção considerável no sentido de que as propriedades químicas do metal são alteradas pela presença de grupos sulfato.

Os óxidos sulfatados têm muitas aplicações em reações na indústria, tais como isomerização, nitração, redução, alquilação e acilação. Entre os sólidos ácidos e superácidos, zeólitas e zircônia sulfatada são os mais extensamente estudados. No entanto, há uma escassez de literatura que trata o uso de catalisadores heterogêneos sulfatados para a reação de hidrólise de celulose.

Este trabalho descreve a relação dos tipos de sítios ácidos, bem como a força ácida destes sítios, presentes nos catalisadores contendo sulfato frente à conversão da celulose e seletividade em produtos frente às reações de hidrólise, solubilização e degradação da celulose.

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1. SÍNTESES DOS CATALISADORES

Foram preparadas duas soluções: no béquer 1 adicionou-se 37,7ml de isopropanol e 2,3 ml de água deionizada; e no béquer 2, adicionou-se 37,7ml de isopropanol, 18,7ml de isopropóxido de titânio e 3,33ml de HNO₃ (70%). O béquer 1 foi adicionado lentamente ao béquer 2 e, após alguns segundos, ocorreu a formação do gel. O gel foi envelhecido por 2 h, seguido de secagem em banho de areia a 90°C por 4 h. Após a secagem, fez-se a calcinação a 550°C por 4 horas, em ambiente atmosférico. No método de impregnação úmida, utilizaram-se soluções com diferentes concentrações de ácido sulfúrico, adicionando-se em seguida o óxido de titânio obtido na etapa anterior. A solução ficou sob agitação durante 1 h, e em seguida foi aquecida a 70°C. Por fim, o material obtido passou pelo mesmo processo de calcinação descrito anteriormente no processo sol-gel. Os catalisadores sintetizados foram denominados de 2% TiO₂.SO₄²⁻ e 4% TiO₂.SO₄²⁻ onde 2% e 4% são referentes a porcentagem de sulfato presente no catalisador.

2.2. CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi realizada no espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21. Foi utilizado um forno da Spectra-Tech, que permite aquecimento dos catalisadores com piridina. A metodologia adotada para determinação da acidez dos materiais catalíticos foi baseada em Caballero et al. (2000). Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw System In Via Raman com laser RL 632,8 nm Renishaw Class 3B He-Ne laser. As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Shimadzu TGA – 50, sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 25 a 900°C, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

2.3 CONVERSÃO DA CELULOSE

Para as reações de conversão da celulose foram empregadas 0,48 g de celulose (microcristalina - AVICEL™ PH 101 – Fluka; com diâmetro de partícula de 50 μm) e 60 mL de água deionizada a 190°C/4h. Foram utilizados 1,345 x 10⁻⁴ mols de catalisador. A conversão e a seletividade dos catalisadores foram avaliadas como

descrito por Santos e col. (2013).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os espectros Raman, Figura 1, indicaram materiais com características das fases cristalinas anatase e rutila com bandas em 146 cm^{-1} característico da fase anatase e 239 cm^{-1} , 450 cm^{-1} e 615 cm^{-1} característico da fase rutilo. Verificou-se ainda, que à medida que aumenta a concentração de sulfato no catalisador ocorre uma redução nas bandas do espectro, podendo ser atribuído a deposição do sulfato sobre o óxido de titânio.

As curvas termogravimétricas, conforme mostra a Figura 2, apresentaram perda de massa na faixa de 80 a 200°C , provenientes da eliminação de massa de água, e na faixa de 450 a 650°C atribuída à perda de sulfato.

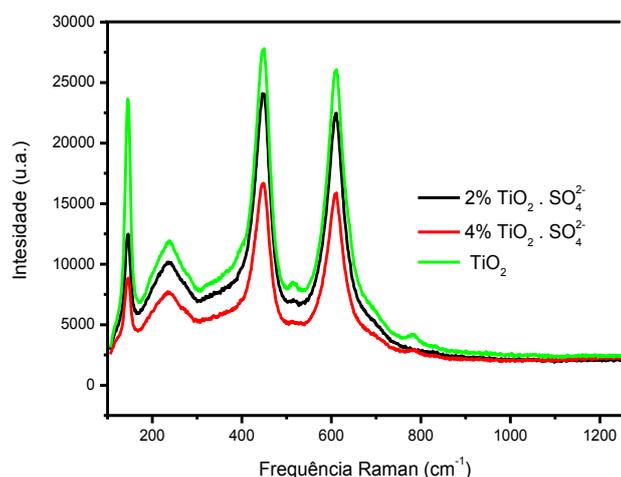


Figura 1 - Espectros Raman das amostras.

