



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
PPGEQ- PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
CTEC-UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
ÁREA: SISTEMAS ENERGÉTICOS E MEIO AMBIENTE



NILSON JOSÉ ARAÚJO DE ALBUQUERQUE

**CATALISADORES SUPERÁCIDOS A BASE DE TiO₂ PARA HIDRÓLISE DA
CELULOSE**

Maceió, 2015.

NILSON JOSÉ ARAÚJO DE ALBUQUERQUE

**CATALISADORES SUPERÁCIDOS A BASE DE TIO_2 PARA HIDRÓLISE DA
CELULOSE**

Defesa da dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Simoni M. P. Meneghetti.

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Rusiene M. de Almeida.

Maceió, 2015.

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

A345c Albuquerque, Nilson José Araújo de.
Catalisadores superácidos a base de TiO₂ para hidrólise da celulose / Nilson José Araújo de Albuquerque. – 2015.
121 f. : il.

Orientadora: Simoni M. P. Meneghetti.
Coorientadora: Rusiene M. de Almeida.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 111-117.
Anexos: f. 118-121.

1. Hidrólise. 2. Celulose. 3. Catalisadores. 4. Superácidos. I. Título.

CDU: 66.094.941

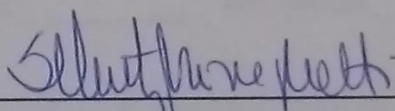
Nilson José Araújo de Albuquerque

**CATALISADORES SUPERÁCIDOS A BASE DE TiO₂ PARA HIDRÓLISE DA
CELULOSE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 04 de março de 2015.

BANCA EXAMINADORA



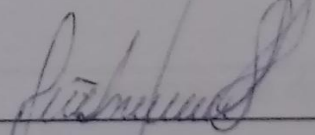
Prof.ª. Dr.ª. Simoni Margaretti Plentz Meneghetti

(Orientadora – PPGEQ/UFAL)



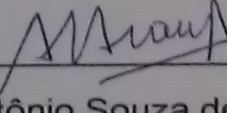
Prof.ª. Dr.ª. Rusiene Monteiro de Almeida

(Coorientadora – IQB/UFAL)



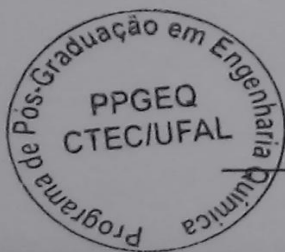
Prof. Dr. João Inácio Soletti

(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Antônio Souza de Araújo.

(UFRN)



AGRADECIMENTOS

Antes de tudo quero agradecer a Deus por iluminar toda minha vida, e agora mais do que nunca em minha caminhada profissional, me guiando sempre para um caminho melhor.

Aos meus pais, Helbio Lins de Albuquerque e Maria Simone Braga, que sempre participaram dos momentos de vitórias e incentivaram nos momentos difíceis.

À Prof.^a Dr.^a Rusiene Monteiro de Almeida, pela oportunidade e confiança depositadas em mim desde o início do curso e que, mesmo sem saber lavar uma vidraria me aceitou e nunca me desamparou durante o meu crescimento profissional.

À professora Dr.^a Simoni Meneghi por acreditar na minha capacidade, pelas contribuições que deu ao trabalho e pela pessoa que se mostrou ser.

À Jailma Barros e o Felipe Thiago, pelas contribuições dadas ao trabalho e pelos bons momentos que me proporcionaram.

A todo o Grupo de Catalise e Reatividade Química pela companhia e contribuições dadas.

Aos meus amigos pelos bons momentos que me proporcionaram. Em especial aos meus amigos: Márcia, Aninha, Carla, Leonardo, Nereu, Márcio, Mayara e Daniela, que durante este período se tornaram meus grandes Companheiros no dia-dia.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química, em especial ao Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo e Prof. Dr. João Inácio Soletti por participarem da banca e poderem colaborar no engrandecimento deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Hidrólise da Celulose.....	17
Figura 02. Contribuição das formas de energia renovável no consumo mundial de energia final, em 2010.....	22
Figura 03. Estrutura da celulose indicando a disposição da celulose, hemicelulose e lignina	25
Figura 04. Estrutura da fibra celulósica.....	26
Figura 05. Estrutura química da celulose.....	23
Figura 06. Produtos e subprodutos do processo de degradação da biomassa.....	27
Figura 07. Principais caminhos de reações para glicose e frutose.....	30
Figura 08. Potencial químico e combustível a partir da conversão catalítica. Rota A: conversão termocatalítica da celulose em HMF via hidrólise da glicose, Rota B: conversão direta da celulose em vários combustíveis por processo catalítico em presença de catalisadores multifuncionais, Rota C: liquefação, gaseificação.....	33
Figura 09. Mecanismo de hidrólise ácida de Brønsted.....	34
Figura 10. Alguns derivados que poderiam ser formados a partir da glicose.....	35
Figura 11. Esquema da dissociação de água adsorvida da superfície do TiO ₂	36
Figura 12. Desidratação dos grupos OH entre as moléculas de molibdênio e titânio.	37
Figura 13. Sistema de catalítico defendido por alguns autores com presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis nos óxidos metálicos.....	38
Figura 14. Síntese Via Sol-Gel do TiO ₂	45
Figura 15. Ilustrações do material gelificado após a adição dos reagentes, (a) vista frontal e (b) vista sobre a reação (c) depois da secagem e (d) depois da calcinação...	46
Figura 16. Síntese dos catalisadores utilizando Impregnação úmida.....	46
Figura 17. Tipos de coordenação do sulfato ao TiO ₂ . (a) Quelante, (b) Ponte e (c) Sulfato livre.....	53
Figura 18. Espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores: 2% SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ e 4% SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	54

Figura 19. (a) Curvas termogravimétricas e (b) derivada primeira dos catalisadores: 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	55
Figura 20. Difratoograma dos catalisadores: TiO_2 , 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	56
Figura 21. Espectros Raman dos catalisadores: TiO_2 , 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	57
Figura 22. Representação da adsorção da piridina sobre os sítios de Lewis e Bronsted para os sistemas catalíticos $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	58
Figura 23. Espectros de absorção na região do infravermelho com adsorção de piridina para os catalisadores: TiO_2 , 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, sob temperatura de 100°C.....	59
Figura 24. (a) Força ácida de sítios de Brønsted e (b) Força ácida de sítios de Lewis, calculado através dos espectros de absorção no infravermelho com adsorção de piridina sob diferentes temperaturas para os catalisadores: 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	60
Figura 25. Espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores: 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	61
Figura 26. (a) Curvas termogravimétricas e (b) derivada primeira dos catalisadores: 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	62
Figura 27. Difratoogramas dos catalisadores: 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	64
Figura 28. Espectros Raman dos catalisadores: 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	65
Figura 29. Espectros de absorção na região de infravermelho com adsorção de piridina dos catalisadores: 5% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$ e 25% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$, sob temperatura de 100°C.....	66
Figura 30. (a) Força ácida de sítios ácidos de Lewis e (b) Força ácida de sítios ácidos de Brønsted, calculado através dos espectros de absorção no infravermelho a 100, 200 e 300°C dos catalisadores TiO_2 , 25% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$ e 5% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$, com piridina adsorvida.....	67

Figura 31. Mecanismo para a degradação da celulose em presença de sílica modificada.....	70
Figura 32. Possíveis produtos formados a partir da conversão da celulose.....	73
Figura 33. Rendimento aos produtos de conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de TiO_2 a $190^\circ C$ por 1, 2 e 4h.....	77
Figura 34. Possíveis rotas propostas por Watanabe et al, 2005, para demonstrar quais produtos são obtidos a partir da desidratação da glicose sob temperatura de $200^\circ C$	78
Figura 35. Rendimento aos produtos de conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de H_2SO_4 a $190^\circ C$ por 1, 2 e 4h.....	79
Figura 36. Rendimento aos produtos de conversão da celulose, sem catalisador a $190^\circ C$ por 1, 2 e 4h.....	80
Figura 37. Produtos da transformação da glicose decorrentes de reações paralelas em sistemas hidrotermais.....	81
Figura 38. Rendimento aos produtos de conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de 5% MoO_3/TiO_2 a $190^\circ C$ por 1, 2 e 4h.....	82
Figura 39. Rendimento aos produtos de conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de 15% MoO_3/TiO_2 a $190^\circ C$ por 1, 2 e 4h.....	82
Figura 40. Possíveis rotas propostas para demonstrar quais produtos são obtidos a partir da desidratação da glicose sob temperatura de $200^\circ C$	83
Figura 41. Rendimento aos produtos de conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de 25% MoO_3/TiO_2 a $190^\circ C$ por 1, 2 e 4h.....	84
Figura 42. Rendimento aos produtos de conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de 2% SO_4^{2-}/TiO_2 a $190^\circ C$ por 1, 2 e 4h	85
Figura 43. Rendimento aos produtos de conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de 4% SO_4^{2-}/TiO_2 a $190^\circ C$ por 1, 2 e 4h	86
Figura 44. Produtos obtidos de reações a partir de ácido láctico obtido de Carboidratos fermentáveis.....	87
Figura 45. (a) Quantificação da força ácida estimada de sítios de Brønsted e (b) Quantificação da força ácida estimada de sítios de Lewis em meio reacional (mmol), calculado através dos espectros de infravermelho com adsorção de piridina e $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de catalisador convertido em massa na reação, sob temperatura de $200^\circ C$, supondo para os catalisadores contendo molibdênio.....	84

Figura 46. Rendimento aos produtos de conversão da celulose sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de TiO_2 a 190°C por 1, 2 e 4h.....	90
Figura 47. Isomerização de glicose em frutose e sua transformação em HMF e ácidos levulínicos e fórmico, por ácidos de Lewis e Brønsted.....	91
Figura 48. Rendimento aos produtos de conversão da celulose sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h.....	92
Figura 49. Rendimento aos produtos de conversão da celulose sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h.....	93
Figura 50. Rendimento aos produtos de conversão da celulose sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h.....	94
Figura 51. (a) Quantificação da força ácida estimada de sítios de Brønsted (b) em meio reacional (mmol), 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: TiO_2 , 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	95
Figura 52. Rendimento aos produtos de conversão da celulose sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de 2% $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_4^{2-}$ a 190°C por 1, 2 e 4h.....	96
Figura 53: Esquema da reação de isomerização e de glicose e seus diferentes caminhos utilizando diferentes catalisadores: biológicos ou químicos.....	98
Figura 54. Rendimento aos produtos solúveis de conversão da celulose sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h.....	99
Figura 55. Plataforma química para a transformação do HMF oriundo da frutose meio processos de desidratação.....	100
Figura 56. Rendimentos das reações de conversão da celulose usando diferentes sistemas catalíticos. Observação: Açúcares fermentáveis = Manose, Glicose e Frutose, Ácidos orgânicos = Ácido lático, Ácido fórmico, Ácido levulínico e Ácido acético.....	101
Figura 57. . Imagens da mistura de catalisador (TiO_2) e celulose obtidos ao término da reação de hidrólise da celulose (temperatura de 190°C , tempo de 2 horas, com uma concentração de catalisador de $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol), após o processo de filtração e secagem, respectivamente.....	103
Figura 58. Espectros de absorção na região do infravermelho do catalisador: 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$. – 300.....	104
Figura 59. Espectros Raman dos catalisadores: TiO_2 , $\text{TiO}_2 - 300$ e 25% $\text{MoO}_3 /$	

TiO₂-300..... **106**

Figura 60. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose sobre 2,69.

10⁻⁵ mol de catalisador, a 190°C por 2h. Catalisadores: TiO₂ – 300, 25%

MoO₃/TiO₂ – 300, TiO₂ e 25% MoO₃/TiO₂. *Açúcares fermentáveis = Manose,

Glicose e Frutose, * Ácidos orgânicos = Ácido lático, Ácido fórmico, Ácido

levulínico e Ácido acético..... **108**

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Alguns Tipos de energias renováveis reportados	21
Tabela 02. Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.....	42
Tabela 03. Matérias utilizadas para síntese do catalisador e reações de hidrólise da celulose.....	43
Tabela 04. Equipamentos, análises e locais de origem empregados para as caracterizações dos catalisadores e reações de hidrólise da celulose.....	44
Tabela 05. Esquema dos catalisadores sintetizados.....	46
Tabela 06. Dados das perdas de massa e suas respectivas faixas de temperaturas dos catalisadores: 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	55
Tabela 07. Dados das perdas de massa e suas respectivas temperaturas dos catalisadores: 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	63
Tabela 08. Conversão de celulose (%) a 190°C em diferentes tempos reacionais.....	69
Tabela 09. Conversão de celulose (%) sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mols de catalisador a 190°C por 1, 2 e 4 h.....	71
Tabela 10. Rendimento (%) aos produtos formados da celulose convertida a partir das reações realizadas a 190 °C, 60 mL de H_2O , $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de catalisador.....	74
Tabela 11. Rendimento (%) aos produtos formados da celulose convertida a partir das reações realizadas a 190 °C, 60 mL de H_2O , $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de catalisador.....	75
Tabela 12. Resultado das conversões de celulose para reações de reuso, usando os catalisadores: 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e TiO_2 , sob temperatura de 190°C, tempo de 2 horas, com uma concentração de catalisador de $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol.....	102
Tabela 13. Propriedades físicas dos catalisadores: 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, TiO_2 , 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2 - 300$ e $\text{TiO}_2 - 300$	105
Tabela 14. Conversão de celulose em solúveis em água (%) a 190°C, 2 horas, usando os catalisadores: $\text{TiO}_2 - 300$, 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2 - 300$, TiO_2 e 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	107

SUMÁRIO GERAL

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	16
1.1 Introdução.....	17
1.2 Objetivos.....	19
1.2.1 Objetivos gerais.....	19
1.2.2 Objetivos específicos.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.0 Energia Renovável: Bioetanol.....	21
2.1 A Celulose da Biomassa: Origem e Morfologia.....	24
2.2 Hidrólise da Celulose.....	27
2.3 Produtos e subprodutos decorrentes do processo de hidrólise ácida.....	32
2.4 Catalisadores.....	36
2.4.1 TiO ₂	36
2.4.2 MoO ₃ /TiO ₂	37
2.4.3 SO ₄ ⁻² / TiO ₂	38
2.5 Síntese dos Catalisadores estudados neste trabalho.....	39
2.5.1 Método Sol-gel.....	40
2.5.2 Impregnação Úmida.....	40
3 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS.....	41
3.1 Considerações Iniciais.....	42
3.2 Reagentes, Materiais e Equipamentos.....	42
3.3 Síntese dos Catalisadores MoO₃/TiO₂ e SO₄⁻²/ TiO₂.....	44
3.3.1 Obtenção do TiO ₂ via Sol-Gel	45
3.3.2 Impregnação úmida (óxido de Molibdênio e Sulfato).....	46
3.4 Caracterização dos Catalisadores.....	48
3.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	48
3.4.2 Espectroscopia Raman.....	48
3.4.3 Espectroscopia no Infravermelho de Piridina Adsorvida.....	48
3.4.4 Difração de Raio X.....	49
3.4.5 Análises Termogravimétricas.....	49
3.4.6 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77K.....	49
3.4.7 Temperatura Programada de Dessorção de NH ₃ (TPD-NH ₃).....	49

3.4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
3.5	Testes Catalíticos.....	50
3.5.1	Avaliação da Conversão de Celulose (%).....	50
3.5.2	Caracterização dos Produtos Reacionais.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.0	Considerações iniciais.....	53
4.1	Caracterização dos Catalisadores $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$.....	53
4.1.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	53
4.1.2	Análise termogravimétrica.....	54
4.1.3	Difração de raios-x.....	55
4.1.4	Espectroscopia raman.....	56
4.1.5	Espectroscopia de absorção no infravermelho com adsorção de piridina..	57
4.2	Caracterização dos catalisadores $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$.....	61
4.2.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	61
4.2.2	Análise termogravimétrica.....	62
4.2.3	Difração de raios-x.....	63
4.2.4	Espectroscopia raman	64
4.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho dos catalisadores contendo MoO_3 com piridina adsorvida	65
4.4	Avaliação do consumo de celulose.....	68
4.5	Produtos formados a partir da conversão da celulose.....	72
4.5.1	Efeito do tempo reacional sobre produtos.....	76
4.5.2	Efeito da acidez sobre produtos formados	88
4.5.3	Testes de reuso dos catalisadores (4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e TiO_2) para reações de consumo da celulose.....	101
4.5.4	Efeito da mudança das propriedades morfológicas dos catalisadores $\text{TiO}_2 - 300$ e $25\% \text{MoO}_3/\text{TiO}_2 - 300$ frente as reações de conversão da celulose.....	103
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	108
5.1	Considerações finais.....	110
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

RESUMO

Hodiernamente, a catálise química da reação de hidrólise, solubilização e degradação da celulose, a base de metais tem despertado grande interesse, devido ao grande potencial em termos de atividade e seletividade, ou da possibilidade de desenvolvimento de produtos e/ou processos químicos que estejam associados ao uso de tecnologias limpas. Assim, este trabalho tem como propósito desenvolver sistemas catalíticos $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ e $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$ pelo método sol-gel, seguido da impregnação úmida do molibdênio ou sulfato para aplicação nos processos de hidrólise, solubilização e degradação da celulose com o intuito de obter açúcares fermentáveis e outros produtos de interesse industrial. Após a síntese, os mesmos foram caracterizados verificando a estrutura cristalina, presença de fases, morfologia e dispersão dos materiais sobre o suporte e através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho. No entanto, após a impregnação do molibdênio ou sulfato ocorreu alterações nas propriedades texturais, assim como a mudança na temperatura de calcinação alterou as propriedades morfológicas destes catalisadores. As curvas termogravimétricas auxiliaram na determinação da composição de molibdênio e sulfato presente nos materiais. Através das análises de infravermelho com adsorção de piridina, foi possível observar os sítios ácidos presentes nos materiais, o que proporcionou atividade catalítica frente as reações de hidrólise, solubilização e degradação da celulose.

Palavras chaves: Hidrólise. Celulose. Catalisadores. Superácidos.

ABSTRACT

In our times, the chemical catalysis of the hydrolysis reaction, solubilization and degradation of cellulose, the base metal has attracted great interest due to the large potential in terms of activity and selectivity, or the possibility of developing products and / or chemical processes that are associated with the use of clean technologies. In this work the catalytic systems $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ were synthesized by sol-gel method, followed by wet impregnation of molybdenum or sulfate in the application for conversion of cellulose into sugars, a process called hydrolysis. After synthesis, the same were characterized by checking the crystal structure, the presence of phases, morphology and dispersion of material on the support and through the techniques of infrared spectroscopy. However, after the impregnation of molybdenum or sulfate in the textural changes occurred. Thermogravimetric curves were used in determining the composition of molybdenum and sulfate present in the materials. Through the analysis of infrared absorption of pyridine, was observed sites acids in the material, which provided catalytic activity toward the hydrolysis reactions, solubilization and degradation of cellulose.

Keywords: Hydrolysis. Cellulose. Catalysts. Superacids.

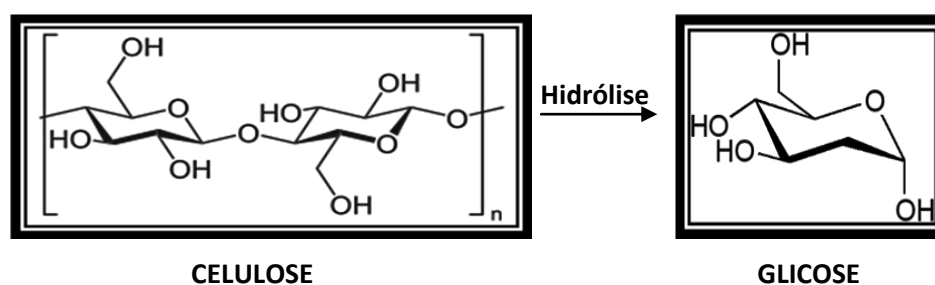
Introdução e Objetivos

1.1 - INTRODUÇÃO

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. Nesse sentido, as perspectivas futuras para a biomassa voltam-se claramente para os vetores energéticos modernos: a eletricidade, os combustíveis líquidos e gasosos em substituição ao uso direto de combustíveis sólidos. Neste contexto, o uso moderno da biomassa dependerá, definitivamente, da viabilização técnica e econômica de novos processos de conversão, ou até mesmo do aumento da escala e da superação de barreiras tecnológicas dos processos tradicionais (ROSILLO-CALLE et al., 2005).

Dentro deste contexto, sabe-se que a biomassa é composta por elevado percentual de material celulósico. Este com enorme potencial para ser convertido em produtos para indústria química, alimentícia, médica e combustíveis (HUBER et al., KLEMM et al., ZHANG et al., RAGAUSKAS et al.; DAVDA et al.; 2006, 2005, 2004, 2006, 2004). Dentro destas perspectivas de aplicações, pode-se destacar a hidrólise da celulose onde se obtém glicose, Fig. 1, que podem ser convertidos em álcool combustível pelo processo de fermentação. Mais especificamente pode-se destacar a obtenção do etanol de segunda geração.

Figura 1. Hidrólise da celulose.



Fonte: HUBER et al., 2004. Adaptada pelo Autor, 2015.

Atualmente, dados de hidrólise da celulose para obtenção de açúcares utilizando catalisadores enzimáticos, ácidos diluídos, básicos e sistemas supercríticos têm sido bastante difundida na literatura (KLEMM et al., SAKA et al., MOK et al., SASAKI et al.; 2005, 1999, 1992, 2004). Entretanto, estudos com sistemas catalíticos heterogêneos,

relativamente, são pouco reportados na literatura. Alguns estudos realizados por Fukuoka et al. e Yan et al. (FUKUOKA et al., YAN et al., 2006, 2007) apresentam o uso sistemas heterogêneos como Pt/Al₂O₃ e Ru /C. Também, destacam-se estudos de Onda et al., Negoi et al. e Shen et al. (ONDA et al., NEGROI et al., SHEN et al.; 2008, 2013, 2013) na hidrólise da celulose utilizando catalisadores sólidos ácidos de Lewis e Brønsted, tais como os catalisadores zeólitos, catalisadores sulfatados e sulfonados, entre outros.

É importante salientar que a maioria dos processos catalíticos na indústria química utiliza processos heterogêneos, devido a consideráveis vantagens frente aos homogêneos, como menor contaminação dos produtos, maior facilidade de separação do catalisador do meio reacional, a possibilidade de regeneração e reutilização do catalisador, como também a diminuição de problemas de corrosão. Nos sistemas enzimáticos, destaca-se o severo controle das condições reacionais para não ocorrer degradação das enzimas e o alto preço.

Neste contexto, este trabalho propõe a investigação de catalisadores sólidos heterogêneos a base de TiO₂ para reação de hidrólise, solubilização e degradação da celulose. Desta forma, estudos envolvendo a preparação adequada e caracterização destes catalisadores ácidos e sua utilização como catalisador na reação de conversão da celulose podem gerar novas contribuições científicas, visto a baixa produtividade científica utilizando estes sistemas catalíticos heterogêneos e numa etapa posterior, significativos aportes tecnológicos.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - OBJETIVOS GERAIS

Síntese, Caracterização e Avaliação de sistemas catalíticos a base de TiO_2 ancorado com MoO_3 e SO_4^{2-} no processo de conversão da celulose com o intuito de obter açúcares fermentáveis e outros produtos de interesse industrial.

1.2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparação e caracterização de catalisadores;
- Determinação da conversão da celulose;
- Caracterização dos produtos reacionais, com o intuito de determinar o rendimento dos sistemas catalíticos;
- Testes de reuso dos catalisadores frente às reações de conversão de celulose;
- Realização de levantamento bibliográfico referente à aplicação de catalisadores sólidos ácidos na reação de hidrólise da celulose;
- Divulgação dos resultados obtidos em congressos e revistas científicas ou proteger o conhecimento através do depósito de patentes.

Revisão Bibliográfica

2 - Energia Renovável: Bioetanol

O conceito de energia não deve ser compreendido exclusivamente pela sua definição habitual, mas sim pela percepção da sua presença em todos os processos de transformação que ocorrem nas ações desencadeadas no universo. No fundo, a energia pode ser entendida como a capacidade de causar alterações em qualquer sistema (CENGEL et al., 2007) .

A energia pode dividir-se em duas categorias: primária e secundária. A energia primária corresponde aos recursos energéticos que se encontram disponíveis na natureza, como petróleo, gás natural, energia hídrica, energia eólica, biomassa ou solar. A energia secundária é obtida a partir da transformação das fontes primárias. A eletricidade e os derivados energéticos do petróleo, como a gasolina ou gasóleo, são os maiores exemplos de energias secundárias existentes no dia-a-dia.

O bem-estar das populações e o crescimento da economia dependem de uma energia segura, sustentável e a preço aceitável. Serão necessários alguns anos para orientar os sistemas energéticos sob uma via mais segura e sustentável, como são exemplo as energias renováveis (CE, 2010). As energias renováveis referem diversas tecnologias que fornecem serviços de energia na forma de eletricidade, mobilidade, aquecimento e arrefecimento, de forma sustentável, Tabela 01.

Tabela 01. Alguns Tipos de energias renováveis reportados.

	<i>Eletricidade</i>	<i>Aquecimento e Refrigeração</i>	<i>Transportes</i>
Eólica	<i>Em Terra (Onshore) e Em Mar (Offshore)</i>	---	---
Hídrica	<i>Mini-hídrica (<10MW) e Grande-hídrica (>10MW)</i>	---	---
Solar	<i>Solar fotovoltaica (PV) e Solar Termoelétrica de Concentração (CSP)</i>	<i>Solar térmico</i>	---
Oceânica	<i>Ondas e Mares</i>	---	---
Geotérmica	<i>Convencional e</i>	<i>Uso direto e Bombas de calor</i>	---

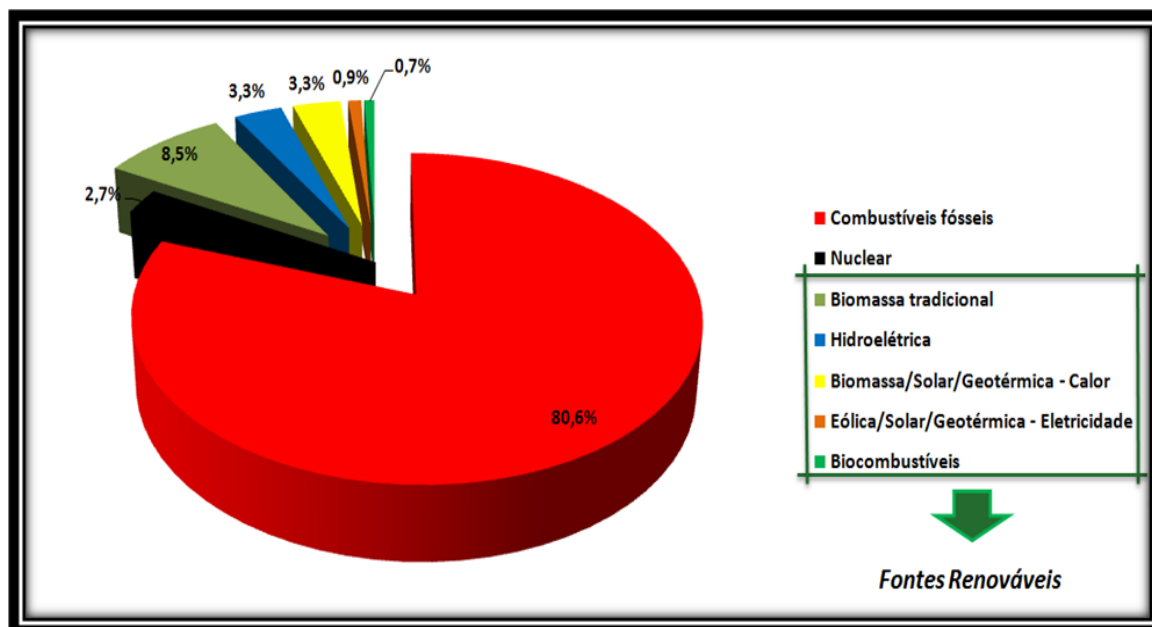
	<i>Sistema geotérmico avançado</i>	<i>geotérmico</i>	
Bioenergia	<i>Biomassa e</i>	<i>Biomassa e</i>	<i>Bioetanol, Biodiesel e</i>
	<i>Biogás</i>	<i>Biogás</i>	<i>Biogás</i>

Fonte: CE, 2010. Adaptada pelo Autor, 2015.

As fontes de energias renováveis têm aumentado a sua participação no setor energético mundial. Em 2010 forneceram 16,7% do consumo final global de energia. As tecnologias de energia renovável biomassa, solar, geotérmica, eólica tiveram uma participação de 8,2%, uma percentagem que aumentou durante os últimos anos, Fig. 02.

No decorrer de 2011, as tecnologias renováveis continuaram a crescer fortemente para todos os fins (eletricidade, aquecimento, refrigeração e transportes) produzindo 20,3% de eletricidade global até ao final de 2011 (REN21, 2012). Neste aspecto, é importante salientar a produção de biocombustíveis oriundos de fontes vegetais, cana-de-açúcar, como grandes incentivadores no que diz respeito à produção de etanol.

Figura 02. Contribuição das formas de energia renovável no consumo mundial de energia final, em 2010.



Fonte: REN21, 2012. Adaptado pelo Autor, 2015.

Neste contexto, a contínua e crescente utilização de fontes de energia renovável é uma estratégia fundamental para satisfazer a necessidade energética no mundo e limitar o

aumento das alterações climáticas. Prevê-se que em 2035, as fontes de energia renováveis representem um terço da produção total de eletricidade (WEO, 2012).

A indústria sucroalcooleira vive um momento de otimismo, decorrente de uma conjunção de fatores favoráveis. Ao mesmo tempo em que a economia nacional inicia processo de recuperação, que se reflete no aumento do consumo de açúcar e combustíveis, inclusive o álcool, o mercado externo também está cada vez mais atraente e promissor. No entanto, o Brasil encontra-se em uma posição desconfortável por ser um grande produtor global de etanol sem conseguir ter o bastante para atender a própria demanda.

O advento dos veículos *flex fuel* gerou um aumento significativo no consumo de álcool hidratado no Brasil (4,3 bilhões de litros em 2003 para 15 bilhões de litros em 2010). Cabe destacar que nos EUA, a frota deste tipo de veículo é superior a 7 milhões de unidades que podem ser abastecidas com qualquer mistura de E-85 (85% de etanol e 15% de gasolina) e gasolina. Outros países como Suécia, Espanha, Alemanha, França, Holanda, Inglaterra e Canadá estão incentivando o uso de veículos *flex fuel* (MDIC, 2012).

As projeções para o etanol, referentes à produção, consumo e exportação no Brasil refletem grande dinamismo desse produto devido especialmente ao crescimento do consumo interno e as exportações de etanol. Somado a isto, as projeções indicam que o preço do barril do petróleo em 2020 alcançará o valor de 110 dólares (USDA, 2011). A produção de etanol no Brasil projetada para 2017 é de 38,6 bilhões de litros, mais que o dobro da produção de 2006. O consumo interno para 2017 está projetado em 28,4 bilhões de litros e as exportações em 10,3 bilhões (MAPA, 2006).

O estabelecimento de metas extremamente ambiciosas para aumento do consumo do etanol nos próximos anos, principalmente nos países desenvolvidos, requer um aumento substancial da produção de etanol provocando um estímulo à pesquisa e o desenvolvimento de novas matérias-primas, como a biomassa lignocelulósica, e a construção de biorrefinarias integradas, um conceito análogo ao das refinarias de petróleo (BASTOS, 2007).

A produção de etanol a partir da biomassa vem sendo estudado bastante nos últimos anos. A biomassa em questão pode ser encontrada em diversas matrizes vegetais,

onde se destaca os resíduos agroindustriais como: casca e palha de arroz, palha de cevada, palha de trigo, sabugo e forragem de milho, e principalmente o bagaço e a palha de cana-de-açúcar. Desta forma, estes materiais lignocelulósicos vêm sendo estudados como fonte de açúcares fermentáveis para a produção de etanol, denominado de etanol de segunda geração, devido a sua grande disponibilidade e baixo custo relativo (MARTÍN et al., 2007).

Um dos grandes desafios para a obtenção do etanol a partir de materiais lignocelulósicos é o fracionamento dos componentes químicos (celulose, hemicelulose e lignina) que compõem a estrutura da biomassa vegetal para que os polissacarídeos, os quais serão utilizados no processo fermentativo, não sejam degradados durante este fracionamento.

2.1 – A Celulose da Biomassa: Origem e Morfologia

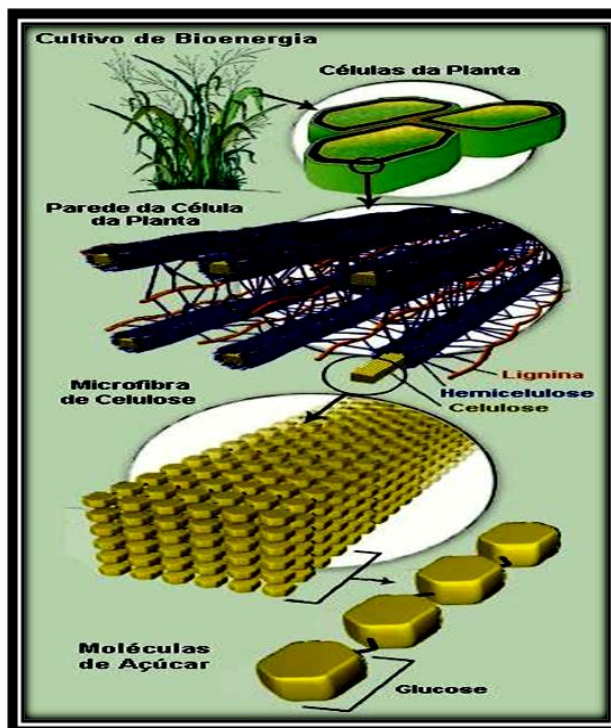
Atualmente, o Brasil passa a ter um papel de grande destaque, pois de acordo com as Nações Unidas, o país passará a ser, em um futuro próximo, um dos maiores produtores e exportadores de insumos agrícolas do mundo, gerando ao decorrer dos anos milhões de toneladas de resíduos de biomassa da qual pode-se extrair biopolímeros e outras substâncias que podem ser direcionada ao desenvolvimento de novos produtos ambientalmente corretos, por meio do desenvolvimento da indústria petroquímica do século XXI (SCHUCHARDT et al., 2000).

O Brasil ao longo dos anos vem contribuindo muito neste sentido, principalmente através da produção de bicompostíveis e mais recentemente, a preparação de biopolímeros, o poli-(hidroxibutirato) (PHB) e o poli(etileno) “verde”, preparados a partir do bagaço de cana e do etanol, respectivamente. O desenvolvimento de pesquisas no âmbito de materiais biodegradáveis de fontes renováveis é crescente, uma vez que a disponibilidade de biopolímeros, relativamente mais baratos, é abundante na natureza, com utilização preferencial de reforços ou cargas que sejam também renováveis, biodegradáveis e biocompatíveis, para produção de energia (MOON et al., 2011).

Hodiernamente, são produzidos dezenas de milhões de toneladas de biomassa vegetal, dos quais é representada por carboidratos, onde nesta categoria, pode-se destacar a celulose, a hemicelulose, a lignina, o amido e a sacarose, dentre outros, Figura 03. Os carboidratos são atualmente utilizados industrialmente em larga escala para diversos fins,

mas alguns são utilizados principalmente para fins alimentares, tendo poucas aplicações nas indústrias químicas (FERREIRA et al., 2009).

