

PLATINA SOBRE NANOBASTÕES DE TiO_2 PARA A REAÇÃO DE HIDRÓLISE DA CELULOSE

M. M. C. de ARAÚJO¹, N. J. A. de ALBUQUERQUE¹, 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: araujommc@gmail.com

RESUMO – A utilização do TiO_2 em escala nanométrica proporciona modificações em suas propriedades que podem influenciar na atividade catalítica. Este trabalho investigou a atividade e seletividade catalítica do TiO_2 e Pt/TiO_2 frente a conversão da celulose. Assim, foram sintetizados dois sistemas catalíticos: nanobastões de TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-nb}$) e nanobastões de TiO_2 impregnados com Platina ($\text{Pt/TiO}_2\text{-nb}$). Os catalisadores foram caracterizados por IR, Raman, BET, DRX e MET. A partir das imagens de MEV foi confirmada a obtenção de nanobastões. A conversão da celulose sobre $\text{TiO}_2\text{-nb}$ foi de aproximadamente 10%. A adição de platina proporcionou maior atividade catalítica, ~ 20%. Em termos de seletividade, o uso do $\text{TiO}_2\text{-nb}$ favoreceu a formação de frutose, enquanto que o catalisador $\text{Pt/TiO}_2\text{-nb}$ direciona a formação de glicose. O potencial do sistema $\text{Pt/TiO}_2\text{-nb}$ pode ser atribuído ao efeito sinérgico da interação metal-suporte.

1. INTRODUÇÃO

Devido suas propriedades superficiais e eletrônicas únicas, o TiO_2 possui uma grande versatilidade industrial, com aplicações em cosméticos, células solares, eletroquímica, catálise e outros. Materiais em escala nanométrica tem atraído bastante atenção nas últimas décadas, devido estes apresentarem propriedades físicas e químicas de interesse tecnológico quando suas dimensões são reduzidas. Diversos tipos de nanomateriais de TiO_2 são reportados na literatura, incluindo nanopartículas, nanotubos, nanofios e os nanobastões. O método sintético mais empregado para a síntese dos nanobastões de TiO_2 é a síntese hidrotermal, pois ela promove diferentes morfologias com excelente seletividade e eficiência, a depender das condições de síntese empregadas. Entretanto, o método é complicado e restrito a uma elevada pressão de reação, fazendo necessário o uso de uma autoclave. Bao *et al* (2007) desenvolveram um método simples e de baixo custo para a síntese de nanobastões de TiO_2 em escala industrial. O método envolve a síntese dos bastões a partir do precursor comercial sobre uma mistura eutética de hidróxidos fundidos, seguido da neutralização e calcinação.

O uso de óxidos metálicos contendo Platina ancorada, em reações de hidrogenólise da celulose têm sido bastante difundido na literatura. Fukuoka e Dephe (2006) mostraram que a presença da Platina direciona uma maior seletividade a açúcares fermentáveis, podendo está relacionada à sua natureza ácida.

Com base nestes conhecimentos, este trabalho, investiga a avaliação catalítica de $\text{TiO}_2\text{-nb}$ e $\text{Pt/TiO}_2\text{-nb}$, frente a reação de hidrólise da celulose em produtos de interesse industrial.

2. EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESE DOS NANOBASTÕES DE TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-nb}$)

Em um Becker de teflon foi adicionado uma mistura equimássica de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. Em seguida foi adicionado 1 g de TiO_2 (comercial, Vetec) e submetido a 200 °C por 3 horas. Passado esse tempo, o Becker foi agitado para promover a homogeneização do meio, tendo em vista que a mistura de hidróxidos agora se encontrava no estado líquido, atuando como solvente. Após a agitação a mistura reacional foi mantida a 200 °C/24 h. Em seguida, o material resultante foi lavado com uma solução de HCl 0,1 M sob filtração a vácuo. Por fim, o material foi sinterizado ao ar a 500 °C/4h com taxa de 5 °C/min, resultando num pó branco. Esse método sintético foi baseado nos trabalhos de Bao *et al* (2007).

