

# UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**CONVERSÃO DA CELULOSE E DA GLICOSE EM  
PRESENÇA DE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS A  
BASE DE  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  EM INSUMOS QUÍMICOS**

**NILSON JOSÉ ARAÚJO DE ALBUQUERQUE**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**

**CAMPUS A. C. SIMÕES**

**TABULEIRO DO MARTINS**

**57072-970 - MACEIÓL-AL**

**NILSON JOSÉ ARAÚJO DE ALBUQUERQUE**

**CONVERSÃO DA CELULOSE E DA GLICOSE EM PRESENÇA DE CATALISADORES  
SÓLIDOS ÁCIDOS A BASE DE  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  EM INSUMOS QUÍMICOS**

Defesa da tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Rusiene Monteiro de Almeida  
Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Simoni M. P. Meneghetti

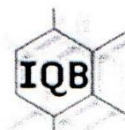
**Maceió – AL**

**2017**

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- A345c Albuquerque, Nilson José Araújo de.  
Conversão da celulose e da glicose em presença de catalisadores sólidos ácidos a base de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  em insumos químicos / Nilson José Araújo de Albuquerque. – 2017.  
132 f.; il. tabs., graf.
- Orientadora: Rusiene Monteiro de Almeida.  
Coorientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.  
Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação Em Química e Biotecnologia. Maceió, 2017.
- Bibliografia: f. 122-127.  
Anexo: f. 128-132.
1. Catalise. 2. Celulose. 3. Glicose. 4. Catalisadores. 5. Superácidos.  
I. Título.
- CDU: 544.47



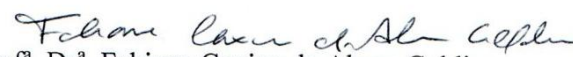
## FOLHA de APROVAÇÃO

Membros da comissão julgadora da defesa de tese do doutorando **NILSON JOSÉ ARAÚJO DE ALBUQUERQUE**, intitulado “**Conversão da celulose e da glicose em presença de catalisadores sólidos ácidos a base de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  em insumos químicos**”, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) da Universidade Federal de Alagoas, no dia 13 de dezembro de 2017, às 14 h, na sala do PPGQB/IQB no Bloco 13 da UFAL.

### COMISSÃO JULGADORA

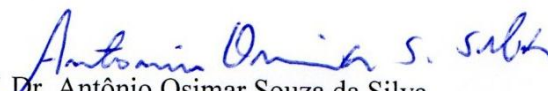
  
Prof.ª Dr.ª Rusiene Monteiro de Almeida  
(Orientadora - PPGQB/IQB/UFAL)

  
Prof.ª Dr.ª Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
(Coorientadora - PPGQB/IQB/UFAL)

  
Prof.ª Dr.ª Fabiane Caxico de Abreu Galdino  
(PPGQB/IQB/UFAL)

  
Prof. Dr. Adriana Santos Ribeiro  
(PPGQB/IQB/UFAL)

  
Prof.ª Dr.ª Camila Braga Dornelas  
(PPGCF/ESENFAR/UFAL)

  
Prof. Dr. Antônio Osimar Souza da Silva  
(PGMAT/PPGEQ/UFAL)

# SUMÁRIO

<b>1- INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2 – A CELULOSE: ESTRUTURA E CONVERSÃO</b> .....	22
2.1- <i>PRODUTOS DECORRENTES DA CONVERSÃO CATALÍTICA DA CELULOSE E CARBOIDRATOS</i> .....	28
2.2- <i>PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DOS CARBOIDRATOS PROVENIENT DA CONVERSÃO DA CELULOSE</i> .....	33
2.3- <i>DEGRADAÇÃO DE CARBOIDRATOS SOBRE CATALISADORES HETEROGÊNEOS</i> .....	35
2.4 – <i>CATALISADORES HETEROGÊNEOS SÓLIDOS ÁCIDOS</i> .....	36
2.4.1 – <i>TiO<sub>2</sub></i> .....	36
2.4.2 – <i>MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub></i> .....	39
<b>3- OBJETIVOS</b> .....	44
3.1 - <i>OBJETIVOS GERAIS</i> .....	44
3.2 - <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i> .....	44
<b>4 - METODOLOGIA</b> .....	46
4.1 – <i>EQUIPAMENTOS, SOLVENTES E REAGENTES</i> .....	46
4.2 - <i>SÍNTESE DOS CATALISADORES - MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub></i> .....	47
4.3 - <i>CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES</i> .....	50
4.4 - <i>REAÇÕES (TESTES CATALÍTICOS)</i> .....	52
4.4.1 - <i>CONVERSÃO DA CELULOSE, QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS SOLÚVEIS E SÓLIDO RESIDUAL</i> .....	52
<b>5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	55
5.1 - <i>TÓPICO 1: ESTUDO DAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MoO<sub>3</sub> ANCORADO EM TiO<sub>2</sub></i> .....	55
5.1.1- <i>ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO</i> ....	56
5.1.2- <i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i> .....	57
5.1.3- <i>DIFRAÇÃO DE RAIOS X</i> .....	59
5.1.4- <i>ESPECTROSCOPIA RAMAN</i> .....	59

4.1.5- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM PIRIDINA ADSORVIDA NOS CATALISADORES .....	61
4.1.6 - TEMPERATURA PROGRAMADA DE DESSORÇÃO DE AMÔNIA - TPD-NH <sub>3</sub> .....	64
5.2 - AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DA CELULOSE.....	66
5.3 - PRODUTOS FORMADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DA CELULOSE .....	69
5.4 – TESTES DE REUSO DO CATALISADOR.....	81
5.5 – TÓPICO 2: O EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DOS CATALISADORES MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	84
5.5.1- CARACTERIZAÇÃO.....	87
5.5.1.1 - ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	87
5.5.1.2 - DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	88
5.5.1.3- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO .	92
5.5.1.4 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	93
5.5.1.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) .....	93
5.5.1.6 - FISISSORÇÃO DE N <sub>2</sub> .....	100
5.5.1.7 - REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA (TPR) .....	101
5.5.1.8 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM PIRIDINA ADSORVIDA .....	102
5.6 -TESTES REACIONAIS PARA VERIFICAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA FRENTE A REAÇÕES DE CONVERSÃO DA CELULOSE .....	105
5.7 -TESTES REACIONAIS PARA VERIFICAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA FRENTE A REAÇÕES DE CONVERSÃO DA GLICOSE .....	107
5.8 - QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS FORMADOS DA CONVERSÃO DA GLICOSE SEGUIDO DO RENDIMENTO .....	109
5.9 – CARACTERIZAÇÕES E QUANTIFICAÇÃO DO SÓLIDO PROVINIENTE DA CONVERSÃO DE GLICOSE.....	114
<b>6- CONCLUSÃO .....</b>	<b>122</b>
<b>7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>124</b>
<b>8 -ANEXO .....</b>	<b>130</b>
8.1-QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS DAS REAÇÕES DE CONVERSÃO DA CELULOSE E DA GLICOSE ATRAVÉS DO HPLC .....	131

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> - Estrutura química da celulose.....	22
<b>Figura 02</b> - Mecanismo de hidrólise ácida de Brønsted.....	27
<b>Figura 03</b> - Alguns derivados que poderiam ser formados a partir da glicose.....	28
<b>Figura 04</b> - Reações de conversão da glicose e frutose.....	29
<b>Figura 05</b> - Representação esquemática da reação de isomerização de glicose, caminhos catalisados por quaisquer catalisadores biológicos ou químicos ( <b>ROTA 01</b> ).....	31
<b>Figura 06</b> - Formação e decomposição de 5-HMF ( <b>ROTA 02</b> ).....	32
<b>Figura 07</b> - Formação de dihidroxiacetona, ácido láctico e hidroxacetona ( <b>ROTA 03</b> ).....	32
<b>Figura 08</b> - Formação de ácido acético e ácido fórmico ( <b>ROTA 4</b> ).....	33
<b>Figura 09</b> - Esquema da dissociação de água adsorvida da superfície do TiO <sub>2</sub> .....	35
<b>Figura 10</b> - Desidratação dos grupos OH entre as moléculas de molibdênio e titânio.....	37
<b>Figura 11</b> - Síntese Via Sol-Gel do TiO <sub>2</sub> .....	43
<b>Figura 12</b> - Ilustração da síntese do catalisador MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> .....	45
<b>Figura 13</b> - Espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores: 5% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , 15% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> e 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	50
<b>Figura 14</b> - (a) Curvas termogravimétricas e (b) derivada primeira dos catalisadores: 5%MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , 15%MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> e 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	51
<b>Figura 15</b> - Difrátogramas dos catalisadores: TiO <sub>2</sub> , 5% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , 15% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> e 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	52
<b>Figura 16</b> - Espectros Raman dos catalisadores: TiO <sub>2</sub> , 5% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , 15% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> e 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	53
<b>Figura 17</b> - Representação da adsorção da piridina sobre os sítios de Lewis e Brønsted para os sistemas catalíticos do tipo MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	55
<b>Figura 18</b> - Espectros de absorção na região de infravermelho com adsorção de piridina dos catalisadores: 5% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> , 15% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> e 25% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> , sob temperatura de 100 °C.....	56
<b>Figura 19</b> - (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 com piridina adsorvida a 100, 200 e 300 °C dos catalisadores TiO <sub>2</sub> , 25%MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , 15%MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> e 5% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> .....	57
<b>Figura 20</b> - Conversão de celulose (%) a 190°C em diferentes tempos reacionais.....	58

<b>Figura 21</b> - Conversão de celulose (%) a 190 °C por 1, 2 e 4 h.....	59
<b>Figura 22</b> - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, a 190 °C por 1, 2 e 4h, ~ 0,0048g (1% de catalisador para 100% de celulose).....	60
<b>Figura 23</b> - Produtos da transformação da glicose decorrentes de reações paralelas em sistemas hidrotermais.....	61
<b>Figura 24</b> - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, a 190 °C por 1, 2 e 4h, ~ 0,0048g (1% de catalisador para 100% de celulose).....	62
<b>Figura 25</b> - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, sem catalisador a 190 °C por 1, 2 e 4h.....	63
<b>Figura 26</b> - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, a 190 °C por 1, 2 e 4h, ~ 0,0048g (1% de catalisador para 100% de celulose).....	64
<b>Figura 27</b> - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, a 190 °C por 1, 2 e 4h, ~ 0,0240g (5% de catalisador para 100% de celulose).....	65
<b>Figura 28</b> - Transformação da glicose usando catalisadores ácidos de Lewis e Brønsted.....	66
<b>Figura 29</b> - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, a 190 °C por 1, 2 e 4h, ~ 0,0240g (5% de catalisador para 100% de celulose).....	67
<b>Figura 30</b> - Esquema da reação de isomerização e de glicose e seus diferentes caminhos utilizando diferentes catalisadores: biológicos ou químicos.....	69
<b>Figura 31</b> - Plataforma química para a transformação do HMF oriundo da frutose meio processos de desidratação.....	70
<b>Figura 32</b> - Rendimentos das reações de conversão da celulose usando diferentes sistemas catalíticos.....	71
<b>Figura 33</b> - (a) Micrografias eletrônicas de transmissão da celulose antes a reação catalítica com escala de 500 nm e (b) com escala de 1000 nm.....	73
<b>Figura 34</b> - (a) Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido residual (centrifugado) após os testes de conversão da celulose usando os sistemas catalíticos usando 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> com escala de 200 nm (b) e 100 nm.....	74
<b>Figura 35</b> - Difractogramas da celulose antes da reação e do sólido residual após a reação usando o catalisador 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	75
<b>Figura 36</b> - Espectros Raman dos catalisadores: TiO <sub>2</sub> , 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> - 300 e 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -300.....	77
<b>Figura 37</b> - Difractogramas dos catalisadores: TiO <sub>2</sub> , 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> - 300 e 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> - 300.....	79
<b>Figura 38</b> - Espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores: 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> - 300 e 25%MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	81
<b>Figura 39</b> - (a) Curvas termogravimétricas e Dr TGA dos catalisador 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> - 300 e (b) Curvas termogravimétricas e Dr TGA dos catalisador 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	82
<b>Figura 40</b> - (a) e (b) Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador MoO <sub>3</sub> calcinado a 300 °C com escala de 1000 nm. ....	83



<b>Figura 41 - (a)</b> Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador MoO <sub>3</sub> calcinado a 550 °C com escala de 1,0 micrometro e <b>(b)</b> 0,5 micrometro.....	84
<b>Figura 42 - (a) e (b)</b> Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador TiO <sub>2</sub> calcinado a 300 °C com escala de 50 nm. ....	85
<b>Figura 43 - (a)</b> Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador TiO <sub>2</sub> calcinado a 550 °C com escala de 0,2 micrometros <b>(b)</b> com 0,1 micrometros. ....	86
<b>Figura 44 - (a) e (b)</b> Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador 25% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> calcinado a 300 °C com escala de 100 nm. ....	87
<b>Figura 45 - (a) e (b)</b> Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador 25% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> calcinado a 550 °C com escala de 200 nm.....	88
<b>Figura 46 -</b> Consumo de hidrogênio durante a temperatura programada de redução (TPR) dos catalisadores: TiO <sub>2</sub> , 25% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> - 300 e 25% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> -300.....	90
<b>Figura 47 -</b> Espectros de absorção com piridina adsorvida: 200 °C e 300 °C, para os catalisadores: TiO <sub>2</sub> - 300, TiO <sub>2</sub> , 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -300 e 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	91
<b>Figura 48 -</b> Análises de TPD-NH <sub>3</sub> dos catalisadores: TiO <sub>2</sub> - 300, MoO <sub>3</sub> - 300, TiO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -300 e 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	92
<b>Figura 49 -</b> Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose a 190 °C por 2h, com massa de catalisador de aproximadamente de 0,0048g. Catalisadores: TiO <sub>2</sub> - 300, 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> - 300, TiO <sub>2</sub> e 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> . *Açúcares fermentáveis = Glicose e Frutose/Manose, * Ácidos orgânicos = Ácido lático, Ácido fórmico, Ácido levulínico e Ácido acético.....	94
<b>Figura 50 -</b> Conversão de glicose em produtos solúveis em água (%) a 190 °C, 2 horas, usando diferentes massas dos catalisadores: TiO <sub>2</sub> - 300, MoO <sub>3</sub> - 300, TiO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -300 e 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	96
<b>Figura 51 -</b> Cromatograma relativo a quantificação dos produtos solúveis detectados via cromatografica líquida de alta resolução, cromatograma (a) da Fig. 70.....	97
<b>Figura 52 -</b> Rendimento aos produtos solúveis detectáveis da reação de conversão de glicose sob condição de temperatura de 190 °C, tempo reacional de 2 h.....	99
<b>Figura 53 -</b> Imagens obtidas da após a reação de conversão de glicose sobre o catalisador 25% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> - 300, a 190 °C por 2 horas: (a) produtos após a centrifugação e (b) produtos solúveis após da centrifugação e (c) produtos insolúveis após a centrifugação e secagem (90 °C / 24 horas).....	101
<b>Figura 54 -</b> Espectros de absorção na região do infravermelho do sólido residual após a reação de conversão usando o catalisador 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	102
<b>Figura 55 -</b> Análise termogravimétrica do sólido residual após a reação de conversão usando o catalisador 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	104
<b>Figura 56 -</b> Análise de difração de raio-x do sólido residual após a reação de conversão usando o catalisador 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	105
<b>Figura 57 -</b> Modelo da substância húmica.....	106