Figura 03. Estrutura da celulose indicando a disposição da celulose, hemicelulose e lignina.



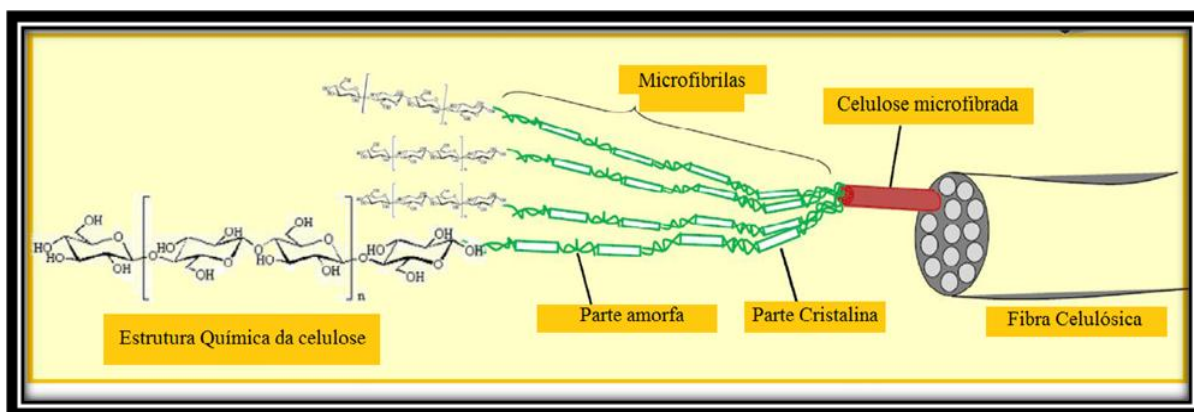
Fonte: Santos et al., 2012. Adaptada pelo Autor, 2015.

A celulose é um polissacarídeo, polímero de d-glicose, formando cadeias de ligações β -1,4, mantendo uma estrutura linear e plana. A celobiose, dissacarídeo 4-(β -d-glicopiranosil-d-glucopiranosose), é a unidade de polímeros repetida. Em celulosas naturais, as cadeias são alinhadas de maneira a formar fibrilas organizadas de forma complexa, tanto em estruturas cristalinas, quanto amorfas. Estas fibrilas apresentam ligações de hidrogênio inter ou intrafibrilar, de modo que individualmente são fracas, mas coletivamente resultam em uma grande força ligante, provendo a celulose de grande resistência ao ataque por hidrólise. (PEREIRA, FALABELLA et al., 2012).

A celulose obtida a partir das diversas fontes do reino vegetal tem aproximadamente peso molecular mínimo estimado na faixa de 50 mil a 2,5 milhões nas diferentes espécies, equivalendo de 300 a 15 mil conteúdos de glicose. Análises de DRX indicam que as moléculas de celulose estão arranjadas através de feixes de cadeias paralelas, fibrilas. A celulose é completamente insolúvel em água embora tenha por esta

uma afinidade (LEHNINGER et al., 1976). A celulose é composta por partes cristalinas e amorfas respectivamente, Fig. 04 (LAVOINE et al., 2012). Embora não exista uma separação definitiva entre as duas regiões, há evidências que as microfibrilas tenham um núcleo cristalino rodeado e interrompido de células amorfas. Considera-se que as células amorfas são formadas a presença de moléculas de águas, que evitam a cristalização da celulose. A cristalinidade da celulose e sua associação com hemicelulose e lignina são dois principais desafios que impedem a eficiente conversão da celulose em moléculas menores (SILVA et al., 2009).

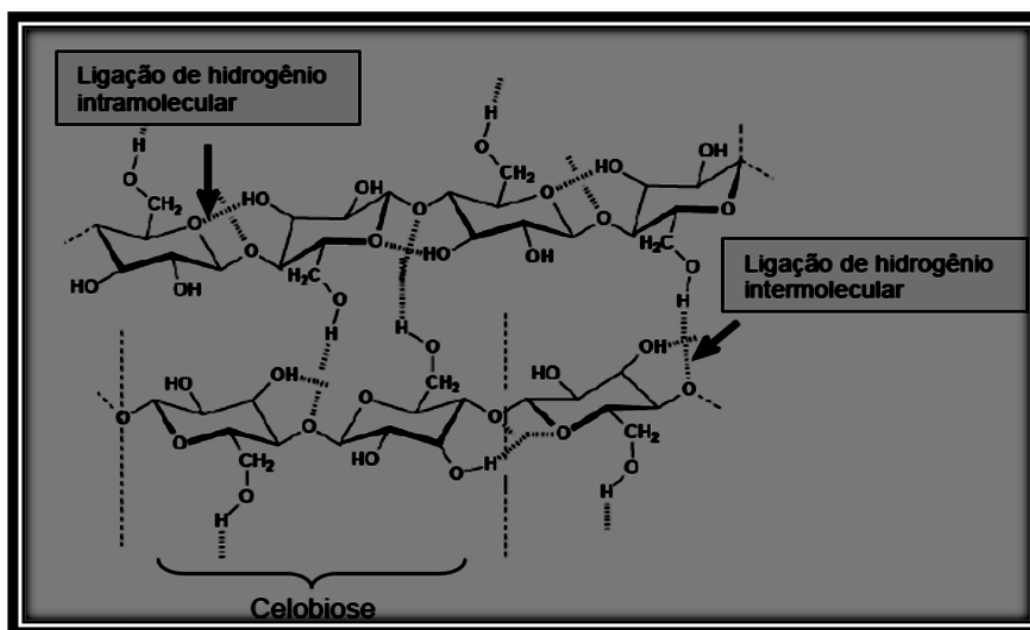
Figura 04. Estrutura da fibra celulósica.



Fonte: Lavoine et al., 2012. Adaptada pelo Autor, 2015.

A celulose é composta por unidades repetitivas de duas moléculas de glicose esterificadas por ligações β-1,4-glicosídicas. Esta unidade repetitiva é conhecida como celobiose, a qual contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular, Fig. 05. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência da celulose em formar cristais insolúvel em água. (SILVA et al., 2009).

Figura 05. Estrutura química da celulose.



Fonte: Morais et al, 2005. Adaptada pelo Autor, 2015.

2.2 – Hidrólise da Celulose

O uso de sistemas catalíticos de natureza homogênea e heterogênea, atualmente é divulgado na literatura. Neste contexto, a utilização de sistemas homogêneos em reações de hidrólise apresenta um vasto número de publicações, reportando assim, a importância da aplicação de sistemas enzimáticos, ácidos diluídos, ácidos concentrados, soluções supercríticas e básicas, como meio catalítico. A hidrólise da celulose pode permitir a conversão em açúcares e, conseguinte, produção de etanol e/ou geração de outros produtos de grande interesse industrial (BASTOS et al., 2007).

Dentre os muitos processos, o ácido diluído é um dos que utiliza sistemas condicionados sob parâmetros reacionais severos, principalmente, de temperatura e pressão, assumindo um tempo de reação em escala de minutos, facilitando o processo contínuo. Também são usados os processos com ácido concentrado, onde suas condições reação são relativamente mais brandas, com tempos de reações mais longas. (YU et al., 2010).

Os processos de hidrólise usando soluções ácidas diluídas são um dos mais antigos (SAEMAN et al., 1945), mais simples e eficientes métodos de produção de açúcares fermentáveis e demais produtos de degradação, a partir da biomassa, e são

utilizados com muita frequência durante o pós-tratamento da mesma. Durante a hidrólise ácida diluída, a celulose é convertida em açúcares, que pode ainda ser degradada para outros produtos, normalmente o furfuraldeído e hidroximetilfurfural, produtos de química fina e de grande valor agregado.

A utilização de ácidos concentrados em reações de hidrólise, como por exemplo ácido sulfúrico, proporciona um rompimento das ligações de hidrogênio presentes ao decorrer das cadeias de celulose, deixando-a totalmente amorfa (YU et al., 2010). Uma vez que a celulose é desicristalizada, a mesma forma um coloide gelatinoso com o ácido, extremamente suscetível a hidrólise. Com isso, obtém-se um rendimento alto em glicose, mas a quantidade de ácido usado é um fator economicamente crítico (SÁNCHEZ et al., 2008).

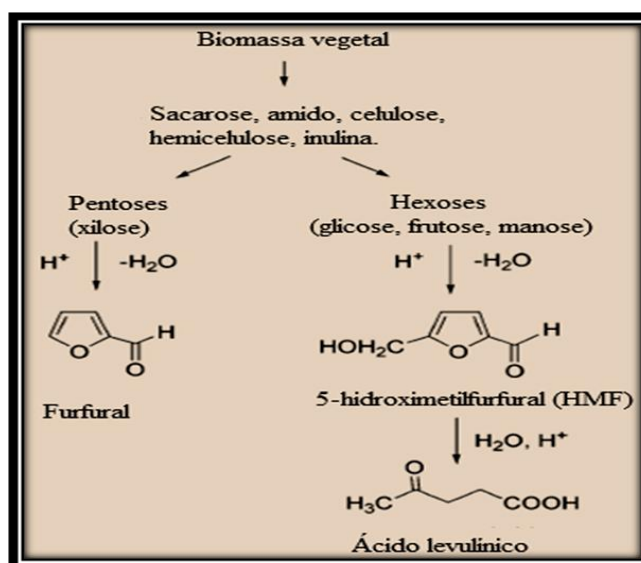
A hidrólise ácida concentrada promove uma boa condução do sistema reacional, pois os açúcares formados sofrem pouca degradação, produzindo rendimentos de aproximadamente 100%. Entretanto, os problemas com meio ambiente, oxidação e o elevado custo de recuperação dos reagentes consumidos, principalmente meios ácidos, apresentam grandes barreiras devido aos fatores econômicos (YU et al., 2010).

Difícilmente é obtido elevado rendimento em açúcar por hidrólise alcalina porque monossacarídeos e dissacarídeos, tais como glicose, frutose, ou celobiose, são severamente atacados por álcalis a temperaturas inferiores a 100°C. Ácidos orgânicos também são formados durante a hidrólise, portanto, o consumo de álcalis pelos ácidos formados também resultar em problema. No processo de hidrólise alcalina, o íon OH⁻ ataca o átomo de carbono anomérico, assim quebrando as ligações de hidrogênio. Com a captação da água e liberação do íon OH⁻ a glicose é formada. Resultados experimentais para a quebra das ligações glicosídicas de carboidratos solúveis em água mostram que a hidrólise alcalina tem taxas de reações mais elevadas, seguidas por hidrólise ácida (YU et al., 2010).

O sistema hidrolítico enzimático utiliza leveduras e enzimas, por exemplo (OROBY et al., 2007). A degradação enzimática dos produtos resultantes dos resíduos lignocelulósicos são realizadas por uma ação concentrada de várias enzimas, com destaque para as celulasas (SOXENA et al., 2009). A estrutura e a forma da celulose determina se serão ou não acessíveis ao ataque por enzimas. Isto faz a hidrólise da celulose por celulasas ser lenta (SÁNCHEZ et al., 2008)

Atualmente muitas pesquisas vêm sendo realizadas no intuito de catalisar a degradação de carboidratos (celulose, celobiose, sacarose, frutose, glicose, manose, HMF e etc.), ilustrado pela Figura 06. Há relatos para aplicação da água subcrítica para obter HMF da frutose na presença ou não de catalisadores ácidos (CORMA et al., 2007) Outros trabalhos apresentaram uma produção de HMF a partir de glicose e frutose catalisada por TiO_2 e ZrO_2 sob irradiação de microondas, onde é de bastante interesse, visto que os mesmos são valorizados comercialmente, tendo fins industriais bastante relevantes (QI et al., 2008).

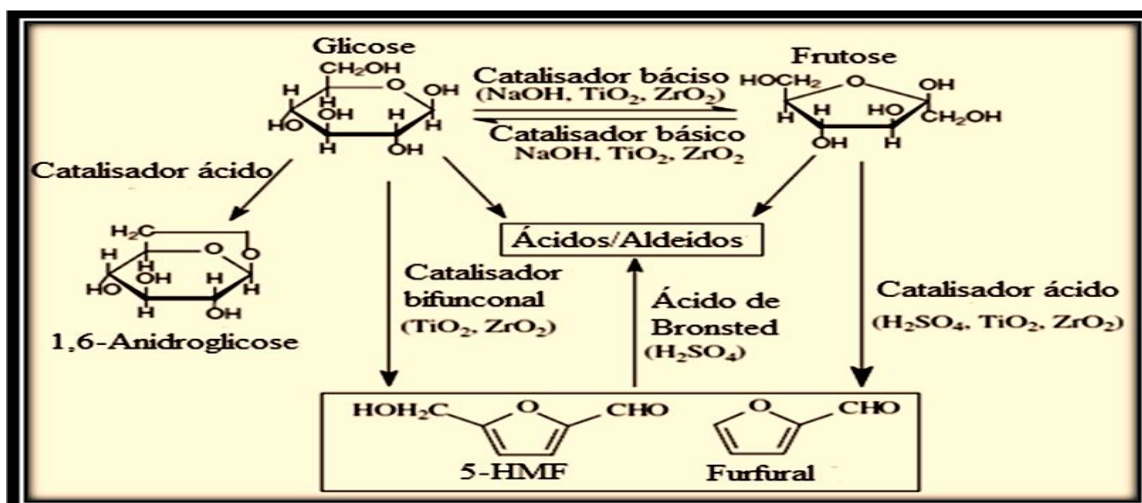
Figura 06. Produtos e subprodutos do processo de degradação da biomassa.



Fonte: Corma et al., 2009. Adaptada pelo Autor, 2015.

Uma série de artigos têm sido divulgados mostrando reações de decomposição da glicose e HMF oriunda da hidrólise da celulose em compostos insolúveis, huminas (GIRISUTA et al., 2013). Essas reações catalisadas por materiais ácidos de Brønsted, que podem ser classificados como catalisadores homogêneos (por exemplo, H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HNO_3) (HARRIS et al., 1947; XIANG et al., 2004) ou catalisadores ácidos sólidos (LOURVANY et al., 2004 e 2007). Alguns relatos mostraram que o furfural também pode ser obtido a partir da desidratação de hexoses (frutose e glicose) catalisada por ácido sulfúrico e óxidos metálicos (TiO_2 , ZrO_2). A Figura 07 ilustra as rotas envolvidas, mas cabe salientar que os mecanismos dessas reações ainda não estão elucidados (QI et al., 2008).

Figura 07. Principais caminhos das reações de conversão da glicose e frutose com a utilização de catalisadores ácidos e básicos, heterogêneo e homogêneo .



Fonte: QI et al. 2008. Adaptada pelo Autor, 2015.

A realização desses processos e reações, envolvendo a conversão da celulose, em presença de catalisadores a base de metais, tem despertado grande interesse, devido ao grande potencial, seja em termos de atividade e seletividade ou da possibilidade de desenvolvimento de tecnologias limpas - processos catalíticos “verdes” (DHEPE et al., 2007).

O uso de Ru/CNT mostrou-se eficiente para a conversão direta de celulose para sorbitol em meios aquosos (DENG et al., 2009). Com base nesses estudos, alguns processos catalíticos para hidrólise da celulose são conhecidos, no entanto, é também evidente que eles têm desvantagens, tais como a necessidade de gás de hidrogênio e/ou a utilização de catalisadores de metais nobres.

Shimizu e col., 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, sendo este, o primeiro estudo que evidencia a influência da natureza ácida do catalisador sobre o processo de conversão da celulose. Estes trabalhos pioneiros mostram também que os sítios ácidos presentes no catalisador sólido pela qual participam das reações de hidrólise de celulose deve ser principalmente in situ gerando espécies H⁺, onde são formado no meio de reação ou liberado (RINALDI e SCHUTH et al., 2009).

Algumas publicações tiveram grande relevância, quando Dhepe e Fukuoka (2007) estudaram reações de hidrólise de celulose com uma série de catalisadores sólidos, usados

como suporte catalíticos para metais, em temperaturas de 150-250°C, no tempo de 24 horas e obtiveram resultados interessantes. Os rendimentos da conversão de celulose em glicose, considerando como base a unidade inicial de celulose ($C_6H_{10}O_5$), apresentaram-se abaixo de 5%. Neste trabalho, os autores analisaram a conversão da celulose quando metais eram agregados aos suportes catalíticos. Outros sistemas catalíticos como o Pt/HUSY (Si/Al), Pt/SiO₂ – Al₂O₃ e Ru/HUSY (Si/Al) foram testados e mostraram rendimentos, em termos de açúcares fermentáveis (manitol e sorbitol), próximos a 25% (DHEPE e FUKUOKA et al., 2007).

No ano de 2009, foi reportado a utilização de catalisadores sólidos ácidos e líquidos iônicos na conversão de carboidratos em HMF (JIGEN et al., 2009). Mais tarde, estudaram a conversão de açúcares como manose, glicose, lactose e etc, em HMF com diversos solventes e catalisadores, onde os mesmos apresentaram resultados bastante promissores, obtendo seletividades aproximadamente de 30% em HMF (BINDER et al., 2010).

Sais metálicos polivalentes de transição atuam como catalisadores heterogêneos eficazes para a hidrólise seletiva de celobiose e celulose em sacarídeos. Para catalisadores ácidos de Brønsted, a atividade para ambas as reações aumenta com a diminuição das entalpias de desprotonação, indicando que a acidez de Brønsted mais forte é mais favorável para esses tipos de reações de hidrólise seletiva.

Komanoya et al., 2011, ressalta que o catalisador Ru/CMK-3 mostra boa atividade e durabilidade na hidrólise da celulose em glicose em água quente comprimida, em temperaturas de 120 e 230°C. O catalisador Ru/CMK-3 também hidrolisa celobiose em glicose, em mesmas condições de compressão e temperatura de 120°C. Neste contexto, foi observado que o sorbitol foi obtido em maior seletividade quando a reação foi conduzida sobre Ru/C 5% (rutênio sobre carvão) como catalisador. (KOMANOYA et al., 2011).

2.2.1- Produtos e subprodutos decorrentes do processo de hidrólise ácida

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais. Sua principal função nos vegetais é formar a base da parede celular, agindo como suporte estrutural. É um polissacarídeo linear, formado por duas unidades repetitivas do monossacarídeo β -D-

glucose unidas entre si por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$. Estas unidades repetitivas dualmente são denominadas de celobiose, onde as mesmas convertem facilmente em glicose facilmente após um ataque químico seguido adição de uma molécula de água, esta pode ser encontrada em todos os resultados deste presente trabalho. (SILVA et al., 2009).

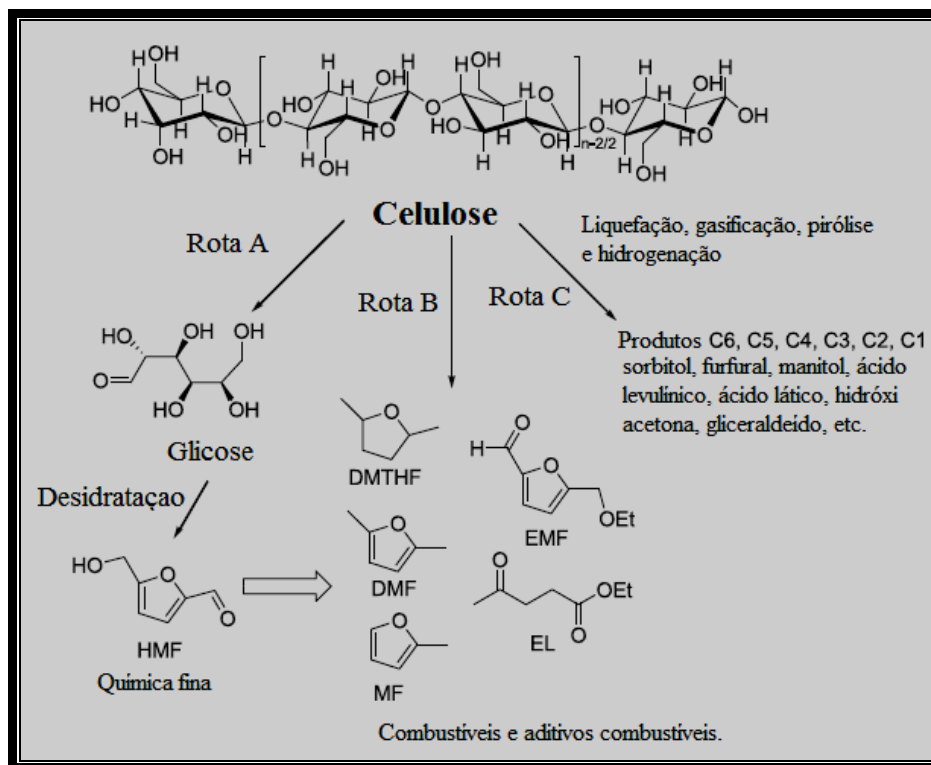
A conversão catalítica de celulose foi desenvolvida recentemente, mas só recebeu atenção séria com o advento de uma série de novas vias de reação. No entanto, além a complexidade de fontes biológicas, a estrutura química estrutura inerte e a proporção composicional de carbono, hidrogênio e oxigênio acarreta em dificuldades adicionais na conversão para combustíveis e produtos químicos (SAIKAT et al., 2014).

Neste contexto, o desenvolvimento de uma nova família de catalisadores altamente ativa e seletiva, são pré-requisitos essencial para a conversão de celulose aos produtos desejados. A figura 08, lista alguns produtos químicos finos típicos e combustíveis que podem ser produzidos por conversão catalítica da celulose a partir de diferentes processos químicos.

Claramente, uma variedade de Combustíveis, incluindo 2,5- dimetilfurano (DMF), 2,5- dimetiltetrahidrofurano (DMTHA), 5-etoximetil-2-Furfural (EMF) , (Via B) e produtos químicos , tais como a glicose , frutose , sorbitol, ácido levulínico e ácido láctico (Fig. 08, Rota C) pode ser acessível através de despolimerização da celulose . A série de combustíveis líquidos obtidos por via B também pode ser derivada a partir de HMF produzido por meio da rota A (SAIKAT et al., 2014).

Em muitos casos, a despolimerização / hidrólise da celulose em monômero de glicose é considerada o primeiro passo necessário. Em seguida, a glicose é adicionalmente convertida em HMF, via processo isomerização e desidratação e formação de vários intermediários (Fig. 08, Rota A). Portanto, a introdução de catalisadores multifuncionais de várias morfologias diferentes, poderá acelerar a conversão da biomassa lignocelulósica. Além disso, estão sendo feitos esforços para integrar os processos de conversão para a transformação de biomassa lignocelulósica em várias commodities químicas com rotas eficientes e ambientalmente sustentáveis (Fig. 08, Rota C).

Figura 08. Potencial químico e combustível a partir da conversão catalítica. Rota A: conversão termocatalítica da celulose em HMF via hidrólise da glicose, Rota B: conversão direta da celulose em vários combustíveis por processo catalítico em presença de catalisadores multifuncionais, Rota C: liquefação, gaseificação.

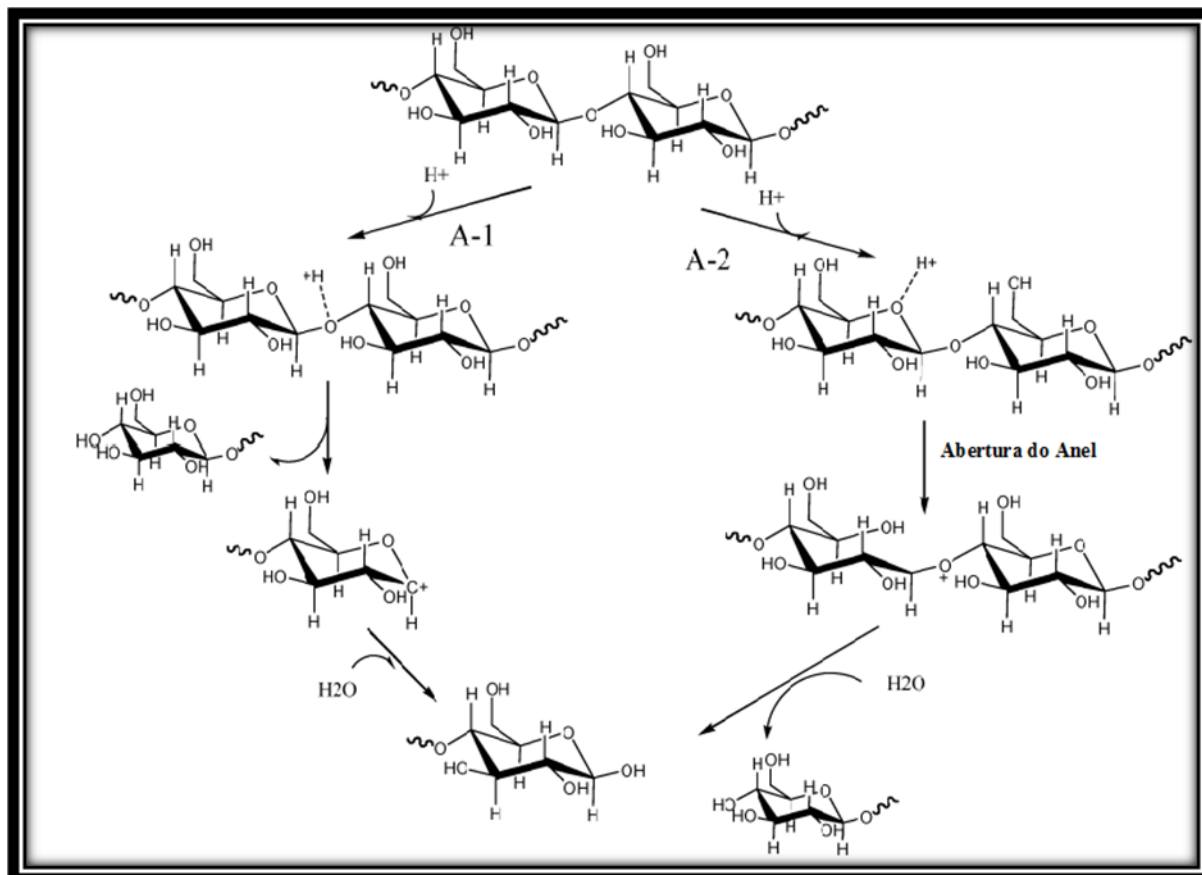


Fonte: SAIKAT et al., 2014. Adaptada pelo Autor, 2015.

Como descrito anteriormente por Saikat et al., 2014, alguns mecanismos de hidrólise são propostos. Dentre eles, o mecanismo da hidrólise ácida de Brønsted da celulose é muito importante, mostrando o rompimento da ligação C-O-C, devido à ação das espécies H^+ . Como mostra a Figura 09, tais espécies provenientes do catalisador ácido interagem rapidamente com o oxigênio glicosídico que une as unidades de β -D-glicose ou com o oxigênio cíclico da glicose. No caminho A-1, tem-se a formação de um intermediário ácido conjugado e a posterior quebra da ligação glicosídica com a formação de um carbocátion e liberação de uma molécula de glicose. A adição de outra molécula de água conduz a formação de outra molécula de glicose e a liberação do próton. No caminho A-2, a protonação do oxigênio do anel promove a abertura do anel e, a adição de uma molécula de água, leva a liberação de glicose, Fig. 09. A velocidade da reação é

diretamente proporcional a concentração de prótons dispersos no meio reacional (TANKSALE et al., 2010).

Figura 09. Mecanismo de hidrólise ácida de Brønsted.



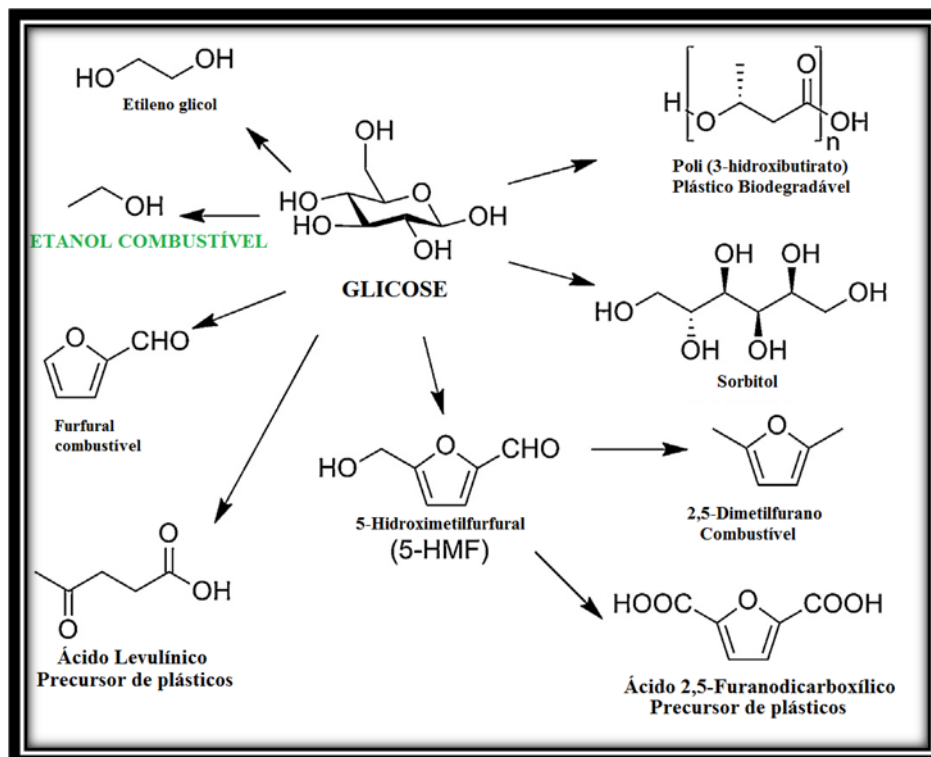
Fonte: CABIAC et al., 2011.

A partir da formação da glicose, via ácida discutida anteriormente, existem outras rotas paralelas que podem ser seguidas como, por exemplo, a síntese de subprodutos a partir da D-glicose e por meio de reações de oxidação, redução, aminação, cianidação, eterificação, glicosidação, esterificação, isomerização e epimerização é possível a obtenção de uma variedade de compostos acíclicos, furanosídicos ou piranosídicos (FERREIRA et al., 2009).

A glicose, que pode ser sintetizado através da hidrólise da celulose, é um precursor versátil para produtos químicos valiosos, tais como os plásticos biodegradáveis e etanol, Figura 10. Além disso, o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), ácidos orgânicos, e outros derivados de ter sido esperado como matéria-prima na indústria biológica e de plásticos biodegradáveis. Assim, a conversão da celulose tem atraído um interesse

mundial, no entanto, a degradação da celulose é eficaz um desafio, porque o polímero tem propriedades rígidas, quimicamente estáveis, e insolúveis em água. Um grande número de estratégias está sendo aplicadas neste campo para melhor obtenção dos produtos de interesse (MIZUHO et al., 2014).

Figura 10. Alguns derivados que poderiam ser formados a partir da glicose.



Fonte: Mizoho et al., 2014. Adaptada pelo Autor, 2015.

O processo de síntese do HMF pode ocorrer por via catálise ácida pela tripla desidratação de hexoses (principalmente glicose e frutose). Oligossacarídeos e polissacarídeos podem ser utilizados como fonte para produção de HMF (CORMA et al., 2007).

O processo de obtenção da D-frutose pode ser realizado por meio da isomerização da glicose e, uma vez que o processo de obtenção vem melhorando, seu custo vem sendo gradualmente reduzido (FERREIRA et al., 2009).

O ácido fórmico e levulínico são formados pela desidratação, em meio ácido, de hexoses para a formação do HMF e pela subsequente hidratação do HMF. (MARIANI et al., 2013).

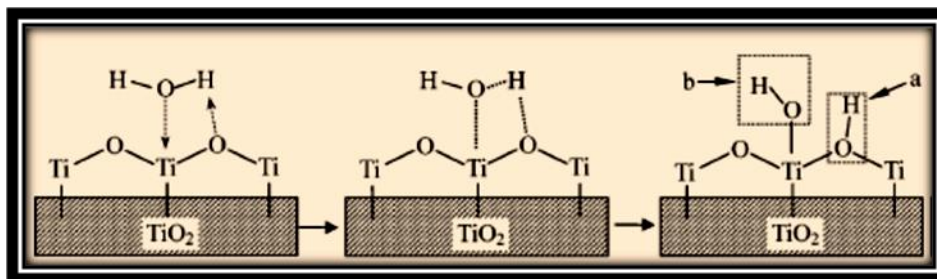
O processo que resulta na formação de ácido láctico é dado a partir de reações do tipo retro-aldol, seguido de uma dupla desidratação (TAKU et al., 2007). Quando a molécula de glicose perde algumas moléculas de água existe a possibilidade de formação da 1,6- anidroglicose (SASAKI et al.,2008)

2.4 – Catalisadores

2.4.1 – TiO₂

O titânio existe em três formas cristalinas (anatase, rutilo e brookita) e cada qual apresenta estrutura cristalina propriedades físico-químicas diferentes, que resultam em diferentes propriedades nos catalisadores (ZHU et al., 2005). A Figura 11 mostra um diagrama esquemático da dissociação de H₂O adsorvidas na superfície do TiO₂. Como mostrado, a dissociação da molécula de água poderá forma dois tipos de grupos hidroxila. O grupo OH associados com íons Ti⁴⁺ designado por OHb, enquanto o íon H⁺ associado com a superfície cristalina do ânion O²⁻ é designado como OHa, possuindo menor basicidade em compração ao grupo Ohb, Fig. 10 (ZHU et al., 2005).

Figura 11. Esquema da dissociação de água adsorvida da superfície do TiO₂.



Fonte: Zhu, 2005, com adptação do autor, 2015.

O TiO₂ tem atraído bastante interesse em várias áreas de pesquisa de materiais por possibilitar vários tipos de aplicações, sendo empregado em vários ramos da indústria. Essas aplicações podem ser baseadas em propriedades elétricas e óticas do TiO₂ (FROST et al., 2001). Além disso, um grande destaque desse material com enfoque na catálise heterogênea, na fotocatálise e em células solares para a produção de hidrogênio. Entre outras aplicações do TiO₂ podemos encontrar aplicações como aditivos na indústria de alimentos (FROST et al., 2010) em produtos cosméticos e farmacêuticos, com destaque para a aplicação em cremes solares para a absorção dos raios UV (SALVADOR et al.,

2000) e em tintas e papéis, que utiliza o TiO_2 como pigmento branco usando o seu alto índice de refração.

2.4.2 – $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

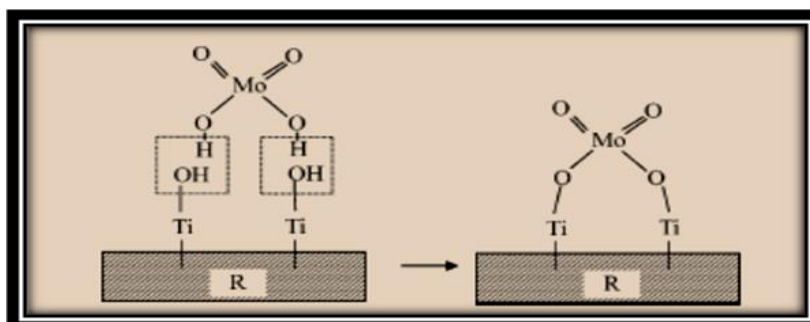
A superfície, de óxidos inorgânicos, pode conseqüentemente ser representada como um ligante multidentado. Este dualismo da superfície reativa pode ser interpretado como um inerente “solvente” ou um “sólido-ligante” de elevada atividade, reconhecido como uma etapa determinante nas propriedades de um suporte catalítico (FIGUEIREDO et al., 1987; PSARO et al., 1998).