2.2 IMPREGNAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINA NOS NANOBASTÕES DE TiO_2 ($\text{Pt/TiO}_2\text{-nb}$)

Dispersou-se 500 mg de $\text{TiO}_2\text{-nb}$ (sintetizados previamente) em 97 ml de uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 2,6 mM (correspondendo 10% em massa ao TiO_2). Em seguida, a mistura foi colocada no ultrassom por 15 minutos, para promover uma maior dispersão dos bastões. Logo após, a suspensão foi colocada sob agitação magnética por 3 horas. Para promover a redução da platina, após esse período de tempo, foram adicionados 24,2 ml de uma solução de NaBH_4 a 0,04 M, onde ocorreu a mudança de coloração do meio, passando de amarelo para preto. A suspensão foi deixada sob agitação por mais 4 horas. Por fim, o material foi filtrado e seco na estufa a 90 °C por 24 horas. A impregnação da platina foi baseada nos trabalhos de Hua *et al* (2013).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização estrutural e textural dos nanobastões de TiO_2 obtidos pelos métodos citados foi realizada utilizando os seguintes métodos:

- Difração de raio-X (DR-X) utilizando o difratômetro da Shimadzu XRD-6000.
- Análise superficial por fisissorção de N_2 utilizando um Quantachrome Nova 4200e.
- Microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando um microscópio FEI de 200kV, modelo Tecnai20, do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

2.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

As reações de hidrólise da celulose foram realizadas em batelada, num reator de aço inoxidável de 200 mL, acoplado a um manômetro. O reator foi colocado diretamente sobre um sistema de agitação magnética e o aquecimento foi realizado por um sistema com controlador de temperatura da marca Novus, o qual controla o tempo e a taxa de aquecimento. A quantificação dos produtos reacionais foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Foram realizados testes preliminares dos catalisadores a base de TiO_2 sintetizados de forma a avaliar sua atividade e seletividade frente a reação de hidrólise da celulose. As condições reacionais utilizadas são listadas na Tabela 3. A escolha da temperatura e os teores de catalisador usados neste trabalho foi baseada no artigo de Dhepe e Fukuoka (2007), para fins comparativos.

Tabela 1 - Condições reacionais utilizadas na hidrólise da celulose.

Celulose (g)	Catalisador (mol)	Água (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
0,480	$2,69 \times 10^{-5}$	70	190	4

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 DRX

De forma a avaliar as características estruturais do TiO_2 depois da síntese dos bastões e após a impregnação da Platina, foram feitas análises de Difração de raio-X (Figura 1). A identificação da fase cristalina foi feita em comparação com os perfis de difração do banco de dados de padrões de difração para estruturas cristalinas JCPDS.

