

SÓLIDOS SUPERÁCIDOS A BASE DE TI(IV) EM REAÇÕES DE HIDRÓLISE DA CELULOSE

N. J. A. de ALBUQUERQUE¹, M. M. C. de ARAÚJO¹, M. P. FIGUEREDO¹, R. M. de ALMEIDA² 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_bragal@hotmail.com

RESUMO - O desenvolvimento de catalisadores sólidos superácidos é de extrema importância devido aos seus atributos em termos de atividade e seletividade catalítica. Em virtude disso, este trabalho tem o intuito de determinar a influência da acidez dos catalisadores a base de Ti(IV) frente a reações de conversão da celulose. Foram sintetizados dois sistemas catalíticos a base de titânio ancorado com MoO₃. O TiO₂ foi obtido via sol-gel seguido da impregnação do MoO₃. Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com e sem adsorção de piridina, Difração de raio X, Espectroscopia Raman e análise termogravimétrica. A espectroscopia de infravermelho utilizando piridina mostrou que a adição do óxido de molibdênio com diferentes concentrações, proporcionou aumento da força ácida dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Os catalisadores com maior força ácida de Brønsted proporcionaram maior seletividade em açúcares fermentescíveis, visando à produção de bioetanol.

1. INTRODUÇÃO

Os superácidos podem ser ácidos de Brønsted e ácidos de Lewis, ou um sistema de ácidos conjugados. Podem ser classificados em diversos grupos dependendo da natureza dos sítios ácidos de cada sólido. A acidez é consequência tanto da estrutura do sólido (possuindo sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis) quanto do número de sítios ácidos. Os sólidos superácidos também podem ser obtidos por deposição ou intercalação de um ácido forte em um suporte inerte. Sólidos de acidez melhorada incluindo óxidos metálicos de acidez modificada de Brønsted e de Lewis e misturas de óxidos, assim como sais metálicos complexados com ácidos de Lewis.

Catalisadores baseados em óxidos mistos possuem diversas aplicações industriais, principalmente em reações que demandam sítios ácidos fortes. Entre estas reações pode-se mencionar a isomerização, a alquilação, a transalquilação, a polimerização e a esterificação/transesterificação, entre outras.

O emprego de sólidos ácidos, com catalisadores, tem trazido algumas vantagens aos processos industriais, uma vez que facilitam a separação do catalisador dos produtos, permitindo a sua regeneração e reutilização, diminuem a corrosão dos reatores, estabilidade nas condições operacionais, resistência térmica e mecânica, alta área superficial específica, elevada atividade e seletividade, assim como também, evitam o descarte de lodos ácidos no meio ambiente e diminuem o risco de manipulação de grandes quantidades de ácidos líquidos. Por essas razões, a substituição de ácidos líquidos por ácidos sólidos tem sido uma política ambientalmente correta adotada pelo setor

industrial, em atendimento a um controle ambiental cada vez mais severo, nos últimos tempos. Por esse motivo, alguns estudos recentes têm relatado a viabilidade da conversão da celulose por meio de catalisadores heterogêneos ácidos, relacionando o efeito da força ácida aos produtos reacionais.

Komanoya e col. (2011), reportaram a eficiência catalítica do Ru/CMK-3 frente a reações de hidrólise da celulose. Shimizu e col. (2009) estudaram os efeitos da acidez de Brønsted e Lewis utilizando heteropoliácidos (HPA) solúveis em água, e observaram conversões de celulose de 23% e 18%, respectivamente e boa seletividade a glicose e HMF. A utilização de $M_{3/n}PW_{12}O_{40}$ com 11 tipos de íons metálicos, mostrou taxas mais elevadas de conversão, 30%, devido sua acidez de Lewis moderada, corroborando a importância da força ácida do catalisador.

Assim, este trabalho relata a relação dos tipos de sítios ácidos, bem como a força ácida destes sítios, presentes nos catalisadores de MoO_3/TiO_2 frente a reações de hidrólise de celulose em produtos viáveis industrialmente.

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESES DOS CATALISADORES

Foram preparadas duas soluções: adicionou-se ao béquer 1 37,7ml de isopropanol e 2,3 ml de água desionizada; ao béquer 2, adicionou-se 37,7ml de isopropanol, 18,7ml de isopropóxido de titânio e 3,33ml de HNO_3 (70%). O bequer 1 foi adicionado lentamente ao bequer 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 $90^\circ C$ por 4 h. Após a secagem, fez-se a calcinação a $550^\circ C$ por 4 horas, em ambiente atmosférico. No método de impregnação úmida, utilizaram-se soluções com diferentes concentrações de molibdato de amônio, 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 $70^\circ C$. Por fim, o material obtido passou pelo mesmo processo de calcinação descrito anteriormente no processo sol-gel. Os catalisadores sintetizados foram denominados de X% MoO_3/TiO_2 , onde X% corresponde a porcentagem de MoO_3 presente no catalisador: 5%, 15% e 25%.