As propriedades catalíticas do TiO_2 podem ser realçadas e modificadas quando utilizado um dopante. Os óxidos metálicos dopados pertencem a uma classe de catalisadores sólidos que desempenham um papel importante em muitos processos industriais. (BRAUN et al., 2006).

O catalisador MoO_3 tem sido bastante utilizado nas reações de oxidação seletiva, pois apresentam alta atividade catalítica. Os tipos de dopagens mais utilizados são a base de estanho, a ferrita, a zircônia, a alumina e a titânia (BRAUN et al., 2006).

Os catalisadores baseados em $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ são ativos em várias reações de grande importância industrial, tais como, hidrodessulfurização, oxidação parcial do metanol, epoxidação de alil-acetato, redução catalítica seletiva de NO_x e oxidação do 1-buteno e butadieno (KEMDEO et al.,2010). O processo de desidratação durante a etapa de calcinação para obtenção do catalisador pode ser descrita pela Figura 12.

Figura 12. Desidratação dos grupos OH entre as moléculas de molibdênio e titânio.



Fonte: Zhu et al, 2005, com adaptação do autor, 2015.

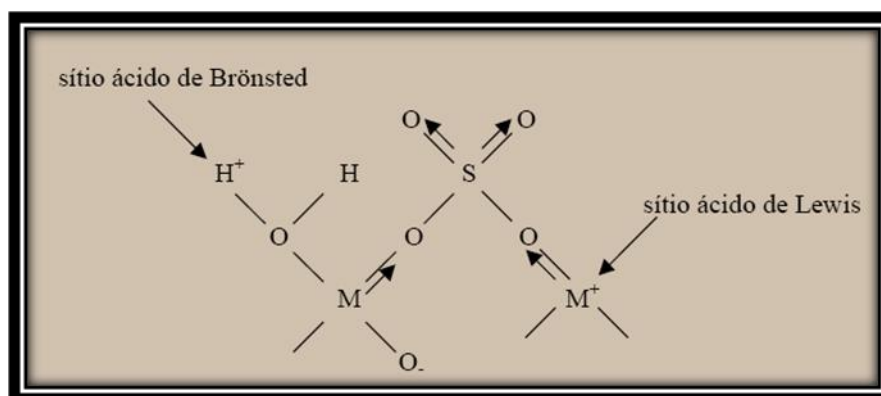
Alguns estudos que envolvem técnicas de espectroscopia do infravermelho evidenciam que a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis para os catalisadores baseados em $\text{MoO}_3/\text{rutilo}$ e $\text{MoO}_3/\text{anatásio}$. Para o sistema $\text{MoO}_3/\text{rutilo}$ que possuíam baixa concentração de molibdênio foram detectadas apenas bandas referentes aos sítios ácidos de Lewis, no entanto, para concentrações maiores de molibdênio ocorre formação de sítios de Brønsted, estando relacionado com a formação de espécies poliméricas de molibdênio na superfície. Para o sistema $\text{MoO}_3/\text{anatásio}$, tanto em baixa ou alta concentrações de molibdênio, ocorre formação de ambos os sítios, o que implica formação de espécies poliméricas de molibdênio na superfície (ZHU et al., 2005).

2.4.3 – $\text{SO}_4^{-2} / \text{TiO}_2$

O tratamento de óxidos metálicos, tais como ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 e HfO_2 com sulfatos, fez com que aumentasse consideravelmente sua acidez superficial e sua atividade catalítica para reação de formação de íons carbênios, sendo assim mostrado a cerca de 25 anos atrás (TAKAHASHI et al., 1980; JIN et al., 1986).

Entretanto, os Óxidos metálicos contendo sulfato também foram estudados, tendo sido considerados superácidos (HINO et al., 1979). Neste contexto, Variados tipos de reações utilizando estes superácidos, como craqueamento, isomerização, alquilação, acilação e oligocondensação de hidrocarbonetos são descritas na literatura utilizando materiais dessa natureza.

Figura 13. Sistema catalítico defendido por alguns autores com presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis nos óxidos metálicos.



Fonte: Komarov et al, 1988 e Nascimento et al, 1992.

Os óxidos metálicos sulfatados, como por exemplo, o $\text{SO}_4^{-2} / \text{TiO}_2$, apresentam tanto sítios ácidos de Lewis quanto sítios ácidos de Brønsted, criados ou já existentes, cuja acidez é aumentada pela presença de sítios ácidos de Lewis fortes, vizinhos. O esquema anterior, Fig. 13, mostra que a força destes sítios ácidos de Lewis é por sua vez devido ao efeito indutivo exercido pelo sulfato sobre o cátion metálico, que fica mais deficiente em elétrons (KOMAROV et al., 1988).

2.5 - Síntese dos Catalisadores estudados neste trabalho

É extremamente importante o modo como se deve sintetizar os catalisadores. Os modos de síntese abordados a seguir são: Método sol-gel e Impregnação Úmida.

2.5.1- Método Sol-gel

O método de preparo sol-gel é de extrema importância para desenvolvimento de novos materiais amorfos, bem como materiais de estrutura ordenada. Este método é indicado para preparar materiais sólidos com alta pureza homogeneidade, porosidade, área superficial e polaridade superficial dos materiais (BRINKER et al., 1990 e ASSIH et al., 1988).

Este processo inicialmente envolve a formação de sol seguida da obtenção do gel. O sol é composto de partículas sólidas em suspensão, que pode ser obtido através da hidrólise e condensação de um precursor que pode ser um sal inorgânico ou alcoóxido de metal. A etapa de condensação do sol em uma rede tridimensional produz o gel, que é um material bifásico com um sólido encapsulado por um solvente. Algumas características e vantagens deste processo são: Capacidade de obter materiais com alta pureza; Capacidade de variar a homogeneidade em nível molecular; Capacidade de mudar as características físicas como distribuição dos tamanhos e volumes de poros; Capacidade de preparar amostras e baixas temperaturas; Facilidade de introduzir vários componentes em uma única etapa; Capacidade de produzir amostras com diferentes formas físicas.

2.5.2 – Impregnação Úmida

A etapa de impregnação tem um forte impacto sobre a qualidade final do catalisador, o que depende do método de impregnação específico, do material a ser impregnado, das propriedades das partículas, da natureza das substâncias ativas, e as condições de secagem. A impregnação é um método mais fácil no processo de fabricação

de um catalisador. O suporte poroso ativado, por secagem e desidratação é colocado em contato com uma solução do sal de um ou mais compostos metálicos (ERTL et al., 2008).

A impregnação das espécies ativas aos catalisadores é a etapa mais importante na síntese desses materiais. Os sais precursores das espécies ativas são normalmente usados em fase aquosa e, se possível, devem utilizar-se aniões que podem ser facilmente eliminados por lavagem ou que decomponham a temperaturas baixas (FIGUEIREDO et al., 2007).

Materiais, Equipamentos e Métodos

3.1 – Considerações iniciais

Os experimentos de síntese e reações envolvendo os catalisadores TiO_2 , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, foram realizados no laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (GCaR/IQB/UFAL).

3.2 – Reagentes, Materiais e Equipamentos.

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 02.

Tabela 02. Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.

Reagentes	Pureza	Fornecedor
Metanol	99,5%	Dinâmica
Isopropóxido de titânio	>98%	Aldrich
Molibdato de amônio	99,5%	Aldrich
Hidróxido de sódio	99%	Dinâmica
Ácido Sulfúrico	98%	Dinâmica
Éter etílico	>98%	Quimis
Hidróxido de potássio	>85%	Vetec
n-Hexano	97%	Baker
Ácido acético	99,7%	Vetec
Ácido Nítrico	97%	Vetec
Etanol	96%	Dinâmica
Sulfato de magnésio	98 – 100%	Dinâmica

Água desionizada	Extra pura	UFAL/IQB
Celulose microcristalina	Extra pura	Fluka
Piridina P.A.	99%	Vetec
Isopropanol	99,5%	Vetec

Fonte: Autor, 2015.

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas utilizando vidrarias básicas como balões volumétricos, bastão de vidro, pipetas e béquer, entre outros. A Tabela 03 revela os materiais utilizados para a síntese do catalisador e reações de hidrólise da celulose.

Tabela 03. Matérias utilizadas para síntese do catalisador e reações de hidrólise da celulose.

Material	Origem
Béquer de PTFE	Fisatom
Termômetro de vidro	INCOTERM
Balão Schlenck	SIGMA ALDRICH
Proveta	SATELIT
Bastão de vidro	SATELIT
Agitador magnético	IKA RH basic KT/C
Reator Inox	----
Estufa	BIOPAR
Mufla	EDG EQUIPAMENTOS

Fonte: Autor, 2015.

Os equipamentos, utilizados para as análises e local onde foram realizadas as caracterizações dos catalisadores e reações de hidrólise da celulose estão descritas logo abaixo, ver Tabela 04.

Tabela 04. Equipamentos, análises e locais de origem empregados para as caracterizações dos catalisadores e reações de hidrólise da celulose.

Análise	Equipamento	origem
FT-IR	Espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) modelo Varian 660 IR	IQB/UFAL – Laboratório de Catalise e Reatividade Química
HPLC	Índice de refração (RI); equipado com uma bomba modelo ProStar 210 (Varian)	IQB/UFAL – Laboratório de Catalise e Reatividade Química
BET-BJH	Quantachrome Chembet – 300 de fisorção Autosorb – 1C	IQB/UFAL – Laboratório de Catalise e Reatividade Química
TGA	Shimadzu TGA-50	IQB/UFAL – Laboratório de Catalise e Reatividade Química
RAMAN	Renishaw Sistem In Via Raman com laser RL 633	IQB/UFAL – Laboratório de Catalise e Reatividade Química
DRX	XRD 6100- shimadzu com fonte Cu K α	LSCAT/UFAL – Laboratório de Síntese de Catalisadores

Fonte: Autor, 2015.

3.3 - Síntese dos Catalisadores MoO₃/TiO₂ e SO₄²⁻/TiO₂

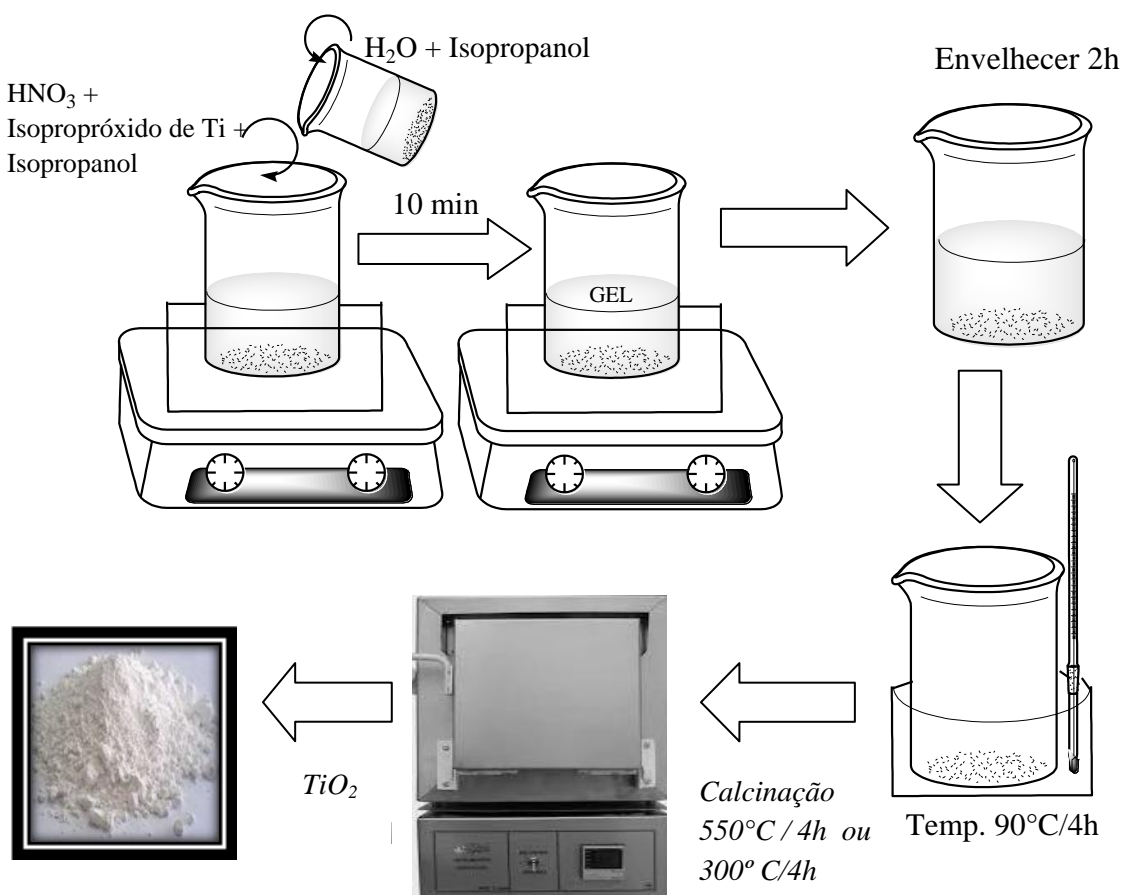
Os catalisadores foram sintetizados em duas etapas:

- i) Obtenção dos TiO₂ pelo método de sol-gel;
- ii) Seguindo da impregnação úmida do óxido de molibdênio e/ou Sulfato.

3.3.1 – Obtenção do TiO_2 via Sol-Gel

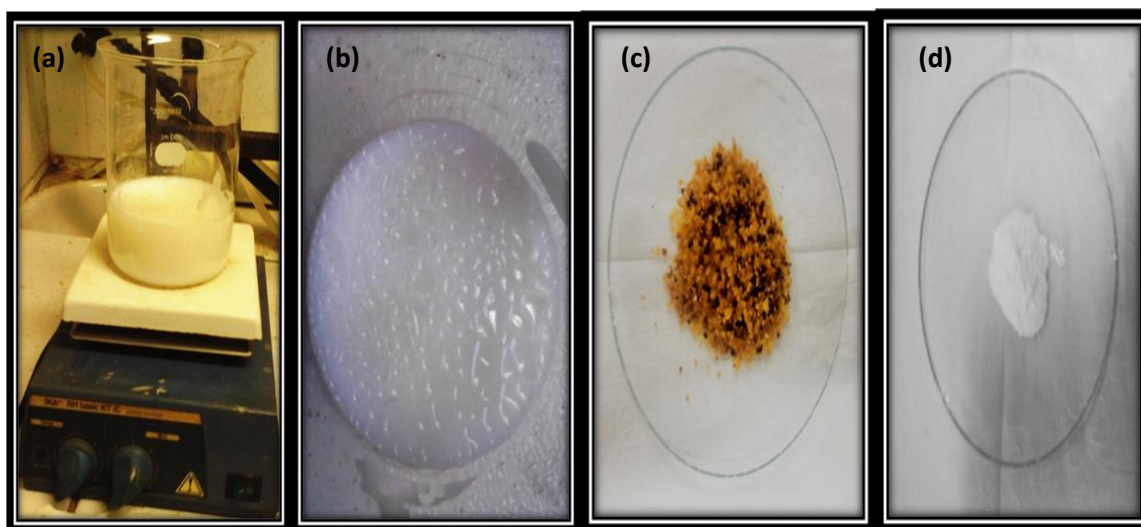
Foram preparadas duas misturas, Fig. 14: no bequer 1 foi adicionado 37,7ml de isopropanol e 2,3 ml de água desionizada; no bequer 2 foi adicionado 37,7ml de isopropanol, 18,7ml de isopropóxido de titânio e 3,33ml de HNO_3 (70%). O bequer 1 foi adicionado lentamente ao bequer 2, após alguns segundos ocorreu a formação do gel, Fig.15 (a) e (b). O gel foi envelhecido por 2 h, seguido de secagem em banho de areia a 90°C por 4 h. Após seco fez-se a calcinação a $550^\circ\text{C}/4\text{ h}$ ou $300^\circ\text{C}/4\text{ h}$, ao ar (ALMEIDA et al, 2003).

Figura 14. Síntese Via Sol-Gel do TiO_2 .



Fonte: Almeida et al., 2003. Adaptada pelo Autor, 2015.

Figura 15. Ilustrações do material gelificado após a adição dos reagentes, (a) vista de frontal e (b) vista sobre a reação antes da secagem, (c) depois da secagem a 90 °C e (d) após a calcinação.



Fonte: Autor, 2015.

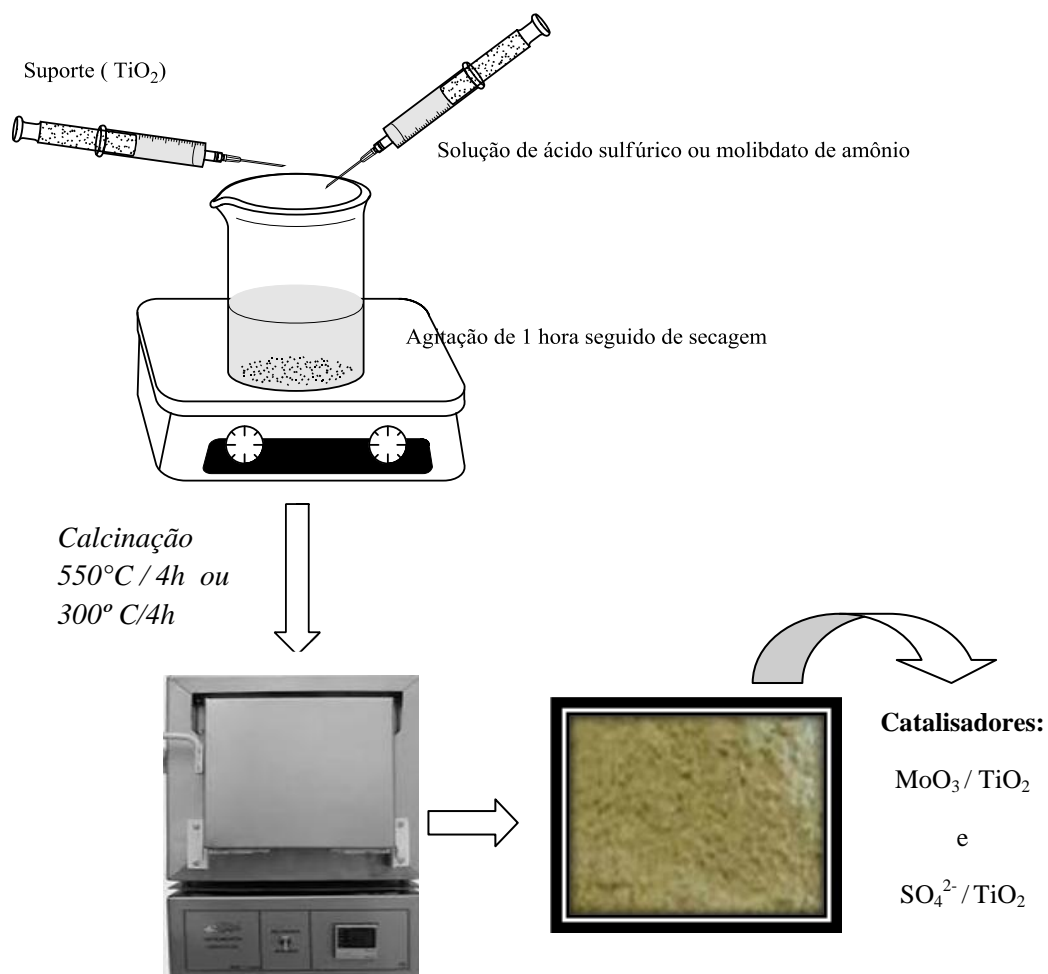
3.3.2 - Impregnação úmida (óxido de Molibdênio e Sulfato)

O sistema $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ foram obtidos a partir do método de impregnação úmida. Uma quantidade desejada de molibdato de amônio ou de uma solução de ácido sulfúrico foi dissolvido em água deionizada e em seguida adicionou-se ao óxido de titânio obtido na etapa anterior. A solução ficou sob agitação durante 1 horas, a fim de obter uma maior homogeneidade e, em seguida, foi aquecida a 70°C até eliminação parcial da água. Por fim, o material obtido passou pelo mesmo processo de calcinação descrito anteriormente. A Figura 16 mostra resumidamente a síntese dos catalisadores. (VALENTINE et al, 2007). Os catalisadores sintetizados foram denominados de X% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, onde X% corresponde a porcentagem de MoO_3 presente no suporte: 5%, 15% e 25%. Assim como, X% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$, onde X% corresponde a porcentagem de SO_4^{2-} presente no suporte: 2% e 4%, Tabela 05.

Tabela 05. Esquema dos catalisadores sintetizados.

Catalisadores	Quantidade em massa teórica (%)		
	Sulfato	Óxido de molibdênio	Temperatura de Calcinação (°C)
TiO ₂	0	0	550
2% SO ₄ ²⁻ / TiO ₂	2	0	550
4% SO ₄ ²⁻ / TiO ₂	4	0	550
5% MoO ₃ /TiO ₂	0	5	550
15% MoO ₃ /TiO ₂	0	15	550
25% MoO ₃ /TiO ₂	0	25	550
TiO ₂ - 300	0	0	300
25% MoO ₃ /TiO ₂ - 300	0	25	300

Fonte: Autor, 2015.

Figura 16. Síntese dos catalisadores utilizando Impregnação úmida.

Fonte: Valentine et al., 2007. Adaptado pelo autor, 2015.

3.4 - Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia Raman e do infravermelho com e sem adsorção de piridina, isotermas de adsorção e dessorção em nitrogênio líquido, termogravimetria e difração de raio X.

3.4.1 - Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio, foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier modelo Varian 660 IR usando KBr como agente dispersante.

3.4.2 - Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman - Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw Sistem In Via Raman com laser RL 633 Renishaw Class 3B HeNe Laser.

3.4.3 - Espectroscopia no Infravermelho de Piridina Adsorvida

Para a análise da acidez por espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina primeiramente, foram feitas as pastilhas de KBr. Em seguida, foram, mantidas sob vácuo por 15 min para eliminar o excesso de piridina. Consequentemente, obteve-se o seu espectro na região do infravermelho utilizando espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21. A pastilha foi então calcinada sucessivamente a 100, 200 e 300°C durante 20 minutos. As análises espectroscópicas dos catalisadores com piridina foram usadas para investigar a acidez. A área das bandas 1435 cm⁻¹ e 1570 cm⁻¹, características de interação entre a piridina e o catalisador foram usadas para calcular a acidez de cada sítio Brønsted e Lewis, por meio da equação (ALMEIDA et al., 2005):

$$q_{B,L} = (A_{B,L} \cdot \pi \cdot D^2) (4w \cdot E_{B,L})^{-1} \quad (3)$$

na qual D = diâmetro da pastilha (cm); w = massa da amostra (g); A_{B,L}= integração das áreas das bandas características (transmitância), obtido com auxílio de software adequado após otimização da linha de base; E_{B,L}= coeficiente de extinção da interação de piridina com os sítios ácido de Brønsted = 1,67 ± 0,12 cm•µmol⁻¹ e Lewis

= $2,22 \pm 0,21 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ (DEL REY-PEREZ-CABALLERO, 2010). Obs.: Foram pesadas e usada mesma massa para cada um dos catalisadores.

3.4.4 – Difração de Raio X

O difratograma dos catalisadores, calcinados a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h foi obtido colocando-se, em torno de 300 mg da amostra dentro do porta amostra, onde foi iniciado a análise com angulo inicial de $\theta=15$ e final de $\theta=90$ com variação de $2 \text{ }^\circ/\text{min}$.

3.4.5 - Análises Termogravimétricas

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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.4.6 - Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77K

Os catalisadores foram previamente ativados a 150°C sob vácuo por 2 horas, sendo então submetidos à adsorção e dessorção de nitrogênio líquido, em um instrumento automático Quantachrome ChemBet-3000 de fisorção Autosorb – 1C, Instruments. Os valores da área superficial específica foram calculados, conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller , enquanto que as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barret-Joyner-Halenda.

3.5 - Testes Catalíticos

3.5.1 - Avaliação da Conversão de Celulose (%)

No processo de solubilização, hidrólise e degradação, a celulose empregada foi a microcristalina (AVICELTM PH 101 – Fluka) com diâmetro de partícula de 50 micrometros. Para a reação foram empregadas 0,48 g de celulose e 60mL de água desionizada na presença ou não de catalisador ($2,69 \times 10^{-5} \text{ mol}$ e $1,345 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de catalisador). As reações foram realizadas com tempos reacionais de 1, 2 e 4 horas nas condição de temperatura de 190°C .

As reações de conversão da celulose em produtos solubilizados em água, foram realizadas em reator de aço 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.

Ao término do processo, a mistura foi filtrada em papel de filtro. A celulose não convertida (sólido) foi seca em estufa a temperatura de 90°C/ 24 h. A avaliação gravimétrica do consumo de celulose foi realizada pela diferença de massa de celulose antes da reação e da massa de celulose não convertida em produtos solúveis, conversão, (CHOUDHARY et al, 2013) conforme Equação (4):

$$\%C = \left(\frac{M_o - M_f}{M_o} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

%C = Consumo de celulose em produtos solúveis (% em massa = Conversão em produtos solúveis);

M_o = Massa inicial de celulose (g);

M_f = Massa final de celulose (Celulose Residual) (g).

Com o filtrado foi preparada uma solução de volume final de 70 mL, que foi levado à análise em HPLC, para determinação dos produtos (solúveis em água) de solubilização/hidrólise/degradação da celulose.

3.5.2 – Quantificação dos Produtos (Solúveis em água) das Reações

A solução líquida (água mais produtos solúveis) foi submetida à filtração em filtros de membrana com porosidade de 0,45µm (Millipore), para em seguida ser injetado em um Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) com detecção por índice de refração (RI); equipado com uma bomba modelo ProStar 210 (Varian), injetor manual modelo 80765 (HAMILTON) com loop de 20 µl, detector de índice de refração modelo 356 LC. A coluna cromatográfica empregada para determinação dos produtos foi a de aço inox 87H (300 mm x 7,8 mm d.i.; MetaCarb), operando nas seguintes condições: temperatura da coluna: 55°C; fase móvel (eluente): solução de ácido sulfúrico e água (0,1517g/L) com fluxo de 0,7 mL/min.

Uma vez determinado o tempo de retenção de cada amostra que foi padronizado, então as soluções obtidas após reação foram injetadas e analisadas em uma corrida de 47 minutos. Ao término das análises, foram realizados os cálculos dos percentuais de cada produto detectados pelo HPLC, bem como o percentual total de produtos identificados para cada reação.

De posse dos valores expressos em ppm (partes por milhão), obtidos a partir das curvas de calibração, foi obtida a concentração em gramas por litros (g/L) de cada produto. Com base nestes valores e com os dados de concentração de celulose consumida e inicial (g/L) para cada reação, foi calculado o percentual detectado do produto conforme Equação (5), que ilustra o cálculo realizado para a determinação do Rendimento de glicose obtida da reação. Para os demais produtos detectados, o mesmo raciocínio foi seguido. (CHOUDHARY et al, 2013).

$$(\%) \text{Rendimento em Glicose} = \left(\frac{C_G}{C_o - C_f} \right) \times 100 \quad (5)$$

Onde:

C_G = Concentração de glicose na reação (g/L);

C_o = Concentração inicial de celulose (g/L);

C_f = Concentração final de celulose residual não convertida em produtos solúveis (g/L).

Observação: A celulose residual citada anteriormente pode conter huminas, polímeros insolúveis e oligômeros insolúveis, obtidos a partir de reações paralelas durante o processo de hidrólise, solubilizações e degradação da celulose.

Resultados e Discussão

4 – Considerações iniciais

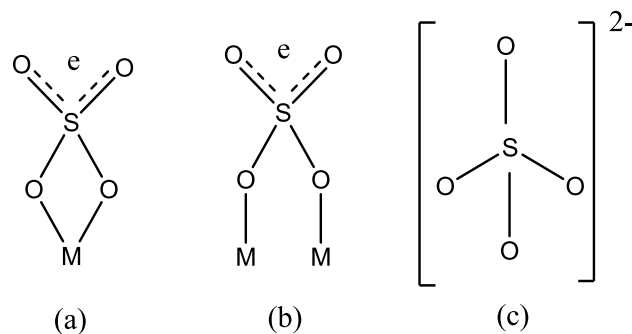
É crescente o interesse pela área de análise e caracterização de materiais devido à necessidade de seleção adequada do material baseado no desempenho do sistema em estudo. Deste modo, a caracterização de materiais catalíticos envolve conceitos de inúmeras áreas, mas principalmente da física, química e engenharia de materiais. A caracterização físico-química de materiais sólidos é de fundamental importância para se explicar e prever algumas das suas principais propriedades como atividade, seletividade e estabilidade. Por esse motivo, este capítulo foi elaborado com o intuito de elucidar a caracterização dos catalisadores sintetizados, atividade frente à conversão da celulose e identificação/quantificação dos produtos da conversão da celulose.

4.1- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$

4.1.1- ESPECTROSCÓPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O sulfato pode se coordenar de três formas ao TiO_2 : coordenação quelante, coordenação por ponte e sulfato livre conforme a Figura 17 (LI et al., 2011).

Figura 17. Tipos de coordenação do sulfato ao TiO_2 . (a) Quelante, (b) Ponte e (c) Sulfato livre.

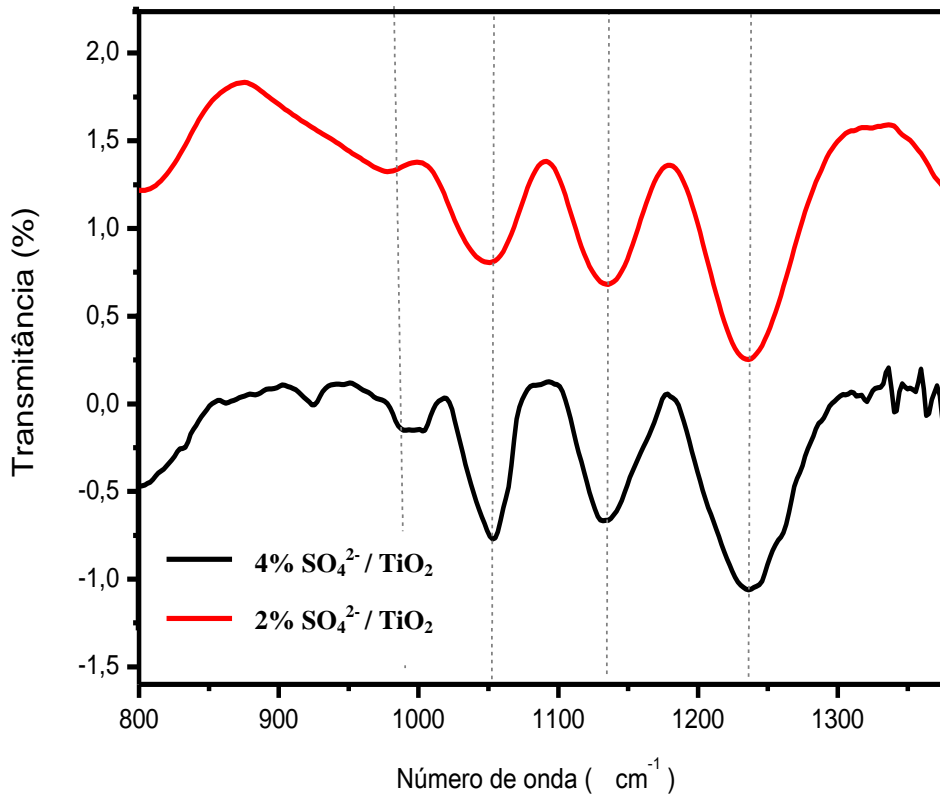


Fonte: Li et al., 2011. Adaptado pelo Autor, 2015.

A Figura 18 apresenta o espectro de infravermelho para os catalisadores sulfatados com 2% e 4%. São observadas as bandas entre 1238 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , relacionado aos modos vibracionais do sulfato. A banda em 1238 cm^{-1} está relacionada ao estiramento assimétrico da ligação $\text{S}=\text{O}$ em 1133 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico da ligação $\text{S}=\text{O}$, a banda em 1052 cm^{-1} relacionada ao estiramento assimétrico da ligação $\text{S}-\text{O}$ e em 988 cm^{-1} ao

estiramento simétrico da ligação S —O. Os modos vibracionais dos catalisadores sulfatados podem ser atribuídos ao sulfato ligado ao titânio na forma quelante. Além disso, é possível visualizar que ao duplicar a proporção de sulfato ocorre um aumento gradual na intensidade das bandas (LI, ALMEIDA, SARVARI et al.; 2011, 2008, 2013).

Figura 18. Espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores: 2% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$

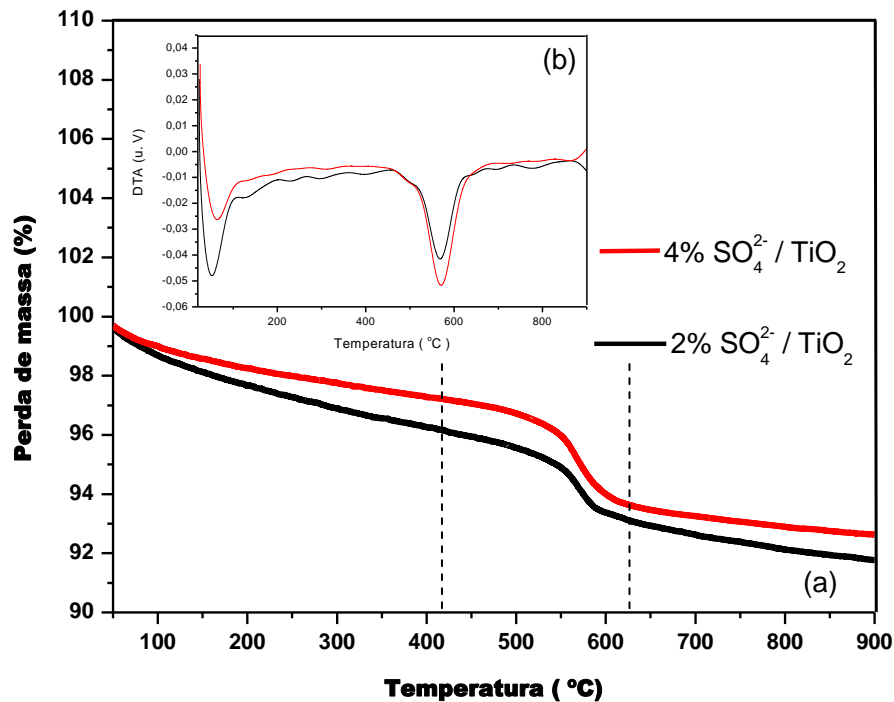


Fonte: Autor, 2015.

4.1.2- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas dos catalisadores 2% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ apresentaram duas perdas de massa, Figura 19. Observou-se perda de massa na faixa de 80 a 200 °C, provenientes da perda 2% de massa de água adsorvida nos catalisadores, e na faixa de 450 a 650 °C que pode ser atribuída à perda de massa referente ao sulfato, Tabela 06 (ZHAO et al., 2009). Notou-se que as faixas de decomposição dos catalisadores são similares, admitindo que a interação entre os grupos sulfatos e o suporte (TiO_2) são semelhantes.