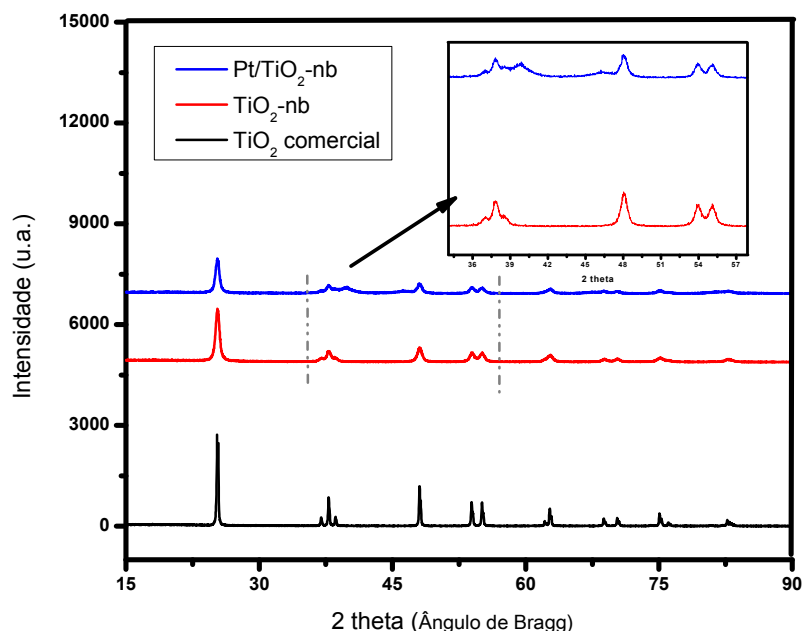


Figura 1 - Difrátogramas de Raio-X para o TiO_2 comercial, em forma de bastões (TiO_2 -nb) e após a impregnação de Platina (Pt/TiO_2 -nb).

Através do difratograma, se pode afirmar que o TiO_2 comercial se encontra na fase anatase, evidenciado pela presença de picos de grande intensidade em 25° e em 48° . Após a síntese dos bastões ($\text{TiO}_2\text{-nb}$), verificou-se a não alteração dos picos. Com a impregnação das nanopartículas de Platina, observa-se a presença de picos em 40° e 46° , confirmando a presença das mesmas.

3.2 FISSORÇÃO DE N_2

A área superficial específica e distribuição do tamanho dos poros de um catalisador são alguns dos fatores mais importantes influenciam a atividade catalítica. Por conseguinte, uma área superficial elevada e um controle do tamanho e volume de poros irá conduzir a uma melhoria do desempenho catalítico.

Através dos dados obtidos por fisissorção de N_2 , observa-se que os nanobastões de TiO_2 , antes e após a impregnação, apresentam isotermas de adsorção/dessorção com histerese típica de sólidos mesoporosos do tipo III (Figura 2), de acordo com a classificação geral da IUPAC.

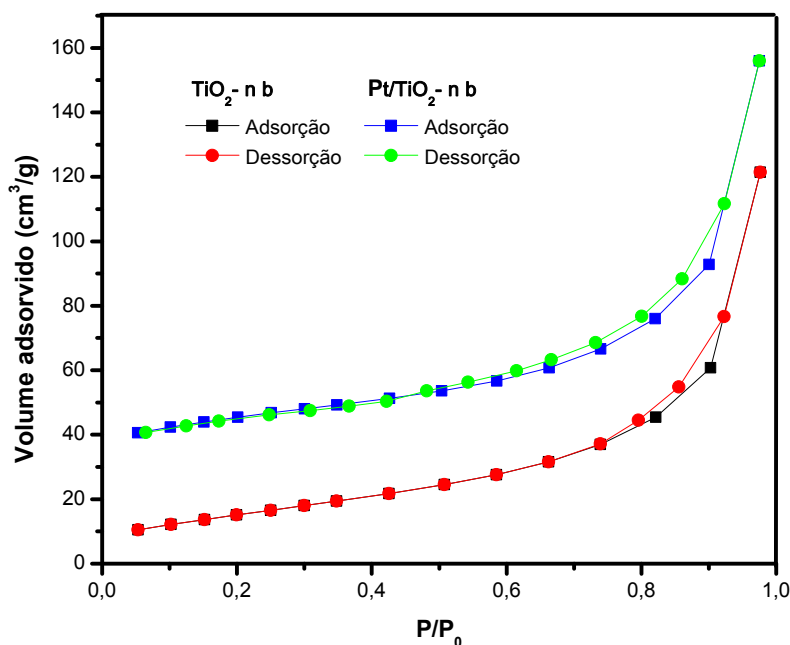


Figura 2 - Isotermas de adsorção/dessorção para os catalisadores $\text{Pt/TiO}_2\text{-nb}$ e $\text{TiO}_2\text{-nb}$

Os dados da isoterma do catalisador foram analisados para calcular a área superficial específica de BET (S_{BET}), o volume total de poros (V_p), em função do volume total de nitrogênio adsorvido num ponto próximo à pressão de saturação, e o tamanho médio de poros (D_p), onde $D_p = 4V_p/S_{\text{BET}}$ (Tabela 1).