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01-</b> Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza .....	43
<b>Tabela 02</b> - Equipamentos, análises e locais de origem empregados para as caracterizações dos catalisadores e reações de hidrólise da celulose .....	45
<b>Tabela 03</b> - Esquema dos catalisadores sintetizados.....	47
<b>Tabela 04</b> - Dados das perdas de massa e suas respectivas faixas de temperatura dos catalisadores: 5% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> , 15% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> e 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	55
<b>Tabela 05-</b> Resultado da conversão de celulose para reações de reuso, usando o catalisador: 25% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> , sob temperatura de 190 °C, tempo de 2 horas, com uma concentração de catalisador de 0,0048g, aproximadamente .....	86
<b>Tabela 06</b> - Relações entre as diferentes fases cristalinas do TiO <sub>2</sub> e do MoO <sub>3</sub> para os catalisadores: TiO <sub>2</sub> , 25%MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> - 300 e 25% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> -300.....	90
<b>Tabela 07-</b> Propriedades físicas dos catalisadores: 25%MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , 25% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> - 300 e TiO <sub>2</sub> -300.....	106
<b>Tabela 08-</b> Razão entre os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, obtido dos espectros dos catalisadores com piridina adsorvida:: TiO <sub>2</sub> - 300, TiO <sub>2</sub> , 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -300 e 25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	109
<b>Tabela 09-</b> Conversão da celulose sob TiO <sub>2</sub> - 300, 25% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> - 300, TiO <sub>2</sub> e 25% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> .....	112

## 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 de Araújo, que sempre participaram dos momentos de vitórias e incentivaram nos momentos difíceis.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rusiene Monteiro de Almeida, pela oportunidade e confiança depositadas em mim desde o início da minha graduação e que, mesmo sem saber lavar uma vidraria me aceitou, nunca me desamparou durante o meu crescimento profissional e que foi a grande incentivadora nesta minha trajetória.

À professora Dr.<sup>a</sup> Simoni Meneghetti por acreditar na minha capacidade, pelas contribuições que deu ao trabalho e pela pessoa que se mostrou ser sempre.

À professora Janaína e ao Cristian pelo auxílio quando necessário nas técnicas analíticas.

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

Ao Nereu pelas análises de Difração de Raio X.

Aos colegas do Grupo de Catálise e Reatividade Química pela companhia e contribuições dadas.

Aos meus amigos pelos bons momentos que me proporcionaram.

Ao Marcos que durante este período se tornou meu grande companheiro no dia-dia.

À família Bento de Lima, em especial ao Jessé Rafael, que sempre esteve presente nos momentos importantes e com sua calma me aconselha.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Aos professores membros da banca por participarem e poderem colaborar no engrandecimento desta tese.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

AA - cido acético

AF - cido fórmico

AL - cido lático

ALE - cido levulínico

Teoria de Adsorção Multimolecular BET-BJH:

BET = Brunauer, Emmett and Teller e BJH=Barrett, Joyner and Halenda.

2,5- BHF - 2,5-bis-hidroximetilfurano

BTA - cido butilestanico

DBTO - xido de dibutil estanho

DBTDL - Dibutildilaurato de estanho

DMSO -Dimetilsulfóxido

DP - Grau de polimerização

2,5-DFF - 2,5-diformilfurano

2,5-DMF - 2,5-dimetilfurano

FDCA 2,5-furanodicarboxílico

F/M - Frutose/Manose

FUR - Furfural

FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

G - Glicose

GL - Gliceraldeído

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

HMF -5-hidroximetilfurfural

PIR - Piruvaldeído

PLA -cido polilático

PET - Politereftalato de etileno

rpm - Rotações por minuto

TLBE - Transformação de Lobryde Bruyn-Alberda van Ekenstein

MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão

TPD-NH<sub>3</sub> - Temperatura Programada de Dessorção de Amônia

## RESUMO

A catálise química da reação de conversão da celulose e derivados, via hidrólise, solubilização e degradação, a base de catalisadores heterogêneos sólidos ácidos tem despertado grande interesse, devido ao potencial em termos de atividade e seletividade, ou em função da possibilidade de desenvolvimento de produtos e/ou processos químicos que estejam associados ao uso de tecnologias limpas. Assim, este trabalho propõe a síntese e caracterização de sistemas catalíticos a base de  $\text{TiO}_2$  seguido da impregnação úmida do óxido de molibdênio e testes catalíticos frente a conversão da celulose e glicose com o intuito de obter açúcares fermentáveis e outros produtos de interesse da química fina. O trabalho foi dividido em dois tópicos, em que o primeiro estuda a variação da concentração de  $\text{MoO}_3$  em  $\text{TiO}_2$ . Inicialmente, sintetizou-se os catalisadores  $\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel e o  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  (com diferentes concentrações de óxido de molibdênio) pelo método de impregnação úmida e calcinados a  $550^\circ\text{C}$  por 4 horas em condições atmosféricas. Logo em seguida, foram feitas diferentes caracterizações a fim de conhecer a estrutura e a natureza ácida desses catalisadores. Esses catalisadores foram usados em testes reacionais de conversão da celulose sob as condições de  $190^\circ\text{C}$ , a 1, 2 e 4 horas e com variação na quantidade de catalisador. Os catalisadores apresentaram atividade catalítica frente a conversão da celulose, sendo o catalisador 25 %  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  o que apresentou maior porcentagem de conversão (21 %) no teste a  $190^\circ\text{C}$  /4 h. A maior conversão observada quando do emprego do catalisador 25 %  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  pode ser associada a maior quantidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted e sua força ácida, disponíveis, como mostra a análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com piridina adsorvida e temperatura programada de dessorção de amônia, respectivamente. Logo, esse catalisador foi escolhido para estudos de reuso e não apresentou atividade após o primeiro teste sob a condição de  $190^\circ\text{C}$ , a 2 horas. Assim como, alteração da temperatura de calcinação para ver sua influência sobre as propriedades estruturais, e conseqüentemente, na atividade catalítica do mesmo. Isso será investigado no segundo tópico desse trabalho. Posteriormente, no segundo tópico foram sintetizados novos catalisadores ( $\text{TiO}_2$ -300 e 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -300) sem a ancoragem de  $\text{MoO}_3$  e outro com 25 % de  $\text{MoO}_3$  ancorado ao  $\text{TiO}_2$ , ambos calcinados a  $300^\circ\text{C}$ , sob os mesmos métodos de síntese. Foram caracterizados por diferentes técnicas e realizados testes de conversão da celulose e glicose, a fim de observar a evolução da formação dos produtos. Contudo, foi observada a mudança da fase anatase para rutilo do  $\text{TiO}_2$ , predominantemente, e conseqüente alteração na atividade catalítica. Portanto, o catalisador com fase anatase a base de  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $300^\circ\text{C}$  apresentou atividade superior a com fase rutilo a base de  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $550^\circ\text{C}$ . Nesse

âmbito, é imprescindível destacar que após a impregnação do molibdênio ocorreram alterações nas propriedades texturais, assim como, a mudança na temperatura de calcinação alterou as propriedades morfológicas dos catalisadores, apresentando uma variação nas fases cristalinas do  $\text{MoO}_3$  (ortorrômbica e monoclínica). Nesse contexto, é importante destacar que foi feita a relação entre sítios ácidos de Lewis e os sítios ácidos de Bronsted, e foi verificado uma maior quantidade de sítios ácidos de Lewis para àqueles calcinados a 300 °C. Sendo assim, os catalisadores que apresentaram maior acidez relativa proporcionaram maiores conversões da celulose e glicose com formação de açúcares e ácido acético, respectivamente.

**Palavras chaves:** Conversão. Celulose. Glicose. Catalisadores. Superácidos.

## ABSTRACT

The chemical catalysis of the cellulose conversion reaction via hydrolysis / solubilization and degradation and conversion of glucose via dehydration, the basis of heterogeneous solid acid catalysts has aroused great interest due to the great potential in terms of activity and selectivity or the possibility of development of chemical products and / or processes (Green chemistry) associated with the use of clean technologies. Thus, this work proposes the synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> - based catalytic systems followed by wet impregnation of molybdenum oxide and catalytic tests against the conversion of cellulose and glucose in order to obtain fermentable sugars and other products of interest in fine chemistry. The work was divided in two topics where the first study the variation of the concentration of MoO<sub>3</sub> in TiO<sub>2</sub>. Initially, TiO<sub>2</sub> catalysts were synthesized by the sol-gel method and MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (with different concentrations of molybdenum oxide) by the wet impregnation method and calcined at 550 ° C for 4 hours under atmospheric conditions. Subsequently, different characterizations were made in order to know the structure and the acid nature of these catalysts. These catalysts were used in reaction tests of cellulose conversion under the conditions of 190 ° C, at 1, 2 and 4 hours and with varying amount of catalyst. The catalysts showed catalytic activity against cellulose conversion, with the catalyst having 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, which presented the highest conversion percentage (21%) in the test at 190 ° C / 4 h. The higher conversion observed when using the 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst may be associated with a greater amount of available Lewis and Brönsted acidic sites and their available acid strength as shown by absorption spectroscopy analysis in the infrared region with adsorbed pyridine and programmed ammonia desorption temperature, respectively. Therefore, this catalyst was chosen for reuse studies and did not present activity after the first test under the condition of 190 ° C, at 2 hours. As well as, alteration of the calcination temperature to see its influence on the structural properties, and consequently, on the catalytic activity of the same. This will be investigated in the second topic of this paper. In the second topic, new catalysts (TiO<sub>2</sub>-300 and 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-300) were synthesized without MoO<sub>3</sub> anchoring and another with 25% MoO<sub>3</sub> anchored to TiO<sub>2</sub>, both calcined at 300 ° C under the same synthetic methods. They were characterized by different techniques and carried out tests of conversion of cellulose and glucose, in order to observe the evolution of the formation of the products. However, the change from the anatase phase to rutile of TiO<sub>2</sub>, predominantly, and consequent alteration in the catalytic activity was observed. Therefore, the catalyst with an anatase phase based on TiO<sub>2</sub> calcined at 300 ° C showed higher activity than the rutile phase with a TiO<sub>2</sub> base calcined at 550 ° C. In this context, it is important to note that after the impregnation of



molybdenum, changes in the texture properties occurred, as well as the change in the calcination temperature altered the morphological properties of the catalysts, presenting a variation in the crystalline phases of MoO<sub>3</sub> (orthorhombic and monoclinic). In this context, it is important to note that the relationship between Lewis acid sites and the Bronsted acid sites was verified, where a higher amount of Lewis acid sites was verified for calcined at 300 ° C. Thus, the catalysts that presented higher relative acidity provided higher conversions of cellulose and glucose with formation of sugars and acetic acid, respectively.

**Keywords:** Conversion. Cellulose. Glucose. Catalysts. Superacids.

# Introdução

## 1- INTRODUÇÃO

A crescente conscientização da sociedade para o uso sustentável de recursos naturais é fator determinante na promoção de alterações no setor industrial. Logo, o uso consciente e direcionado da biomassa é uma alternativa importante na obtenção de produtos químicos e combustíveis. Tal uso dependerá, definitivamente, da viabilização técnica e econômica dos processos de conversão da biomassa, ou até mesmo do aumento da escala e da superação de barreiras tecnológicas dos processos tradicionais (SHELDON, 2016; ROSILLO-CALLE et al., 2005). 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., 2006; DUTTA et al., 2014; DAVDA et al., 2006; RAGAUSKAS et al., 2006; ZHANG et al., 2004).

Dentre estas perspectivas de transformação, pode-se, pontualmente, destacar a hidrólise da celulose para obtenção de açúcares, principalmente, glicose e frutose, (DUTTA et al., 2014), que podem ser convertidos em álcool combustível pelo processo de fermentação, entre outros produtos (KUMBHAR et al., 2016).

A glicose obtida na hidrólise ácida da celulose, e com consequentes transformações produz importantes produtos químicos, como: plásticos biodegradáveis, o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), ácidos orgânicos, alguns carboidratos (sorbitol, manose, sorbose, frutose, dextrinas, entre outros), o glicerol e o glicol ou como intermediários para obtenção de outros produtos como alcoóis (etanol), poliálcoois, aminoácidos, ácidos carboxílicos (cítrico, láctico e acético) como também a vitamina C, entre outros (YABUSHITA et al., 2014; FERREIRA et al., 2009, SHELDO, 2016; KUMBHAR et al., 2016).

Dados de conversão da celulose para obtenção de açúcares são reportados utilizando catálise enzimática, ácidos diluídos e sistemas supercríticos (KLEMM et al., 2005; MOK et al., 1992; SASAKI et al., 2000; SASAKI et al., 2004; SAKA et al., 1999; YUN et al., 2008;

KOMANOYA et al., 2011). Entretanto, estudos utilizando sistemas catalíticos heterogêneos quando comparados aos citados, são, relativamente, escassos. Dentre estes, destacam-se os estudos realizados por Fukuoka e col. (FUKUOKA et al., 2006) e Yan e col. (YAN et al., 2006) para sistemas heterogêneos como Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/C. Shimizu e col. (SHIMIZU et al., 2009) estudaram os efeitos da acidez de Brønsted e Lewis utilizando heteropoliácidos (M<sub>3</sub>/nPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> com 11 tipos de íons metálicos) solúveis em água, e observaram conversões de celulose de 18 e 23 %, respectivamente.