Figura 19. (a) Curvas termogravimétricas e (b) 1ª derivada dos catalisadores: 2% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$.



Fonte: Autor, 2015.

Tabela 06. Dados das perdas de massa e suas respectivas faixas de temperaturas dos catalisadores: 2% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$.

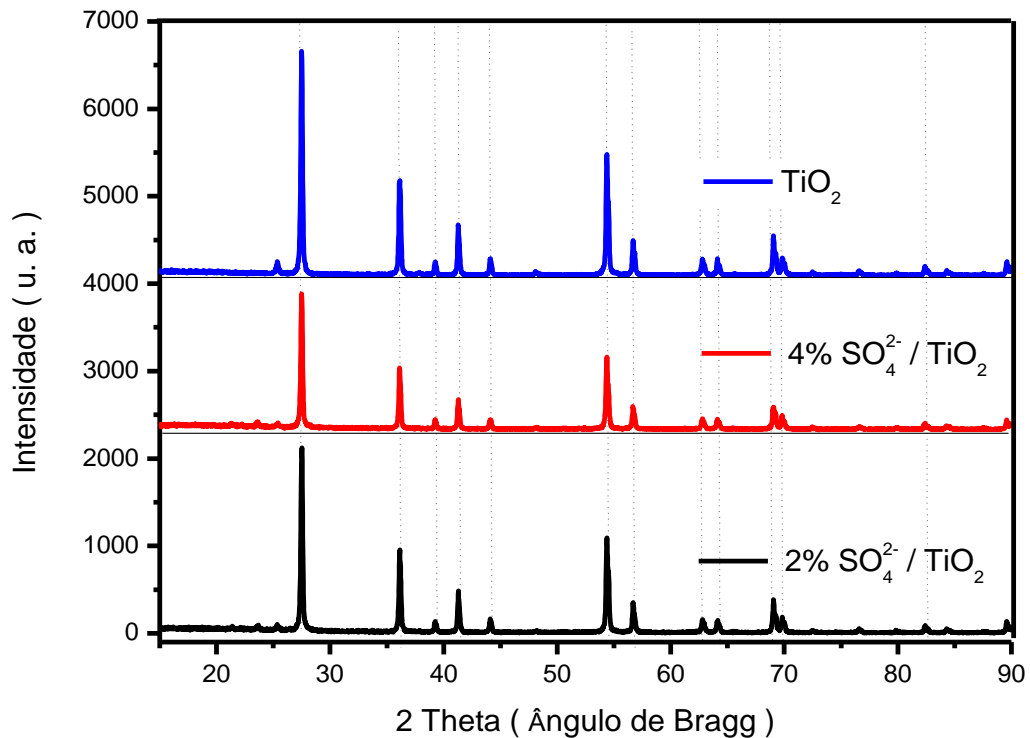
Catalisadores ↓ Eventos →	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Atribuições
2% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$	430 – 625	2	Sulfato
4% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$	430 – 625	4	Sulfato

Fonte: Autor, 2015.

4.1.3- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na Figura 20 são mostrados os difratogramas dos catalisadores: 2% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$. Foi observada a presença de picos em $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 44^\circ, 62^\circ$ e $69^\circ, 70^\circ$ associados aos planos (101), (004), (213), (204) e (220) da fase anatase do TiO_2 (JCPDS 21-1272). Enquanto os picos na região de $2\theta = 27,5^\circ, 36^\circ, 41^\circ, 54^\circ, 57^\circ$, podem está relacionados aos planos (110), (101), (111), (211), (220) característicos da fase rutilo (JCPDS 21-276).

Figura 20. Difratogramas dos catalisadores: TiO_2 , 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$.

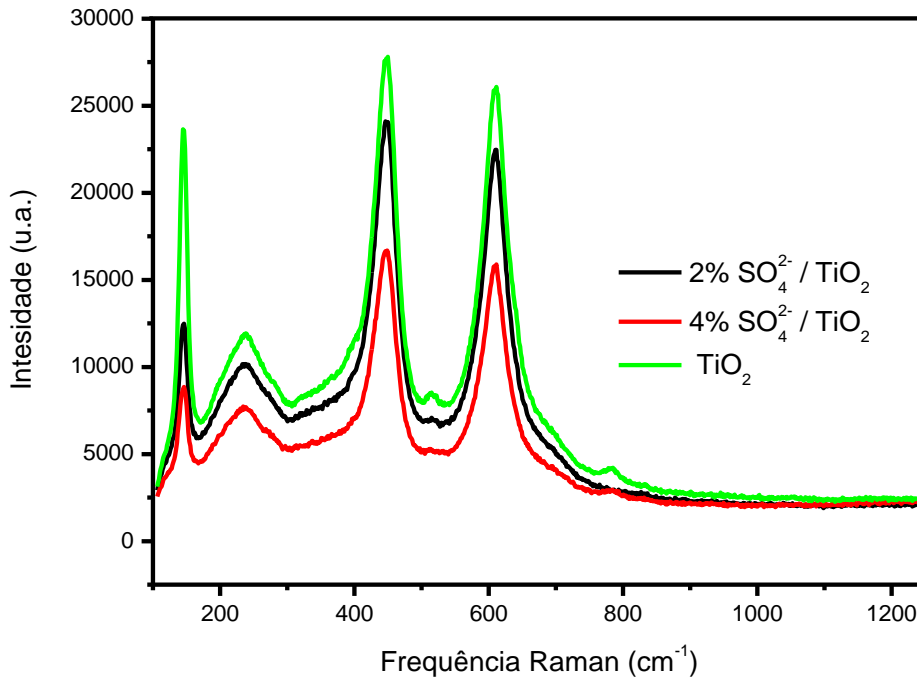


Fonte: Autor, 2015.

4.1.4- ESPECTROSCOPIA RAMAN

Nos espectros Raman, Fig.21, também são observadas as fases cristalinas anatase e rutila presente nos sistemas catalíticos. De acordo com a literatura as representações de simetria dessas fases cristalinas são respectivamente E_g e A_{1g} . As bandas situadas nas frequências de vibrações em 146 cm^{-1} característico da fase anatase com simetria vibracional E_g , e 239 cm^{-1} , 450 cm^{-1} e 615 cm^{-1} característico da fase rutilo com simetrias vibracionais B_{1g} , E_g e A_{1g} , respectivamente. Os resultados obtidos mostram que a fase predominante nos sistemas catalíticos estudados são estruturas do tipo rutilo corroborando com os dados de DRX. Verifica-se ainda, que à medida que aumenta a concentração de sulfato no catalisador ocorre uma redução na intensidade das bandas, podendo ser atribuído a deposição do sulfato sobre o óxido de titânio (WANG et al., 2012).

Figura 21. Espectros Raman dos catalisadores: TiO_2 , 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$.



Fonte: Autor, 2015.

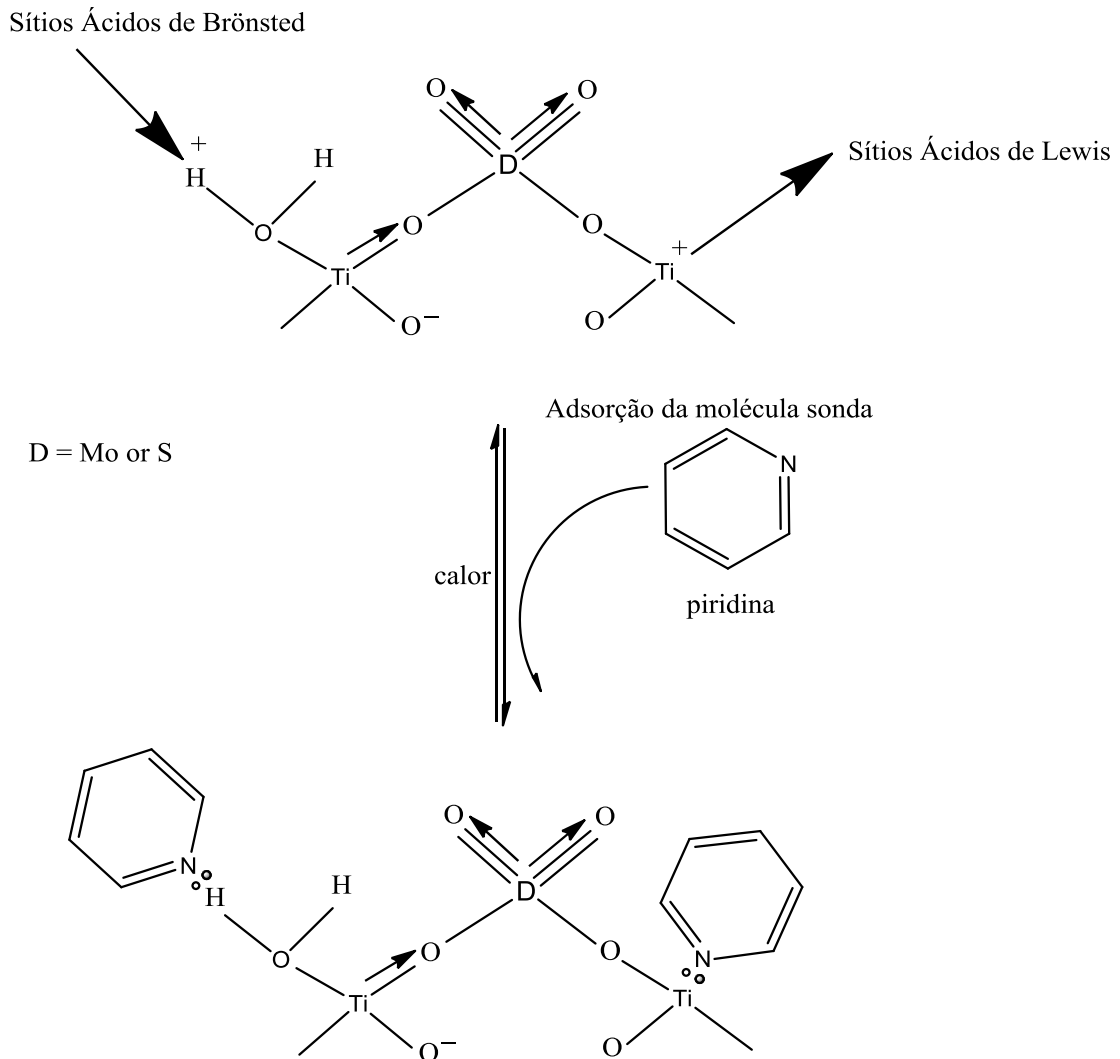
4.1,5- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM ADSORÇÃO DE PIRIDINA

De acordo com a literatura, as moléculas de piridina podem ser adsorvidas de diferentes formas:

- i) protonação da piridina formando o íon piridínio, caracterizando sítios de Brønsted (PyH^+) com bandas características em $1540\text{-}1565\text{cm}^{-1}$ e 1635cm^{-1} ;
- ii) coordenação da molécula de piridina gerando sítios de Lewis com bandas características em torno de $1440\text{-}1460\text{cm}^{-1}$, $1575\text{-}1580\text{cm}^{-1}$ e $1600\text{-}1620\text{cm}^{-1}$;

A Figura 22 mostra respectivamente a adsorção da piridina sobre os sítios de Lewis e Brønsted para o sistema catalítico $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, podendo ser também uma forma de representar os sistemas contendo molibdênio (WANG et al, 2006).

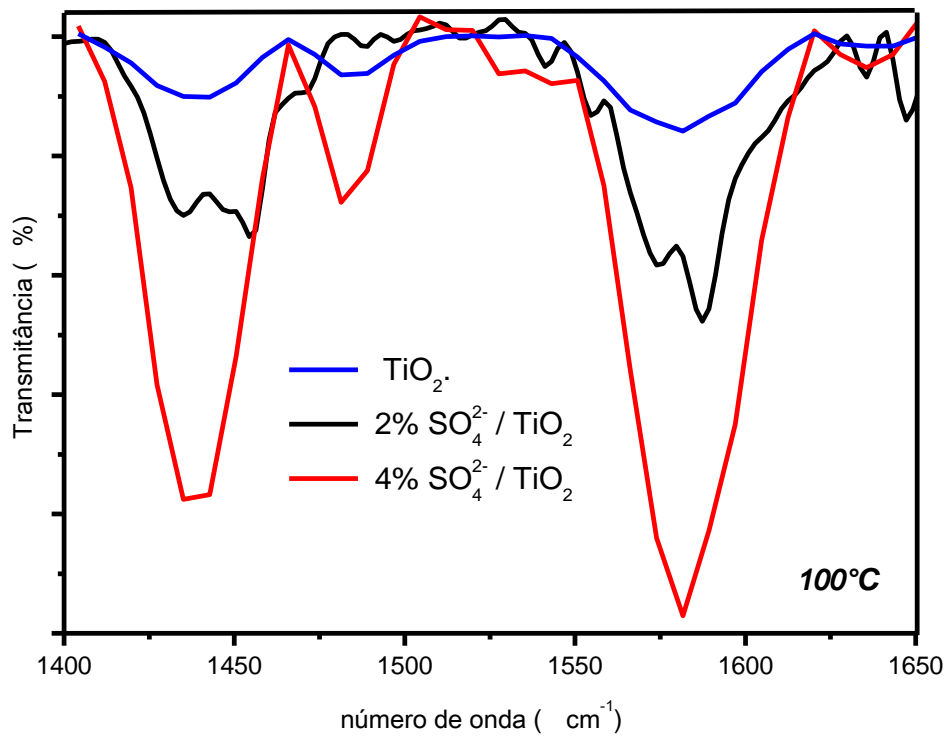
Figura 22. Representação da adsorção da piridina sobre os sítios de Lewis e Brønsted para os sistemas catalíticos: $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$.



Fonte: Wang et al, 2006. Adaptado pelo autor, 2015.

Através dos espectros de absorção no infravermelho dos catalisadores com piridina sob temperaturas de 100 (Fig. 30), 200 e 300°C 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 $q_{B,L} = (A_{B,L} \cdot \pi \cdot D^2) / (4w \cdot E_{B,L})^{-1}$, onde 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 = $2,22 \pm 0,21\text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ (DEL-CABALLERO et al, 2000).

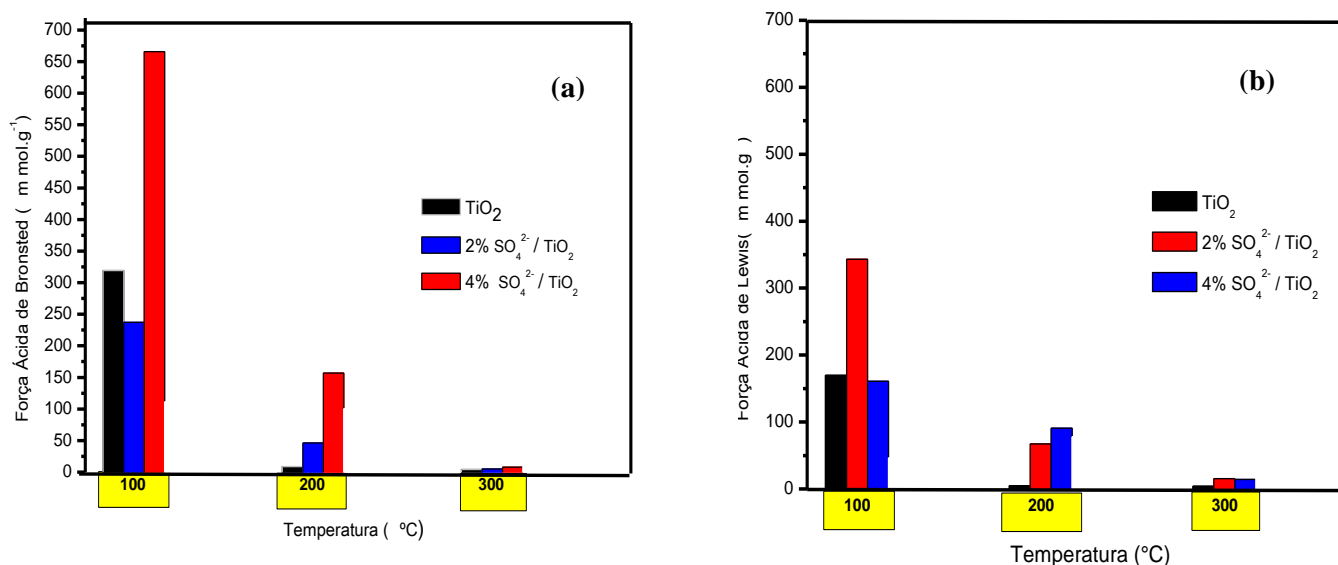
Figura 23. Espectros de absorção na região do infravermelho com adsorção de piridina para os catalisadores: TiO_2 , 2% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$, sob temperatura de 100°C .



Fonte: Autor, 2015.

Através dos resultados obtidos para força ácida, Figuras 24(a) e 24(b), os catalisadores sulfatados mostraram que o teor de sulfato altera 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. (WANG et al, 2006). Assim, pode observar que entre os catalisadores estudados, o 4% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ apresentou densidade ácida de Lewis e Brønsted superior aos demais. É importante destacar que a força ácida de Brønsted foi superior a força ácida de Lewis.

Figura 24. (a) Densidade ácida de sítios de Brønsted e (b) Densidade ácida de sítios de Lewis, calculado através dos espectros de absorção no infravermelho com adsorção de piridina sob diferentes temperaturas para os catalisadores: TiO_2 , 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$.



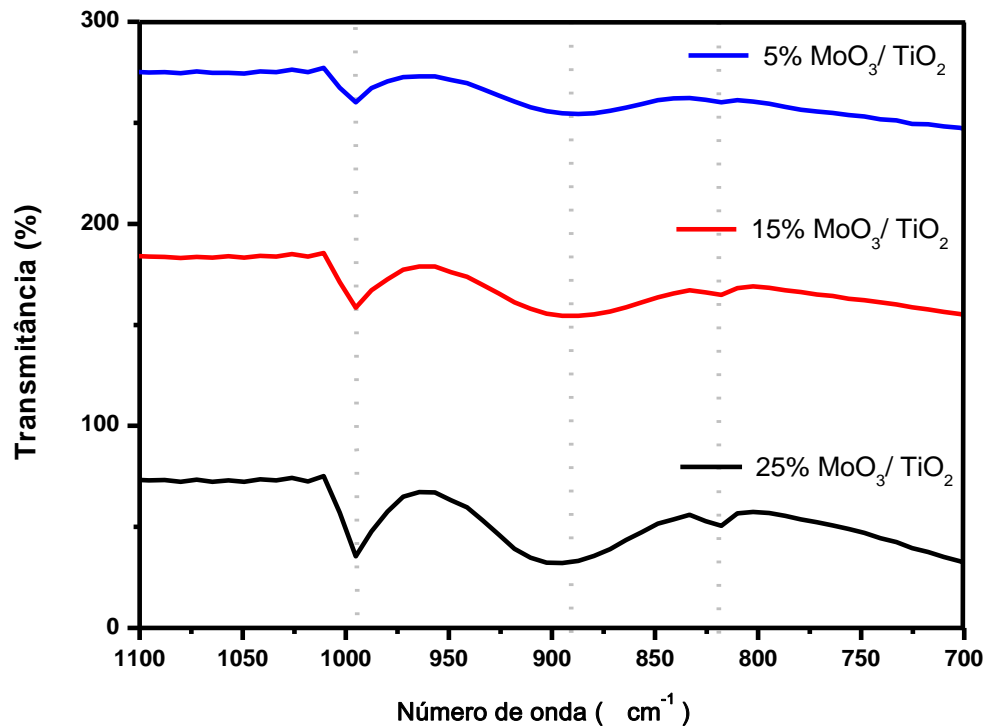
Fonte: Autor, 2015.

4.2- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

4.2.1- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A Figura 25 mostra os espectros de adsorção na região do infravermelho dos catalisadores de molibdênio suportados em titânio nas proporções de 25%, 15% e 5%. É observado, que todos os espectros são semelhantes, porém com diferentes intensidades nas bandas em 995 cm^{-1} , 897 cm^{-1} e 817 cm^{-1} , podendo está relacionado aos diferentes teores de MoO_3 sobre o TiO_2 . A banda em 995 cm^{-1} é atribuídas para espécies microcristalinas da ligação $\text{Mo}=\text{O}$ do bulk MoO_3 . A banda com estiramento em 897 cm^{-1} esta relacionada à ligação $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ característicos de molibdatos polimétricos, enquanto a banda em 812 cm^{-1} pode ser atribuída ao bulk cristalino MoO_3 ou da ligação $\text{Mo}-\text{O}-\text{Ti}$ (ALMEIDA et al., 2014).

Figura 25. Espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores: 5% MoO₃/TiO₂, 15% MoO₃/TiO₂ e 25% MoO₃/TiO₂.



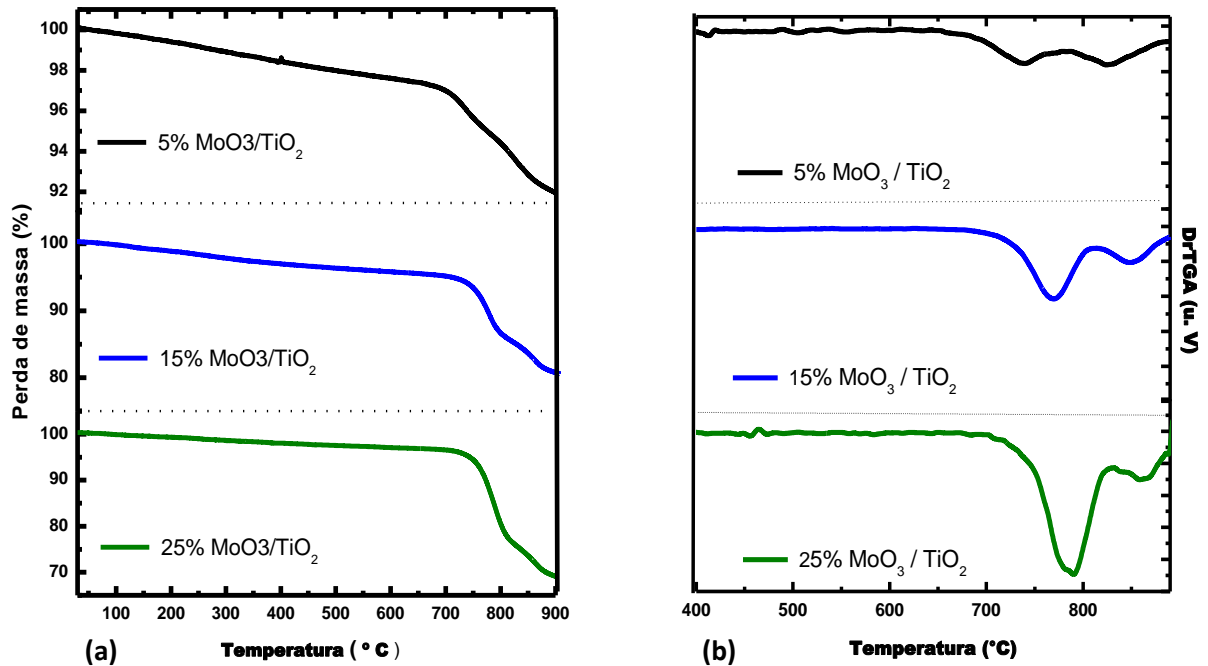
Fonte: Autor, 2015.

4.2.2- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas dos catalisadores: 5% MoO₃/TiO₂, 15% MoO₃/TiO₂ e 25% MoO₃/TiO₂ apresentaram duas perdas de massa, Figura 26(a). Observou-se perda de massa na faixa de 80 a 200°C, provenientes da perda 2% de massa de água adsorvida nos catalisadores, e na faixa de 650 a 800°C que pode ser atribuída à perda de massa referente à sublimação do molibdênio (ALMEIDA et al., 2014).

Na Figura 26(b) encontra-se a 1ª derivada da curva termogravimétrica, observou-se diferentes faixas de temperatura de perda de massa referente ao MoO₃. Assim, acredita-se que os catalisadores: 5% MoO₃/TiO₂, 15% MoO₃/TiO₂ e 25% MoO₃/TiO₂, apresentaram formas de interações metal-suporte diferentes, e/ou até mesmo, diferentes tipos e concentrações de fases cristalinas presentes.

Figura 26. (a) Curvas termogravimétricas e (b) derivada primeira dos catalisadores: 5% MoO₃/TiO₂, 15% MoO₃/TiO₂ e 25% MoO₃/TiO₂.



Fonte: Autor, 2015.

Tabela 07. Dados das perdas de massa e suas respectivas faixas de temperatura dos catalisadores: 5% MoO₃/TiO₂, 15% MoO₃/TiO₂ e 25% MoO₃/TiO₂.

Catalisadores Eventos	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Atribuição
5% MoO ₃ /TiO ₂	650 - 895	5	MoO ₃
15% MoO ₃ /TiO ₂	680 - 895	15	MoO ₃
25% MoO ₃ /TiO ₂	700 - 895	27	MoO ₃

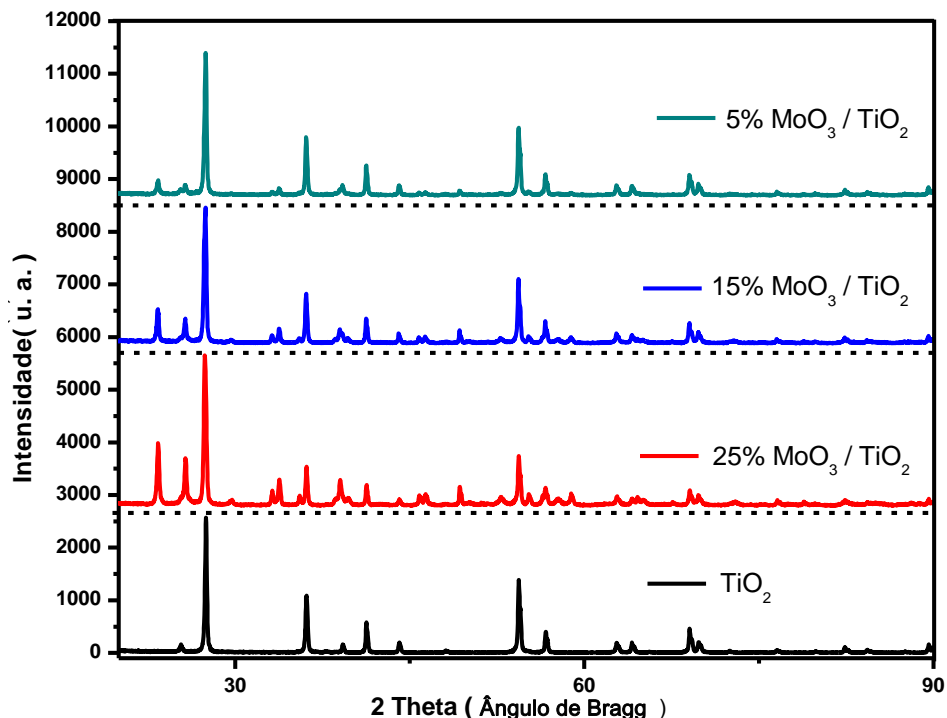
Fonte: Autor, 2015.

4.2.3- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise de difração de raios-x para os sistemas catalíticos contendo molibdênio são apresentados na Figura 27. Os picos em $2\theta = 23,38^\circ$; $25,72^\circ$; $27,34^\circ$; $33,78^\circ$; 39° ; $46,32^\circ$; $49,28^\circ$; $55,22^\circ$ são relacionados aos planos (110), (040), (021), (101), (060), (210), (002) e (112) características das fases monoclinico e ortorrômbica do MoO_3 (JCPDS 36-0609). Os picos observados em $2\theta = 25,36^\circ$; $39,26^\circ$; $62,93^\circ$ podem ser atribuídos aos planos (101), (004) e (204), respectivamente, característicos da fase anatase (JCPDS 84-1286). Enquanto os picos em $2\theta = 27,5^\circ$; $36,1^\circ$; $41,28^\circ$; $44,12^\circ$; $54,38^\circ$; $56,7^\circ$; $62,72^\circ$; $69,04^\circ$; $69,8^\circ$ podendo ser atribuídos aos planos (110), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (301) e (112), respectivamente, característicos da fase rutilo (JCPDS 21-1276).

Pode-se observar, Figura 27, que à medida que a proporção de molibdênio aumenta ocorre uma diminuição na intensidade das bandas relacionadas ao TiO_2 , porém mesmo após a impregnação do metal não ocorre mudança na estrutura cristalina dos sistemas catalíticos.

Figura 27. Difratogramas dos catalisadores: TiO_2 , 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

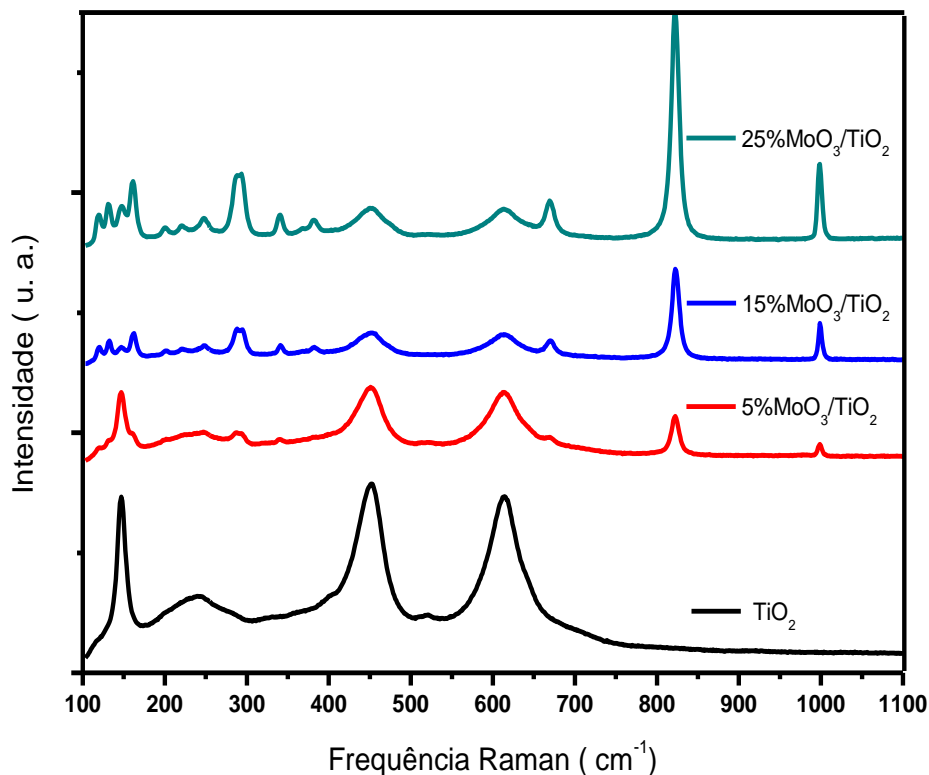


Fonte: Autor, 2015.

4.2.4- ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros raman para os catalisadores: TiO_2 , 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ são mostrados na Figura 28. Segundo Boboriko et al, 2013, os espectros encontrados para amostras contendo molibdênio suportado em TiO_2 indicam a formação de molibdatos poliméricos correspondentes a fase ortorrômbica do MoO_3 . Os mesmos estão elucidados, a partir das bandas características 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. A diminuição do teor de molibdênio reduz claramente a intensidade das bandas e promove o aparecimento das bandas 450 cm^{-1} e 610 cm^{-1} , associado aos modos vibracionais E_g e A_{1g} , respectivamente característicos da fase rutilo. Assim como, também há a diminuição das bandas em aproximadamente 150 e 514 cm^{-1} referente à presença da fase anatase do TiO_2 (BOBORIKO et al, 2013).

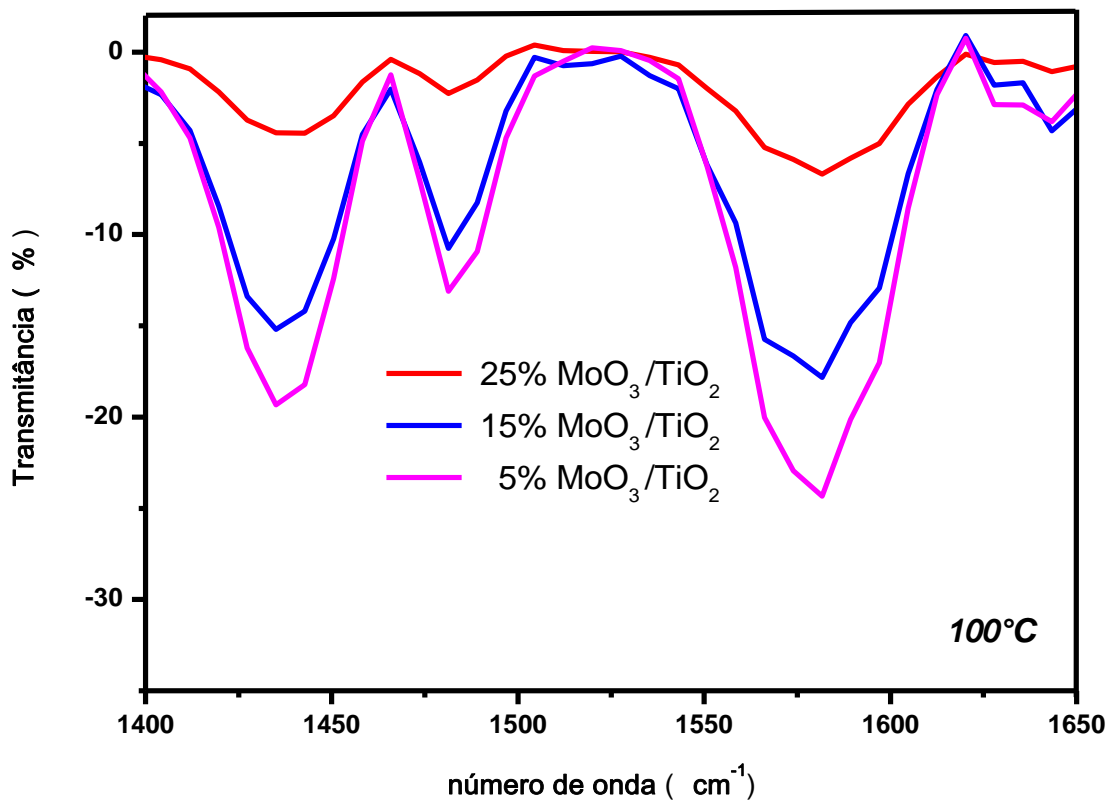
Figura 28. Espectros Raman dos catalisadores: TiO_2 , 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$.



4.3- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO DOS CATALISADORES CONTEDO MoO_3 COM PIRIDINA ADSORVIDA

Nos espectros de adsorção na região do infravermelho dos catalisadores com piridina adsorvida (Fig. 29) 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 das áreas destas bandas foram quantificados os sítios ácidos, Figuras 30 (a) e (b).

Figura 29. Espectros de absorção na região de infravermelho com adsorção de piridina dos catalisadores: 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, sob temperatura de 100°C .