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 de Caballero e col. (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 $900^\circ C$, a uma velocidade de aquecimento de $10^\circ C/min$.

2.3 - CONVERSÃO E SELETIVIDADE EM PRODUTOS NA REAÇÃO DE HIDRÓLISE (%)

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 desionizada a 190°C/2h. Foram utilizados $2,69 \times 10^{-5}$ e $1,345 \times 10^{-4}$ mols de catalisador. A conversão e a seletividade dos catalisadores foram avaliadas como descrito por Santos e col. (2012).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As curvas termogravimétricas dos catalisadores, Figura 1, apresentaram perdas de massa nas faixas de 25 a 200°C e 650 a 895°C referente a perda de massa de água e a decomposição do MoO_3 , respectivamente. Os catalisadores apresentaram 5-25% de perda de massa referente ao óxido de molibdênio.

Nos espectros Raman dos catalisadores, Figura 2, foram observados as bandas em 162 cm^{-1} , 278 cm^{-1} , 338 cm^{-1} , 379 cm^{-1} , 666 cm^{-1} , 824 cm^{-1} , 999 cm^{-1} , associado aos modos vibracionais $A_g - \delta (\text{O}_2\text{Mo}_2)_n$, $B_{3g} - \delta (\text{OMo})$, $A_g - \delta (\text{OMo}_3)$, $B_{1g} - \nu (\text{OMo}_3)$, $B_{3g} - \nu (\text{OMo}_3)$, $B_{1g} - \nu (\text{OMo}_2)$, $A_{1g} - B_{1g}$, $\nu (\text{OMo})$, respectivamente. Tais bandas indicam a presença de molibdatos poliméricos. A diminuição do teor de óxido de molibdênio reduz claramente a intensidade das bandas referentes aos molibdatos poliméricos e promove a intensidade das bandas 450 cm^{-1} e 610 cm^{-1} , associado aos modos vibracionais E_g e A_{1g} , respectivamente característicos do TiO_2 na fase rutilo.