O emprego de sólidos ácidos heterogêneos, como catalisadores em distintas reações, tem mostrado algumas vantagens em processos industriais, como: facilidade da separação do catalisador e produtos, permitindo a regeneração e reutilização, estabilidade nas condições operacionais, resistência térmica e mecânica, elevada atividade e seletividade, assim como também, evitam o descarte de lodos ácidos no meio ambiente e diminuem o risco de manipulação de grandes quantidades de ácidos líquidos (ALMEIDA et al., 2008). Por essas razões, a substituição de ácidos líquidos por ácidos sólidos tem sido uma política e ambientalmente correta (MOK et al., 2008; ALMEIDA et al., 2008; SANTOS et al., 2013; ALMEIDA et al., 2016; BERNARDI et al., 2014).

Com base nos estudos citados e *know-how* em sistemas catalíticos heterogêneos com características superácidas, neste trabalho foi sintetizado catalisadores a base de TiO<sub>2</sub> impregnados com óxido de molibdênio e testados na conversão da celulose, assim como, na conversão da glicose em insumos químicos.

## **Revisão Bibliográfica**

## 2 – A CELULOSE: ESTRUTURA E CONVERSÃO

O Brasil destaca-se mundialmente com relação acordo com as Nações Unidas, por ser um dos maiores produtores e exportadores de insumos agrícolas, gerando ao decorrer dos anos milhões de toneladas de resíduos de biomassa da qual se pode extrair biopolímeros e outras substâncias que podem ser direcionadas ao desenvolvimento de novos produtos ambientalmente corretos, por meio do desenvolvimento da indústria petroquímica do século XXI (FAO, 2015). Segundo a Organização para Cooperação e Desenvolvimento da Europa, o Brasil será um dos líderes nas exportações mundiais do setor agrícola em 2024 acarretando em maiores produções de resíduos de biomassa (OCDE, 2015).

Ao longo dos anos, o Brasil vem contribuindo muito neste sentido, principalmente através da produção de bicomustíveis 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. 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 (SHELDON, 2016; ROSILLO-CALLE et al., 2005).

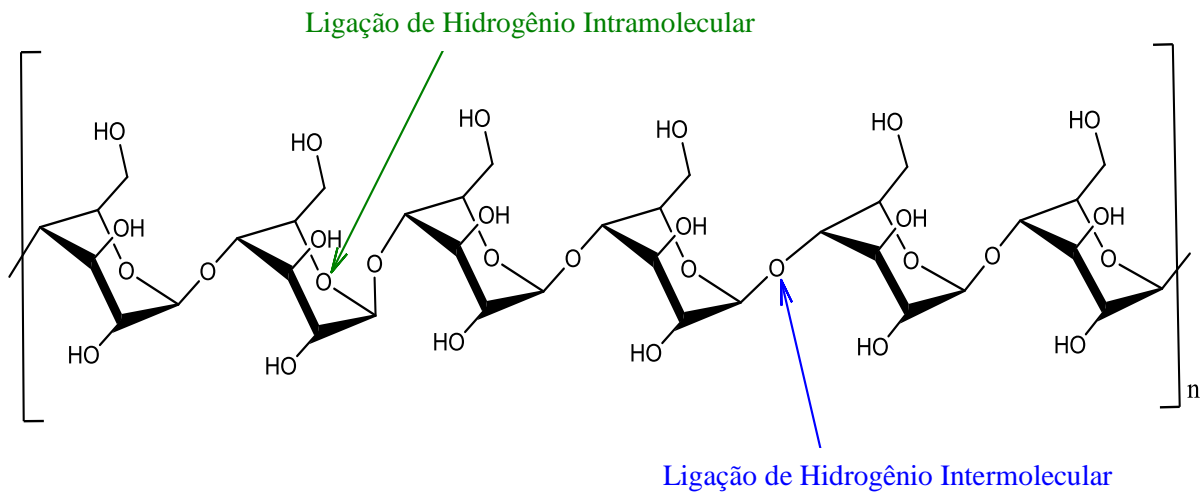
A celulose é um polissacarídeo, polímero de d-glicose, formando cadeias de ligações  $\beta$ -1,4, com estrutura linear e plana. A celobiose, dissacarídeo 4-( $\beta$ -d-glicopiranosil-d-glucopiranosose), é a unidade de polimérica. Em celulosas naturais, as cadeias são alinhadas

formando complexa fibrilas organizadas, tanto em estruturas cristalinas, quanto amorfas. Estas fibrilas apresentam ligações de hidrogênio inter ou intrafibrilar, individualmente fracas, mas coletivamente resultam em grande força ligante, provendo grande resistência da celulose à 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 difração de raio x 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 (LAVOINE et al., 2012) embora não exista uma separação definitiva entre as duas regiões, há evidências que as microfibrilas tenham um núcleo cristalino rodeado 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).

A celulose é composta por unidades repetitivas de duas moléculas de glicose esterificadas por ligações  $\beta$ -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, Figura 01. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência da celulose em formar cristais insolúveis em água. (SILVA et al., 2009).

**Figura 01-** Estrutura química da celulose.



Fonte: Autor da tese, 2017.

O atual cenário científico mostra que o uso de sistemas catalíticos de natureza homogênea e heterogênea é amplamente 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 reações são relativamente mais brandas, com tempos de reações mais longas. (YU et al., 2010).

Os processos de hidrólise usando soluções ácidas diluídas são antigos (SAEMAN et al., 1945), simples e eficientes na produção de açúcares fermentáveis e demais produtos de degradação 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, o 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 descristalizada, forma-se um coloide gelatinoso, extremamente suscetível a hidrólise. Com isso é obtido alto rendimento 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 e com rendimentos de até 100 %. Entretanto, os problemas com meio ambiente, oxi-redução e o elevado custo na recuperação dos reagentes, principalmente meios ácidos, apresentam grandes barreiras econômicas (YU et al., 2010).

A hidrólise alcalina dificilmente obtém elevado rendimento em açúcares porque os 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 apresentam problemas. No processo da hidrólise alcalina, o íon  $\text{OH}^-$  ataca o átomo de carbono, quebrando as ligações de hidrogênio. Com a captação da água e liberação do íon  $\text{OH}^-$  a glicose é formada. Resultados experimentais para a quebra das ligações glicosídicas dos carboidratos solúveis em água mostram que a hidrólise alcalina tem conversões de celulose mais elevadas, seguidas por hidrólise ácida (YU et al., 2010). Diferentemente dos sistemas catalíticos químicos, o sistema hidrolítico enzimático utiliza leveduras e enzimas (OROBY et al., 2007). A degradação enzimática dos produtos resultantes dos resíduos lignocelulósicos são realizados por uma ação concentrada de várias enzimas, com destaque para as celulasas (SOXENA et al., 2009). A estrutura e a forma da celulose determinam se serão ou não acessíveis ao ataque por enzimas. Logo, isso faz a hidrólise da celulose por celulasas ser lenta (SÁNCHEZ et al., 2008)

Atualmente, diversas pesquisas vêm sendo realizadas no intuito de catalisar a degradação de carboidratos (celulose, celobiose, sacarose, frutose, glicose, manose, HMF e etc.). 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 seletividade em HMF a partir de glicose e frutose catalisada por  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  sob irradiação de microondas(QI et al., 2008).

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 são catalisadas por ácidos de Brønsted, que podem ser classificados como catalisadores homogêneos (por exemplo,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) (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 ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) (QI et al., 2008).

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  $\text{Ru}/\text{CNT}$  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 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 (RINALDI e SCHUTH et al., 2009).

Algumas publicações tiveram grande relevância, quando Dhepe e Fukuoka (2007) reportaram a reação de hidrólise da celulose com uma série de catalisadores sólidos em temperaturas de 150-250 °C/24 h . Os rendimentos da conversão da 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 a diferentes suportes catalíticos. Outros sistemas catalíticos como o Pt/HUSY (Si/Al), Pt/SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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).

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, ressaltam que o catalisador Ru/CMK-3 mostra 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 %. (KOMANOYA et al., 2011).

## **2.1- PRODUTOS DECORRENTES DA CONVERSÃO CATALÍTICA DA CELULOSE E CARBOIDRATOS**

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  $\beta$ -D-glucose unidas entre si por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$ . Estas unidades repetitivas são denominadas de celobiose, onde as mesmas são convertidas facilmente em glicose (SILVA et al., 2009).

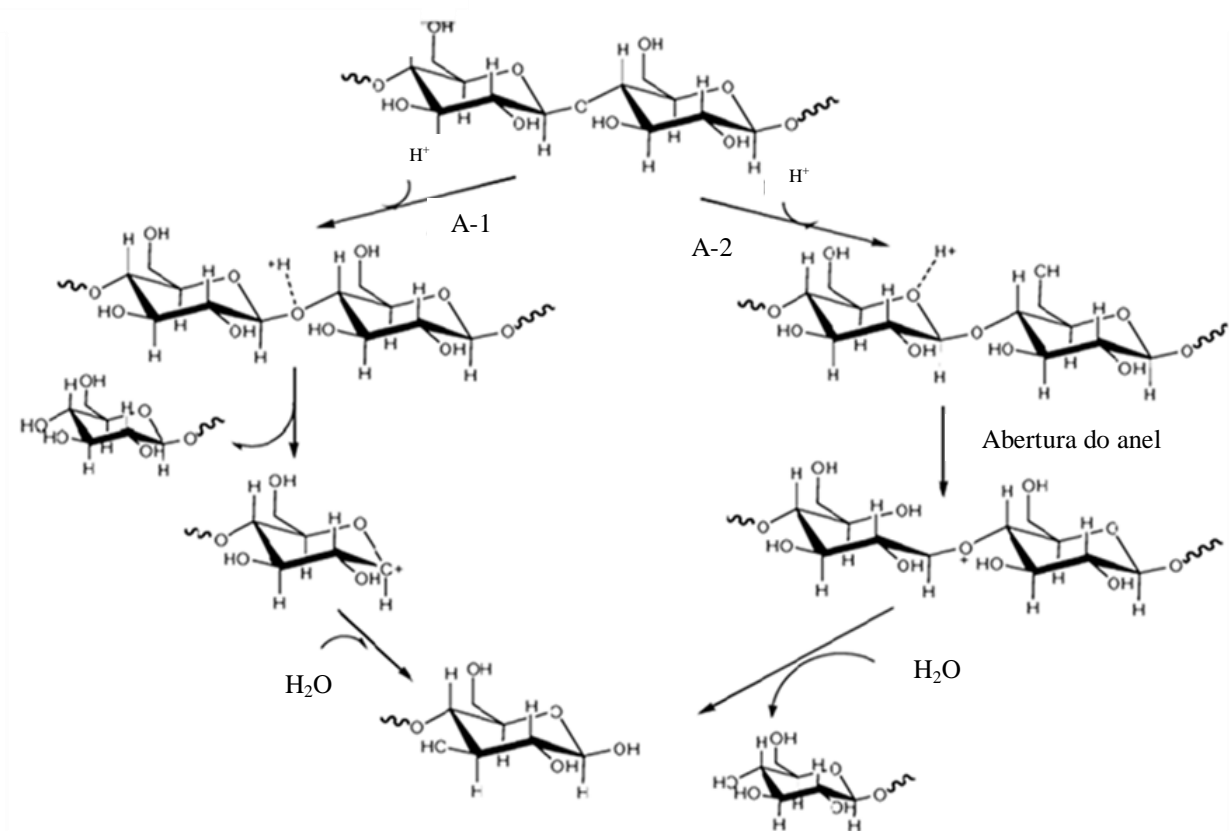
A conversão catalítica de celulose foi desenvolvida recentemente, mas só recebeu atenção com o advento de uma série de novas vias de reação. No entanto, além da complexidade das fontes biológicas, a estrutura química inerte e a proporção composicional de carbono, hidrogênio e oxigênio acarreta em dificuldades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

Claramente, uma variedade de combustíveis, incluindo 2,5-dimetilfurano (DMF), 2,5-dimetiltetrahydrofurano (DMTHA), 5-etoximetil-2-Furfural (EMF), e produtos químicos, tais como a glicose, frutose, sorbitol, ácido levulínico e ácido láctico pode ser acessível através de despolimerização da celulose. A série de combustíveis líquidos obtidos também pode ser derivada a partir de HMF (SAIKAT et al., 2014).

Em muitos casos, a despolimerização/hidrólise da celulose em 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. Portanto, a introdução de catalisadores multifuncionais, poderá acelerar a conversão da biomassa lignocelulósica. Além disso, existem esforços para integrar estes processos de conversão da biomassa lignocelulósica em várias commodities químicas com rotas eficientes e ambientalmente sustentáveis.

Como descrito anteriormente por Saikat et al., 2014, alguns mecanismos de hidrólise são propostos. Dentre eles, a utilização de catalisadores ácidos de Brønsted mostram o rompimento da ligação C-O-C, devido à ação das espécies  $H^+$ . Como mostra a Figura 02, tais espécies provenientes do catalisador ácido interagem rapidamente com o oxigênio glicosídico que une as unidades de  $\beta$ -D-glucose 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. 02. A velocidade da reação é diretamente proporcional a concentração de prótons dispersos no meio reacional (TANKSALE et al., 2010).