Tabela 2 - Parâmetros estruturais dos catalisadores a base de TiO₂ analisados por fisissorção de N₂

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)
TiO ₂ Comercial	12	0,033	32
TiO ₂ -nb	51	0,178	36
Pt/TiO ₂ -nb	57	0,189	36

Analisando os dados da Tabela 1, observa-se que a transformação do TiO₂ em nanobastões proporcionou um aumento na área superficial em cerca de 4 vezes. Outro dado interessante é o volume de poros, que chegou a quintuplicar após a formação dos bastões.

A distribuição do tamanho de poros dos catalisadores foi determinada pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH), do qual se utiliza a equação de Kelvin, onde se verifica que o tamanho da grande maioria dos poros, para os catalisadores a base de nanobastões de TiO₂ está na faixa de 30 a 125 Å.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A Figura 3 apresenta as imagens obtidas por MET dos nanobastões de TiO₂, antes e após a impregnação da Platina. É possível verificar a formação dos bastões e que as nanopartículas de Pt encontram-se dispersas sobre os nanobastões. Utilizando as imagens de MET foram realizadas as medições das dimensões dos bastões e das partículas de Platina (Tabela 2).

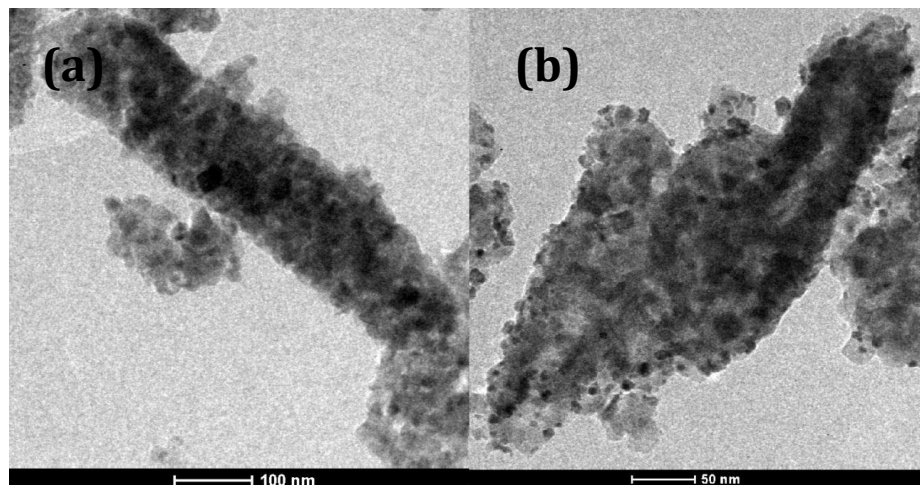


Figura 3 - Micrografia dos nanobastões de TiO₂: (a) TiO₂-nb e (b) Pt/TiO₂-nb

Tabela 3 - Análise do diâmetro das partículas por MET dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Nº de partículas medidas	Nanobastões de TiO ₂	Nanopartículas de Pt
		Diâmetro médio (nm)	
		Longitudinal Transversal	Longitudinal
TiO ₂ -nb	10	200 50	-
Pt/TiO ₂ -nb	30	310 70	6,3

3.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os resultados de conversão e seletividade para os testes catalíticos realizados utilizando as condições reacionais da Tabela 3 para diferentes catalisadores a base de TiO₂ são mostrados na Tabela 4.

Através dos resultados de conversão da celulose (Tabela 4), vemos que a utilização do Pt/TiO₂-nb proporcionou uma conversão duas vezes maior que a dos outros catalisadores testados. Embora a conversão reacional utilizando TiO₂-nb e TiO₂ comercial seja, aproximadamente, a mesma, suas seletividades diferem. Enquanto o comercial direciona a formação preferencial de Glicose (14,5%), o TiO₂-nb promove a de frutose (19,7%), o que pode está relacionado com a área superficial e o diâmetro de poros dos bastões, que são mais elevados.