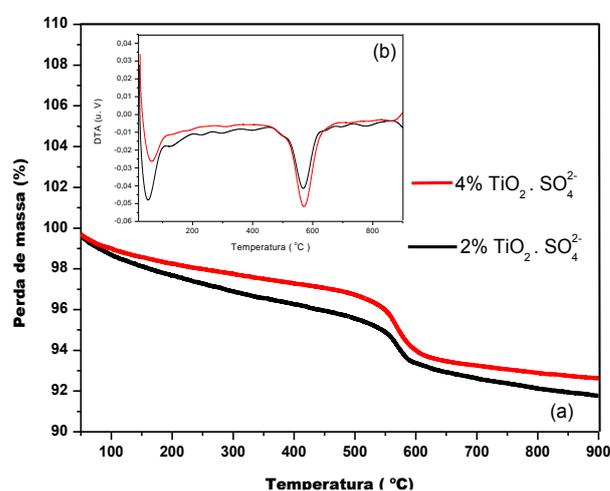


Figura 2 - Curvas termogravimétricas e derivada primeira das amostras sulfatadas.

Através dos espectros de infravermelho de desorção de piridina para os sistemas catalíticos em diferentes temperaturas, foram observados a presença de bandas em 1445 cm^{-1} e 1565 cm^{-1} , característicos da interação entre a piridina e os sítios de Lewis e Brønsted, respectivamente. A partir dessas bandas foram calculadas as áreas para a quantificação dos sítios ácidos, conforme a equação $q_{B,L} = (A_{B,L} \cdot \pi \cdot D^2) / (4w \cdot E_{B,L})$, na qual D = diâmetro da pastilha (cm); w = massa da amostra (g); $A_{B,L}$ = integração das áreas das bandas características 1435 e 1570 cm^{-1} ; $E_{B,L}$ = coeficiente de extinção da interação de piridina com os sítios ácido de Brønsted = $1,67 \pm 0,12\text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ e Lewis = $2,22 \pm 0,21\text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$.

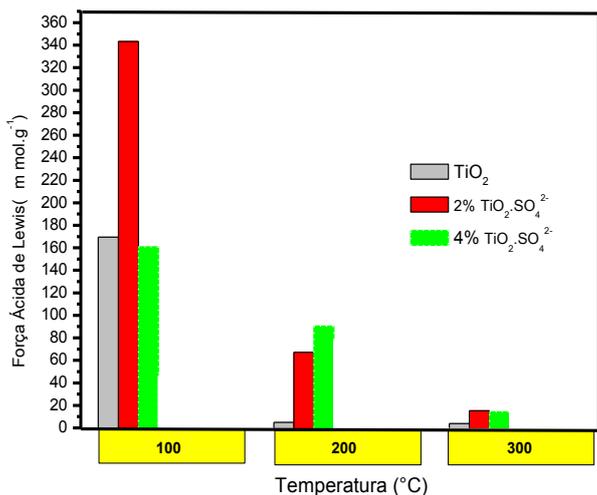


Figura 3 - Força ácida de sítios de Lewis, calculado através dos espectros de infravermelho com adsorção de piridina sob diferentes temperaturas.

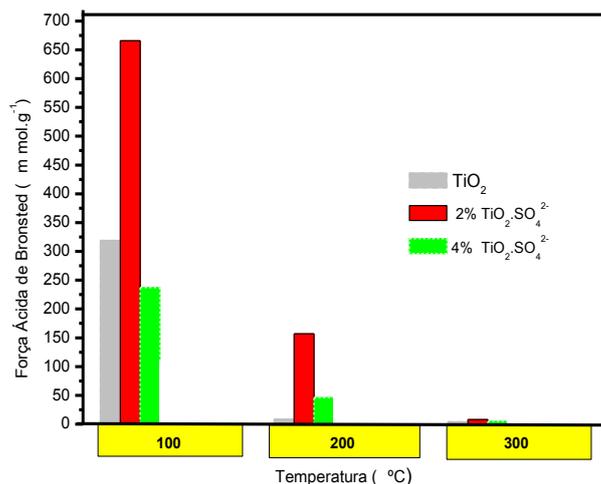


Figura 4 - Força ácida de sítios de Brønsted, calculado através dos espectros de infravermelho com adsorção de piridina sob diferentes temperaturas.

A através dos resultados obtidos para força ácida, conforme mostra a Figuras 3 e 4, os catalisadores sulfatados mostram que uma vez aumentada a quantidade de sulfato, paralelamente aumenta-se a acidez do material. Este fato pode ser explicado, pelo efeito sinérgico que estes dopantes proporcionam aos suportes, promovendo maior disponibilidade de sítios ácidos aos sistemas reacionais.

3.2 CONVERSÃO DA CELULOSE

Através da Tabela 1 observou-se a conversão da celulose calculada pela análise gravimétrica das reações realizadas em diferentes tempos de reação (1, 2 e 4 horas) a uma temperatura de 190°C, usando uma concentração de catalisador igual a $1,345 \cdot 10^{-4}$ mols.

Observa-se que, à medida que o tempo reacional aumenta, há um maior consumo de celulose. O aumento do tempo reacional favorece a redução do grau de cristalinidade da celulose, ou seja, há um aumento da porção amorfa e, conseqüentemente, os sítios ativos tornam-se expostos favorecendo a atuação das espécies ativas.