**Figura 02** - Mecanismo de hidrólise ácida de Brønsted..

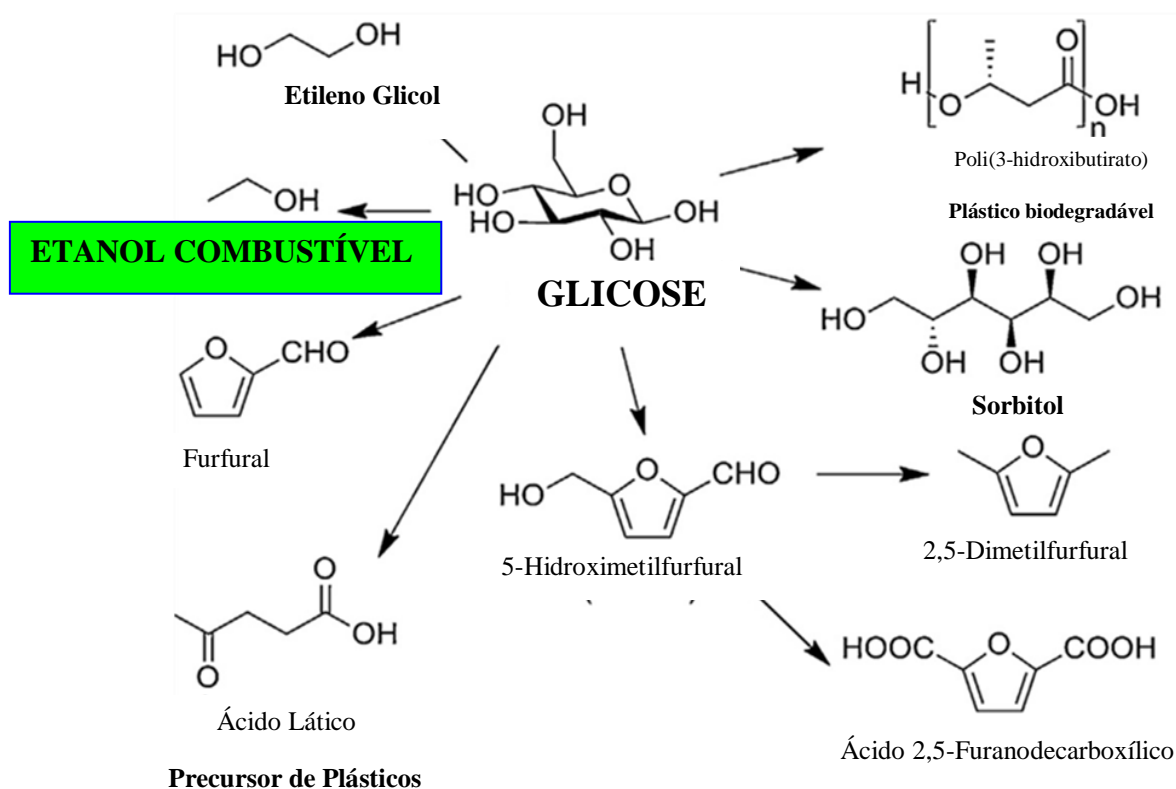


Fonte: CABIAC et al., 2011.

A partir da formação da glicose via ácida, 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 formada através da hidrólise, degradação e solubilização da celulose, é um precursor versátil para produtos químicos, tais como os plásticos biodegradáveis e etanol, Figura 03. Além disso, o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), ácidos orgânicos, e outros derivados podem ser usados como matéria-prima na indústria biológica e de plásticos biodegradáveis.

**Figura 03** - Alguns derivados que poderiam ser formados a partir da glicose.

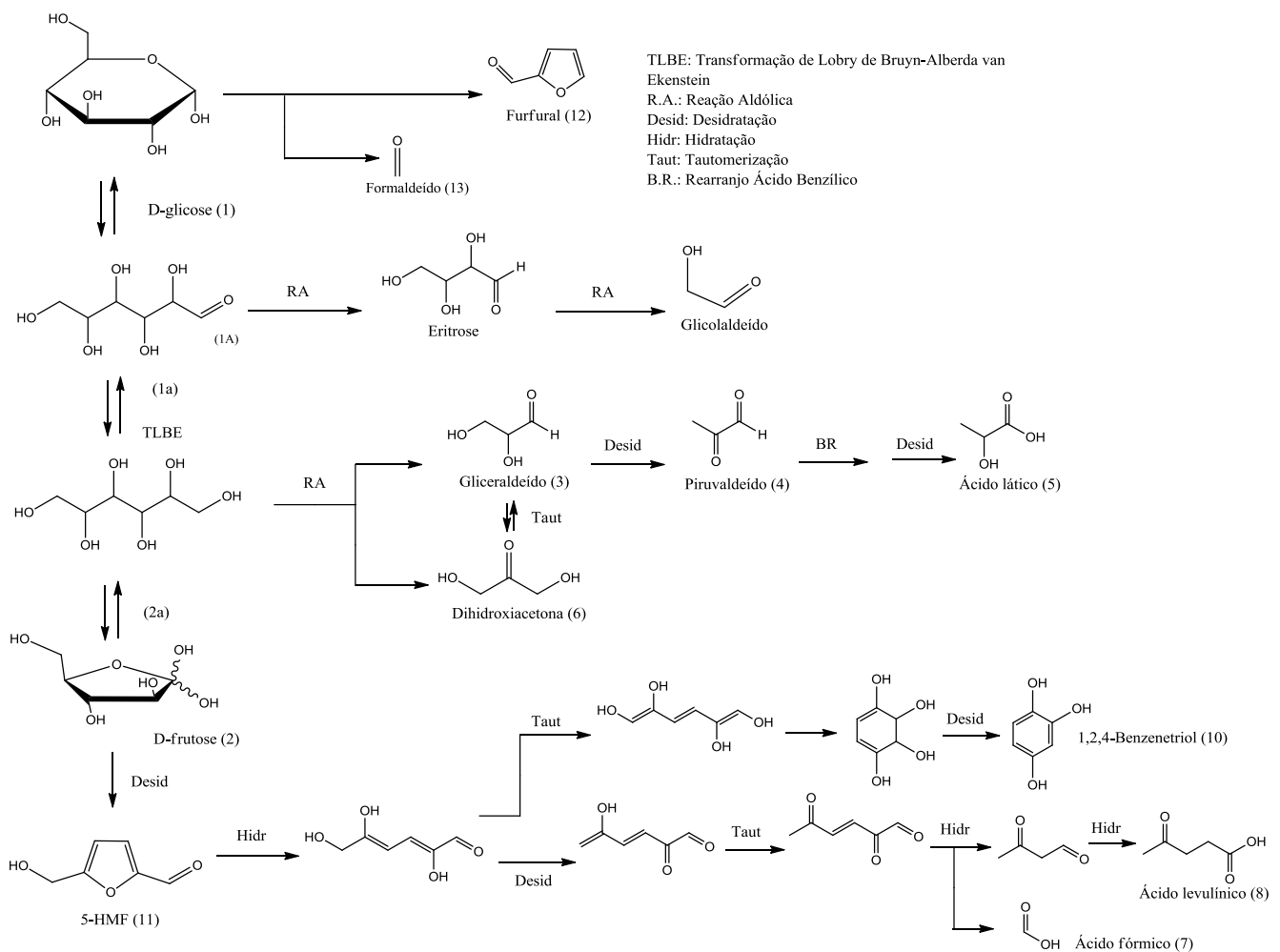


Fonte: Mizoho et al., 2014. Adaptada pelo Autor, 2017.

Um dos principais desafios no domínio da conversão da biomassa para combustíveis e produtos químicos é o controle da remoção de grupos funcionais contendo oxigênio. A biomassa pode ser desoxigenada através de duas rotas: a desidratação, obtendo-se  $\text{H}_2\text{O}$ , ou

descarbonilação e descarboxilação, produzindo CO e CO<sub>2</sub>, respectivamente (KRUGER et al., 2012). A modificação catalítica das hexoses/pentoses em furanos envolve várias etapas como desidratação, hidratação, hidrólise, isomerização, reforma, condensação aldólica, hidrogenação e oxidação. A Figura 04 exibe reações da conversão da frutose, em água, que podem ocorrer quando a mesma é submetida a elevadas temperaturas e pressão. O esquema mostra várias etapas envolvidas quando a frutose é explorada dentro do contexto industrial (AIDA et al., 2007).

**Figura 04** - Reações de conversão da glicose e frutose.



Fonte: AIDA et al., 2007. Adaptada pelo autor, 2017.

A Figura 04 mostra que as reações a partir da D-frutose (2) podem ser divididas inicialmente em três caminhos de reação:

- I. Reação aldólica para gliceraldeído (3) e dihidroxiacetona (6),
- II. Desidratação para 5-HMF (11) e
- III. Transformação Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein (TLBE) à D-glicose (1) (AIDA et al., 2007), por mecanismos já elucidados.

Dentre os produtos, os compostos como gliceraldeído, piruvaldeído e ácido láctico são formados através de reações aldólicas e que altas temperaturas, pressões elevadas e longos tempos de reação favorecem, principalmente, a formação de ácido láctico (5). O mecanismo de reação começa a partir da reação aldólica de D-frutose (2) em gliceraldeído (3) e dihidroxiacetona (6), a desidratação do gliceraldeído (3) para piruvaldeído (4) seguido por um rearranjo Benzil-Ácido Benzílico e, finalmente, a desidratação para formar o ácido láctico (5) (AIDA et al., 2007).

Alguns autores afirmam que, a uma dada temperatura, o aumento da quantidade de água aumenta a formação de ácido láctico enquanto que os rendimentos em gliceraldeído, dihidroxiacetona e piruvaldeído são diminuídos (AIDA et al., 2007). Isto significa que a conversão do gliceraldeído e dihidroxiacetona para piruvaldeído e, finalmente, para o ácido láctico é promovida pelo aumento da concentração de água no meio reacional.

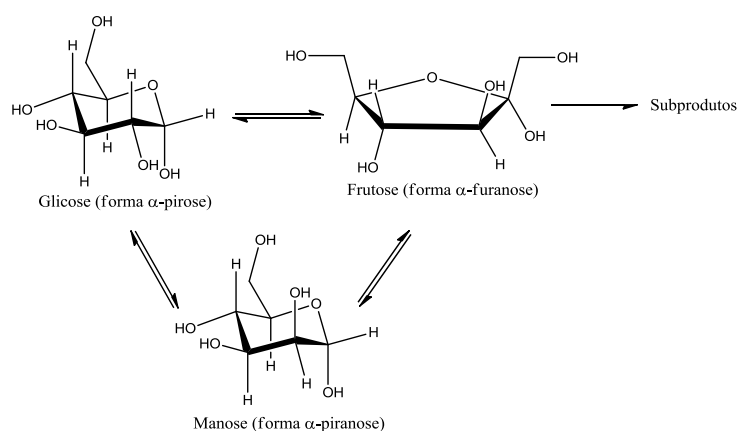
SHI et al., 2013 e TONG et al., 2010 relatam que o HMF é uma valiosa matéria-prima com inúmeras aplicações industriais, como por exemplo, na produção do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), que substitui o ácido tereftálico na produção do poli(tereftalato de etileno) (PET) (SHI et al., 2013; TONG et al., 2010). Neste contexto, hexoses e pentoses se tornaram alternativas promissoras, por seu caráter renovável, como matéria-prima para produção de compostos tais como furfural e HMF, através de reações de desidratação e/ou hidratação, catalisadas ou não (ASGHARI e YOSHIDA, 2006).



## 2.2- PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DOS CARBOIDRATOS PROVENIENTES DA CONVERSÃO DA CELULOSE

Os carboidratos de cadeia curta (glicose e frutose) são considerados promissores, pois podem ser utilizados como matéria-prima para a formação de produtos químicos como o 5-HMF, ácido lático, ácido levulínico, furfural, entre outros. A glicose pode isomerizar a frutose e a manose, e a frutose pode isomerizar a glicose e manose, Figura 05 (MOLINER et al., 2010; LEW et al., 2012a; LEW et al., 2012b). Assim, não é descartada a possibilidade da formação destes dois produtos no meio reacional. Esta transformação explica a detecção de glicose como um subproduto da conversão de frutose e vice-versa.

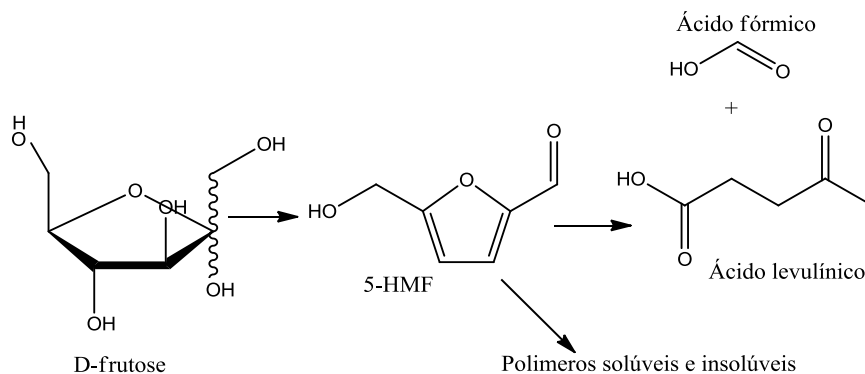
**Figura 05** - Representação esquemática da reação de isomerização de glicose, caminhos catalisados por quaisquer catalisadores biológicos ou químicos (**ROTA 01**).



Fonte: MOLINER et al., 2010. Adaptada do autor, 2017.

A Figura 06 ilustra a via de desidratação da frutose a HMF e, conseqüentemente, a reidratação do HMF formando os ácidos levulínico e fórmico. Além da formação do HMF há a formação de materiais poliméricos solúveis ou insolúveis (huminas) (MOLLER et al., 2012).

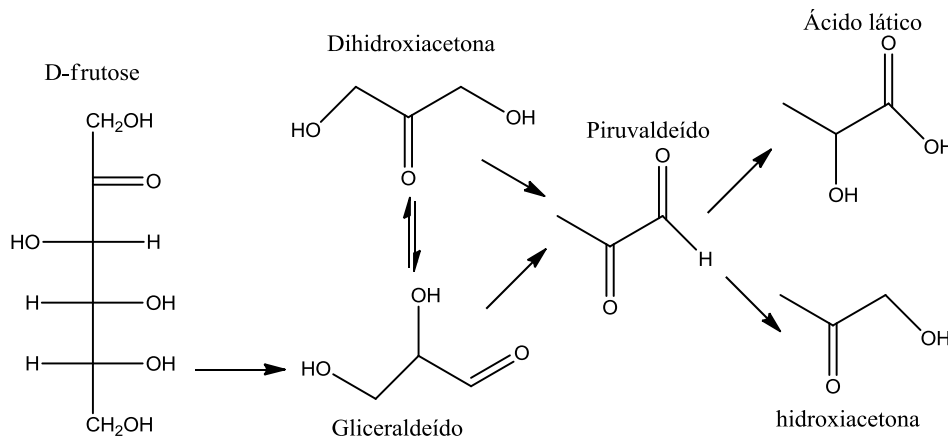
**Figura 06 - Formação e decomposição de 5-HMF (ROTA 02).**



Fonte: MOLLER et al., 2012. Adaptada do autor, 2017.