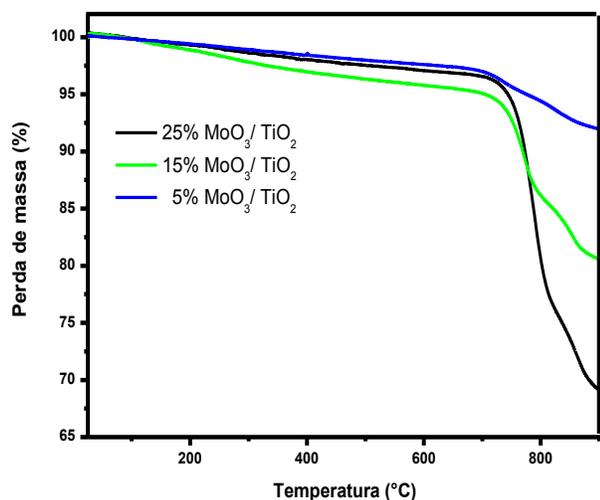


Figura 1 - Curvas termogravimétricas dos catalisadores

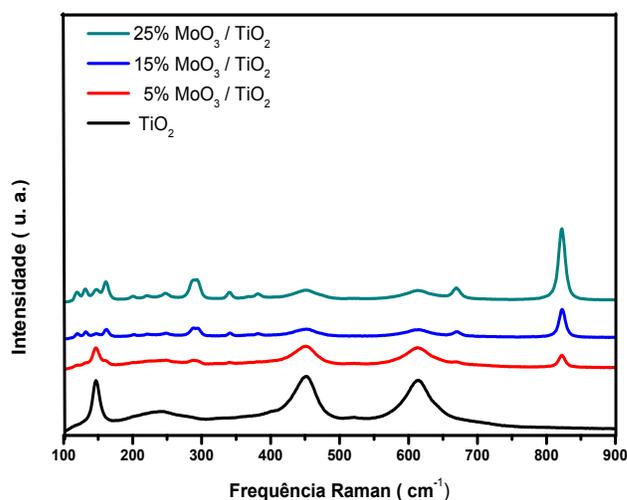


Figura 2 - Espectros Raman dos catalisadores

Através dos espectros de infravermelho de desorção de piridina para os sistemas catalíticos em diferentes temperaturas, Figura 3, foram observados a presença de bandas em 1435 cm^{-1} e 1570 cm^{-1} , característicos da interação entre a piridina e os sítios de Lewis e Brønsted, respectivamente. A partir dessas bandas foram calculadas as áreas e massa de catalisador na reação para a quantificação dos sítios ácidos, conforme a equação $q_{B,L} = [(A_{B,L} \cdot \pi \cdot D^2) / (4w \cdot E_{B,L})] w_r$, na qual D = diâmetro da pastilha (cm); w = massa da amostra(g); w_r = massa de catalisador na reação(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 = $2,22 \pm 0,21\text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$.

As Figuras 03 (a) e (b) mostram que todos os catalisadores apresentam maior intensidade dos sítios de Brønsted. De acordo com a literatura a síntese de catalisadores por impregnação com elevadas proporção de óxido de molibdênio pode proporcionar a formação de polimolibdatos de molibdênio. Desta forma essa redução da acidez pode ser esperada, visto que, os óxidos de MoO_3 são responsáveis pelos centros ácidos do catalisador, e quanto maior a proporção de molibdênio, maior será a formação de polimolibdatos e como consequência, uma menor quantidade de espécies MoO_x é formada. Neste contexto, outra maneira de se explicar essa diminuição na acidez pode ser devido a presença de Molibdênio em elevadas proporções sobre a superfície do suporte provocando impedimento ao acesso de alguns sítios ativos presentes no TiO_2 .

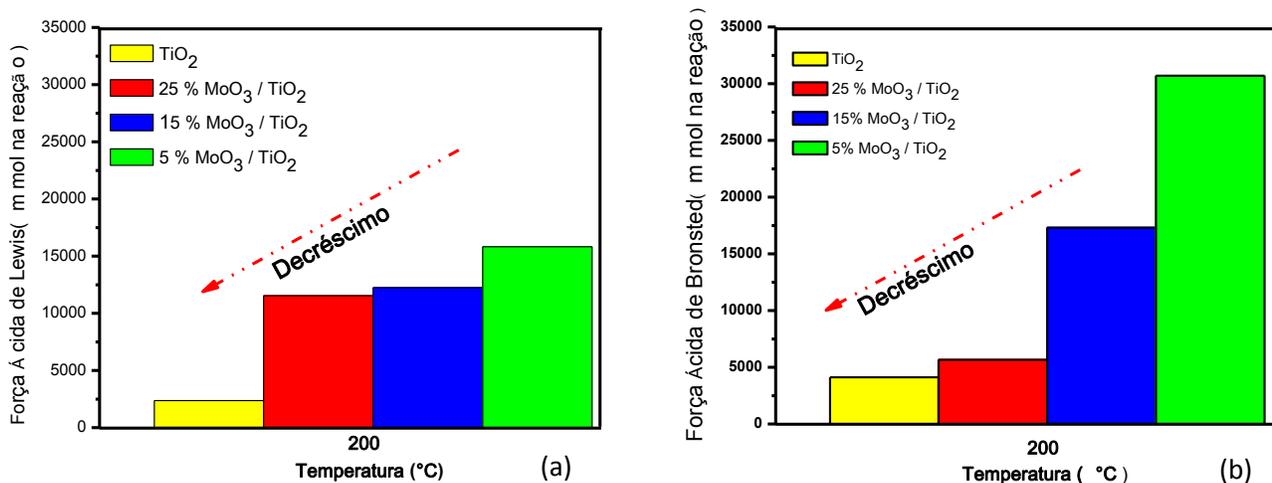


Figura 3 - Força ácida estimada de sítios de (a) Lewis e (b) Brønsted em meio reacional, calculado através dos espectros de infravermelho com adsorção de piridina e a massa de catalisador usada na reação, sob temperatura de 200°C , supondo para os catalisadores contendo molibdênio

3.2 CONVERSÃO E SELETIVIDADE EM PRODUTOS NA REAÇÃO DE HIDRÓLISE (%)

Notavelmente, os catalisadores superácidos, $15\% \text{ MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $25\% \text{ MoO}_3/\text{TiO}_2$, com menor força ácida de Bronsted alcançaram maiores conversões e seletividade semelhante para açúcares fermentáveis. Em paralelo, o catalisador $5\% \text{ MoO}_3/\text{TiO}_2$ se destaca devido sua elevada

acidez mas em contrapartida apresentou baixos resultados de conversão e seletividade em açúcares fermentáveis. Todos os catalisadores apresentaram baixas seletividades em outros produtos, HMF, 1,6- anidroglicose, ácido láctico e celobiose. Estes produtos são oriundos de reações paralelas que ocorrem durante a reação.