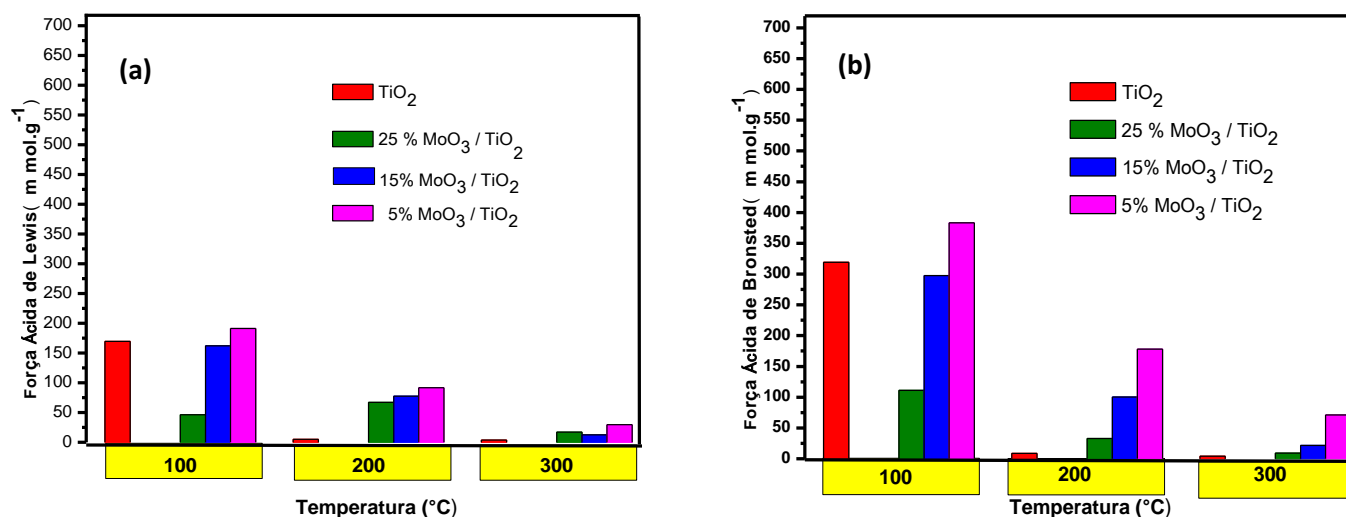


Fonte: Autor, 2015.

Observou-se partir das Figuras 30 (a) e (b), que o aumento da concentração de óxido de molibdênio no catalisador proporcionou diminuição na força ácida dos catalisadores. Supõe-se que a utilização de maiores teores de MoO_3 proporcionem a formação de polimolibdatos de

molibdênio (SHAO, HIMME et al; 2009, 2008). Sabendo-se que os MoO_x são responsáveis pelos centros ácidos do catalisador, acredita-se que a diminuição da acidez dos catalisadores está associada a presença destes polimolibdatos de molibdênio, os quais impedem o acesso de alguns sítios ativos presentes no TiO_2 . Da mesma forma, que estes polimolibdatos por estarem em determinada concentração, impedem que o MoO_3 se coordene ao TiO_2 , havendo formação de óxidos livres, espécies menos ativas. É nítido, que a força ácida de Brønsted foi superior a força ácida de Lewis para todos sistemas catalíticos, Fig.30 (a) e (b).

Figura 30. (a) Força ácida de sítios ácidos de Lewis e (b) força ácida de sítios ácidos de Brønsted, calculado através dos espectros de absorção no infravermelho a 100, 200 e 300°C dos catalisadores TiO_2 , 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, com piridina adsorvida.



Fonte: Autor, 2015.

4.4 - AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE CELULOSE

A partir das reações de conversão da celulose podem ocorrer diversos processos que consistem na modificação da sua estrutura morfológica. Durante esta modificação, a celulose passa da forma cristalina para a forma amorfa. Sendo assim, a porção amorfa solubiliza, facilitando a interação entre os sítios ativos do catalisador e a celulose (LAVOINE et al., 2012).

A glicose, unidade de formação do polímero celulose, é uma estrutura polar, devido à presença dos grupos hidroxila. Logo, a celulose pode ser solubilizada desde que as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, entre as glicoses, sejam rompidas (ZHAO et al., 2006).

A pesquisa empregando catalisadores a base de metais no processo de conversão da celulose tem despertado interesse devido à atividade, seletividade e a possibilidade de desenvolvimento de tecnologias limpas (processos catalíticos verdes). (KOBAYASHI et al. 2011).

Este trabalho investiga a atuação dos catalisadores 5% MoO₃/TiO₂, 15% MoO₃/TiO₂, 25% MoO₃/TiO₂, 2% SO₄²⁻/TiO₂ e 4% SO₄²⁻/TiO₂ frente a atividade e seletividade catalítica frente a reação de hidrólise da celulose sobre diferentes condições reacionais. Os resultados são apresentados de modo comparativo com as reações realizadas em presença de ácido sulfúrico, TiO₂ e na ausência de catalisador. Estes estudos têm o intuito de complementar trabalhos que já se encontram reportados na literatura que utilizam diferentes sistemas catalíticos (SANTOS et al., BERNARDI et al.; 2012, 2013).

As reações realizadas com ácido sulfúrico, para efeito comparativo, são justificadas pelo fato de o referido ácido ser comumente usado nos processos de hidrólise da celulose (SAEMAN, 1945). Já o TiO₂ foi utilizado para mostrar que os melhores resultados provêm da sinergia da interação com MoO₃.

Através da Tabela 08 é apresentada a conversão da celulose (consumo de celulose) calculada por gravimetria (como descrito na pag. 50). As reações foram conduzidas utilizando 2,69.10⁻⁵ mols de catalisador a 190°C durante 1, 2 e 4 horas

Tabela 08. Conversão de celulose (%) a 190°C em diferentes tempos reacionais.

Catalisador	Tempo reacional (h)		
	1	2	4
Sem catalisador	10	12	13
H ₂ SO ₄	18	21	27
TiO ₂	10	12	13
2% SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	11	13	18
4% SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	11	13	14
5% MoO ₃ /TiO ₂	13	14	16
15% MoO ₃ /TiO ₂	15	17	19
25% MoO ₃ /TiO ₂	16	18	21

Fonte: Autor, 2015.

Observou-se que, o aumento do tempo reacional proporcionou maior conversão da 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 (ZHAO et al. 2006).

O ácido sulfúrico apresenta altas conversões de celulose e superiores aos demais sistemas catalíticos investigados neste trabalho, isto pode está associado ao fato dele ser um ácido de Brønsted forte e homogêneo, onde os demais são heterogêneos. As reações realizadas sem catalisador também apresentaram conversões de celulose, tal conversão pode ser devido à água estar em estado subcrítico por conta da elevada temperatura e pressão, ou seja, sob pressão e temperatura acima de seu ponto de ebulição normal e abaixo do ponto crítico. Assim, nestas condições, as propriedades da água são diferentes das propriedades quando em temperatura ambiente e, devido a sua autodissociação, ela pode atuar como catalisador ácido ou básico na maioria das reações químicas (YU et al. 2008).

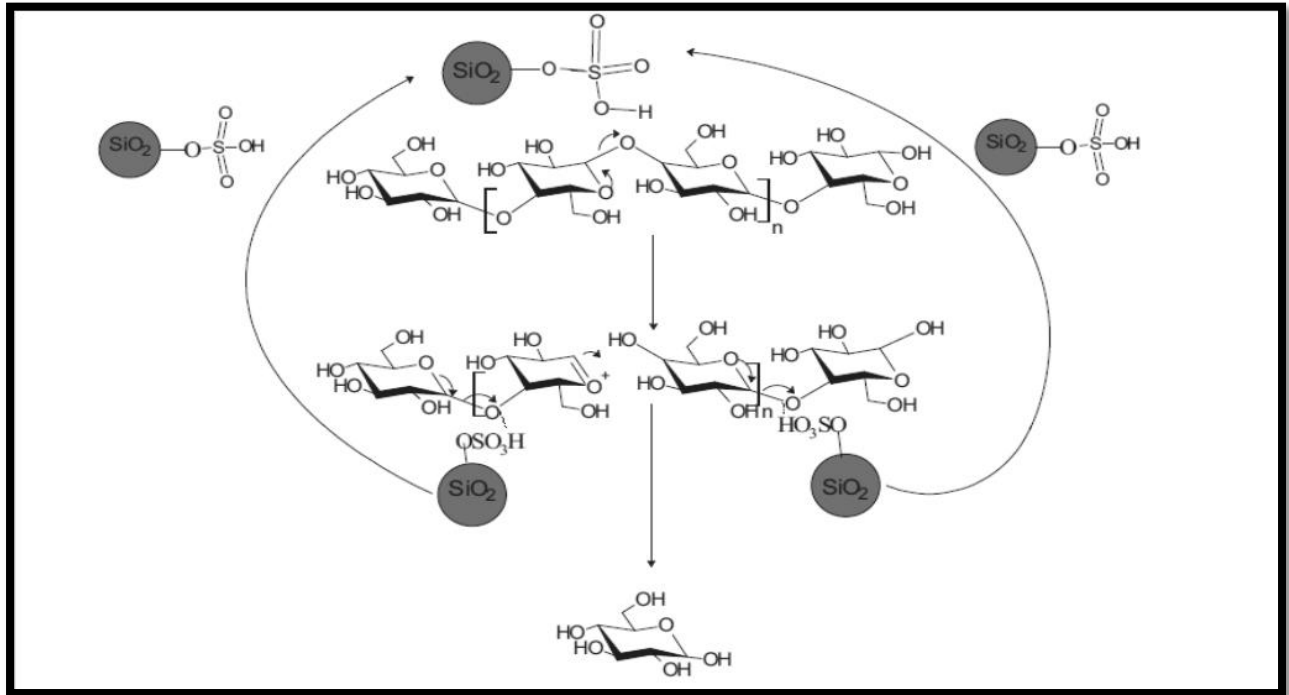
É notado, que o catalisador TiO_2 apresentou baixas conversões, Tabela 08, afirmando sua baixa atividade diante do que tange o consumo de celulose. Isso pode ser justificado pelo que fato valores mais elevados de conversão da celulose foram observadas para os catalisadores contendo sulfato e óxido de molibdênio, que apresentaram acidez de Lewis moderada, e que o TiO_2 apresentou acidez baixa comparada aos demais catalisadores sintetizados (SHIMIZU et al., 2009).

Entre todos os catalisadores estudados os que apresentaram maior atividade catalítica frente a reação de conversão da celulose foram os catalisadores com acidez de Lewis e Brønsted moderadas. Apesar dos catalisadores com elevada acidez (4% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ e 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$) apresentarem, semelhanças em termos de acidez, demonstram diferentes conversões quando comparados ao longo do tempo, podendo ser explicado devido as diferentes formas de compatibilidade com a celulose.

A Figura 31 mostra um possível mecanismo sobre sítios ácidos de Brønsted. Estes sítios ácidos podem interagir rapidamente com o oxigênio glicosídico que liga duas unidades do açúcar com uma ligação de hidrogênio entre as camadas de cadeias de celulose. Finalmente, o rendimento de monossacarídeos após a hidrólise parcial ocorrida e o catalisador podem hidrolisar novas cadeias de celulose (HELLO et al, 2014). Os catalisadores que contém ácidos de Brønsted, como os estudados nesse trabalho, podem também atuar dessa

forma enfraquecendo a estrutura da celulose, levando à desidratação em monossacarídeos (SHOU et al.,2013).

Figura 31. Mecanismo para a degradação da celulose em presença de sílica modificada.



Fonte: Hello et al., 2015.

A fim de observar a influência da quantidade do catalisador no meio reacional, foram realizados testes com cinco vezes da massa de catalisador utilizado nos primeiros testes reacionais, anteriormente citados ($1,345 \cdot 10^{-4}$ mols) a 190°C por 1, 2 e 4 h, Tabela 09.

Tabela 09. Conversão de celulose (%) sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mols de catalisador a 190°C por 1, 2 e 4 h.

Catalisador	Tempo reacional (h)		
	1	2	4
2% SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	16	17	23
4% SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	13	15	20
5% MoO ₃ /TiO ₂	16	19	25
15% MoO ₃ /TiO ₂	19	23	26
25% MoO ₃ /TiO ₂	23	26	34
TiO ₂	13	16	18
Sem catalisador	10	12	14

Fonte: Autor, 2015.

O aumento na quantidade de catalisador utilizado proporcionou maior consumo de celulose, Tabela 09, podendo ser explicado pelo aumento do teor de sítios ácidos intermediários a fracos de Lewis e Brønsted presentes ao meio reacional, corroborando relatos na literatura. (SHIMIZU et al., 2009).

É importante frisar que o catalisador 25% MoO₃/TiO₂, mostrou-se promissor quando se trata da conversão da celulose, entre todos sistemas estudados. Da mesma forma, os catalisadores que contém sulfato em sua estrutura apresentaram-se interessantes ao consumo de celulose, contribuindo na idéia de que os catalisadores com acidez intermediária apresentam melhores conversões, mesmo aumentando teores do mesmo ao meio reacional.

É importante frisar, que muitos autores relatam elevadas conversões da celulose, mas em contrapartida as concentrações de catalisadores são elevadas, chegando ser até 50% do total de substrato (celulose), condições reacionais severas, como temperaturas elevadas de até 400°C e tempos reacionais de até 48h (YABUSHITA et al., 2014). Nesta linha de raciocínio Wang et al. (WANG et al., 2012), publicaram trabalhos que mostram conversões de celulose usando catalisadores de Ru/CNT, sob temperatura de 225°C, obtendo conversões de 38%. Assim como Chambon et al. (CHAMBON et al., 2012), 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% de conversão da celulose.

4.5 - PRODUTOS FORMADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DA CELULOSE

Através dos testes reacionais anteriormente descritos, foram observados os seguintes produtos reacionais: glicose, frutose, manose, HMF, celobiose, 1,6-anidroglicose e ácido láctico. Nas reações realizadas na ausência de catalisador e em presença de ácido sulfúrico e TiO₂ foram detectados e identificados, além dos referidos produtos, os seguintes: ácido fórmico, ácido levulínico, ácido acético e entre outros ácidos orgânicos, Figura 32.

A partir da formação da glicose, via ácida, existem outras rotas paralelas que podem ocorrer, gerando diferentes subprodutos por meio de reações de oxidação, redução, aminação, cianidação, eterificação, glicosidação, esterificação, isomerização e epimerização. Possibilitando a obtenção de uma variedade de compostos acíclicos, furanosídicos ou piranosídicos (FERREIRA et al., 2009).

A glicose, que pode ser sintetizada através da hidrólise da celulose, é um precursor versátil para produtos químicos valiosos, tais como os plásticos biodegradáveis e etanol. Além disso, o hidroximetilfurfural (HMF), ácidos orgânicos, e outros derivados da reação são de grande valor como matéria-prima na indústria biológica e de plásticos biodegradáveis. Assim, a conversão da celulose tem atraído um interesse mundial, no entanto, sua degradação eficaz é um desafio, porque o polímero tem propriedades rígidas, quimicamente estáveis e insolúveis em água. Um grande número de estratégias estão sendo aplicadas neste campo para melhor obtenção dos produtos de interesse (MIZUHO et al, 2014).

O processo de obtenção da frutose pode ser realizado por meio da isomerização da glicose e, uma vez que o processo de obtenção vem melhorando, seu custo vem sendo gradualmente reduzido (CORMA; FERREIRA et al., 2007; 2009).

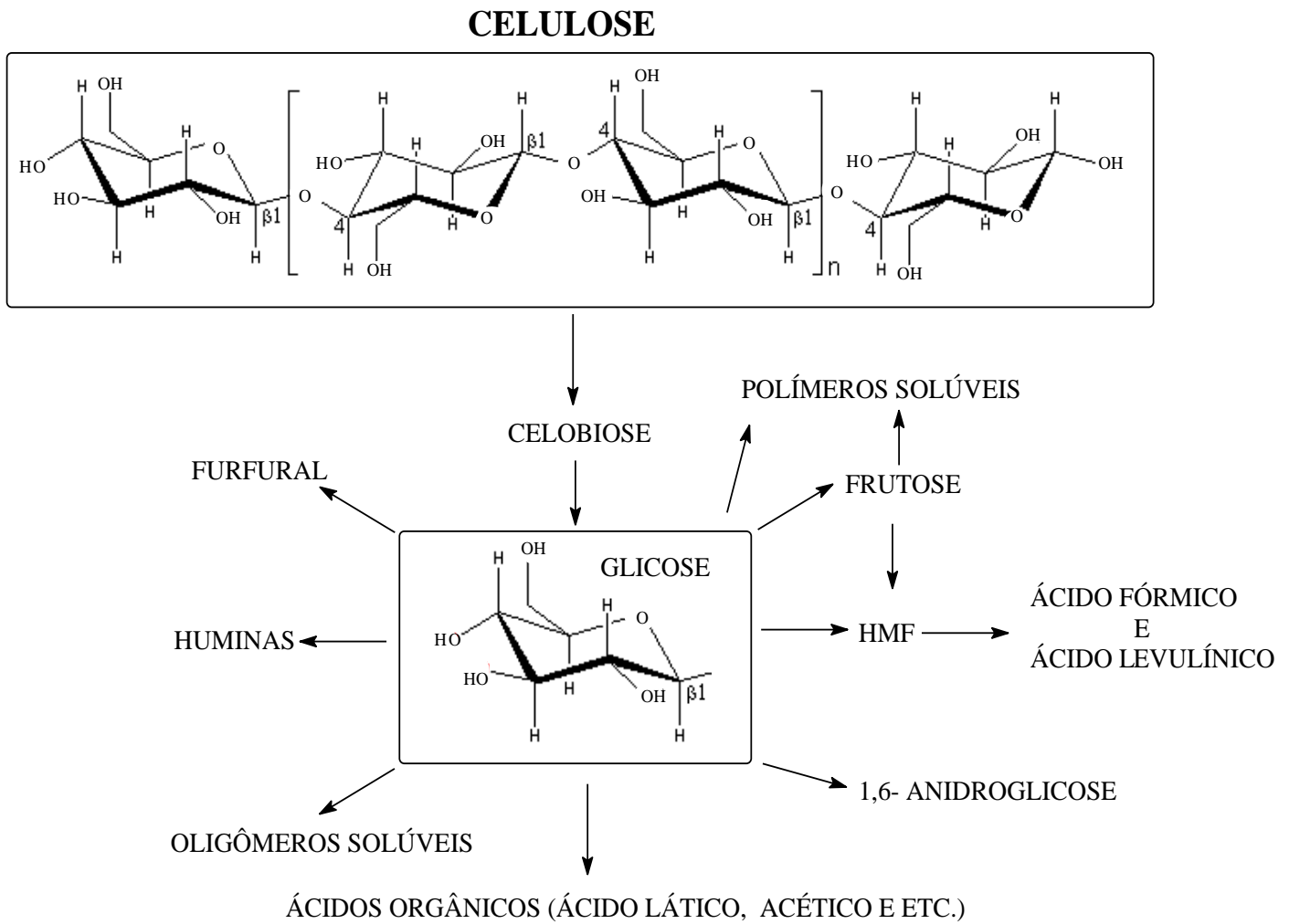
O processo de síntese do HMF pode ocorrer via catálise ácida, através da tripla desidratação de hexoses (principalmente glicose e frutose). Oligossacarídeos e polissacarídeos podem ser utilizados como fonte para produção de HMF (MIZUHO et al., 2014).

O ácido fórmico e levulínico são formados pela desidratação, em meio ácido, de hexoses para a formação do HMF e pela subsequente hidratação do HMF. (MARIANI et al., 2013).

O processo que resulta na formação de ácido láctico é dado a partir de reações do tipo retro-aldol, seguido de uma dupla desidratação da glicose (TAKU et al, 2007). Quando a molécula de glicose perde algumas moléculas de água, existe a possibilidade de formação da 1,6-anidroglicose (SASAKI et al., 2008).

Além dos produtos reportados anteriormente, outras formas de derivados da degradação e hidrólise da celulose podem ser determinados. Polímeros solúveis e huminas podem ser formados a partir de intermediários da reação de desidratação de hexoses, glicose e frutose (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2013). Assim como esses produtos, oligômeros solúveis podem também ser formados a partir da auto-hidrólise ou hidrólise ácida da celulose (CHAMBON et al., 2011).

Figura 32. Possíveis produtos formados a partir da conversão da celulose.



Fonte: Autor, 2015.

Nas Tabelas 10 e 11 encontram-se os resultados de rendimento dos catalisadores estudados a 190°C por 1, 2 e 4h. Entretanto, a fim de melhorar o entendimento/visualização do rendimento, os dados serão discutidos por classe de catalisadores.

Tabela 10. Rendimento (%) aos produtos formados da celulose convertida a partir das reações realizadas a 190 °C, 60 mL de H₂O, 2,69. 10⁻⁵ mol de catalisador.

Catalisador	Tempo (h)	Glicose	Manose	Celobiose	HMF	1,6 anidro-glicose	Frutose	Ácido Lático	Ácido Fórmico	Ácido Levulínico	Ácido Acético
5% MoO ₃ /TiO ₂	1	6,5	0,5	5	0,5	Nd	4	nd	nd	nd	nd
	2	6,5	3,5	3,5	2	1	3	0,5	nd	nd	nd
	4	3,5	nd	1	3,5	Nd	2,5	1	nd	nd	nd
15% MoO ₃ /TiO ₂	1	10,5	nd	6	1	1	5,5	0,5	nd	nd	nd
	2	9	5	5	3	2	4,5	1	nd	nd	nd
	4	5	nd	1	3	Nd	3	0,5	nd	nd	nd
25% MoO ₃ /TiO ₂	1	11	1	5,5	1,5	2	5	nd	nd	nd	nd
	2	9,5	3	3	2,5	5	6	1	nd	nd	nd
	4	8,5	nd	3,5	Nd	Nd	3	1,5	1	nd	nd
2% SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	1	9	0,5	8	0,5	0,5	7	0,5	0,5	0,5	1
	2	21	5	5	2,5	0	4	0,5	nd	nd	nd
	4	7,5	nd	1,5	3,5	Nd	2	1	nd	nd	nd
4% SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	1	9	nd	6,5	0,5	1,5	5	1,5	1	nd	nd
	2	26	6,5	5	5,5	1	6	nd	nd	nd	nd
	4	7,5	nd	1	4,5	nd	4	nd	nd	nd	nd
TiO ₂	1	4	nd	3,5	1	1	3	nd	2	1	1
	2	5	2,5	2,5	1,5	0,5	3	nd	nd	nd	nd
	4	4	nd	1,5	nd	nd	4	nd	nd	nd	nd
H ₂ SO ₄	1	42	nd	2	4	1	nd	nd	nd	nd	nd
	2	34	1	1	4,5	1	6,5	nd	nd	1,5	nd
	4	35	nd	0,5	7	1	5	1	2	3,5	0,5
Sem Catalisador	1	3,5	nd	3	0,5	0,5	nd	nd	nd	nd	nd
	2	7	2	2	3	1	3	0,5	nd	nd	nd
	4	10	nd	4,5	5	1	4	1	nd	nd	nd

nd = Não detectado

Tabela 11. Rendimento (%) aos produtos formados da celulose convertida a partir das reações realizadas a 190 °C, 60 mL de H₂O, 1,345. 10⁻⁴ mol de catalisador.

Catalisador	Tempo (h)	Glicose	Manose	Celobiose	HMF	1,6 anidro-glicose	Frutose	Ácido Lático	Ácido Fórmico	Ácido Levulínico	Ácido Acético
5% MoO ₃ /TiO ₂	1	8,5	1	5	0,5	1	4,5	1	0,5	0,5	0,5
	2	8,5	0,5	4	2	2	5	nd	nd	nd	nd
	4	5	5	0,5	1	7,5	2,5	2,5	2,5	0,5	1,5
15% MoO ₃ /TiO ₂	1	7	0,5	2,5	1	9	7,5	0	nd	0,5	1
	2	7	0,5	1,5	1,5	8	5,5	1	1	nd	1
	4	2,5	2,5	1	1	7,5	3,5	2,5	3	0,5	1,5
25% MoO ₃ /TiO ₂	1	4,5	0,5	1,5	1	9	4,5	0	nd	nd	1
	2	3	0,5	1	1,5	6	3	1,5	1,5	nd	1
	4	2,5	2,5	0,5	1	2,5	2,5	2	1,5	0,5	1
2% SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	1	13	nd	6	1	Nd	5,5	0,5	nd	nd	nd
	2	14,5	nd	4	2,5	0,5	4,5	nd	nd	nd	nd
	4	10,5	10,5	1	2,5	0,5	2	0,5	0,5	nd	nd
4% SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	1	18	0,5	6,5	1,5	Nd	8	1	0,5	nd	nd
	2	19,5	nd	4	3,5	0,5	3,5	nd	nd	nd	nd
	4	14	14	2	3,5	0,5	3	0,5	0,5	nd	nd
TiO ₂	1	3	nd	2	0,5	Nd	2	nd	0,5	0,5	1
	2	6	nd	3	0,5	0,5	4	nd	nd	nd	nd
	4	6,5	6,5	2,5	3	0,5	1	0,5	0,5	nd	nd

nd = Não detectado

4.5.1- EFEITO DO TEMPO REACIONAL SOBRE PRODUTOS

O tempo é uma componente primordial para o sistema de medições, usado para sequenciar eventos, para comparar as durações, os seus intervalos, e para quantificar o movimento. Neste aspecto usa-se o tempo para acompanhar reações e tentar entendê-las. Levando em consideração estes aspectos, pode-se fazer uma correlação entre o tempo reacional com a cinética química, que é o ramo da química que estuda a rapidez das reações químicas, bem como os fatores que a influenciam. A velocidade, de uma reação química indica a variação da quantidade de reagentes e/ou produtos com o passar do tempo.

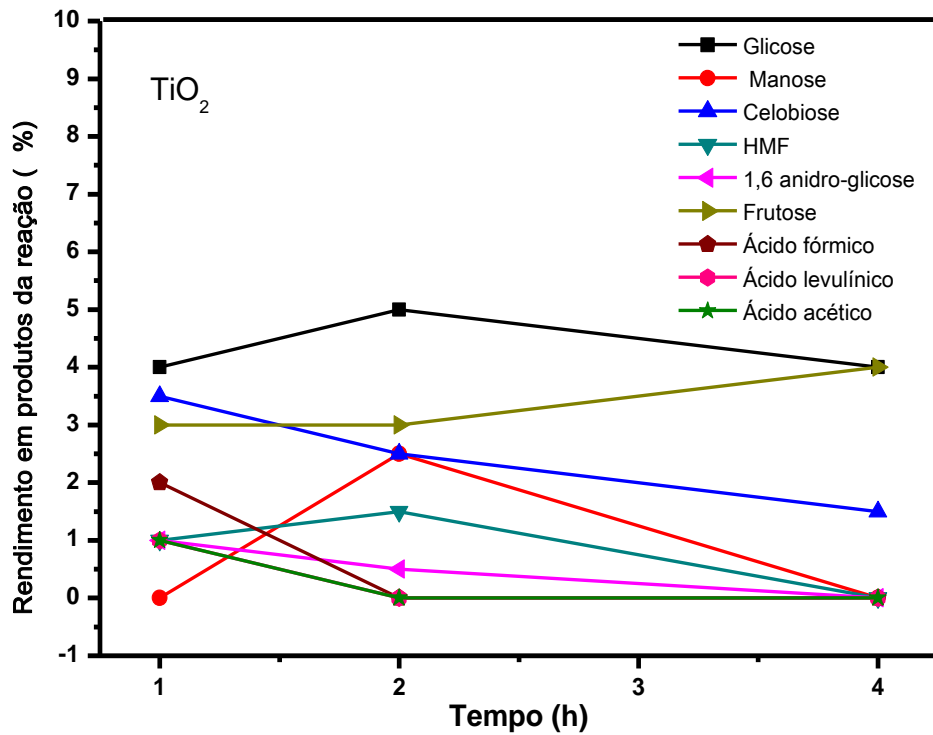
$$\text{Velocidade da reação de X} = \Delta[X] / \Delta t \quad (6)$$

onde, $\Delta[X]$ é igual a variação da concentração do reagente ou produto formado e Δt é a variação do tempo . Neste contexto, este tópico faz um estudo do comportamento dos diferentes tipos de catalisadores durante 1, 2 e 4 horas de reação e seus respectivos rendimentos aos produtos formados.

4.5.1.1- CATALISADORES: H₂SO₄, TiO₂, 5% MoO₃/TiO₂, 15% MoO₃/TiO₂ e 25% MoO₃/TiO₂

A Figura 33 mostra que o uso do catalisador TiO₂ em reações de hidrólise em diferentes tempos reacionais, mostra seletividade para a formação de glicose, sorbitol e HMF, aumentando o rendimento durante as primeiras duas horas de reação. Após duas horas de reação, o rendimento em glicose, manose e HMF diminui, enquanto, o rendimento à frutose aumenta, indicando que pode ter ocorrido a isomerização da glicose à frutose (CORMA; FERREIRA et al.,2007; 2009).

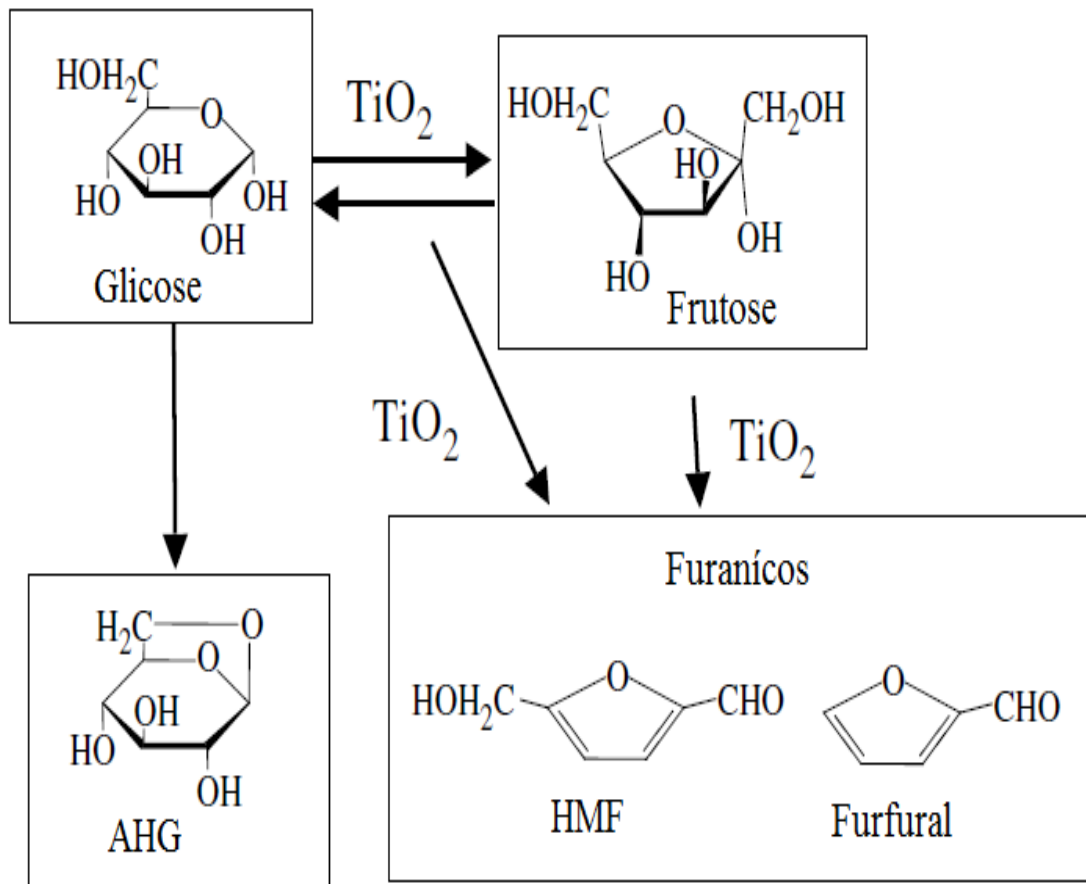
Figura 33. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de TiO_2 a 190°C por 1, 2 e 4h.



Fonte: Autor, 2015.

Há também a formação de ácidos orgânicos durante as reações de hidrólise usando o óxido de titânio (TiO_2) como catalisador, Fig. 34. Dentre os ácidos orgânicos destacam-se o ácido fórmico, levulínico e acético. Estes, em decorrência do aumento no tempo da reação, reduzem suas concentrações no sistema reacional. Acredita-se que essa redução da concentração é devida a sucessivas reações paralelas de desidratação, degradação, entre outras, formando supostamente diferentes subprodutos, entre eles: gases, polímeros solúveis e huminas (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2013). Estes resultados de rendimento podem ser mostrados através da ilustração das possíveis rotas ao uso de sistemas TiO_2 , Figura 36.

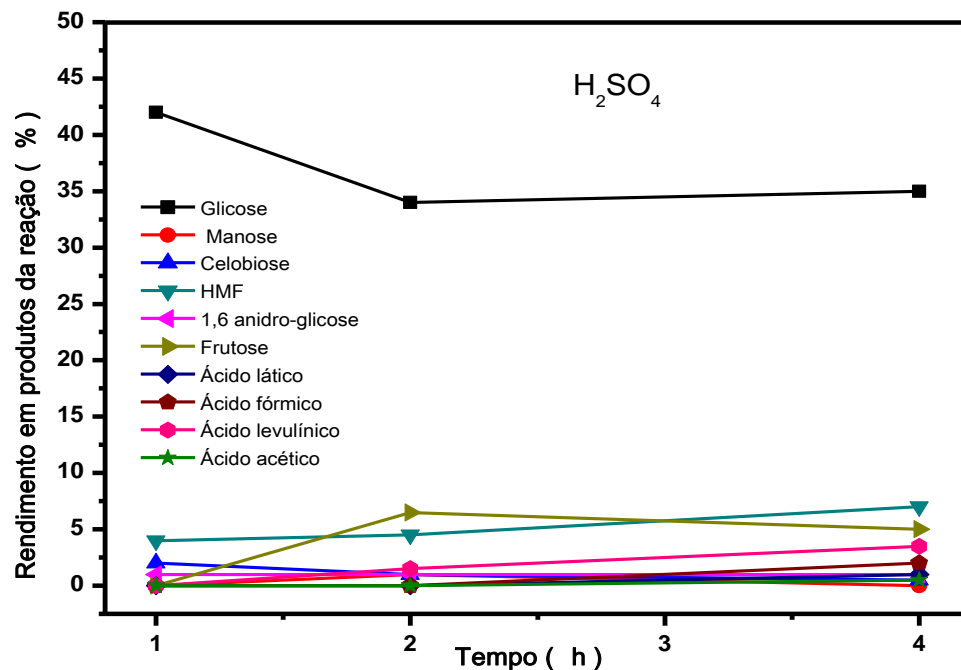
Figura 34. Possíveis rotas propostas por Watanabe et al, 2005, para demonstrar quais produtos são obtidos a partir da desidratação da glicose sob temperatura de 200°C.



Fonte: Watanabe et al., 2005. Adaptada pelo Autor, 2015.

A Figura 35, ilustra o rendimento em produtos usando H_2SO_4 como catalisador em reações de hidrólise à 190 °C durante 1, 2 e 4h. Nota-se que a quantidade de HMF e ácido levulínico aumenta progressivamente com o tempo reacional. Este catalisador em reações de hidrólise promove a formação de muitos subprodutos que podem ser ácidos orgânicos, HMF e açúcares, dentre outros não quantificados.

Figura 35. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de H_2SO_4 a $190^\circ C$ por 1, 2 e 4h.