A frutose pode sofrer transformações, inicialmente é transformada em gliceraldeído e dihidroxiacetona, que podem ser desidratados e consecutivamente se transformar em piruvaldeído, que pode ser desidratado se transformando em ácido lático ou reduzido a hidroxiacetona (acetol), Fig. 07(MOLLER et al., 2012).

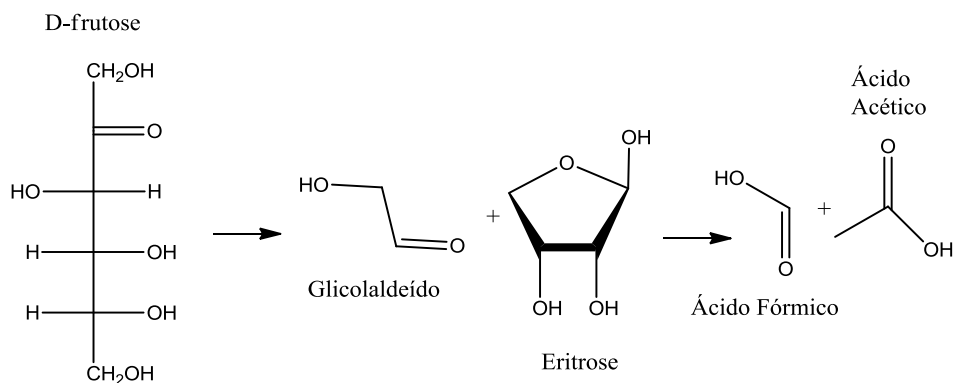
**Figura 07 - Formação de dihidroxiacetona, ácido lático e hidroxiacetona (ROTA 03).**



Fonte: MOLLER et al., 2012. Adaptada pelo autor, 2017.

Outro caminho reacional, Figura 08, é a clivagem da frutose por meio da reação retro-aldol gerando glicolaldeído e eritrose, , que são clivados resultando em ácido fórmico e acético (MOLLER et al., 2012).

**Figura 08** - Formação de ácido acético e ácido fórmico (**ROTA 4**).



Fonte: MOLLER et al., 2012. Adaptada pelo autor, 2017.

### **2.3- DEGRADAÇÃO DE CARBOIDRATOS SOBRE CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

A conversão dos carboidratos pode ser conduzida em meio aquoso e em estado sub ou supercrítico (MOK e ANTAL JR.,1992; KABYEMELA et al., 1998; ANTAL JR. e MOK, 1990; SASAKI et al., 2002; QI e XIUYANG, 2007) . Na condição subcrítica não são obtidos rendimentos elevados e na condição supercrítica, sim. Onda et al., (2008) e Bicker et al., (2005), estudaram a conversão de monossacarídeos (glicose, frutose, manose, galactose e xilose), em ácido lático e ácido glucônico em meio alcalino, utilizando catalisadores heterogêneos metálicos (Ru, Cu, Ag, Pd, Pt) suportados e sulfatos de íons metálicos (Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II)), respectivamente. Onda et al., (2008) empregaram os catalisadores utilizados, dentre os mesmos, o Pt/C levou aos melhores rendimentos em ácido lático (cerca de 45 %) e ácido glucônico (cerca de 45 %).

O emprego de vários sais inorgânicos foi investigado na conversão da glicose em água. Os cloretos e sulfatos de Cr(III) e Al(III) converteram completamente a glicose a 140 °C durante 6 h, mas o rendimento em ácido lático foi inferior a 20 % (RASRENDRA, et al., 2010). O mesmo grupo empregou catalisadores homogêneos, sob a forma de sais de metal para a conversão de trioses, tais como a dihidroxiacetona e gliceraldeído, em ácido lático em

água. Os sais de Al(III) proporcionaram maiores rendimentos em ácido láctico (> 90 % em mol), obtidos a 140 °C por 90 min. (RASRENDRA, et al., 2011).

Utilizando a plataforma da catálise heterogênea, vários óxidos metálicos sulfatados ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HfO}_2$ ) foram testados como catalisadores sólidos ácidos para a desidratação de xilose em furfural em solução aquosa e tolueno sob condições brandas. O óxido de estanho sulfatado apresentou maior atividade catalítica com conversão e rendimento de 57,3 e 26,6 %, respectivamente. (SUZUKI et al., 2011).

A conversão de glicose, frutose e sacarose, assim como trioses, por exemplo, dihidroxiacetona, a lactato de alquila e ácido láctico, foi estudada, utilizando sistemas catalíticos bifuncionais (sílica mesoporosa MCM-41 preenchida com rede de carbono poliaromático semelhante ao grafite, contendo tanto sítios ácidos fracos de Lewis como de Brønsted) (CLIPPE et al., 2012).

Holm e colaboradores fizeram um estudo aprofundado sobre a acidez utilizando catalisadores ácidos de Lewis (Ti-, Sn- e Zr-Beta), ácidos de Brønsted (H-Al-Beta) e não ácidos (Si-Beta) foram investigados na conversão de mono e dissacarídeos a lactato de metila, dissolvidos em metanol a 160 °C. O catalisador Sn-Beta tem a mais forte acidez de Lewis, o que pode explicar a sua maior seletividade com sacarose como substrato, atingindo rendimento de 68 % em lactato de metila (HOLM et al., 2010).

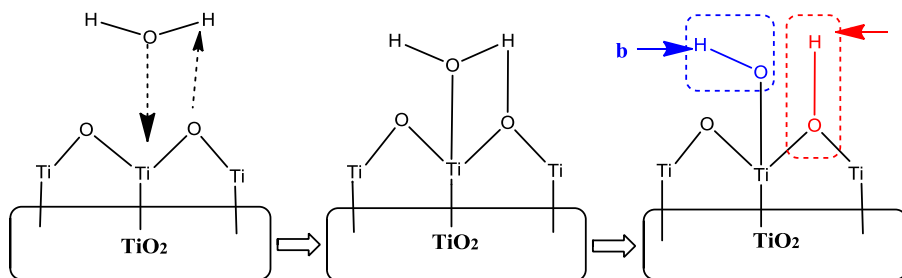
## **2.4 – CATALISADORES HETEROGÊNEOS SÓLIDOS ÁCIDOS**

### **2.4.1 – $\text{TiO}_2$**

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 09 mostra um diagrama esquemático da dissociação de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Como

mostrado, a dissociação da molécula de água poderá formar dois tipos de grupos hidroxila. O grupo OH associados com íons  $Ti^{4+}$  designado por OH (b), enquanto o íon  $H^+$  associado com a superfície cristalina do ânion  $O^{2-}$  é designado como OH (a), possuindo menor basicidade em comparação ao grupo OH (b), Fig. 11 (ZHU et al., 2005).

**Figura 09** - Esquema da dissociação de água adsorvida da superfície do  $TiO_2$ .



Fonte: Zhu, 2005, com adaptação do autor, 2017.

O  $TiO_2$  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  $TiO_2$  (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  $TiO_2$  pode-se 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.

O  $TiO_2$  é um produto muito importante para diversos setores industriais, destacando-se a fabricação de corantes e tintas, esmaltes e vernizes, outros setores consumidores são: siderurgia para a produção de ferro-ligas, fabricação de eletrodos e pisos e revestimentos. A produção mundial de concentrado de titânio em 2013 foi de 7,6 Mt, um aumento de 4,5 % em relação a 2012. Cerca de 88 % da produção mundial de titânio é obtida da ilmenita, mineral de

titânio de ocorrência mais comum, enquanto que o restante vem do rutilo, mineral com maior teor, porém mais escasso. As reservas na forma de ilmenita e rutilo totalizam aproximadamente 715 Mt, sendo que quase dois terços estão localizados na: China, Austrália e Índia. As reservas lavráveis brasileiras de ilmenita e rutilo totalizam 2,6 Mt. Os maiores produtores mundiais de titânio (soma da produção de ilmenita e rutilo) são: Austrália, África do Sul, China e Canadá. O Brasil é o maior produtor da América Latina, com 1,1% da produção mundial de titânio em 2013 (NETO et al., 2014). A diversa gama de possibilidades de utilização do  $TiO_2$  deve-se às suas propriedades elétricas, óticas e estruturais únicas, que podem ser modificadas com relativa facilidade, à sua alta estabilidade sobre condições adversas de temperatura, umidade e pH, além de ser um material atóxico e facilmente sintetizado por diferentes métodos (CHEN et al., 2007).

Os principais municípios produtores de titânio no Brasil são Mataraca, PB, Santa Bárbara de Goiás, GO, Floresta, PE e São Francisco de Itabapoana, RJ. A produção brasileira de titânio concentrado, que havia registrado uma queda significativa entre 2008 e 2009 (-57,5%), teve um acentuado crescimento entre 2009 e 2010, quando a produção subiu de 41.900 t para 125.900 t, um aumento de aproximadamente 200%. No ano de 2010, três empresas beneficiaram titânio no Brasil: Millennium Inorganic Chemicals Mineração Ltda., Titânio Goiás Mineração Indústria e Comércio Ltda. e Indústrias Nucleares do Brasil S/ A, sendo a Millennium Inorganic Chemicals responsável por mais de 65% da produção nacional de titânio beneficiado segundo a DNPM/ DIPLAM; AMB; USGS– Mineral Commodity Sumaries 2011.

Em razão dos diversos subprodutos de titânio e os diferentes teores que compõem esses subprodutos, é difícil determinar o valor em toneladas do consumo aparente de titânio. Diante dos dados apresentados, é possível estimar que o consumo aparente de titânio elevou-se aproximadamente 68% entre 2009 e 2010. Em relação ao

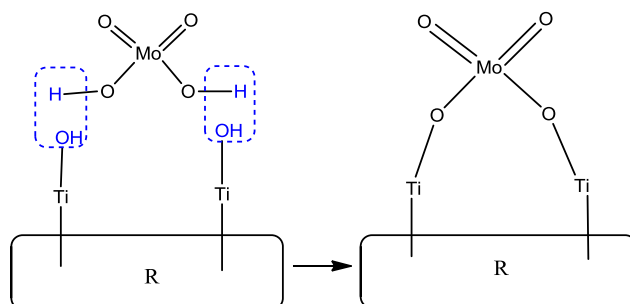
uso, a maior parte das vendas do titânio produzido no Brasil em 2010 foi destinada à fabricação de tintas, esmaltes e vernizes (aproximadamente 75%) (NETO et al., 2014).

#### 2.4.2 – $MoO_3/TiO_2$

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).

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 para esse tipo de reação (BRAUN et al., 2006 ). Os catalisadores baseados em  $MoO_3/TiO_2$  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 10.

**Figura 10** - Desidratação dos grupos OH entre as moléculas de molibdênio e titânio.



Fonte: Zhu et al, 2005, com adaptação do autor, 2017.

Alguns estudos que envolvem técnicas de espectroscopia do infravermelho evidencia que a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis para os catalisadores baseados em MoO<sub>3</sub>/rutilo e MoO<sub>3</sub>/anatase. Para o sistema MoO<sub>3</sub>/rutilo que possuam 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 diferentes espécies de óxidos de molibdênio (ortorrômbico ou monoclinico) na superfície. Para o sistema MoO<sub>3</sub>/anatase, tanto em baixa ou alta concentrações de molibdênio, ocorre formação de ambos os sítios, o que implica formação de diferentes estruturas cristalinas de óxido de molibdênio na superfície (ZHU et al., 2005). Nesse contexto, é necessário estudos que identifique a melhor interação entre o MoO<sub>3</sub> e o TiO<sub>2</sub> e suas diferentes fases e sua consequente força ácida, uma vez que ainda não existem explicações nesse sentido.

Dados sobre as reservas nacionais e internacionais de TiO<sub>2</sub> encontram-se explanados anteriormente, entretanto, é importante destacar o cenário brasileiro e mundial referente as reservas de molibdênio. Nesse sentido, as reservas mundiais de molibdênio, em 2012, totalizaram 11 milhões de toneladas. Segundo o United States Geological Survey (USGS), estas reservas tiveram um acréscimo de 10% entre 2011 e 2012 devido, principalmente, ao aumento das reservas do Chile. As reservas de Mo no Brasil são restritas e descritas na literatura como associadas à skarnitos (RN e PB), mineralizações com urânio (MG, SC), sub/ coproduto em pegmatitos (BA), depósitos em granitos (SC, RS, RR) e epitermais (PA), destacando a sua presença nos depósitos de cobre de Salobo e Breves (PA).

A produção mundial totalizou 252.350 toneladas, apresentando queda de 4,4% em comparação com a produção de 2011, concentrada nas Américas do Norte e do Sul, além da Ásia.



A produção do Mo geralmente inicia-se pela separação da molibdenita, por flotação, gerando um concentrado final com 70-90% de molibdenita. Esse concentrado de sulfetos ( $\text{MoS}_2$ ) é convertido em concentrado de molibdenita ustulada ( $\text{MoO}_3$ ) ( $> 57\% \text{Mo}$  e  $< 0,1\% \text{S}$ ), também denominado de “technical oxide” ou “tech-oxide”, em o o principal insumo para as ligas metálicas, aço inoxidável e produtos químicos de Mo. Cerca de 40% da produção e “tech-oxide” é usado para a fabricação da liga de ferromolibdênio ( $\text{FeMo}$ ), com 65-75% de Mo contido. Outros 25 % o “tech-oxide” são utilizados na indústria química, para a produção principalmente de trióxido de molibdênio, molibdatos e de óxido de molibdênio puro ( $\text{MoO}_3$ ). Destacam-se também as superligas elaboradas com molibdênio metálico (IMO, 2013). No Brasil não há minas de molibdênio, entretanto é estimada uma pequena produção de molibdenita em garimpos, a exemplo do garimpo de esmeralda de Carnaíba, Pindobaçú, na Bahia.