Evidentemente, a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis moderados a fracos possibilitou melhores resultados quanto a conversão da celulose em reações de degradação, hidrólise e solubilização da celulose. Também, a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis moderados acarreta em maior seletividade à formação de açúcares como glicose e frutose, em cerca de 18,5%.

É nítido que a reação utilizando TiO_2 como sistema catalítico não apresentou resultados satisfatório em termos de conversão e seletividade em açúcares. Da mesma forma, o sistema reacional sem catalisador não apresentou conversões e seletividades em açúcares tão relevantes ao compará-los aos sistemas mais ácidos contendo molibdênio.

Tabela 1 – Conversão e Seletividade em % dos produtos de conversão da celulose a 190°C/2h.

| Catalisadores | Conversão | Açúcares | Celobiose | HMF | 1,6 anidro-glicose | Ácido Láctico |
|-------------------|-----------|----------|-----------|-----|--------------------|---------------|
| 5% MoO_3/TiO_2 | 14 | 13 | 3,5 | 2 | 1 | 0,5 |
| 15% MoO_3/TiO_2 | 16,5 | 18,5 | 5 | 3 | 2 | 1 |
| 25% MoO_3/TiO_2 | 18 | 18,5 | 3 | 2,5 | 5 | 1 |
| Sem catalisador | 12 | 12 | 2 | 3 | 1 | 0,5 |
| TiO_2 | 12,5 | 10 | 2,5 | 1,5 | 0,5 | nd |

nd = não detectável.

4. CONCLUSÕES

A ancoragem do MoO_3 sobre o TiO_2 proporcionou a obtenção de um sistema catalítico com maior acidez do que apenas o TiO_2 . Observou-se uma maior atividade catalítica frente a conversão. De fato, as amostras com acidez moderada apresentaram melhor desempenho, quando comparados aos catalisadores com maiores índices de acidez.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, N. J.; Catalisadores alternativos para hidrólise da celulose. *Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Alagoas*, 2012.
- 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.
- 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, 59, 2005.
- ALMEIDA, R. M.; SOUZA, F. T. C.; ALBUQUERQUE, N. J.; JUNIOR, M. A. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; *Catalysis Communications*, 46, p. 179 – 189, 2014.
- BOBORIKO, N. E.; MYCHKO, D. I. Thermally Stimulated Transformations of Sol–Gel Derived TiO₂/MoO₃. *Composites. Inorganic Material*, 49, p. 795 – 801, 2013.
- GEORGE A. OLAH, G. K. SURYA PRAKASH, SOMMER, J., MOLNAR, A. *Superacid Chemistry*. 2nd Edition. New Jersey, 2009.
- HIMME M.E., *Biomasse Recalcitrance. Blackwell Publishing Ltd.*, 2009.
- MORALES-DELA ROSA S., CAMPOS-MARTIN J.M., FIERRO J.L.G., *Chem. Eng. J.* 181, 538–54, 2012.
- PEREIRA, A. L. C. Efeito das Condições de Preparação Sobre as Propriedades do Óxido de Zircônio Sulfatado Contendo Ferro. *Tese de Mestrado - UFBA-IQ*, Salvador, 2004.
- REY-PEREZ-CABALLERO F. J., PONCELET G., *Micropor. Mesopor. Mater.* 37, 313, 2000.
- SANTOS, J. B.; DA 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.
- SARTORATTO, P. P. C.; ALVES, E. S. CAMPOS, P. H. N. *A Química de Superácidos: Métodos de Obtenção, Caracterização e Aplicações. UFG-IQ*, 2010.
- SHIMIZU K., FURUKAWA H., KOBAYASHI N., ITAYA Y., SATSUMA A. *Green Chem.* 11, 1627–1632. 2009.
- SILVA, I. C. Propriedades de Catalisadores de Mo-SnO₂ e o Efeito da Adição do Sódio. *Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro*, 2004.
- SINGHANIA R.R., PATEL A.K., SUKUMARAN R.K., LARROCHE C., PANDEY A., BIORRESOUR. *Technol.* 127, 500–507, 2013.
- SOUZA, A. M. G. P. Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio por óxidos de tungstênio e molibdênio contendo platina para reação de isomerização de n-parafinas. *Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, 2007.
- VON R.J. FARRAUTO. C. H. BARTHOLOMEW. Blackie Academic & Professional. Chapman & Hall. London, 1997.

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.