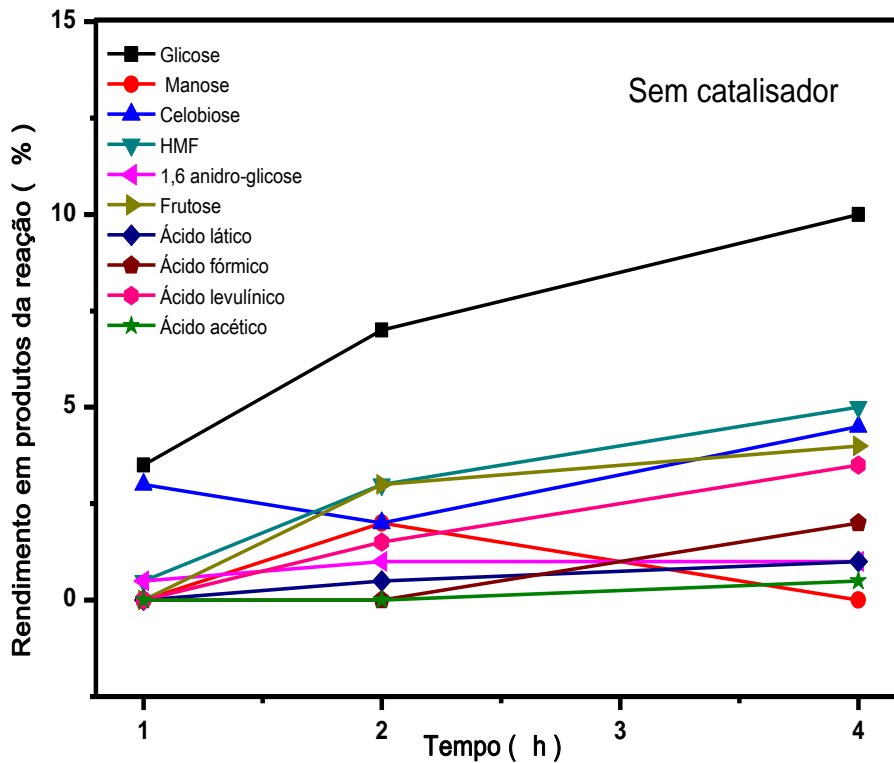


Fonte: Autor, 2015.

A frutose não é produzida durante a primeira hora de reação, entretanto alcança um máximo de rendimento com duas horas, diminuindo em seguida. É visto uma mudança levemente ascendente na quantidade de ácidos orgânicos, assim como, na quantidade de manose nas primeiras 2 horas de reação, com um decréscimo em seguida. Observou-se também um leve aumento do rendimento quanto à formação de HMF e glicose a partir de duas horas de reação, enquanto o rendimento para glicose diminui. Tal fato pode ser justificado por reações de isomerização da frutose para originar glicose ou reações de desidratação da frutose para originar HMF (CORMA; FERREIRA et al., 2007; 2009).

As reações sem catalisador apresentaram rendimento máximo inferior a 10%, Fig. 36. É observado um aumento no rendimento em glicose, HMF, 1,6-anidroglicose, frutose, ácido levulínico, ácido acético, ácido fórmico e ácido láctico, durante o decorrer do tempo.

Figura 36. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, sem catalisador a 190°C por 1, 2 e 4h.

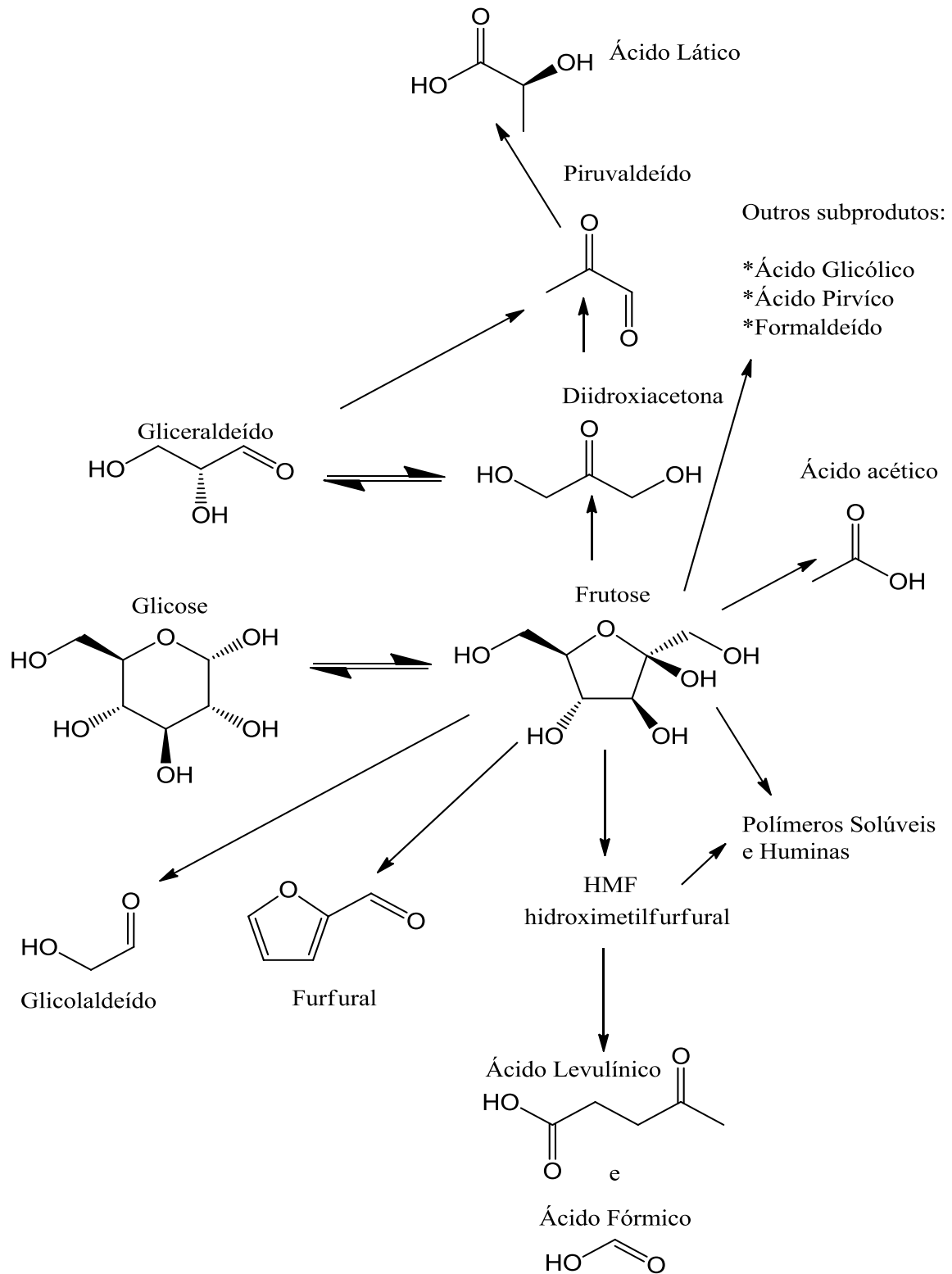


Fonte: Autor, 2015.

O rendimento em celobiose apresentou a princípio uma leve diminuição entre a primeira e segunda hora de reação, seguindo de um aumento até completar-se 4 horas de reação, o que pode ser explicado em decorrência das variações na conversão desse dímero em glicose. Entretanto, o rendimento em manose da reação aumenta durante as primeiras duas horas de reação, alcançando rendimento máximo, diminuindo em seguida até 4 horas de reação.

A literatura especifica alguns caminhos por onde deve ser seguida a formação dos possíveis produtos das reações de hidrólise / degradação da celulose partindo do preceito que o principal produto desta reação é a glicose, Figura 37. O sistema adotado é um autocatalítico a partir de elevadas temperaturas em águas supercríticas para promover as transformações (ASGHARI et al., 2006).

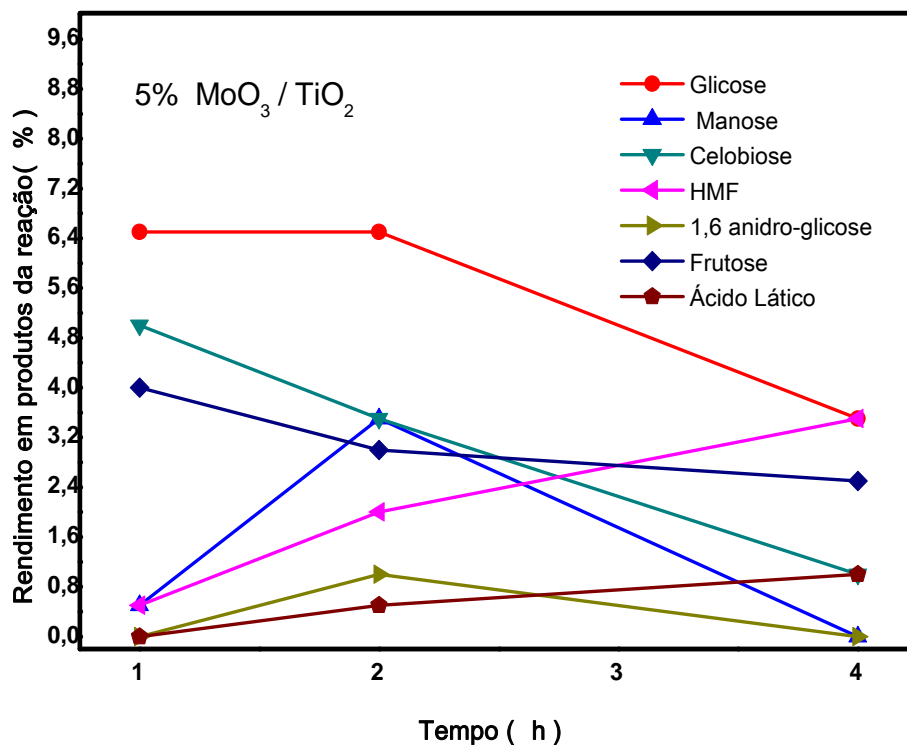
Figura 37. Produtos da transformação da glicose decorrentes de reações paralelas em sistemas hidrotermais.



Fonte: Asghari et al., 2006. Adaptado pelo autor, 2015.

O catalisador 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ apresentou uma redução do rendimento para glicose, frutose e celobiose quando o tempo reacional foi elevado, Fig. 38. Já o rendimento em manose e 1,6-anidroglicose aumentou durante as duas primeiras horas e em seguida diminuiu. É nítido o crescimento no rendimento em ácido lático e HMF com o aumento do tempo reacional. Um fator importante determinante por esta reação foi o maior rendimento quanto à produção de glicose, HMF e frutose, após quatro horas de reação.

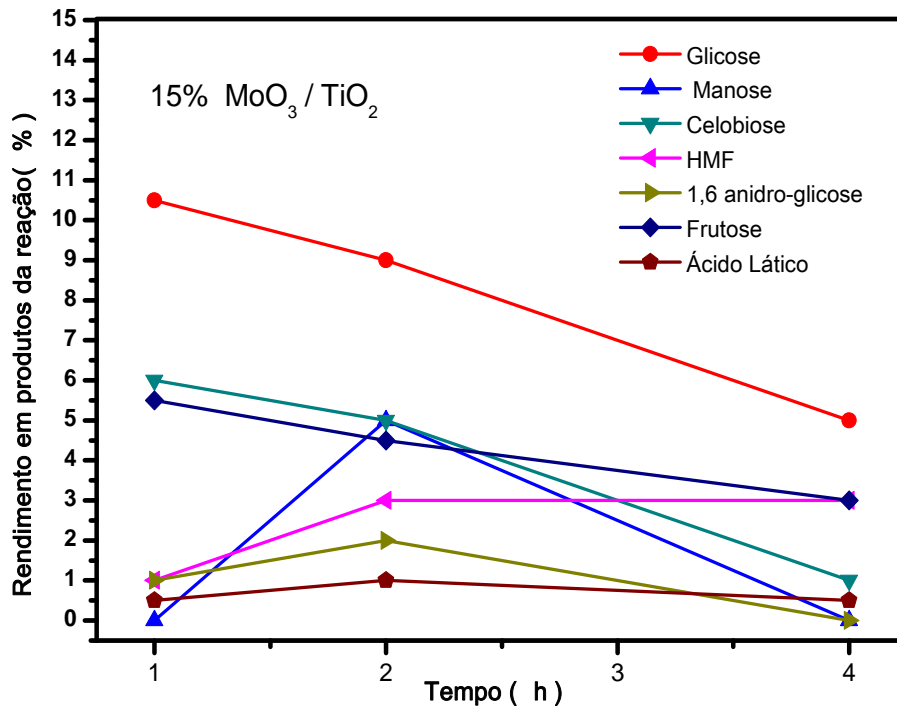
Figura 38. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h.



Fonte: Autor, 2015.

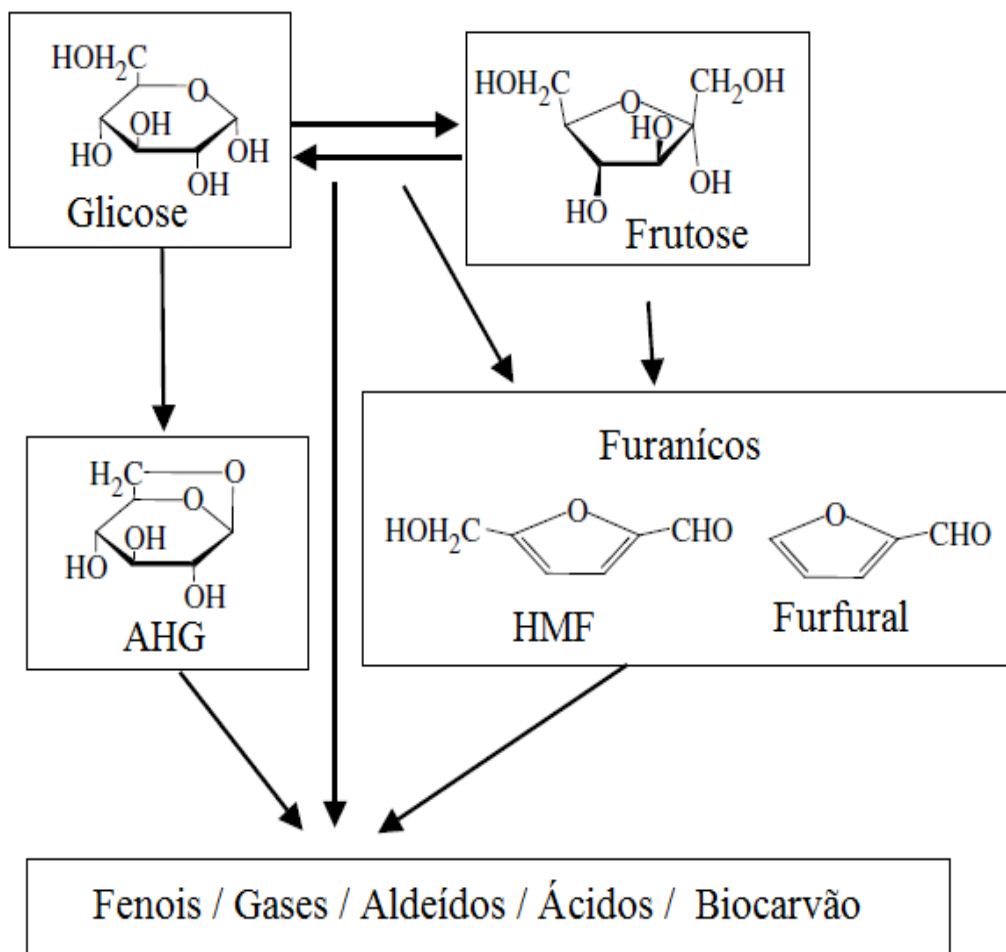
A Figura 39, mostra que o catalisador 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ promoveu mudanças significativas quanto ao rendimento. O rendimento em glicose, celobiose e frutose tiveram um declive com o aumento do tempo reacional, enquanto que o percentual de HMF e ácido lático apresentou um rendimento crescente.

Figura 39. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de $15\% \text{ MoO}_3/\text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h.



Fonte: Autor, 2015.

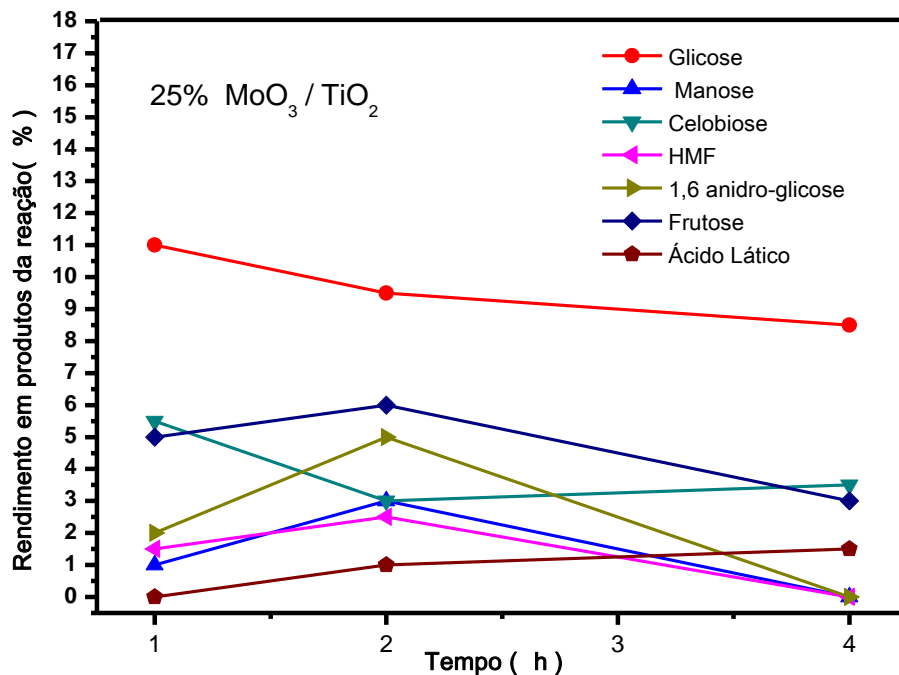
A manose apresentou um comportamento diferente dos demais. Inicialmente, houve um aumento crescente no seu rendimento, atingindo seu máximo em 2 horas. Alguns trabalhos relatam este comportamento na formação de diversos produtos. Watanabe et al., 2005, salienta as possíveis rotas que dão origem a novos produtos, corroborando os resultados apresentados neste trabalho para estes sistemas catalíticos, Fig. 40.



Fonte: Watanabe et al., 2005. Adaptada pelo Autor, 2015.

O catalisador 25% MoO₃/TiO₂, Figura 41, mostrou um comportamento diferente quanto a formação de glicose, pois a sua diminuição foi mais amena quando comparada aos demais catalisadores de molibdênio. A celobiose manteve o mesmo perfil de formação durante as 4 horas de reação, mas obteve menor rendimento. Há formação de um grau crescente de ácido lático com o tempo, enquanto os demais produtos formados apresentaram uma redução no seu rendimento com o aumento do tempo reacional.

Figura 41. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de $25\% \text{ MoO}_3/\text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h.



Fonte: Autor, 2015.

Foi observado que os diferentes sistemas catalíticos apresentaram comportamentos diferentes quanto ao rendimento em produtos ao longo das horas de reação. É possível verificar que para os três sistemas catalíticos contendo molibdênio, o rendimento em glicose foi superior o rendimento dos demais produtos, com exceção do catalisador H_2SO_4 , usado com fins comparativos.

É importante destacar que os sistemas sob diferentes concentrações de molibdênio favoreceram a formação de HMF, frutose, 1,6-anidroglicose, ácido lático, celobiose, além do seu produto principal, glicose. O rendimento em açúcares fermentescíveis (glicose, frutose e manose) foi superior aos demais produtos quantificados.

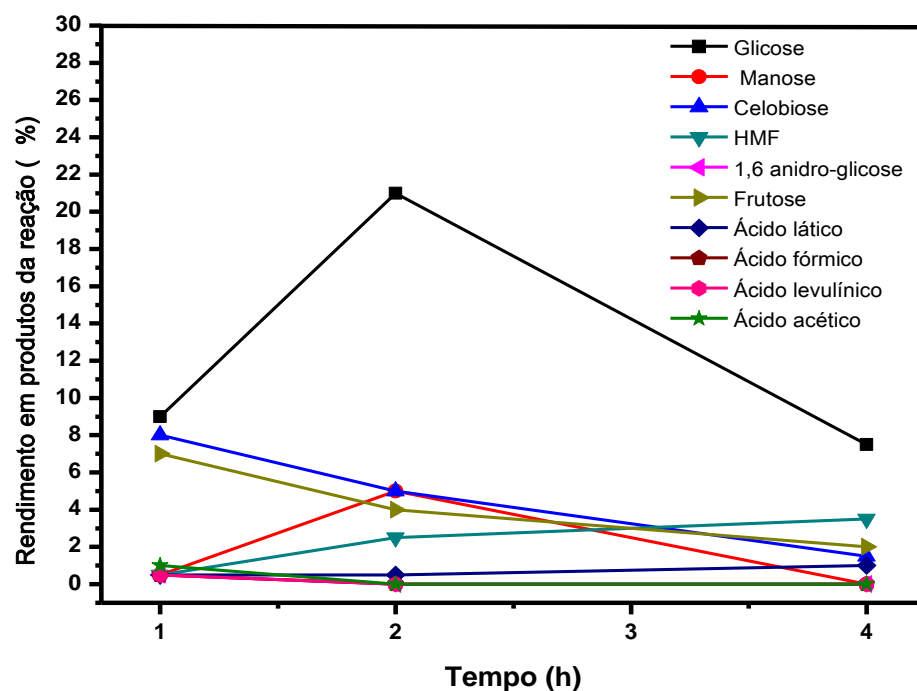
4.5.1.1- CATALISADORES: $2\% \text{ SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e $4\% \text{ SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

A literatura relata que os óxidos sulfatados tais como ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 e Fe_2O_3 são fortes catalisadores ácidos sólidos que possui alta estabilidade térmica, forte acidez e altas atividades catalíticas em muitas reações ecologicamente correta. Óxidos metálicos sulfatados têm atraído atenção considerável no sentido porque as propriedades químicas do

metal são alteradas pela presença de grupos sulfato (NARASIMHARAON et al., 2014). Os óxidos sólidos ácidos sulfatados têm muitas aplicações em reações catalisadas por ácido na indústria, tais como isomerização, nitração, redução, alquilação e acilação. Entre os sólidos ácidos e superácidos, zeólitas e zircônia sulfatada são os mais extensamente estudado (YADAV et al, 2014). No entanto, há uma escassez de literatura que trata o uso de catalisadores heterogêneos sulfatados para a reação de conversão da celulose.

Na Figura 42 encontram-se os produtos reacionais conduzidos sobre o catalisador 2% $\text{SO}^{2-}_4/\text{TiO}_2$. O rendimento desses sistemas em glicose foi bem acentuado, principalmente no tempo reacional de 2 horas, onde o mesmo apresentou um percentual de 21%. Foi observado também que com o aumento do tempo reacional o rendimento em glicose aumentou, em um primeiro estágio (entre a primeira e segunda hora de reação), e diminuiu em um segundo estágio (entre a segunda e quarta hora de reação).

Figura 42. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de 2% $\text{SO}^{2-}_4/\text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h.



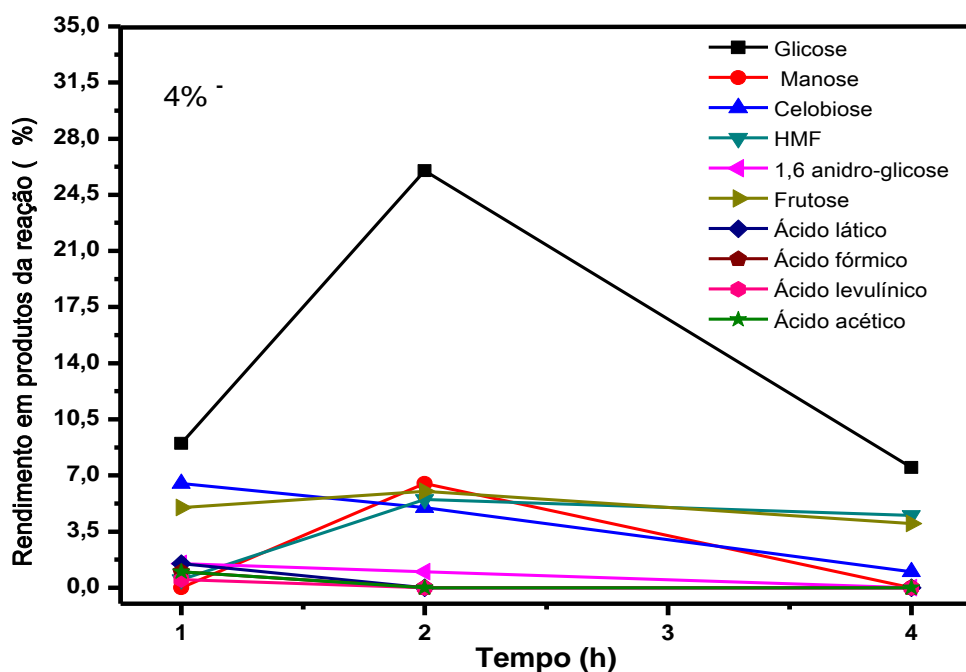
Fonte: Autor, 2015.

Entre os produtos em destaque, encontra-se também a frutose e a celobiose, que apresentaram rendimento similar, e o mesmo perfil de decréscimo do rendimento com o

aumento do tempo reacional. Ao contrário da frutose e celobiose, o HMF e ácido láctico, apresentaram rendimento crescente com o aumento do tempo reacional. Alguns ácidos orgânicos também foram quantificados, mas de forma bem branda ao compará-los aos demais. Dentre estes ácidos orgânicos destacam-se, ácido levulínico, ácido acético, ácido fórmico, que mesmo apresentando baixo rendimento foi importante no estudo desses sistemas catalíticos.

A Figura 43, mostra que as reações com o catalisador 4% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ apresentaram perfil semelhante ao catalisador 2% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$, com um leve aumento no rendimento de forma geral. O rendimento máximo em glicose foi em 2 horas de reação, apresentando um percentual de cerca de 30%. Foi observado também que o aumento do tempo reacional o rendimento em glicose aumentou, em um primeiro estágio (entre a primeira e segunda hora de reação), e diminuiu em um segundo estágio (entre a segunda e quarta hora de reação), seguindo a mesma orientação ao longo do tempo da reação quando se usou o catalisador 2% $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_4^{2-}$. A manose também se manteve com mesmo tipo de comportamento, mas com percentual de rendimento inferior ao da glicose.

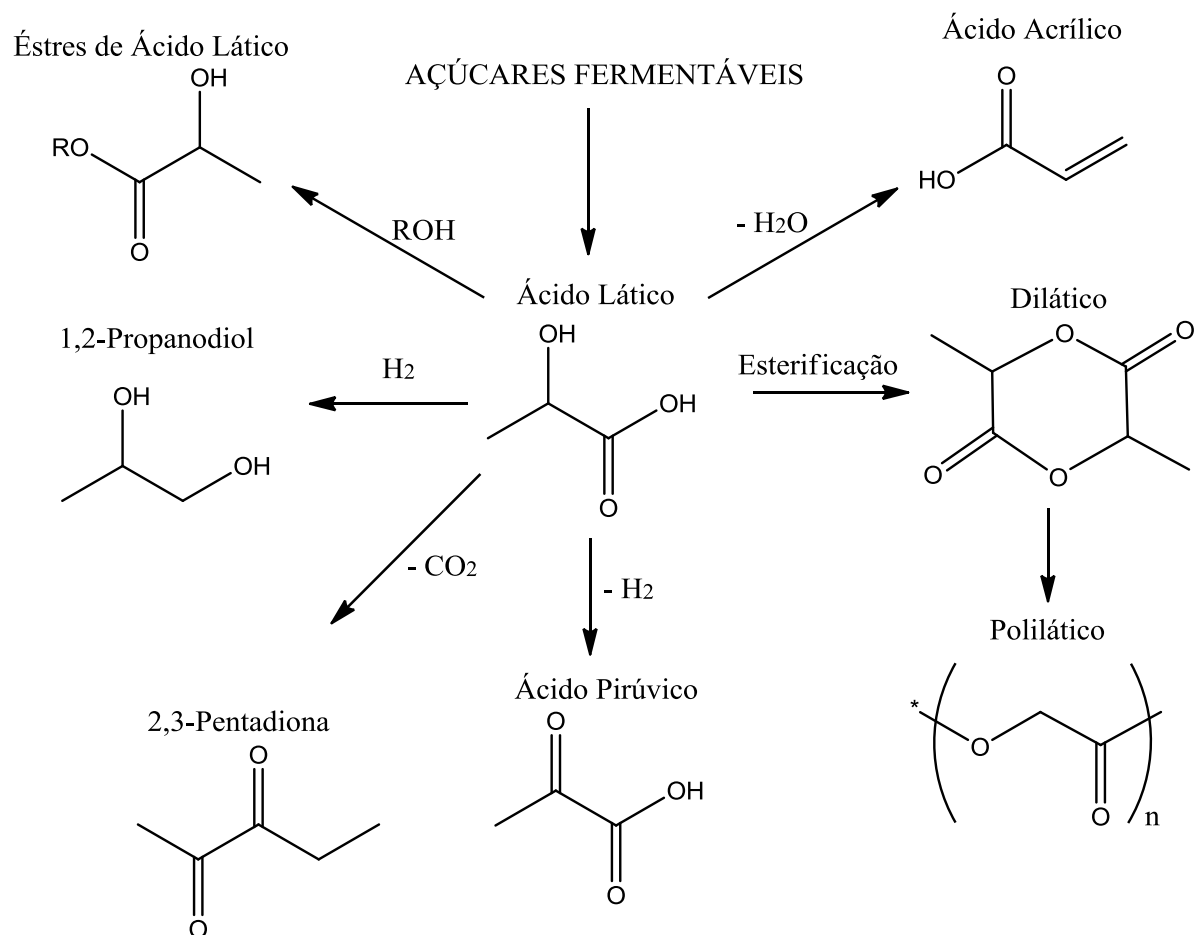
Figura 43. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de 4% $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h .



Fonte: Autor, 2015.

A celobiose apresentou resultado em rendimento próximo a 7% em duas horas de reação, seguido de uma redução com o aumento do tempo reacional. Entretanto, ao contrário da celobiose, o HMF e alguns ácidos orgânicos apresentaram rendimento crescente com o aumento do tempo reacional. Dentre estes ácidos orgânicos destacam-se, ácido láctico, ácido levulínico, ácido acético e ácido fórmico que, mesmo apresentando baixo rendimento, foi importante no estudo desses sistemas catalíticos. Uma suposição é que o ácido láctico pode se transformar e formar novos compostos, Fig. 44, onde estes podem ser utilizados como matéria-prima na criação de diversos produtos da indústria de química fina e materiais. (GALEZZOTE et al. , 2011).

Figura 44. Produtos obtidos de reações a partir de ácido láctico obtido de açúcares fermentáveis.



Fonte: Galezzot et al., 2011. Adaptado pelo Autor, 2015.

Foi observado que os catalisadores sulfatados apresentaram rendimentos superiores em açúcares, quando comparados aos catalisadores de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$. É possível notar uma semelhança dos sistemas sulfatados com o H_2SO_4 , pois os mesmos apresentaram a mesma gama de produtos e elevados rendimentos em açúcares.

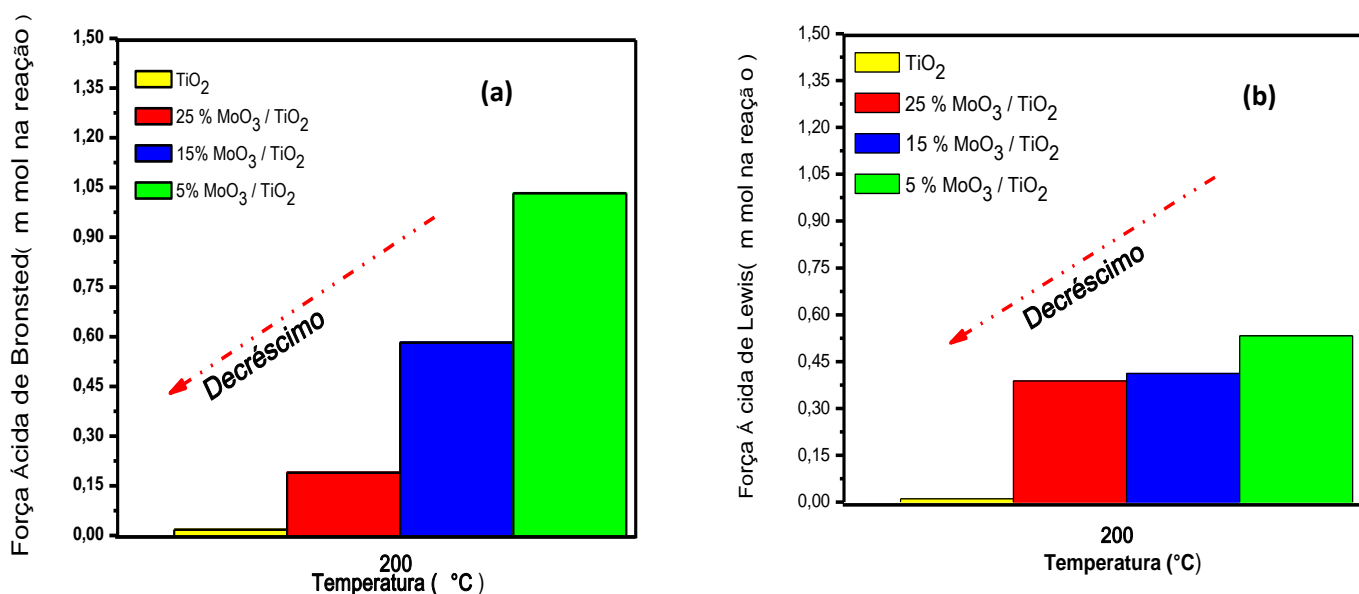
4.5.2 - EFEITO DA ACIDEZ SOBRE PRODUTOS FORMADOS

A partir do século XIX ampliou-se sobremaneira a utilização dos ácidos na indústria, como na catálise de reações químicas, com participação em diversos processos essenciais, tais como craqueamento, desidratação, isomerização, alquilação e desproporcionamento. As reações catalisadas por ácidos sejam sólidos ou líquidos, estão indubitavelmente dentre as mais importantes e as mais estudadas da química.

4.5.2.1- CATALISADORES: TiO_2 , 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

Através das figuras 45 (a) e (b) podem-se confirmar os relatos da literatura explanados anteriormente.

Figura 45. (a) Quantificação da força ácida estimada de sítios de Brønsted e (b) quantificação da força ácida estimada de sítios de Lewis em meio reacional (mmol), calculado através dos espectros de infravermelho com adsorção de piridina em $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de catalisador convertido em massa na reação, sob temperatura de 200°C , supondo para os catalisadores contendo molibdênio.



Fonte: Autor, 2015.