Em 2012, houve um aumento das importações de molibdênio em quantidade, porém, o valor transacionado desse bem foi reduzido. Tal fato reflete a queda de preço do molibdênio registrada na London Metal Exchange (LME). Nos bens primários, houve aumento de 39,1% na quantidade importada, que saltou de 4.743 toneladas em 2011 para 6.600 toneladas em 2012. Entretanto, o valor comercializado caiu de US\$ 83,3 milhões para US\$ 76 milhões, representando uma queda de 8,8%. Os principais bens primários transacionados foram molibdenita ustulada e outros minérios de molibdênio, ustulados. Os países de origem foram Chile (56 %), Países Baixos (28 %) e Estados Unidos (16 %). Os bens semimanufaturados movimentaram 2.839 toneladas e totalizaram US\$ 65,6 milhões em 2012. Esse grupo foi representado pelo ferromolibdênio, que concentrou 94,9% do valor importado de semimanufaturados no ano. Assim como nos bens primários, os semimanufaturados cresceram em quantidade (9,2 %) e decresceram em valor (-7,8 %) entre 2012 e 2011. O principal país de origem desses bens foi o Chile (91%).

Os bens manufaturados são pouco representativos uma vez que foram transacionadas 61 toneladas, o que totalizou US\$ 4 milhões, advindos da Áustria (28%), Alemanha (26%), Estados Unidos (24%) e China (19%). Os compostos químicos, por sua vez, totalizaram 553 toneladas no período, um aumento de 58,9% em relação a 2011, com um valor importado de US\$ 10,6 milhões. Dessa maneira, esse foi o único grupo que apresentou elevação em valor e em quantidade, apesar do aumento do valor ter sido inferior ao da quantidade, fato que demonstra que houve também nesse grupo redução dos preços. Os principais compostos químicos importados foram o trióxido de molibdênio e os sulfetos de molibdênio IV, advindos principalmente dos Países Baixos (55%), Estados Unidos (26%) e China (8%).

Baseado nesse retrospecto e diante da necessidade de novos processos limpos e sustentáveis decidiu-se investigar o uso desses dos catalisadores supracitados em reações de transformação da celulose e da glicose para obtenção de insumos químicos de alto valor agregado.

## Objetivos

### 3- OBJETIVOS

#### 3.1 - OBJETIVOS GERAIS

Avaliação catalítica de catalisadores  $\text{TiO}_2$  ancorados com  $\text{MoO}_3$  frente a conversão da celulose e glicose em insumos químicos.

#### 3.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparação dos catalisadores pelos métodos sol-gel e impregnação úmida;
- Caracterização dos catalisadores por diferentes técnicas;
- Testes de conversão da celulose e glicose;
- Quantificação dos produtos solúveis em água via HPLC para cálculo de rendimento;
- Caracterização e quantificação dos sólidos residuais formados das reações de conversão da celulose e da glicose, com o intuito de determinar o percentual do total dos produtos;
- Testes de reuso para reação de conversão de celulose.

## Metodologia

## 4 - METODOLOGIA

### 4.1 – EQUIPAMENTOS, SOLVENTES E REAGENTES.

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 01.

**Tabela 01** - 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
Ácido Sulfúrico	98%	Dinâmica
Éter etílico	>98%	Quimis
Ácido acético	99,7%	Vetec
Ácido Nítrico	97%	Vetec
Etanol	96%	Dinâmica
Água deionizada	Extra pura	Miliq
Celulose microcristalina	Extra pura	Fluka
Piridina P.A.	99%	Vetec
Isopropanol	99,5%	Vetec

Fonte: Autor, 2017.

Os equipamentos utilizados estão descritos na Tabela 02.

**Tabela 02** - Equipamentos, análises e locais de origem empregados para as caracterizações dos catalisadores e reações de hidrólise da celulose.

Análise	Equipamento	origem
FTIR	Espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) modelo Varian 660 IR	IQB/UFAL – Laboratório de Catálise e Reatividade Química
HPLC	Índice de refração (RI); equipado com uma bomba modelo ProStar 210 (Varian)	IQB/UFAL – Laboratório de Catálise e Reatividade Química
BET-BJH	Quantachrome Chembet – 300 de fisorção Autosorb – 1C	IQB/UFAL – Laboratório de Catálise e Reatividade Química
TGA	Shimadzu TGA-50	IQB/UFAL – Laboratório de Catálise e Reatividade Química
RAMAN	Renishaw Sistem In Via Raman com laser RL 633	IQB/UFAL – Laboratório de Catálise e Reatividade Química
DRX	XRD 6100- shimadzu com fonte Cu K $\alpha$	LSCAT/UFAL – Laboratório de Síntese de Catalisadores
MET	Microscópio eletrônico de transmissão FEI de 200kV, modelo Tecnai20	CETENE - Centro de Tecnologia do Nordeste
QUIMISSORÇÃO	Quantachrome Instruments Chembet 3000	IQB/UFAL – Laboratório de Catálise e Reatividade Química

Fonte: Autor, 2017.

#### 4.2 - SÍNTESE DOS CATALISADORES - $MoO_3/TiO_2$

Esse trabalho foi dividido em dois tópicos:

- Tópico 1: Estudo engloba as diferentes concentrações de  $MoO_3$  ancorados no  $TiO_2$ ;
- Tópico 2: Investigação do o efeito da temperatura de calcinação dos catalisadores.

Os catalisadores foram sintetizados em duas etapas: inicialmente preparou-se o  $TiO_2$  via sol-gel e em seguida fez-se a ancoragem do  $MoO_3$ .

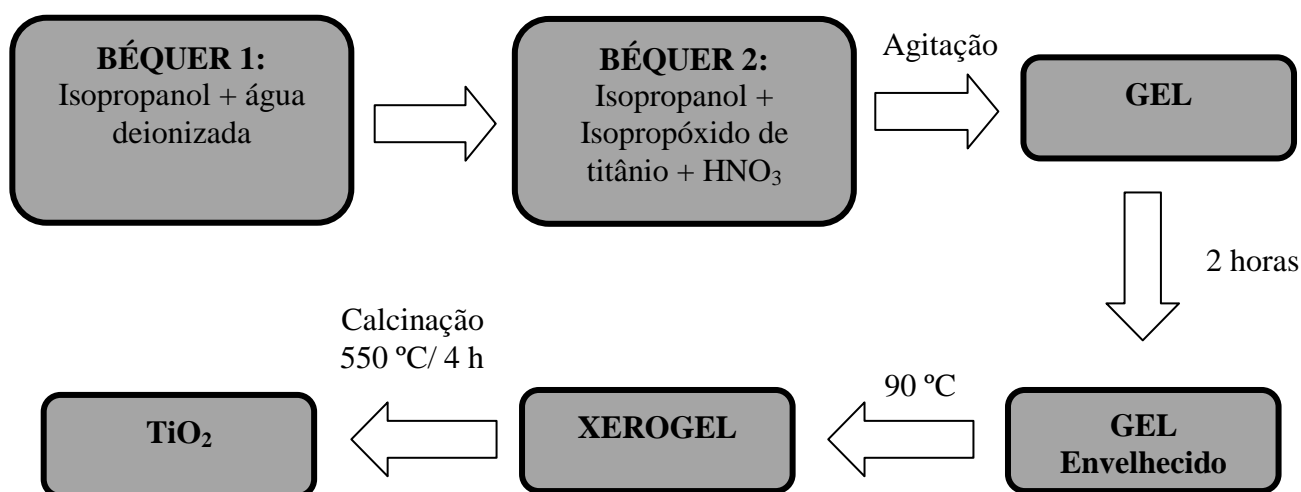
- i) **Obtenção do  $TiO_2$  pelo método de sol-gel;**
- ii) **Impregnação úmida do óxido de molibdênio.**

#### 4.2.1 - TÓPICO 1: ESTUDO DAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MoO<sub>3</sub> ANCORADO AO TiO<sub>2</sub>

##### Obtenção do TiO<sub>2</sub> pelo método de sol-gel:

Foram preparadas duas misturas: no bequer 1 foram adicionados 37,7 mL de isopropanol e 2,3 mL de água deionizada; no bequer 2 foram adicionados 37,7 mL de isopropanol, 18,7mL de isopropóxido de titânio e 3,33 mL de HNO<sub>3</sub> (70 %). O conteúdo do bequer 1 foi adicionado lentamente ao bequer 2, após alguns segundos ocorreu a formação do gel. Logo, o gel foi envelhecido sem agitação por 2 h, seguido de secagem em banho de areia a 90 °C em condições atmosféricas de pressão. Em seguida o xerogel obtido foi calcinado a 550 °C/4 h com rampa de aquecimento de 5 °C/min, Figura 11 (ALMEIDA et al, 2003).

**Figura 11-** Síntese do TiO<sub>2</sub> via método Sol-gel



Fonte: Autor dessa tese, 2017.

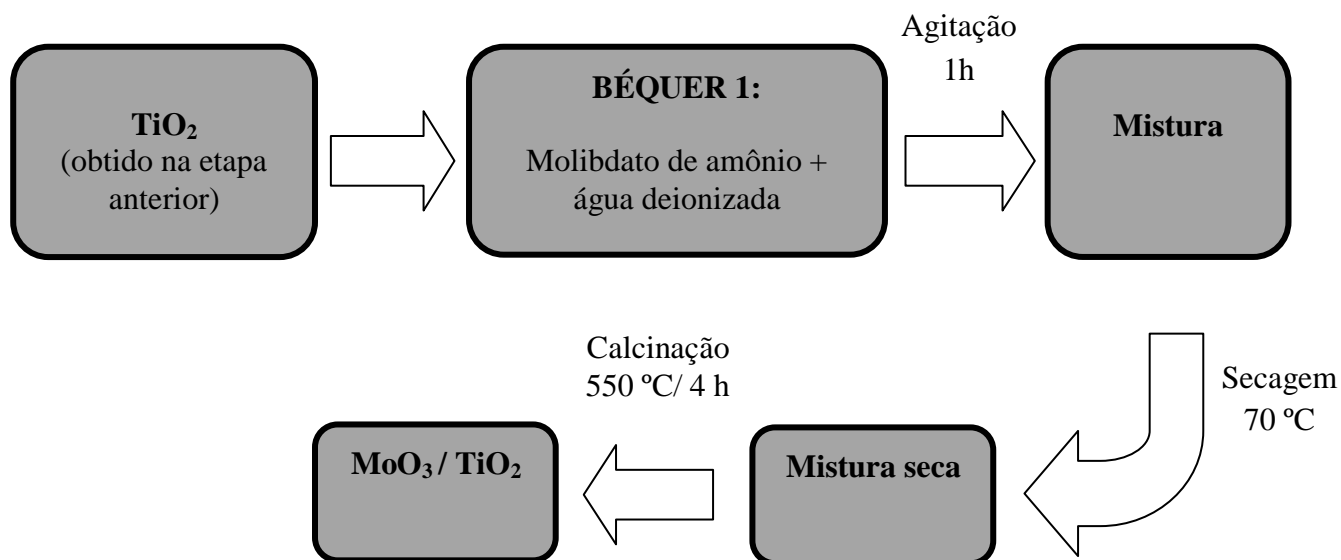
##### Obtenção do MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

Após a obtenção do TiO<sub>2</sub> fez-se a ancoragem das diferentes concentrações (m/m) de MoO<sub>3</sub>, via impregnação úmida. Num béquer adicionou-se o diferentes proporções de molibdato de amônio, 1 g de TiO<sub>2</sub> obtido via sol-gel e 10 mL de água deionizada e colocada sob agitação por 1 h em temperatura ambiente. Em seguida a solução foi aquecida a 70 °C por 2 horas para evaporação da água. Logo após, a material seco foi submetido a calcinação em uma mufla (EDG Equipamentos) nas mesmas condições utilizadas na síntese do TiO<sub>2</sub>, Figura



12 (VALENTINE et al., 2007). Os catalisadores foram denominados de X% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, onde X% corresponde a porcentagem teórica de MoO<sub>3</sub> ancorado no TiO<sub>2</sub>, Tabela 03.

**Figura 12** - Impregnação úmida do óxido de molibdênio ao TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Autor dessa tese, 2017.

#### 4.2.1 - TÓPICO 2: O EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DOS CATALISADORES MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

A fim de avaliar o efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades morfológicas dos catalisadores, foram sintetizados catalisadores calcinados a 300 °C. A metodologia utilizada foi a mesma descrita para aqueles calcinados a 550 °C.

**Tabela 03** - Esquema dos catalisadores sintetizados.

Catalisadores	Quantidade em massa teórica de óxido de molibdênio (%)	Temperatura de Calcinação (°C)
TiO <sub>2</sub>	0	550
5% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	5	550
15% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	15	550
25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	25	550
TiO <sub>2</sub> - 300	0	300
25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> - 300	25	300

Fonte: Autor, 2017.

### 4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia Raman e de Absorção no Infravermelho com e sem adsorção de piridina, Fisissorção de nitrogênio líquido a 77 K, Análise Termogravimétrica, Difração de Raio X, Temperatura Programada de Dessorção de Amônio e Temperatura Programada de Redução.

#### 4.3.1 - ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw System In Via Raman com laser RL 632,8 nm Renishaw Class 3B He-Ne laser

#### 4.3.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O difratograma dos catalisadores, calcinados a 550 °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 ângulo inicial de  $\theta=15$  e final de  $\theta=90$  com variação de 2 °/min.

#### 4.3.3 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises termogravimétricas foram realizadas na faixa de temperatura de 25 a 900°C com velocidade de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

#### 4.3.4 - FISISSORÇÃO DE N<sub>2</sub>

Para as medidas texturais (BET e BJH), os catalisadores foram previamente aquecidos, 150 °C/ 2 h, sob vácuo e submetidos a à adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K 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.

#### **4.3.5– TEMPERATURA PROGRAMADA DE REDUÇÃO**

Para as medidas de TPR foi usada a condição: 5% H<sub>2</sub> / 95% N<sub>2</sub> fluxo = 80 mL/min., rampa = 20 °C/ min., Massa de catalisador = 20 mg.