É notado, que o catalisador TiO₂ apresentou melhores resultados de conversão comparados aos sistemas sem catalisadores, afirmando melhor atividade. Isso pode ser justificado pelas taxas mais elevadas de conversão observadas para o catalisador com uma acidez de Lewis moderada a fracas.

Os catalisadores 2% TiO₂.SO₄²⁻ e 4% TiO₂.SO₄²⁻, Tabela 1, apresentaram melhores resultados de conversão da celulose. Observou-se também que o catalisador 2% TiO₂.SO₄²⁻ apresentou melhores resultados de conversão da celulose comparados aos resultados utilizando o catalisador 4% TiO₂.SO₄²⁻. Portanto, a conversão é mais elevada para o catalisador que apresentou menor acidez de Lewis e Brønsted. Também é importante frisar que os sistemas catalíticos sulfatados apresentaram boas seletividades a açúcares, aproximadamente 20%, onde o sistema contendo TiO₂ e sem catalisador apresentaram, 6 e 4% respectivamente. Isso pode ser explicado pela diferentes propriedades físico-químicas que os mesmos apresentam.

É importante frisar, que muitos autores relatam conversões elevadas, mas em contrapartida as concentrações de catalisadores são elevadas, chegando serem até 50% do total de substrato (celulose), condições reacionais severas, como temperaturas elevadas e longos tempos reacionais, tornando na maioria das vezes o sistema inviável para tal finalidade. Nesta linha de raciocínio, Wang et al. publicaram trabalhos que mostram boas conversões de celulose usando catalisadores de Ru/CNT, sob temperatura de 225°C, obtendo conversões de 38%. Assim como, Chambon et al. estudaram o uso de catalisadores ácidos de Lewis e Brønsted, sob pressões de 50 Bar de hélio temperatura de 190°C e tempo de 24h, obtendo uma média de 40% nas conversões. Outros autores relatam condições bem mais severas, tornando os sistemas menos interessante, devidos altos gastos de energia, e outros fatores.

Tabela 1 – Conversão de celulose (%) em diferentes tempos reacionais a 190°C

Temperatura	Catalisador	Tempo reacional (horas)		
		1	2	4
190°C	2% TiO ₂ .SO ₄ ²⁻	16	16,9	23
	4% TiO ₂ .SO ₄ ²⁻	13	15	20
	TiO ₂	13	16	18
	Sem catalisador	10	11	13

4. CONCLUSÕES

O catalisador contendo sulfato que apresentou sítios ácidos de Brønsted e Lewis menos intensos obteve menores taxas de conversões da celulose e o tempo reacional também favoreceu um maior consumo da celulose devido a uma maior exposição da forma amorfa do catalisador. Foi observado que o sistema contendo o catalisador TiO₂ apresentou resultados de conversão semelhantes aos sistemas que continham sulfato, em contrapartida, os sistemas catalíticos sulfatados apresentaram seletividades a açúcares três vezes maiores aos contendo TiO₂ puro.

5. AGRADECIMENTOS

UFAL, GCAR, PRH-40, ANP, PPGEQ, CNPq e CAPES.

6. REFERÊNCIAS

ALMEIDA R. M.; FAJARDO H. V.; MARTINS A. O.; NODA L.K.; PROBST L.F.D.; CARREÑO N.L.V.; VALENTINI A. *Mat. Lett.* 3963, 2005, 59.

ALMEIDA, R. M. Preparação do TiO₂ sulfatado via sol-gel - Caracterização por métodos espectroscópicos, termoanalíticos, BET e atividade catalítica para a reação de

isomerização do n-hexano. *Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina*, 2003.

DAVYDOV A.A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, Wiley, Chichester, UK, 2003.

DEL REY-PEREZ-CABALLERO F. J.; PONCELET G. *Micropor. Mesopor. Mater.* 37, 313, 2000.

ERTL G.; KNÖZINGER H.; WEITKAMP J. (EDS.). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1997.

HIMME M.E. *Biomass and Recalcitrance*. Blackwell Publishing Ltd., 2009.

NARASIMHARAON K.; MALIK M. A.; MOKHTAR M. M., BASAHEL S. N. *Ceramics International* 40, 2014. 4039–4053.

ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S.V. AND ROTHMAN, H. *Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira*, Ed. da Unicamp, 2005.

SANTOS, J. B.; SILVA, F. L.; ALTINO, F. M. R. S.; MOREIRA, T. S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. *Catalysis Science & Technology*, v.3, p.673, 2013.

ZHANG Z.H.; WANG W.Q.; LIU X.Y.; WANG Q.; LI W.X.; XIE H.B.; ZHAO Z.K. *Technol.* 112, 151–155, 2012.

ZHAO Y.; LU W.J.; Wang H.T. *Chem. Eng. J.* 150 411–417, 2009.

YADAV, G. D.; SHARMA R. V. *Journal of Catalysis* 311, 2014. 121–128.