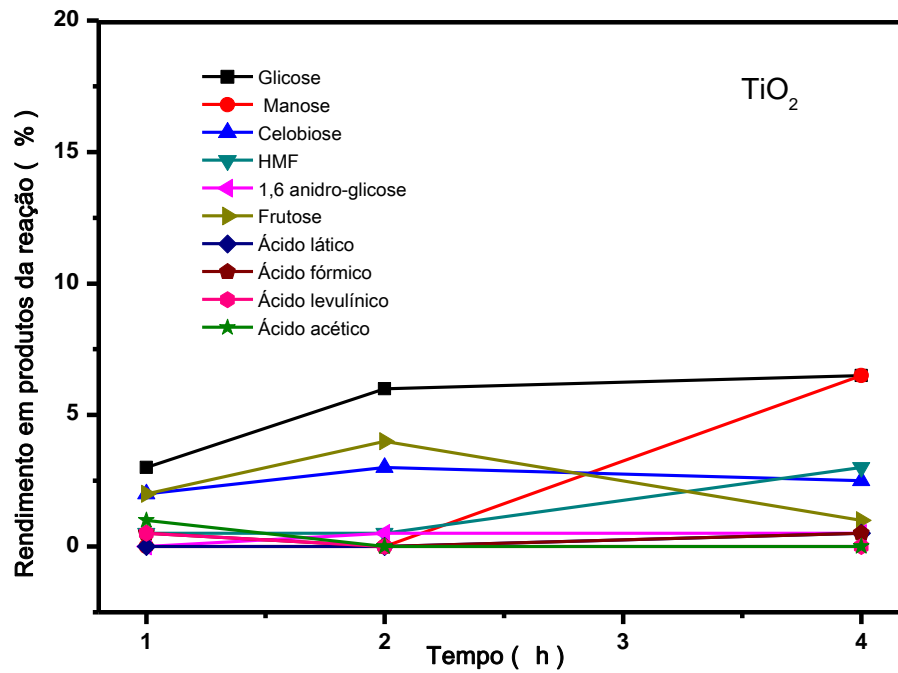
Através dos dados obtidos na Tabela 11, observou-se que os diferentes sistemas catalíticos apresentaram comportamentos diferentes quanto ao rendimento em produtos ao longo das horas de reação, isso pode estar correlacionado aos diferentes catalisadores usados e sua respectiva acidez.

É possível verificar que nos três sistemas catalíticos contendo molibdênio, ao rendimento em glicose foi superior aos demais, com exceção do sistema usando H_2SO_4 , ácido de Brønsted, que apresentou maiores valores de rendimento em glicose. Um dos fatores que também podem influenciar ao rendimento é a presença de sítios de ácidos de Lewis. A literatura reporta que a relação da concentração de ácidos Brønsted /Lewis pode influenciar a rendimento durante o decorrer da reação. (CHAMBON et al., 2011).

É nítido que os materiais que apresentaram maior acidez de Brønsted e Lewis alcançaram menor rendimento a açúcares, como visto na seção 4.5.1.1. Outro fator primordial é que os sistemas sólidos ácidos 5% MoO_3/TiO_2 , 15% MoO_3/TiO_2 e 25% MoO_3/TiO_2 favoreceram a formação de HMF, frutose, 1,6 - anidroglicose, ácido láctico, celobiose, além do seu produto principal, glicose. O rendimento em açúcares fermentescíveis (glicose, frutose e manose), foi superior aos demais produtos quantificados, principalmente aos que apresentaram acidez moderada de Brønsted e Lewis.

As Figuras 33 e 46 ao serem comparadas mostram que reações conduzidas com diferentes concentrações de catalisador, promovem mudanças quanto ao rendimento dos produtos. Portanto, verifica-se que menores concentrações de TiO_2 favorecem rendimento a glicose e manose inferiores aos sistemas com maiores proporções de catalisador. Um estudo sobre a acidez de Brønsted e Lewis e sua atuação em reações de transformação da glicose é de extrema importância para melhor entender as rotas possíveis e seus respectivos produtos.

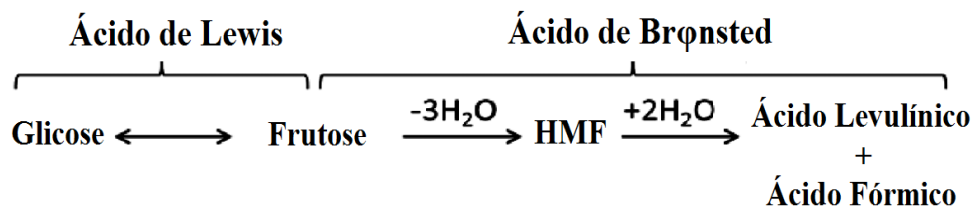
Figura 46. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de TiO_2 a 190°C por 1, 2 e 4h.



Fonte: Autor, 2015.

A Figura 47 apresenta uma possível rota para os catalisadores com sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Enquanto, os sítios ácidos de Lewis favorecem a isomerização da glicose à frutose, os sítios ácidos de Brønsted favorecem a desidratação para formar HMF e a formação de ácido levulínico e ácido fórmico. Ambas as reações são tipicamente catalisada por ácidos de Brønsted.(CHOUDHARY et al., 2013).

Figura 47. Isomerização de glicose em frutose e sua transformação em HMF e ácidos levulínicos e fórmico, por ácidos de Lewis e Brønsted.

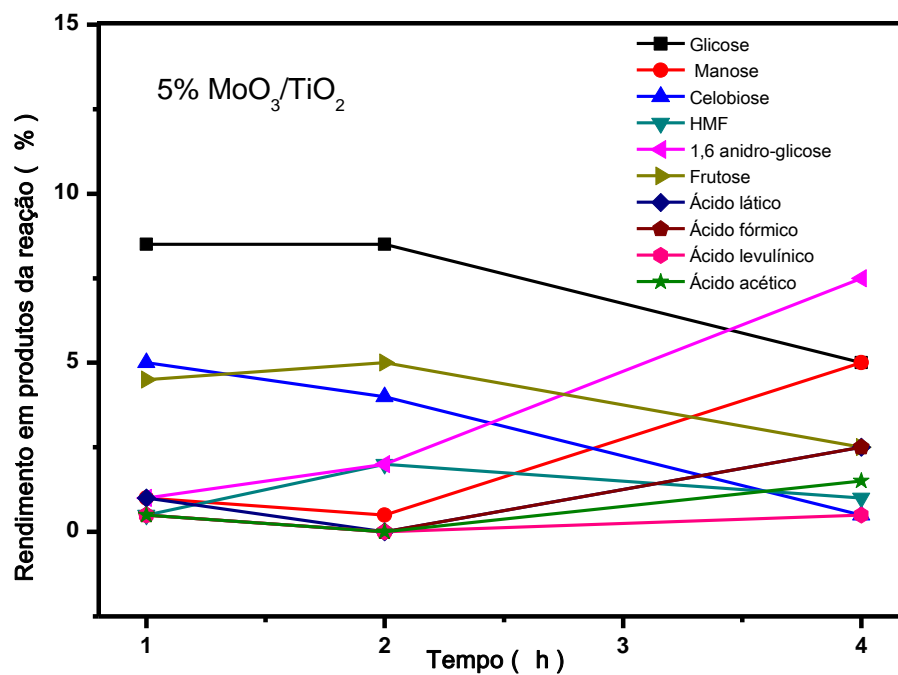


Fonte: Choudhary et al., 2013. Adaptada pelo autor, 2015.

Utilizando uma concentração de $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de TiO_2 é notório o aumento do rendimento em glicose e manose, com o aumento do tempo reacional. Ao contrário, os demais produtos apresentam declínio em seus rendimentos ao longo do tempo. Isso mostra a importância de um estudo específico sobre a acidez em meio reacional.

Como é visto a partir da Figura 48, o catalisador 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ apresentou com o aumento do tempo reacional, uma diminuição no rendimento à glicose, frutose e celobiose. Diferentemente do rendimento em glicose, o rendimento em sorbitol e 1,6-anidroglicose aumentou constantemente com o aumento do tempo reacional.

Figura48. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de 5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h.



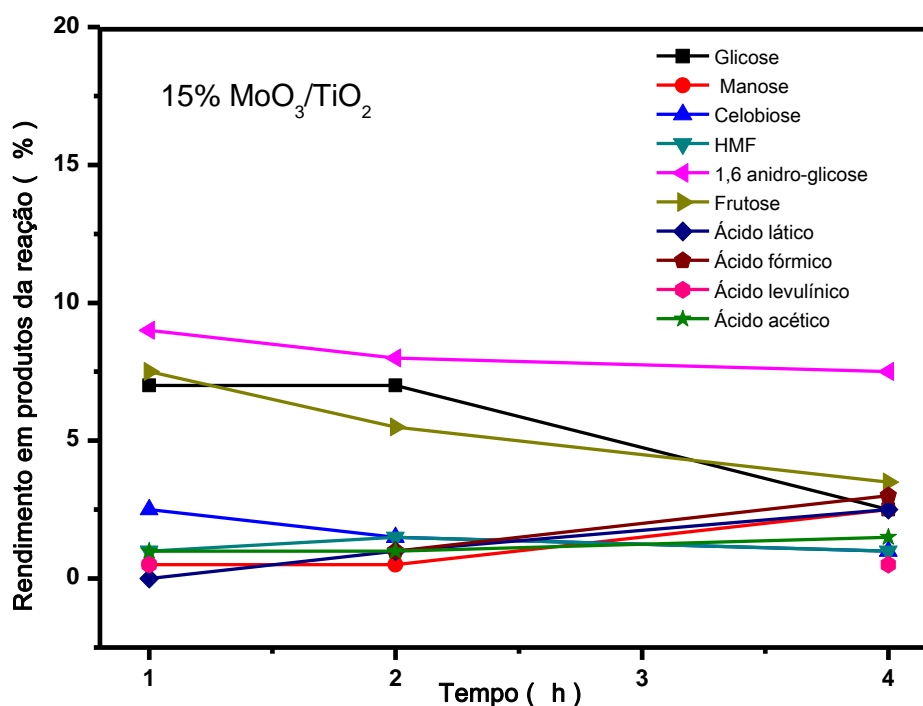
Fonte: Autor, 2015.

É nítido o crescimento no rendimento em ácidos orgânicos com o aumento do tempo reacional. Um fator importante determinado por esta reação é a maior concentração de 1,6 - anidroglicose, manose e glicose com o tempo reacional de 4 horas. Este fato pode está

associado aos altos teores de ácidos Brønsted presentes no meio reacional, visto que o mesmo é predominantemente superior aos de Lewis, Fig. 51.

A Figura 49, mostra que a o catalisador 15% MoO₃/TiO₂, com concentração de 1,345. 10⁻⁴ mol promoveu mudanças significativas quanto ao rendimento. Os rendimentos em glicose, celobiose e frutose apresentaram um declive com o aumento do tempo reacional, enquanto a 1,6-anidroglicose apresentou maior rendimento em qualquer tempo reacional. Os demais produtos, HMF, manose e ácidos orgânicos, foram aumentando ao longo do tempo de forma branda.

Figura 49. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose sobre 1,345. 10⁻⁴ mol de 15% MoO₃/TiO₂ a 190°C por 1, 2 e 4h.



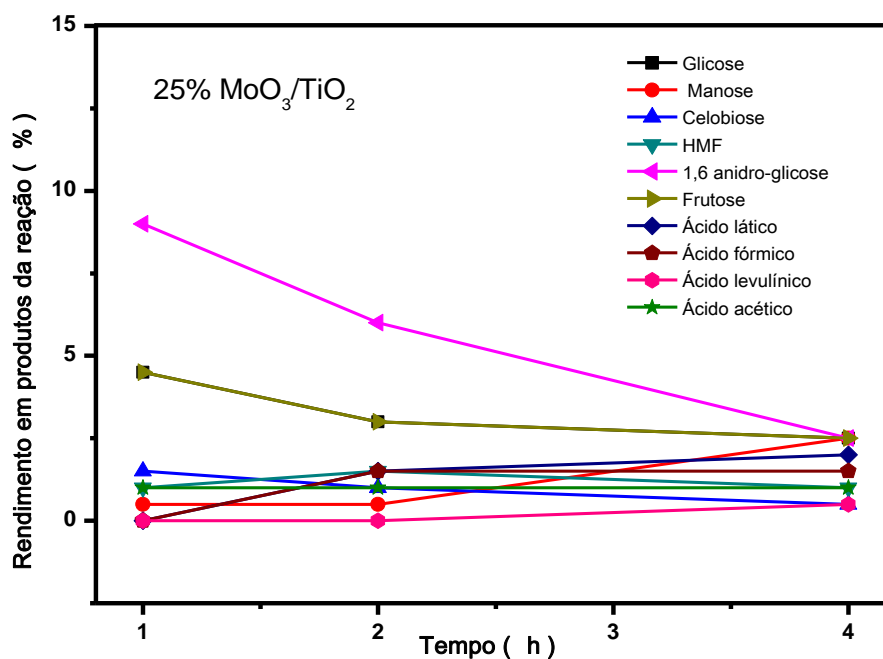
Fonte: Autor, 2015.

Este sistema reacional apresentou semelhança ao sistema que usa uma concentração de 2,69. 10⁻⁵ mol. A diferença é que estes sistemas apresentaram teores de 1,6 - anidroglicose superiores, mas o restante dos produtos mantiveram-se com os mesmos perfis de formação/transformação. Como já relatado anteriormente, estes sistemas contendo

molibdênio sob diferentes concentrações, apresentam rendimento superior em 1,6 - anidroglicose.

O uso do catalisador 25% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$, Figura 50, mostrou um comportamento diferente frente ao rendimento em 1,6 - anidroglicose, apresentando um declínio com o aumento do tempo reacional. Observa-se que o rendimento em 1,6 - anidroglicose muda seu comportamento à medida que se aumenta a acidez. O catalisador sólido mais ácido (5% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$) apresentou um aumento na formação de 1,6-anidroglicose. Já o 15% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ não apresentou grandes variações na sua formação durante as 4 horas de tempo reacional, entretanto o 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, que é o sólido menos ácido dos três citados, apresentou uma perfil de declínio para rendimento em 1,6 - anidroglicose. Os três mostraram-se aptos à glicose e frutose mesmo apresentando comportamentos de formação diferentes nos três sistemas catalíticos investigados.

Figura 50. Rendimento aos produtos solúveis conversão da celulose sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de 25% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h..



Fonte: Autor, 2015.

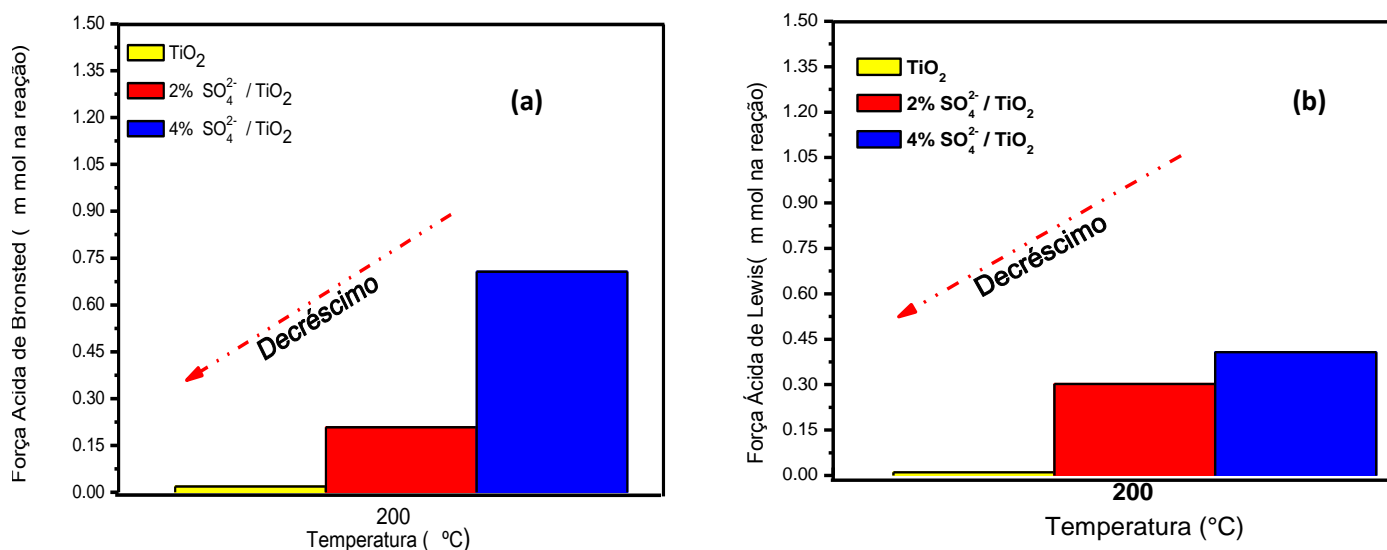
Um fato curioso, é que os ácidos orgânicos, manose, HMF e celobiose, apresentaram rendimentos baixos, mas de forma crescente ao longo do tempo. Uma característica comum

dos sólidos ácidos contendo sítios de Lewis e assistida nestes experimentos é a baixo rendimento em glicose e HMF após a reação de 4 horas (CHAMBON et al., 2011).

4.5.2.2- CATALISADORES: 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

A partir das Figuras 51 (a) e (b) confirmam-se os relatos da literatura que foram explanados anteriormente.

Figura 51. (a) Quantificação da força ácida estimada de sítios de Brønsted e (b) quantificação da força ácida estimada de sítios de Lewis em meio reacional (mmol), 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: TiO_2 , 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ e 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$.

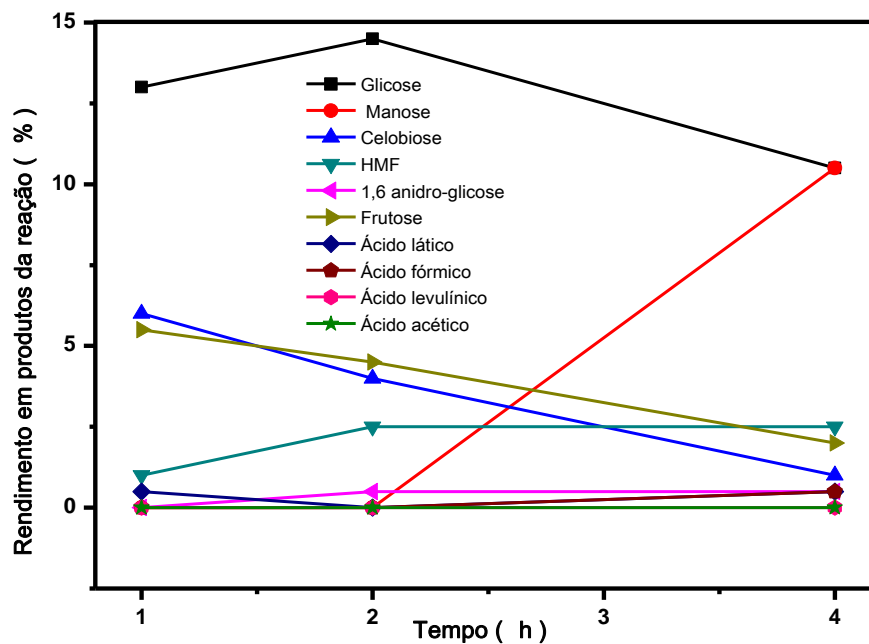


Fonte: Autor, 2015.

A Figura 52, mostra que as reações com o catalisador 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ apresentam-se de forma diferente aos demais catalisadores citados anteriormente contendo MoO_3 . O rendimento desses sistemas em glicose foi bem acentuado, principalmente no tempo

reacional de 2 horas, onde o mesmo apresentou percentual em rendimento próximo a 15%. Foi observado também que com o aumento do tempo reacional o rendimento em glicose aumentou em um primeiro estágio (entre a primeira e segunda hora de reação) e diminuiu em um segundo estágio (entre a segunda e quarta hora de reação).

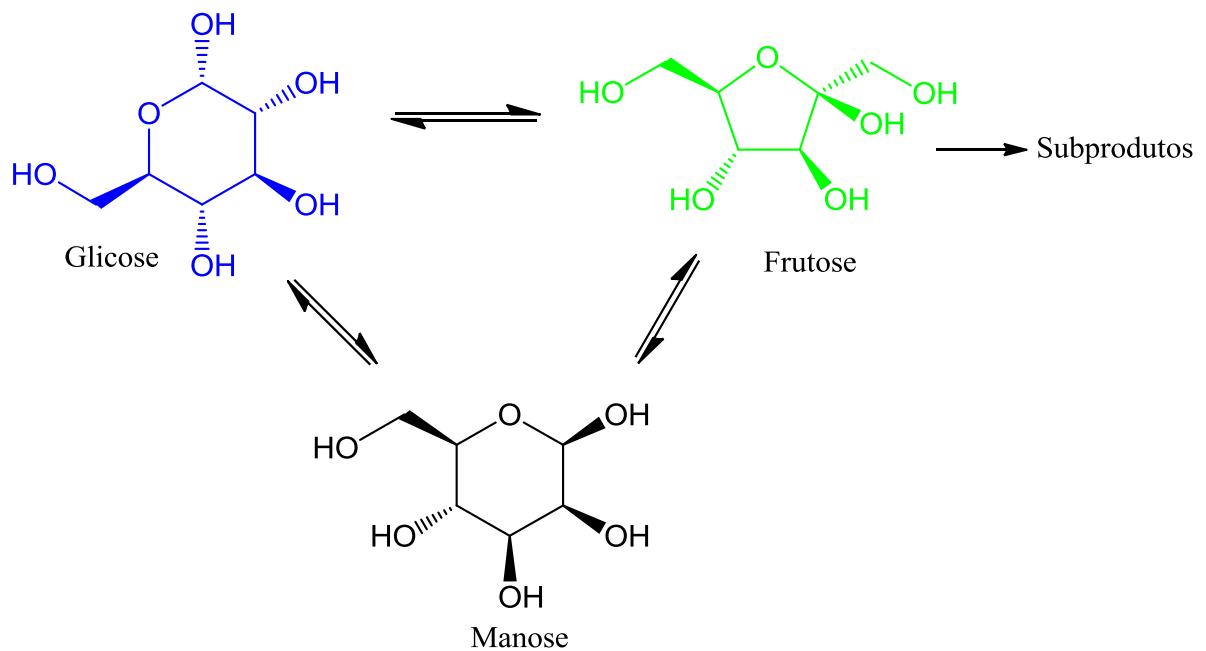
Figura 52. Rendimento aos produtos solúveis de conversão da celulose sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de $2\% \text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h.



Fonte: Autor, 2015.

Outros produtos que tiveram destaque foram frutose e celobiose, obtendo resultados em rendimento similares, assim como comportamentos decrescentes e parecidos em função do tempo. Ao contrário da frutose e celobiose, o HMF e manose, apresentaram rendimento crescente quando acompanhados em função do aumento do tempo reacional. Alguns ácidos orgânicos também foram quantificados, mas com rendimento muito inferior aos demais produtos. É importante destacar que a formação da manose é dada através de reações de isomerização da glicose e frutose, mostrada na Figura 53.

Figura 53: Esquema da reação de isomerização e de glicose e seus diferentes caminhos utilizando diferentes catalisadores: biológicos ou químicos.



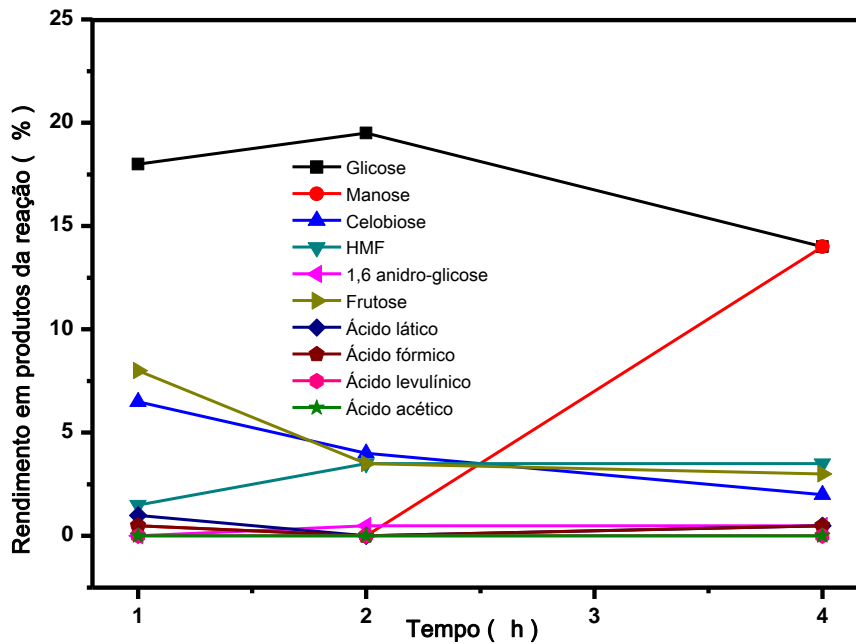
Fonte: Moliner et al., 2010. Adaptado pelo autor, 2015.

A presença de maiores quantidades de 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ proporcionou um aumento na produção de manose entre 2 e 4 horas de reação. Este fato pode estar relacionado consequentemente ao efeito causado pelo aumento de sítios ácidos de Lewis e Brønsted presentes, visto que em reações com menores teores de catalisador não observou este efeito.

A Figura 54, mostra que as reações com o catalisador 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ apresentaram comportamento semelhante ao catalisador 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$. O rendimento desse sistema em manose foi interessante, principalmente após duas horas de reação. Observou-se um grande aumento no seu percentual, próximo a 15%. Observou-se também que durante o decorrer do tempo o rendimento em glicose aumentou, em um primeiro estágio (entre a primeira e segunda hora de reação), e diminuiu em um segundo estágio (entre a segunda e quarta hora

de reação), seguindo a mesma orientação ao longo do tempo da reação usando o sistema 2% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$.

Figura 54. Rendimento aos produtos solúveis de conversão da celulose sobre $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de 4% $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ a 190°C por 1, 2 e 4h.

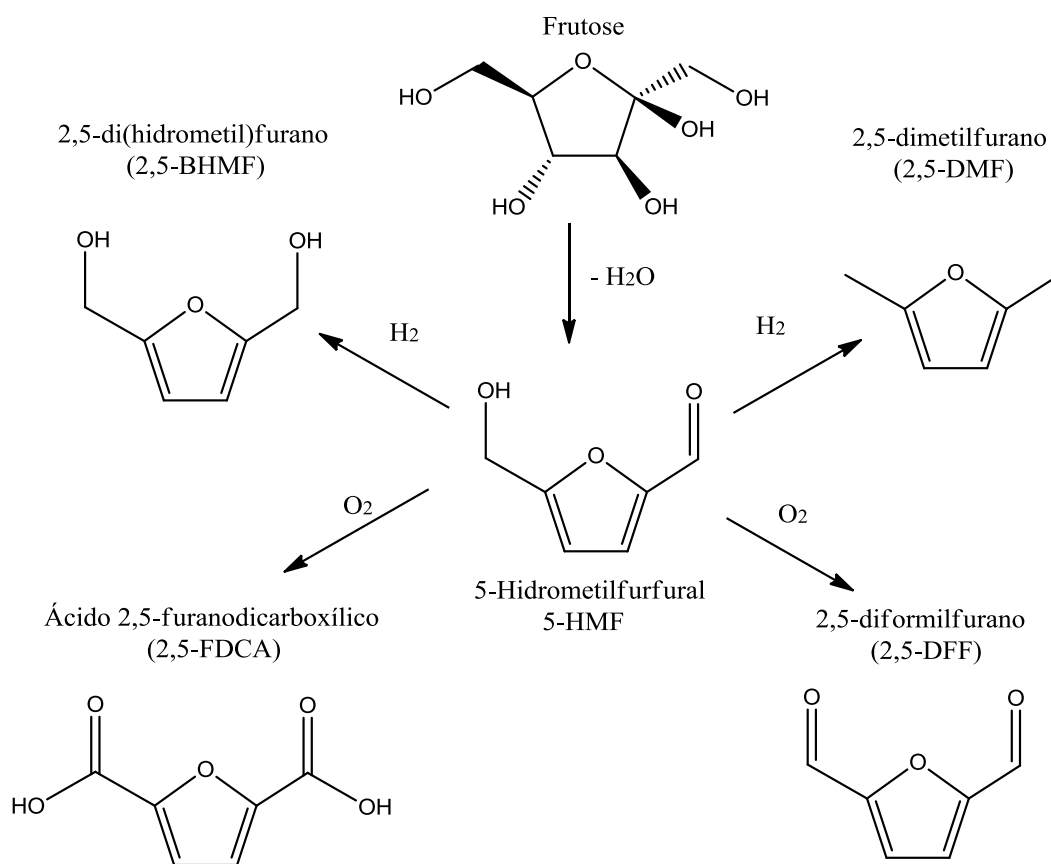


Fonte: Autor, 2015.

Foi observado, Fig. 55, um crescimento quando se trata da produção de HMF a partir desses sistemas catalíticos contendo sulfato. É importante destacar de que forma é produzido e o que pode ser feito a partir do HMF, visto que ele é produzindo de forma crescente ao decorrer do tempo para estas condições reacionais. O HMF é produzido a partir da desidratação de açúcares de hexoses, tais como glicose e frutose, podendo ser encarado como uma plataforma química potencial para a produção de biocombustíveis, produtos bioquímicos e biopolímeros industriais (CLIMENT et al, KUSTER et al, ZAKRZEWSKA et al, VANDAM et al; 2011, 1990, 2011, 1986, 2007). Derivados do HMF, tais como 2,5-dimetilfurano, 2,5- diformilfurano e 2,5-di(hidroximetil)furano, têm sido relatados como promissores componentes (MASCAL et al., LEW et al; 2009, 2012) para a produção de

biocombustíveis. O ácido 2,5- furanodicarboxílico, produzido através da oxidação de HMF, pode substituir o ácido tereftálico em produção de poliésteres, tais como polietileno e outros polímeros que contêm um conteúdo aromático (BOISEN et al., 2009). A hidrólise do HMF produz ácido levulínico, o qual pode ser utilizado para produzir uma variedade de produtos, por exemplo, polímeros de acrilato e aditivos combustíveis, tais como γ -valerolactona, 2-metil-tetra-hidrofurano, elevulinato de etilo (SERRANO-RUIZ et al., 2010).

Figura 55. Plataforma química para a transformação do HMF oriundo da frutose meio processos de desidratação.



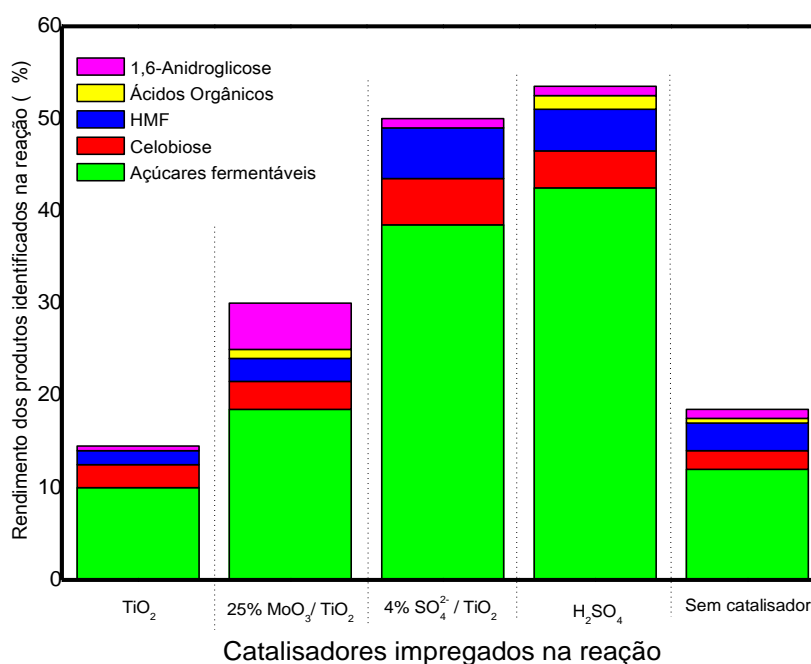
Fonte: Galezzot et al., 2011. Adaptado pelo autor, 2015.

Foi observado que os catalisadores sulfatados apresentaram um rendimento em açúcares como glicose, manose e frutose de forma muito interessante quando comparado aos demais sistemas sintetizados neste trabalho. É possível afirmar que os sistemas catalíticos contendo sulfato são bastante aptos a açúcares e HMF. É mostrado que ao aumentar a quantidade de catalisador de $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol para $1,345 \cdot 10^{-4}$ mol de catalisador, o

rendimento em glicose e frutose diminui, enquanto que o rendimento a manose aumenta com o decorrer do tempo reacional, efeito justificado pelo aumento de sítios ácidos de Lewis e Brønsted. A presença de sítios ácidos de Brønsted é bastante superior aos de Lewis, tornando o efeito sobre os produtos explicado. Ao aumentar a acidez do meio, nesta razão de Lewis/Bronsted também se aumenta a produção de açúcares.

É de grande importância frisar que a produção de açúcares fermentáveis é foco de investigação deste trabalho, podendo observar que a condição que proporcionou melhores resultados em rendimentos em açúcares fermentescíveis ao uso dos catalisadores investigados, foi sob temperatura de 190°C, tempo de 2 horas, com uma concentração de catalisador de $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol. Foram feitas diversas reações de hidrólise da celulose, e teve-se a preocupação de verificar sua atividade diante da comparação com o ácido sulfúrico, catalisador mais reportado na literatura para esses fins, e observou-se uma relevante expectativa ao uso dos catalisadores superácidos (catalisadores sintetizados neste trabalho) no que diz respeito a produção de açúcares fermentáveis e produtos de química fina, Fig. 56, mostrada abaixo.

Figura 56. Rendimentos das reações de conversão da celulose usando diferentes sistemas catalíticos. Observação: Açúcares fermentáveis = Manose, Glicose e Frutose, Ácidos orgânicos = Ácido lático, Ácido fórmico, Ácido levulínico e Ácido acético.



4.5.4 – TESTES DE REUSO DOS CATALISADORES (4% $\text{SO}^{2-}_4 / \text{TiO}_2$, 25% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$ e TiO_2) PARA REAÇÕES DE CONSUMO DA CELULOSE.

A estabilidade em longo prazo e capacidade de reutilização do catalisador heterogêneo são características extremamente importantes para o futuro industrial que permite reduzir substancialmente o custo de produção. Baseado nesta hipótese, o presente tópico, investigará as reações de consumo da celulose frente ao reuso dos catalisadores: 4% $\text{SO}^{2-}_4 / \text{TiO}_2$, 25% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$ e TiO_2 . As condições reacionais adotadas de temperatura de 190°C, tempo reacional de 2 horas, quantidade catalisador de $2,69 \cdot 10^{-4}$ mols, massa de celulose de 0,48 gramas, volume de água de 60 mL e pressão ambiente.

Observou-se que após a primeira reação ocorreu a perda de atividade. Dentre os catalisadores podemos destacar o catalisador contendo MoO_3 como mais apto, em termos de atividade, vindo demonstrando melhores percentuais de consumo de celulose em seus reusos nas reações de hidrólise de celulose. Um fator interessante que pode ser observado, é a semelhança das conversões entre os catalisadores TiO_2 e 4% $\text{SO}^{2-}_4 / \text{TiO}_2$ após as reações de reuso.

Tabela 12. Resultado das conversões de celulose para reações de reuso, usando os catalisadores: 4% $\text{SO}^{2-}_4 / \text{TiO}_2$, 25% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$ e TiO_2 , sob temperatura de 190°C, tempo de 2 horas, com uma concentração de catalisador de $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol.