#### **4.3.6 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM ADSORÇÃO DE PIRIDINA**

Para as análises da acidez por espectroscopia de absorção no infravermelho com adsorção de piridina foram feitas as pastilhas de KBr, mantidas sob vácuo por 15 min para eliminar o excesso de piridina e realizadas as análises a 200 °C. A área das bandas 1435 cm<sup>-1</sup> e 1570 cm<sup>-1</sup>, características de interação entre a piridina e o catalisador foram usadas para calcular a quantidade de sítios Brønsted e Lewis, por meio da equação (ALMEIDA et al., 2005):

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

na qual D = diâmetro da pastilha (cm); w = massa da amostra (g); A<sub>B,L</sub>= integração das áreas das bandas características (transmitância), obtido com auxílio de software adequado após otimização da linha de base; E<sub>B,L</sub>= coeficiente de extinção da interação de piridina com os sítios ácido de Brønsted = 1,67 ± 0,12 cm•μmol<sup>-1</sup> e Lewis = 2,22 ± 0,21 cm•μmol<sup>-1</sup> (DEL REY-PEREZ-CABALLERO, 2010). Obs.: Foram pesadas e usada mesma massa para cada um dos catalisadores.

#### **4.3.7 – TEMPERATURA PROGRAMADA DE DESSORÇÃO DE NH<sub>3</sub>**

Nas análises de TPD de amônia foram utilizados 200 mg da amostra, inicialmente submetida a 200 °C/2 h sob fluxo de N<sub>2</sub>. Em seguida, baixou-se a temperatura para 80 °C iniciou-se a adsorção da amônia sob um fluxo de 80 cm<sup>3</sup>/min, após 20 min fez-se a mudou-se a atmosfera para N<sub>2</sub> e esperou-se a temperatura atingir 50 °C para iniciar a desorção da amônia na faixa de 50 °C a 900 °C com taxa de aquecimento de 15°C/mim.

#### 4.4 - REAÇÕES (TESTES CATALÍTICOS)

##### 4.4.1 - CONVERSÃO DA CELULOSE, QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS SOLÚVEIS E SÓLIDO RESIDUAL

As reações de conversão da celulose foram realizadas num reator de aço inox de 200 mL, acoplado a um manômetro, foram empregados 0,48 g de celulose (microcristalina - AVICEL™ PH 101 – Fluka; com diâmetro de partícula de 50 µm) e 60 mL de água deionizada na presença ou não de catalisador (  $2,69 \times 10^{-5}$  mol e  $1,345 \times 10^{-4}$  mol de catalisador) a 190°C por 1, 2 e 4 horas. Ao término do processo, a mistura foi filtrada em papel de filtro, a celulose não convertida (sólido) foi seca na estufa a 90 °C/24 h e submetida a avaliação gravimétrica, assim a conversão da celulose foi calculada pelo através da equação 1, que utiliza a massa da celulose inicial e massa da celulose residual (CHOUDHARY et al, 2013) conforme Equação (1):

$$\%C = \left( \frac{M_o - M_f}{M_o} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

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

$M_o$  = Massa inicial de celulose (g);

$M_f$  = Massa final de sólido residual (g).

O filtrado, solução aquosa foi submetida à filtração em filtros de membrana com porosidade de 0,45µm (Millipore), para em seguida ser injetado no 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.

De posse dos valores expressos em ppm (partes por milhão), obtidos a partir das curvas de calibração, foram obtidas a concentrações em gramas por litros (g/L) de cada produto solúvel em água. Com base nestes valores e com os dados da concentração da

celulose inicial e convertida (g/L) foi calculado o percentual do produto conforme Equação (2), que ilustra o cálculo realizado para a determinação do rendimento . Para os demais produtos detectados, o mesmo raciocínio foi seguido. (CHOUDHARY et al, 2013).

$$(\%) \text{Rendimento do produto} = \left( \frac{C_P}{C_o - C_f} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

$C_G$  = Concentração do produto após a reação (g/L);

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

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

O rendimento das reações da conversão da glicose de cada produto identificado foi calculado conforme Equação 3.

$$R_i(\%) = \left( \frac{C_i}{C_o} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde:  $R_i(\%)$  = Rendimento do produto i, por exemplo, i=HMF ou outro produto obtido da transformação da glicose;  $C_i$ = concentração do produto i;  $C_o$  = concentração inicial da glicose.

O sólido residual foi quantificado por análise gravimétrica. Após a reação, o sólido obtido foi seco por 24 horas em uma estufa sob temperatura de 70 °C. Em seguida, foi pesado e feito a quantificação de material formado. Esse mesmo sólido foi caracterizado por Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Análise Termogravimétrica.

## **Resultados e Discussão**

**TÓPICO 1:**  
**ESTUDO DAS DIFERENTES**  
**CONCENTRAÇÕES DE MoO<sub>3</sub> ANCORADO**  
**AO TiO<sub>2</sub>**

A combinação de óxidos metálicos proporciona materiais com características diferentes, pois nestes óxidos metálicos estão presentes tanto sítios ácidos de Brønsted quanto sítios ácidos de Lewis. A acidez destes materiais é atribuída a sítios ácidos de Brønsted, criados ou já existentes, cuja acidez é aumentada, pela presença de sítios ácidos de Lewis fortes, vizinhos (SANTOS et al., 2015). Nesse sentido, decidiu-se investigar a influência de diferentes concentrações de MoO<sub>3</sub> em TiO<sub>2</sub> e em seguida verificar se há alterações na acidez e na atividade catalítica desses catalisadores. Para tanto, foram sintetizados os catalisadores 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 15% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.

## **5.1- CARACTERIZAÇÃO**

O subtópico de caracterização deste capítulo foi dividido em duas partes. A primeira parte faz um estudo da estrutura morfológica dos catalisadores. Já, a segunda estuda a acidez dos mesmos.

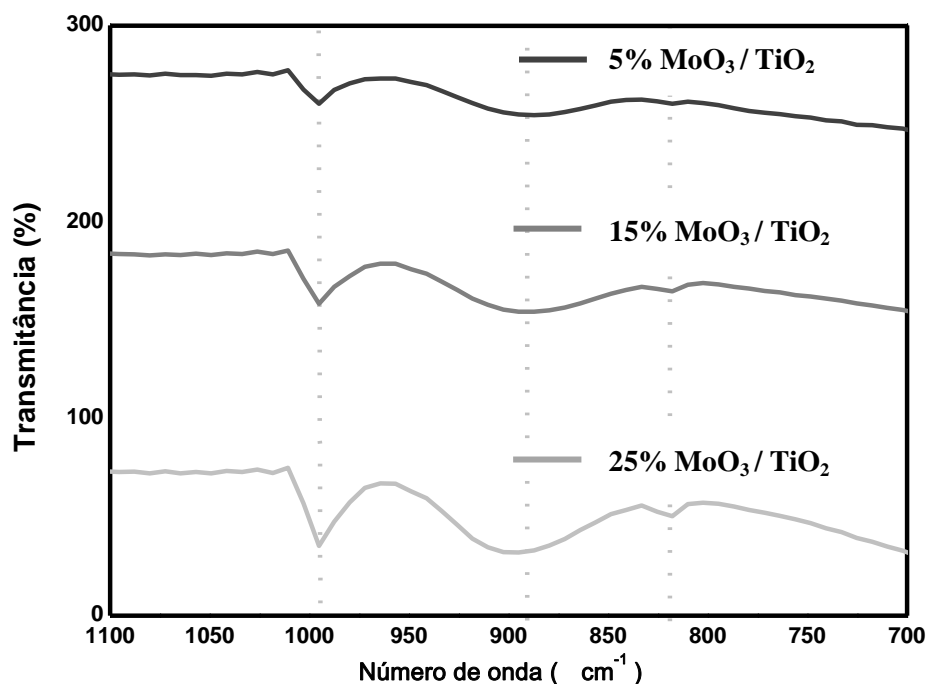
### **5.1.1- CARACTERIZAÇÃO DA ESTUTURA DOS CATALISADORES**

#### **5.1.1.1- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

A Figura 13 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores contendo óxido de molibdênio. Os espectros foram semelhantes, porém com diferentes intensidades nas bandas em 995 cm<sup>-1</sup>, 897 cm<sup>-1</sup> e 817 cm<sup>-1</sup>, devido aos diferentes concentrações de MoO<sub>3</sub>. A banda em 995 cm<sup>-1</sup> é atribuída às espécies microcristalina da ligação Mo=O do *bulk* MoO<sub>3</sub>. A banda com estiramento em 897 cm<sup>-1</sup> é relacionada à ligação Mo–O–Mo, enquanto que a banda em 812 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao MoO<sub>3</sub> ou da ligação Mo–O–Ti (ALMEIDA et al., 2014).



**Figura 13.** Espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores: 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 15% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.

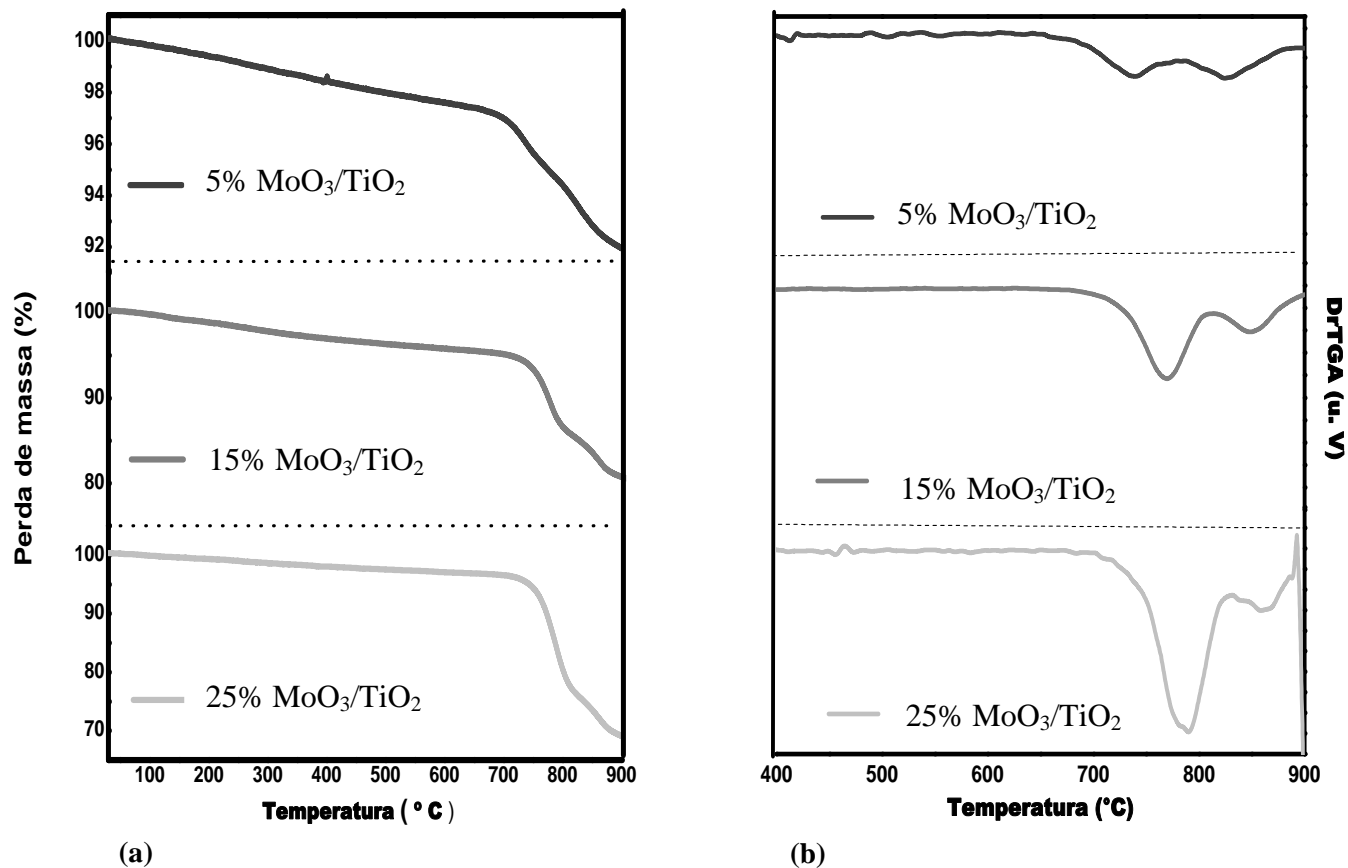


Fonte: Autor da tese, 2017.

#### 5.1.1.2- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas dos catalisadores: 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 15% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> apresentaram duas perdas de massa, Figura 14(a). A primeira na faixa entre 80 e 200 °C, relacionada a perda de massa de água (~2%) e a segunda na faixa de 650 a 900 °C atribuída à perda de massa referente ao óxido de molibdênio (ALMEIDA et al., 2014). As porcentagens de perda de massa associados ao óxido de molibdênio foram similares ao calculados teoricamente, Tabela 04. Na Figura 14(b) encontram-se a 1<sup>a</sup> derivada das curvas termogravimétricas, e observou-se duas faixas de temperatura de perda de massa referente ao MoO<sub>3</sub>, tal evento é devido presença de diferentes fases cristalinas do MoO<sub>3</sub> (ALMEIDA et al., 2014) ou a diferentes interações entre o óxidos de molibdênio e titânio.

**Figura 14.** (a) Curvas termogravimétricas e (b) derivada primeira dos catalisadores: 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 15% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Autor da tese, 2017.

**Tabela 04** - Dados das perdas de massa e suas respectivas faixas de temperatura dos catalisadores: 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 15% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.