 Tabela 4 - Seletividade das reações de hidrólise celulose utilizando os catalisadores a base de TiO₂ nas condições reacionais da Tabela 3.

		TiO ₂ Comercial	TiO ₂ -nb	Pt/TiO ₂ -nb
Conversão (%)		11	10	20
Seletividade	Celobiose	4,8	2,3	3,3
	Glicose	14,5	0,5	11,3
	Galactose	nd	1,8	nd
	Frutose	4,1	19,7	3,0
	Sorbitol	nd	2,9	nd
	Ácido Lático	1,9	0,6	0,9
	Anidro Glicose	0,4	nd	0,7
	Ácido Fórmico	nd	nd	nd
HMF		nd	nd	4,5

nd = não detectado

Os dados apresentados mostram o potencial catalítico dos sistemas sintetizados. É visto que o catalisador $\text{TiO}_2\text{-nb}$ apresentou uma conversão de 10%, sendo 20% deste total frutose. Já o $\text{Pt/TiO}_2\text{-nb}$ apresentou uma maior eficiência na despolimerização da celulose, convertendo cerca de 20%, sendo 11% glicose.

Comparando com os resultados apresentados por Dhepe e Fukuoka (2007), vemos que os catalisadores a base de nanobastões de TiO_2 , apresentaram atividades similares aos catalisadores testados pelos autores, sendo que utilizando um tempo reacional bem menor (4h) e sem pressurização com H_2 .

Deste modo, pode-se afirmar que a presença da Platina aos nanobastões, promoveu uma sinergia propiciando um maior consumo da celulose e maior seletividade a glicose, dificultando a isomerização da mesma nestas condições reacionais.

4. CONCLUSÃO

Os materiais sintetizados demonstraram atividade e seletividade frente a reação de conversão da celulose, com destaque para o $\text{Pt/TiO}_2\text{-nb}$. Visto que os poucos trabalhos reportados apresentam resultados inferiores em conversão aos apresentados nesse trabalho, estes catalisadores se mostram bastante promissores.

Tendo em vista que apenas testes catalíticos preliminares foram realizados, estudos estão em andamento para encontrar a condição ótima de reação para este sistema. Além disso, algumas análises de caracterização dos materiais estão em andamento para melhor nos certificarmos de sua natureza e, assim, correlacionar os resultados.

5. AGRADECIMENTOS

UFAL, GCAR, PRH-40, ANP, PPGEQ, CNPQ E CAPES.

6. REFERÊNCIAS

- BAO S.; BAO Q.; LI C.; DONG Z. Novel porous anatase TiO_2 nanorods and their high lithium electroactivity, *Electrochemistry Communications*, 9, 1233–1238, 2007.
- CHENX.; MAO S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* 107, 2891-2959, 2007.
- DEPHE P.; FUKUOKA A.; Cracking of Cellulose Over Metal Supported Catalyst. *Catal Surv Asia*, v. 11, p. 186-191, 2007.
- DEPHE P. FUKUOKA A.; Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 5161 –5163, 2006.
- DIAC M.; GRABOWSKA E.; MARCHELEK M. ZALESKA A.; Decahedral TiO_2 with exposed facets: Synthesis, properties, photoactivity and applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 156–157, p. 213-235, 2014.

HUA H.; HU C.; ZHAO Z.; LIU H.; XIE X.; XI Y. Pt nanoparticles supported on submicrometer sized TiO_2 spheres for effective methanol and ethanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 105, 130–136, 2013.

LIUA N.; CHENA X.; ZHANGB J.; SCHWANKA J. A review on TiO_2 -based nanotubos synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today*, v. 225, p. 34-51, 2014.