CONVERSÃO DA CELULOSE (%)				
CATALISADORES	1ª Reação	1º Reuso	2º Reuso	3º Reuso
TiO_2	12	10	10	10
25% $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$	18	13	13	13
4% $\text{SO}^{2-}_4 / \text{TiO}_2$	14	10	10	10

Fonte: Autor, 2015.

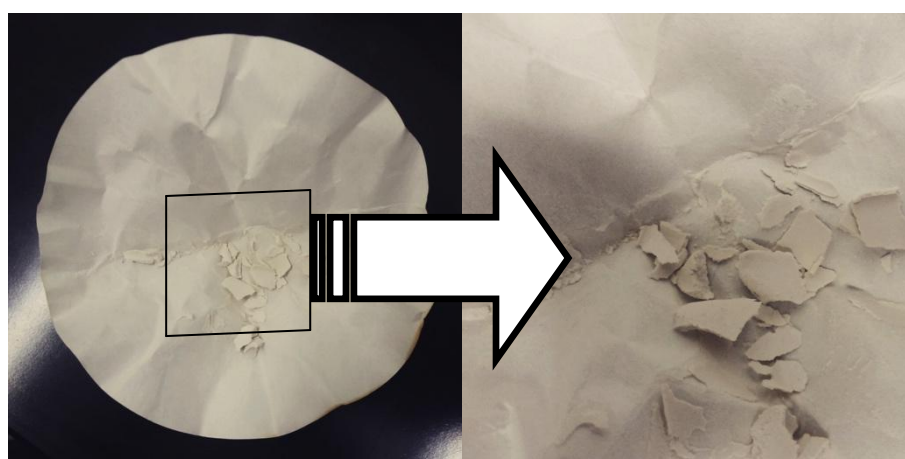
É nítido que os catalisadores obtidos a partir da ancoragem de sulfato e óxido de molibdênio apresentaram reduções em suas conversões. Assim, pode-se sugerir que os catalisadores estejam sofrendo modificações, e, conseqüentemente, perdendo sua atividade

catalítica, já no primeiro reuso, Tabela 12. Tais modificações podem estar relacionadas à lixiviação do catalisador, já que o meio reacional é aquoso ou pela desativação dos sítios catalíticos, pela adsorção substâncias formadas durante a reação. Ainda, os sistemas podem ser termicamente instáveis, levando a modificações estruturais e, conseqüentemente, perda de atividade catalítica. Outro aspecto, que pode ser questionado é a possível formação de húminas, polímeros insolúveis e oligômeros insolúveis retidos na celulose residual, interferindo na atividade, quando se trata da conversão da celulose.

A literatura relata alguns casos onde foram feitos reuso, mas em sua maioria, as condições reacionais, são extremamente severas. Hello et al., obteve conversões de celulose de 40-80 %, usando tempos reacionais de 14 horas, temperatura de 140° C e 200 mg de catalisador (HELLO et al.,2015) . Já, Fan et al., utilizou sistemas contendo líquido iônico, mais operações unitárias e tempo de 6h, e mesmo assim obteve conversões de em média 50% (FAN et al., 2013).

Um fator importante o qual cabe salientar é o fato da impossibilidade de caracterização dos catalisadores após sua utilização, devido à dificuldade operacional de recuperação, pelo fato da celulose e do catalisados serem heterogêneos, e medidas granulométricas bastante pequenas, parecendo um único componente químico, Fig. 57.

Figura 57. Imagens da mistura de catalisador (TiO_2) e celulose obtidos ao término da reação de hidrólise da celulose (temperatura de 190°C, tempo de 2 horas, com uma concentração de catalisador de $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol), após o processo de filtração e secagem, respectivamente.



Fonte: Autor, 2015.

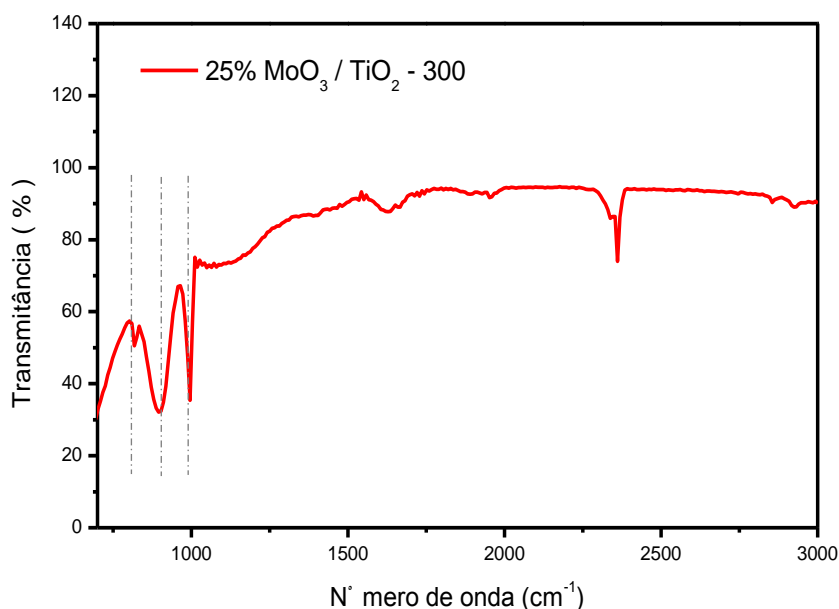
Devido a todos os resultados, explanados ao longo deste trabalho, teve-se a idéia de sintetizar um novo material, que apresentasse propriedades morfológicas diferentes, embasados na literatura. Neste contexto, sintetizou-se os catalisadores, 25% MoO₃ / TiO₂ e TiO₂, utilizando uma temperatura de calcinação inferior a adotada anteriormente (300°C).

4.5.5 – EFEITO DA MUDANÇA DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DOS CATALISADORES TiO₂ - 300 e 25% MoO₃/ TiO₂ – 300 FRENTE AS REAÇÕES DE CONVERSÃO DA CELULOSE.

4.5.5.3 - ESPECTROSCOPIA DE NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO

A Figura 58 mostra o espectro de adsorção na região do infravermelho do catalisador de molibdênio suportado em titânio calcinado a 300°C. É observado, que o espectro apresenta intensidade nas bandas em 995 cm⁻¹, 897 cm⁻¹ e 817 cm⁻¹. A banda em 995 cm⁻¹ é atribuídas para espécies microcristalinas da ligação Mo=O do bulk MoO₃. A banda com estiramento em 897 cm⁻¹ esta relacionada à ligação Mo – O – Mo característicos de molibdatos polimétricos, enquanto a banda em 812 cm⁻¹ pode ser atribuída ao bulk cristalino MoO₃ ou da ligação Mo– O – Ti (ALMEIDA et al., 2014). Também é observada a banda referente à deformação axial simétrica do CO₂ em 2350 cm⁻¹.

Figura 58. Espectros de absorção na região do infravermelho do catalisador: 25% MoO₃/TiO₂ – 300.



Fonte: Autor, 2015.

4.5.5.1 - ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂

A Tabela 13 indica os valores das propriedades físicas das amostras antes e após a impregnação do molibdênio, calcinadas a 300°C, assim como, dos catalisadores sintetizados na secção anterior. As propriedades texturais apresentadas foram: Volume de Poro, Área Superficial e Diâmetro de Poro.

Tabela 13. Propriedades físicas dos catalisadores: 25% MoO₃/TiO₂, TiO₂, 25% MoO₃/TiO₂ – 300 e TiO₂ – 300.

Propriedades Físicas dos catalisadores			
CATALISADORES	Volume de poro (cc/g)	Área superficial (m ² /g)	Diâmetro de poro (Å)
<i>TiO₂ - 300</i>	0,102	130	36
<i>25% MoO₃/TiO₂ - 300</i>	0,087	105	36
<i>TiO₂</i>	-	>10	-
<i>25% MoO₃/TiO₂</i>	-	>10	-

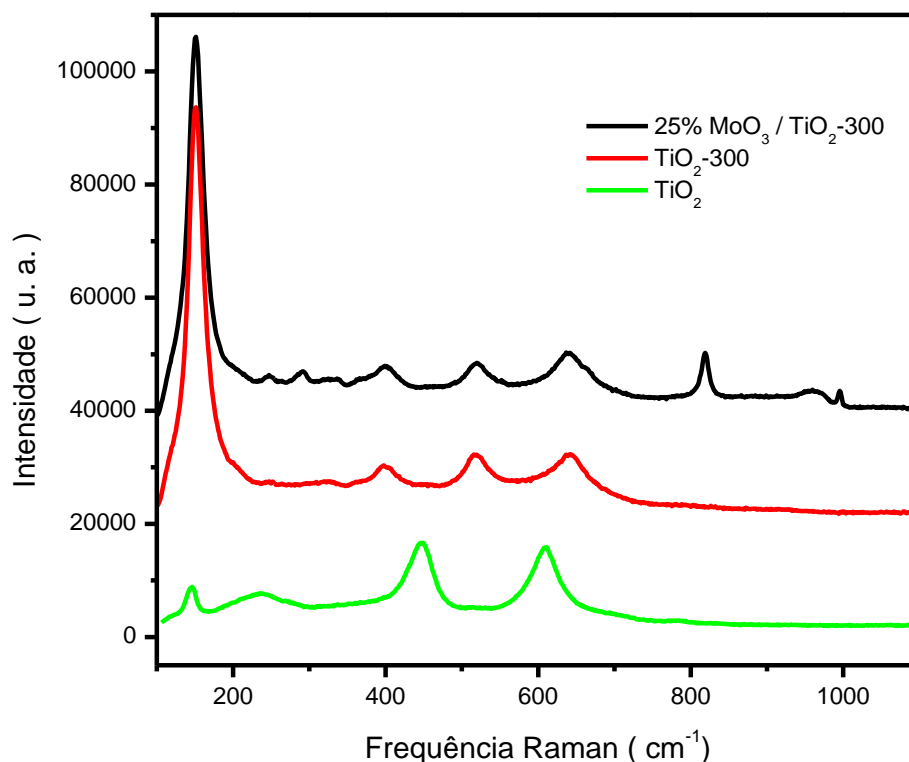
Fonte: Autor, 2015.

É observado que a área superficial aumenta expressivamente com a diminuição da temperatura de calcinação. Os valores de volume de poro e diâmetro de poro, não foram calculados, devido às limitações do equipamento e/ou cálculos matemáticos. Essas limitações são impostas quando se tem um material com características não mesoporosa.

4.5.5.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman apresentaram bandas em 150, 398, 514, 637 cm⁻¹, características da fase cristalina anatase, Figura 59. O espectro encontrados para amostra contendo molibdênio suportado em TiO₂ indicam a formação de molibdatos polimétricos correspondentes a fase ortorrômbica do MoO₃. Os mesmos estão elucidados, a partir das bandas características em, 278 cm⁻¹, 338 cm⁻¹, 824 cm⁻¹ e 980 cm⁻¹ (WACHS, 1996).

Figura 59. Espectros Raman dos catalisadores: TiO_2 , TiO_2 -300 e 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -300.



Fonte: Autor, 2015.

A partir da comparação dos espectros Raman dos materiais sintetizados neste tópico, com os comentados em tópicos anteriores (4.2.4), confirmou-se a ausência da fase cristalina rutilo nos catalisadores calcinados a 300° C.

4.5.5.5 – TESTES REACIONAIS PARA VERIFICAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA FRENTE A REAÇÕES DE CONVERSÃO DA CELULOSE

Na Tabela 14 é apresentada a conversão da celulose para as reações conduzidas utilizando $2,69 \cdot 10^{-5}$ mols de catalisador a 190°C durante 2 horas. Estes catalisadores foram usados para fins comparativos, a fim de explicar a influência de suas propriedades morfológicas em reações de hidrólise da celulose.

Tabela 14. Conversão de celulose em solúveis em água (%) a 190°C, 2 horas, usando os catalisadores: TiO_2 - 300, 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ - 300, TiO_2 e 25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$.

<i>CATALISADORES</i>	Conversão da Celulose (%)
<i>TiO_2 - 300</i>	14
<i>TiO_2</i>	12
<i>25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ - 300</i>	24
<i>25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$</i>	18

Fonte: Autor, 2015.

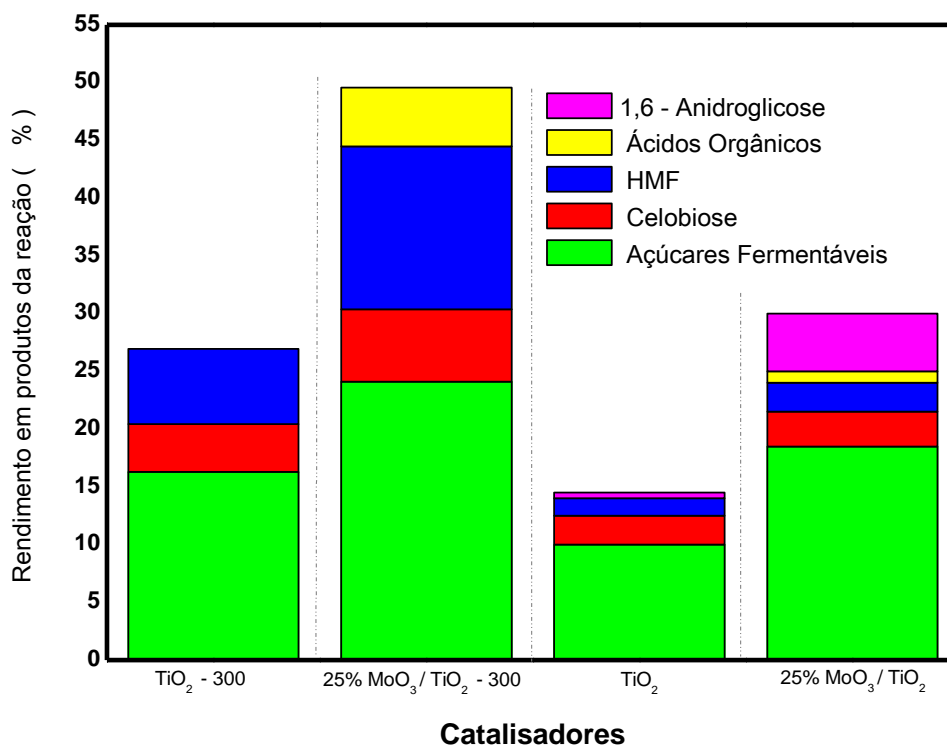
O TiO_2 contendo somente a fase anatase em sua estrutura cristalina, têm sido amplamente estudado durante a última década (MARNIX et al, 2001). Este interesse surge da sua potencial aplicação em células fotovoltaicas (CAO et al. , HAGFELDT et al., HOFFMANN et al.; 1995), catalisadores (HOFFMANN et al., ANPO et al., HANEDA et al.; 1995, 2003, 2005), gás de sensoriamento, dispositivos eletrocromicos, e baterias recarregáveis de íon de lítio (LEI et al., HAGFELDT et al., HUANG et al., OHZUKU et al., ARMSTRONG et al., KUHN et al.; 2001, 1994, 1995, 1985, 2004, 2001). O fato da fase anatase do TiO_2 ser mais ativo é devido a predominância de cristais nanométricos e por possuir um maior tempo de recombinação elétron-vacância quando comparado com a fase rutilo, permitindo melhor desempenho em processos de transferência eletrônica nas reações em suas superfícies (CHEN et al.,2009). Neste sentido, fica claro que um dos aspectos importantes e primordiais nos estudos de reações sobre superfícies é o de inicialmente compreender a fundo como estas se formam e quais suas propriedades eletrônicas, estruturais e sua ordem de estabilidade. A ordem de estabilidade das superfícies depende da direção e da exposição dos átomos superficiais (YAMADA et al., 2012).

Sabe-se que o foco deste trabalho é desenvolver catalisadores que produzam rendimento a açúcares, melhor que os desenvolvidos e reportados na literatura. Deste modo, diante de todos os resultados elucidados anteriormente, tópico 4.5, chegou-se a conclusão

em desenvolver novos catalisadores, $\text{TiO}_2 - 300$ e $25\% \text{ MoO}_3/\text{TiO}_2 - 300$. Estes sistemas catalíticos, através dos resultados obtidos nas reações de conversão de celulose comportaram-se de forma promissora, quando comparados aos sintetizados em condição de calcinação mais severa.

Através da figura 60, pode-se ver os resultados da quantificação dos produtos solúveis das reações de hidrólise da celulose. A partir destas reações, é notório que os catalisadores $\text{TiO}_2 - 300$ e $25\% \text{ MoO}_3 / \text{TiO}_2 - 300$, apresentaram melhores rendimentos em açúcares fermentáveis e HMF, e ausência de 1,6- anidroglicose, tornando estes catalisadores mais seletivos, quanto a formação de subprodutos. O $\text{TiO}_2 - 300$ apresentou rendimentos em açúcares de 15,5%, enquanto, o TiO_2 apresentou 9,5%. Já, o $25\% \text{ MoO}_3 / \text{TiO}_2 - 300$ demonstrou rendimento em açúcares superior aos óxidos de Titânio, aproximadamente 25%.

Figura 60. Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose sobre $2,69 \cdot 10^{-5}$ mol de catalisador, a 190°C por 2h. Catalisadores: $\text{TiO}_2 - 300$, $25\% \text{ MoO}_3/\text{TiO}_2 - 300$, TiO_2 e $25\% \text{ MoO}_3/\text{TiO}_2$. *Açúcares fermentáveis = Manose, Glicose e Frutose, * Ácidos orgânicos = Ácido láctico, Ácido fórmico, Ácido levulínico e Ácido acético.



Fonte: Autor, 2015.

Considerações Finais

5.1 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os catalisadores, a base de TiO_2 estudados, apresentaram atividade catalítica no processo de conversão da celulose em produtos de interesse industrial, com seletividade à formação de glicose superior aos demais produtos.

Estudos com catalisadores a base TiO_2 com propriedades morfológicas diferenciadas estão em estudo para melhor entender a influência das mesmas ao meio reacional.

Os resultados elucidaram como os catalisadores sintetizados são interessantes em reações de hidrólise, solubilização e degradação da celulose, portanto, mostraram-se capazes de converter a celulose em insumos químicos importantes, com destaque para os açúcares fermentáveis.

Foi observado que os catalisadores sulfatados apresentam maior seletividade a açúcares, mesmo alterando sua concentração ao meio reacional. Já os catalisadores contendo molibdênio além de apresentarem seletividades a açúcares, também apresentaram como produto a 1,6 - anidroglicose.

O uso de diferentes proporções de agente dopante ao TiO_2 proporcionaram mudanças significativas aos produtos formados, que podem estar associados as diferentes razões/quantidades entre/e sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

A mudança na fase cristalina dos catalisadores estudados proporcionou alterações significativas nos resultados de conversão da celulose. Da mesma forma, apresentou maiores rendimentos em açúcares fermentáveis e 5-hidroximetilfurfural (HMF).

Através dos testes de reuso para os catalisadores investigados em reações de hidrólise, foi observado que a partir da primeira reação de reutilização, houve uma diminuição nos resultados de conversão da celulose em produtos solúveis em água.

Referências Bibliográficas

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abril, D.; Abril, A. Ethanol from lignocellulosic biomass. **Cien. Inv. Agr.** v. 36, n. 2, p. 177-190, 2009.
- ANPO M. , TAKEUCHI M., **J. Catal.** 216, 505, 2003.
- ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Acid-catalyzed production of 5-hydroxymethyl furfural from d-fructose in subcritical water. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 45, p. 2163-2173, 2006.
- 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. Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- ALMEIDA et al.; Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 347, p. 100 – 105, 2008.
- ALMEIDA et al.; Improvements in acidity for TiO₂ and SnO₂ via impregnation with MoO₃ for the esterification of fatty acids. **Catalysis Communications**, 46, p. 179 – 189, 2014.
- ARMSTRONG A.R., ARMSTRONG G., CANALES J., BRUCE P.G., **Angew. Chem., Int. Ed.** 43, 2286, 2004.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P., **Journal american chemical society**, 73, 373–380, 1951.
- BERNARDI et al.; Microwave hydrothermal synthesis, characterization and catalytic performance of Zn_{1-x}Mn_xO on cellulose conversion. **Chemical Papers**, 2013.
- BOBORIKO, N. E.;MYCHKO, D. I.; .Thermally Stimulated Sol-Gel Derived TiO₂/MoO₃.**Composites. Inorganic Material**, 49, p. 795 – 801, 2013.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.; Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal american chemical society**, 60, P. 309-319, 1938.
- BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Quim. Nova.** v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.
- CABIAC et al.; Cellulose reactivity and glycosidic bond cleavage in aqueous phase by catalytic and non catalytic transformations. **Applied Catalysis A: General.** v. 402, p. 1–10, 2011.
- CAO et al.; **J. Phys. Chem.** 99, 11974, 1995.

CASTRO, A. M. de; JÚNIOR, N. P. Produção, propriedades e aplicação de celulasas na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Quim. Nova**. v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chem. Rev.** v. 107, p. 2411–2502, 2007.

CHAMBON et al.; Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 105, p. 171–181, 2011.

CHEN et al.; **Phys. Rev. B**. 79, 125406, 2009.

CHOUDHARY, V. , MUSHRIF, S. H. , HO, C. , NIKOLAKIS, V., Insights into the of Lewis and Bronsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl)furfural and levulinic acid in aqueous media. **Journal of the American Chemical Society**.,135, 3997-4006. 2013.

CHHEDA, J. N.; LESHKOV, Y. R.; DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. **Green Chem.** v. 9, p. 342–350, 2007.

DADI, A. P.; VARANASI, S.; SCHALL, C. A. Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 95, n. 5, p. 904-910, 2006.

DAVDA et al.; **Appl. Catal.**, B, 56, 171–186, 2005.

DELGADO et al.; Solar photocatalytic activity of TiO₂ modified with WO₃ on the degradation of an organo phosphorus pesticide. **Journal of Hazardous Materials**, 263, p. 36 – 44, 2013.

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

DELGADO et al.; .Solar photocatalytic activity of TiO₂ modified with WO₃ on the degradation of an organo phosphorus pesticide. **Journal of Hazardous Materials**, 263, p. 36 – 44, 2013.

DHEPE, P. L.; FUKUOKA, A. Cracking of cellulose over supported metal catalysts. **Catal Surv Asia**. v. 11, p. 186–191, 2007.

DHEPE et al.; Hydrolysis of sugars catalyzed by water-tolerant sulfonated mesoporous Sílicas, **Catalysis Letters**, v. 102, n. 3–4, p. 163 –169, 2005.

DROGUETT et al.; In situ-Raman studies on thermally induced structural changes of porous MoO₃ prepared in vapor phase under He and H₂. **Materials Chemistry and Physics**, 134, p. 631 – 638, 2013.

FAN, L. T.; LEE, Y. H.; BEARDMOR, D. R. The influence of major structural features of cellulose on rate of enzymatic hydrolysis. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 23, p. 419-424, 1981.

FAN et al.; Hydrolysis of cellulose catalyzed by sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium bromide. **Fuel Processing Technology**. 116, 142–148, 2013.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. da; SILVA, F. de C. da. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Quim. Nova.** v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.

GIRISUTA et al.; Experimental and kinetic modelling studies on the acid-catalysed hydrolysis of the water hyacinth plant to levulinic acid. **Bioresource Technology**, v. 99, 8367–8375, 2008.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. Green chemicals a kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid. **Chemical Engineering Research and Design.** v. 84, p. 339–349, 2006.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. Kinetic study on the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 46, p. 1696-1708, 2007.

HAGFELDT A., GRATZEL M., **Chem. Rev.** 95, 49, 2005.

HAGFELDT A., VLACHOPOLOUS N., GRATZEL M. , **J. Electrochem. Soc.** 141, L82, 1994.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chem. Rev.** v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

HELLO et al.; Hydrolysis of cellulose over silica-salicylaldehyde phenylhydrazone catalyst . **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.** 46, 74–81, 2015.

HOFFMANN M.R., MARTIN S.T., CHOI W., BAHNEMANN D.W., **Chem. Rev.** 95, 69, 1995.

HUANG S.Y., KAVAN L., GRATZEL M., EXNAR I., **J. Electrochem. Soc.** 142 , 142, 1995.

JACINTO et al.; Recoverable rhodium nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: General.** v. 338, p. 52–57, 2008.

JACINTO, M. J.; LANDERS, R.; ROSSI, L. M. Preparation of supported Pt(0) nanoparticles as efficient recyclable catalysts for hydrogenation of alkenes and ketones. **Catalysis Communications.** v. 10, p. 1971–1974, 2009.

KLEMM et al.; **Angew. Chem., Int. Ed.**, 44, 3358–3393, 2005.

KOBAYASHI et al.; Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts. **Green Chem.** v. 13, p. 326-333, 2011.

KOBAYASHI et al.; Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis. **Applied Catalysis A: General.** v. 409– 410, p. 13– 20, 2011.

KUHN A., AMANDI R., GARCIA-ALVARADO F., **J. Power Sources.** 92, 221, 2001.

LENARDÃO et al.; “Green chemistry” – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Quim. Nova.** v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

LEI Y., ZHANG L.D., FAN J.C., **Chem. Phys. Lett.** 338, 231, 2001.

- LI, Z. ; WNERTRZAK, R.; KWAPINSKI, W.; LEAHY, J. J.; Synthesis and Characterization of Sulfated TiO₂Nanorodsand ZrO₂/TiO₂ Nanocomposites for the Esterification of Bio based Organic Acid. **Applied Material & Interfaces**, 4, p.4449 – 4505, 2012.
- LI D., HANEDA H., HISHITA S., OHASHI N., **Chem. Mater.** 17 , 2596, 2005.
- LICHTENTHALER, F. W.; PETERS, S. Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. **C. R. Chimie.** v. 7, p. 65–90, 2004.
- LUO, C.; WANG, C. AND LIU, H.; **Angew. Chem., Int. Ed.**, 46, 7636–7639.2007.
- MARNIX et al.; **J. Am. Chem. Soc.** 123, 1454, 2001.
- MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A. do; MELO, D. C. de. Análise da madeira de pinus oocarpa parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis, Sociedade de Investigações Florestais, R. Árvore, Viçosa-MG, v. 29, n. 3, p. 461-470, Abr. 2005.
- NAVIGIRE et al.; Photodegradation of Molasses by a MoO₃-TiO₂ Nanocrystalline Composite Material. **Chinese Journal of Catalysis**, 33, p. 261 – 266, 2012.
- NARASIMHARAON et al.; Iron oxide supported sulfated TiO₂ nanotube catalysts for NO reduction with propane. **Ceramics International.** 40, 4039–4053, 2014.
- NEGOI et al. ; **Catalysis Today**, 2013.
- OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Quim. Nova.** v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.
- OHZUKU T., KODAMA T., HIRAI T., **J. Power Sources.** 14,153, 1985.
- OROZCO et al.; Dilute acid hydrolysis of cellulose and cellulosic bio-waste using a microwave reactor system. **Process Safety and Environmental Protection.** 2007, v. 85, p. 446–449, 2007.
- ONDA, A.; OCHI, T.; YANAGISAWA, K.; **Green Chemisry**, 10, 1033-1037, 2008.
- PAL et al.; .TiO₂/polyanilinenano composite films prepared by magnetrons puttering combined with plasma polymerization process. **Applied Surface Science**, 258, p. 1199 – 1205, 2011.
- RAGAUSKAS et al.; **Science**, , 311, 484–489, 2006.
- ROSSI et al.; Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions. **Green Chem.** v. 9, p. 379–385, 2007.
- ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, E.; Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira; **Editora da UNICAMP**, 2005.
- SAEMAN, J. F. Kinetics of Wood Saccharification - Hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. **Industrial and engineering chemistry.** v. 37, n. 1, 1945.

SANTOS, E. L. dos; **Hidrólise e degradação química da celulose empregando catalisadores magnéticos**. 2010. 77f. Dissertação (mestrado em química). Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, UFAL, 2002.

SAKA, S.; UENO, T.; **Cellulose**, 6, 177–191, 1999.

SARVARI, M. H.; SODAGAR, E.; Esterification of free fatty acids (Biodiesel) using nano sulfated-titania as catalyst in solvent-free conditions. **Comptes Rendus Chimie**, 16, p. 229 – 238, 2013.

SASAKI et al.; **Ind. Eng. Chem. Res.**, 39, 2883–2890, 2000.

SASAKI et al.; Thermochemical transformation of glucose to 1,6-anhydroglucose in high-temperature steam. **Carbohydrate Research**. v. 343, p. 848–854, 2008.

SASAKI, T. ADSCHIRI, T. AND ARAI, K. **Aiche Journal**., 50, 192–202. 2004.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Quim. Nova**. v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SCHUTT, B. D.; ABRAHAM, M. A. Evaluation of a monolith reactor for the catalytic wet oxidation of cellulose. **Chemical Engineering Journal**. v. 103, p. 77–88, 2004.

SHEN et al.; **Fuel** 113, 644–649, 2013.

SILVA et al.; Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Quim. Nova**. v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SOUSA et al.; ‘Cradle-to-grave’ assessment of existing lignocellulos pretreatment technologies. **Current Opinion in Biotechnology**. v. 20, p. 339–347, 2009.

SUN et al.; Clean conversion of cellulose into fermentable Glucose. **Biotechnology Advances**. v. 27, p. 625–632, 2009.

TANKSALE, A.; BELTRAMINI, J. N.; LU, G. Q. M. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, p. 166–182, 2010.

WADA, M.; IKE, M.; TOKUYASU, K. Enzymatic hydrolysis of cellulose I is greatly accelerated via its conversion to the cellulose II hydrate form. **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, p. 543-548, 2010.

WANG et al.; Photocatalytic property of Fe doped anatase and rutile TiO₂ nanocrystal particles prepared by sol–gel technique. **Applied Surface Science**, 263, p. 260 – 265, 2012.

XIANG et al.; Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of α -cellulose. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v. 107, n.1-3, p. 505-514, 2003.

YADAV, G. D., SHARMA R. V., Synthesis, characterization and applications of highly active and robust sulfated Fe – TiO₂ catalyst (ICT-3) with superior redox and acidic properties; **Journal of Catalysis**; 311, 121–128, 2014.

YAMADA, Y.; KANEMITSU, Y.; **Appl. Phys. Lett.** 101, 133907, 2012.

YAN et al.; **Chem. Soc.**, 128, 8714–8715; 2006.

YANG, P.; KOBAYASHI, H; FUKUOKA, A. Recent developments in the catalytic conversion of cellulose into valuable chemicals. **Chinese Journal of Catalysis**. v. 32, p. 716–722, 2011.

YU, Y.; LOU, X.; WU, H. Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods. **Energy & Fuel**. v. 22, p. 46–60, 2008.

ZHANG, Z.; ZHAO, Z. K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 1111–1114, 2010.

ZHANG, Y. P.; LYND, L. R.; **Biotechnol. Bioeng.**, , 88, 797–824, 2004.


ZHAO et al.; The influence of the preparation method on the structural, acidic and redox properties of V_2O_5 - TiO_2/SO_4^{2-} catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 356, p. 121 – 128, 2009.

ZHAO et al.; Effects of crystallinity on dilute acid hydrolysis of cellulose by cellulose ball-milling study. **Energy & Fuels**. v. 20, p. 807-811, 2006.

XUELI et al.; Synthesis and characterization of NiO/TiO_2 porous films and their photo current-enhanced mechanism in gas phase. **Journal of Alloys and Compounds**, 584, p. 356 – 362, 2014.

ANEXOS

Artigos completos publicados em periódicos durante o período de 2013/2014




VERSITA

Chemical Papers
DOI: 10.2478/s11696-013-0468-8

ORIGINAL PAPER

Microwave hydrothermal synthesis, characterisation, and catalytic performance of $Zn_{1-x}Mn_xO$ in cellulose conversion


^aMaria I. B. Bernardi, ^aVinícius D. Araújo, ^bCaue Ribeiro, ^{b,c}Waldir Avansi, ^cElson Longo, ^dNilson J. A. de Albuquerque, ^dSimoni M. P. Meneghetti, ^dRusiene M. Almeida, ^eHumberto V. Fajardo*



ELSEVIER



Catalysis Communications

Volume 46, 10 February 2014, Pages 179–182



Short Communication

Improvements in acidity for TiO_2 and SnO_2 via impregnation with MoO_3 for the esterification of fatty acids

Rusiene M. de Almeida  , Felipe T.C. Souza, Marcos A.C. Júnior, Nilson J.A. Albuquerque, Simoni M.P. Meneghetti, Mario R. Meneghetti

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

CICAT-2014



XXIV Congreso Iberoamericano
de Catálisis

14-19 de Septiembre de 2014 • Plaza Mayor Medellín Convenciones y Exposiciones • Colombia

Conversão da celulose sobre acidos de Bronsted e Lewis presentes nos catalisadores a base de Ti(IV)

Nilson J. A. de Albuquerque³, Felipe T. C. de Souza³, Rusiene Monteiro de Almeida^{3*}, Simoni M. P. Meneghetti³, Mario Roberto Meneghetti³.

³Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) – Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) – Universidade Federal de Alagoas), *rusiene@hotmail.com.

COBEQ - 2014

PLATINA SOBRE NANOBASTÕES DE TiO₂ PARA A REAÇÃO DE HIDRÓLISE DA CELULOSE

ARAÚJO, M.M.C.¹
ALBUQUERQUE, N. J. A.²
FIGUEREDO, M. P.²
ALMEIDA, R. M.²
MENEGHETTI, S. M. P.²

¹Universidade Federal de Alagoas / Centro de Tecnologia
²Universidade Federal de Alagoas

SUBMETIDO

Categoria da apresentação:
Oral

Área temática
4. Engenharia de Reações Químicas e Catálise

Palavras-chave:
Celulose
Nanobastões
Etanol 2G

COBEQ - 2014

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

ALBUQUERQUE, N. J. A.¹
ARAÚJO, M.M.C.²
FIGUEREDO, M. P.¹
ALMEIDA, R. M.¹
MENEGHETTI, S. M. P.¹

¹Universidade Federal de Alagoas
²Universidade Federal de Alagoas / Centro de Tecnologia

Categoria da apresentação:
Oral

Área temática
4. Engenharia de Reações Químicas e Catálise

Palavras-chave:
Celulose
Superácidos
bioetanol

SUBMETIDO

COBEQ- 2014

INFLUÊNCIA DA IMPREGNAÇÃO DE SULFATO SOBRE O TIO₂ NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS EM REAÇÕES DE HIDRÓLISE DA CELULOSE

ALBUQUERQUE, N. J. A.¹
FIGUEREDO, M. P.¹
ARAÚJO, M.M.C.²
SOUZA, F.T.C¹
ALMEIDA, R. M.¹
MENEGHETTI, S. M. P.¹

¹Universidade Federal de Alagoas
²Universidade Federal de Alagoas / Centro de Tecnologia

Categoria da apresentação:
Oral

Área temática
4. Engenharia de Reações Químicas e Catálise

SUBMETIDO

Resumo publicado em anais de congressos

SBQ - 2014

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Efeito da força ácida de catalisadores a base de Ti(IV) frente a seletividade dos produtos provenientes da conversão da celulose

Nilson J. A. de Albuquerque¹ (PG), Felipe T. C. de Souza¹ (PG), Simoni M. P. Meneghetti¹ (PQ), Ruziene M. de Almeida^{1*} (PQ) *rusiene.almeida@iqb.ufal.br

¹Grupo de Catálise e Reatividade Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/nº, 57072-970, Maceió AL.

Palavras Chave: Celulose, catalisadores heterogêneos ácidos, açúcares, etanol 2ª geração