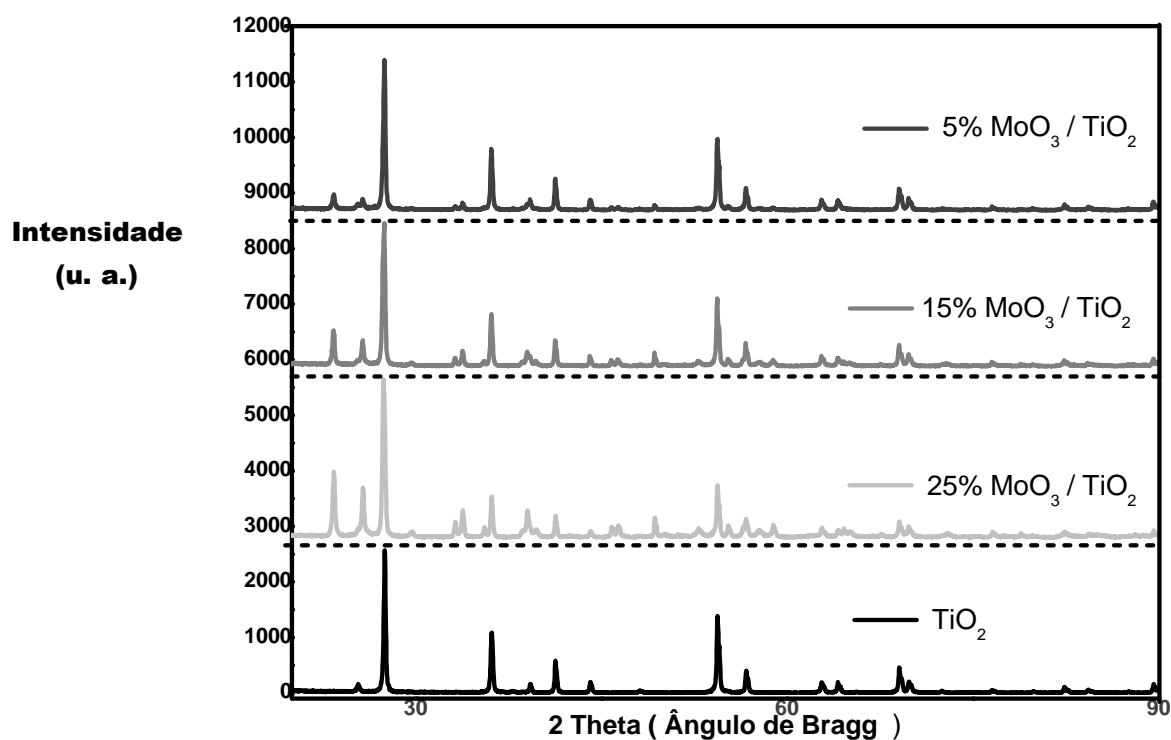
Catalisadores	Temp. de perda de massa (°C)	Perda de massa do MoO <sub>3</sub> (%)
5% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	654 - 895	6
15% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	675 - 895	14
25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	702 - 895	26

Fonte: Autor da tese, 2017.

### 5.1.1.3- DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise de difração de raios-x para os sistemas catalíticos são apresentados na Figura 15. Os picos em  $2\theta = 23,38^\circ$ ;  $25,72^\circ$ ;  $27,34^\circ$ ;  $33,78^\circ$ ;  $39^\circ$ ;  $46,32^\circ$ ;  $49,28^\circ$ ;  $55,22^\circ$  são relacionados aos planos (110), (040), (021), (101), (060), (210), (002) e (112) característicos das fases monoclinica e ortorrômbica do  $\text{MoO}_3$  (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). Já os picos em  $2\theta = 27,5^\circ$ ;  $36,1^\circ$ ;  $41,28^\circ$ ;  $44,12^\circ$ ;  $54,38^\circ$ ;  $56,7^\circ$ ;  $62,72^\circ$ ;  $69,04^\circ$ ;  $69,8^\circ$  são atribuídos aos planos (110), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (301) e (112) da fase rutilo (JCPDS 21-1276).

**Figura 15** - Difratomogramas dos catalisadores:  $\text{TiO}_2$ , 5%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , 15%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  e 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .



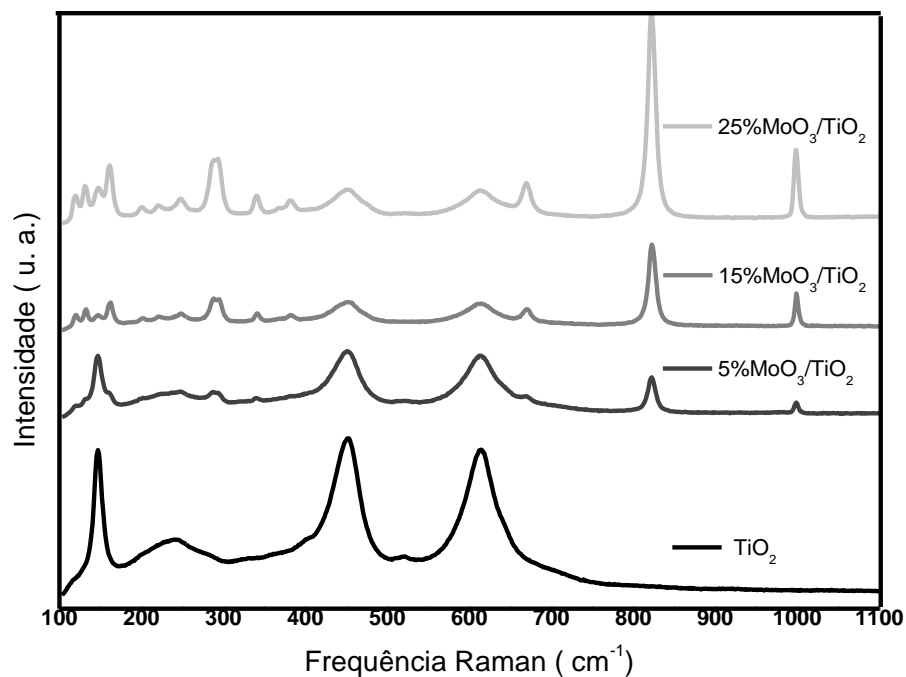
Fonte: Autor da tese, 2017.

### 5.1.1.4- ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman para os catalisadores são mostrados na Figura 16. O  $\text{TiO}_2$  apresentou sinais em  $450\text{ cm}^{-1}$  e  $610\text{ cm}^{-1}$ , associados aos modos vibracionais  $E_g$  e  $A_{1g}$ , respectivamente, da fase cristalina rutilo. Após a ancoragem do óxido de molibdênio ao óxido de titânio, observou-se os sinais em  $162\text{ cm}^{-1}$ ,  $278\text{ cm}^{-1}$ ,  $338\text{ cm}^{-1}$ ,  $379\text{ cm}^{-1}$ ,  $666\text{ cm}^{-1}$ ,  $824\text{ cm}^{-1}$

$^1, 999 \text{ cm}^{-1}$ , associado aos modos vibracionais de diferentes estruturas cristalinas do  $\text{MoO}_3$ ,  $A_g - \delta (\text{O}_2\text{Mo}_2)_n$ ,  $B_{3g} - \delta (\text{OMo})$ ,  $A_g - \delta (\text{OMo}_3)$ ,  $B_{1g} - \nu(\text{OMo}_3)$ ,  $B_{3g} - \nu(\text{OMo}_3)$ ,  $B_{1g} - \nu(\text{OMo}_2)$ ,  $A_{1g} - B_{1g}, \nu(\text{OMo})$ , respectivamente (BOBORIKO et al, 2013).

**Figura 16** - Espectros Raman dos catalisadores:  $\text{TiO}_2$ , 5%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , 15%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  e 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .



Fonte: Autor da tese, 2017.

## 5. 1.2- CARACTERIZAÇÃO DA ACIDEZ DOS CATALISADORES

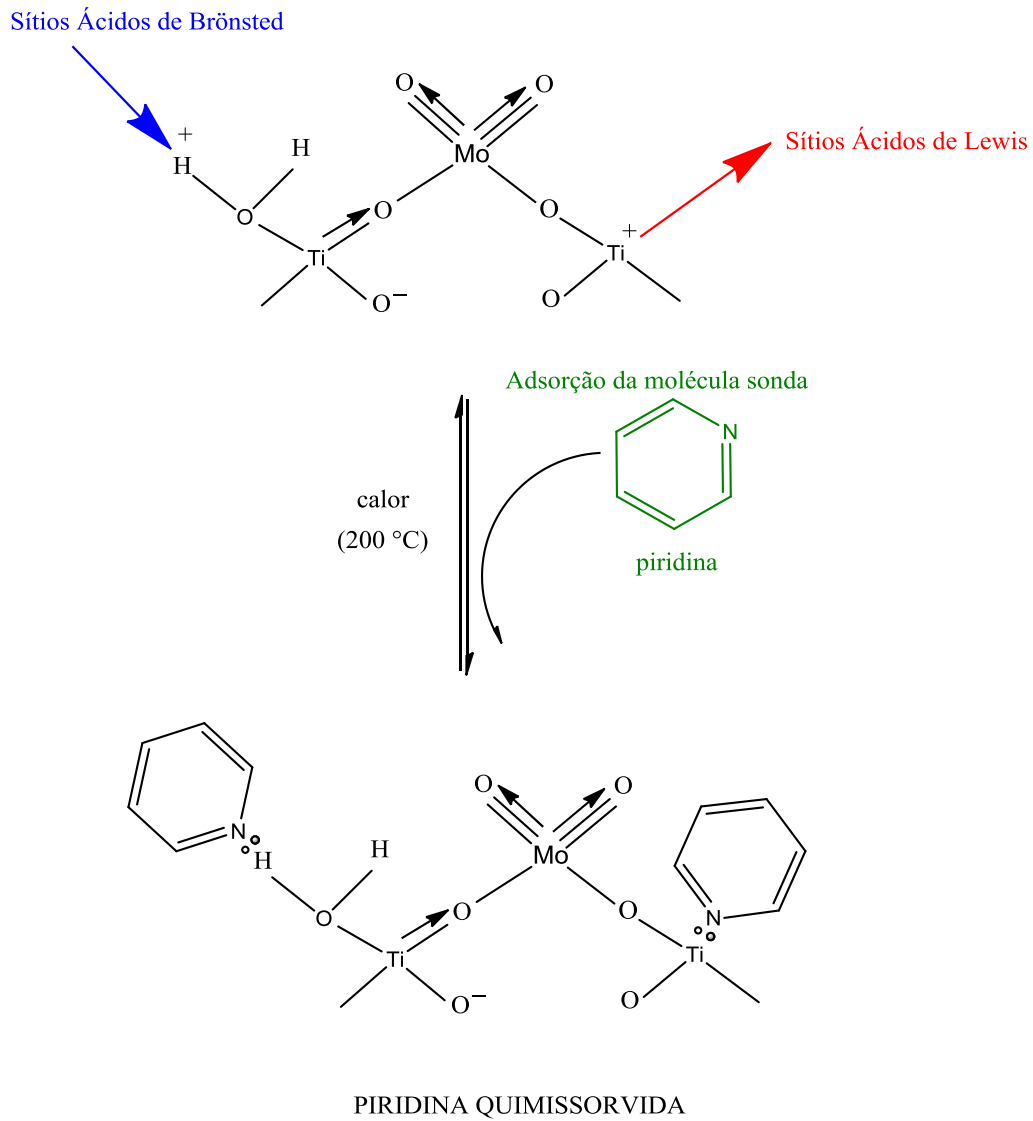
### 5.1.2.1- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM PIRIDINA ADSORVIDA NOS CATALISADORES

A interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis gera espécies com frequências de vibração características, que são correlacionadas aos sítios. Há duas principais formas de quimissorção da piridina: a protonação da piridina formando o íon piridínio, associados aos sítios ácidos de Brønsted (BPy) do catalisador (bandas em 1540-1565 $\text{cm}^{-1}$  e 1635 $\text{cm}^{-1}$ ) e a coordenação da molécula de piridina em sítios ácidos de Lewis (LPy) dos catalisadores (com bandas em torno de 1440-1460 $\text{cm}^{-1}$ , 1575-1580 $\text{cm}^{-1}$  e 1600-1620 $\text{cm}^{-1}$ ) (CORMA, 1995). O processo de quimissorção de piridina sobre os sítios de Lewis e Brønsted sobre os sistemas catalíticos do ocorre como no esquema ilustrado na Fig. 17.

Pela análise dos espectros de absorção no infravermelho dos catalisadores com piridina a 200 °C (Fig. 18) foram observadas as bandas características da interação entre a piridina e os sítios ácidos de Lewis e Brønsted presentes nos catalisadores. A partir dessas bandas foram calculadas as áreas para a quantificação dos sítios ácidos, conforme a equação  $q_{B,L} = (A_{B,L} \cdot \pi \cdot D^2) / (4w \cdot E_{B,L})$ , onde D = diâmetro da pastilha (cm); w = massa da amostra (g);  $A_{B,L}$  = integração das áreas das bandas características 1435 e 1570  $\text{cm}^{-1}$ ; e  $E_{B,L}$  = 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).

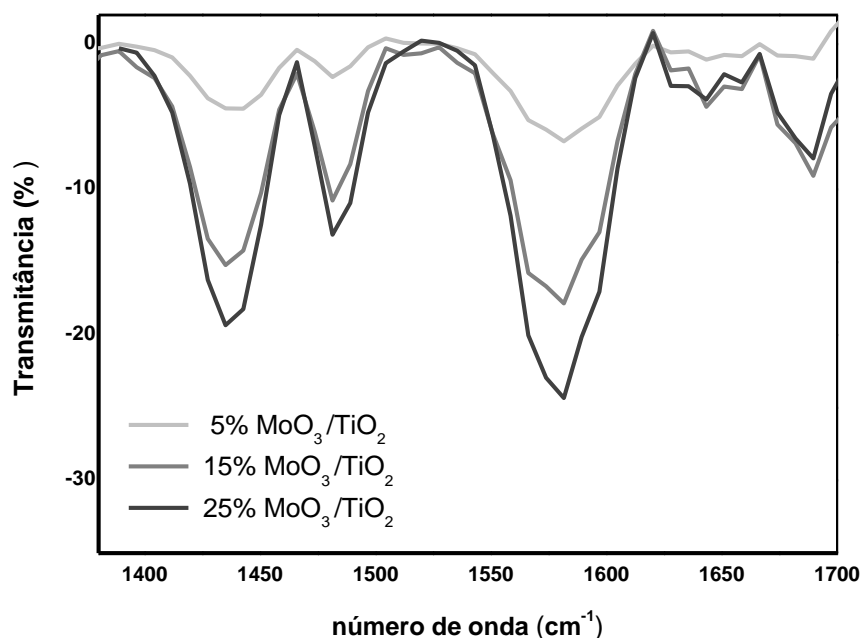
O aumento da concentração de óxido de molibdênio no catalisador proporcionou aumento na concentração de sítios ácidos por grama de catalisador, Figuras 19 (a) e (b) (SHAO, HIMME et al; 2009, 2008). Esse comportamento é mais expressivo no caso dos sítios ácidos de Bronsted, pois os oxigênios ligados ao Mo promovem deficiência de elétrons no Ti, tornando-os mais ácidos.

**Figura 17** - Representação da adsorção da piridina sobre os sítios de Lewis e Brønsted para os sistemas catalíticos do tipo  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .



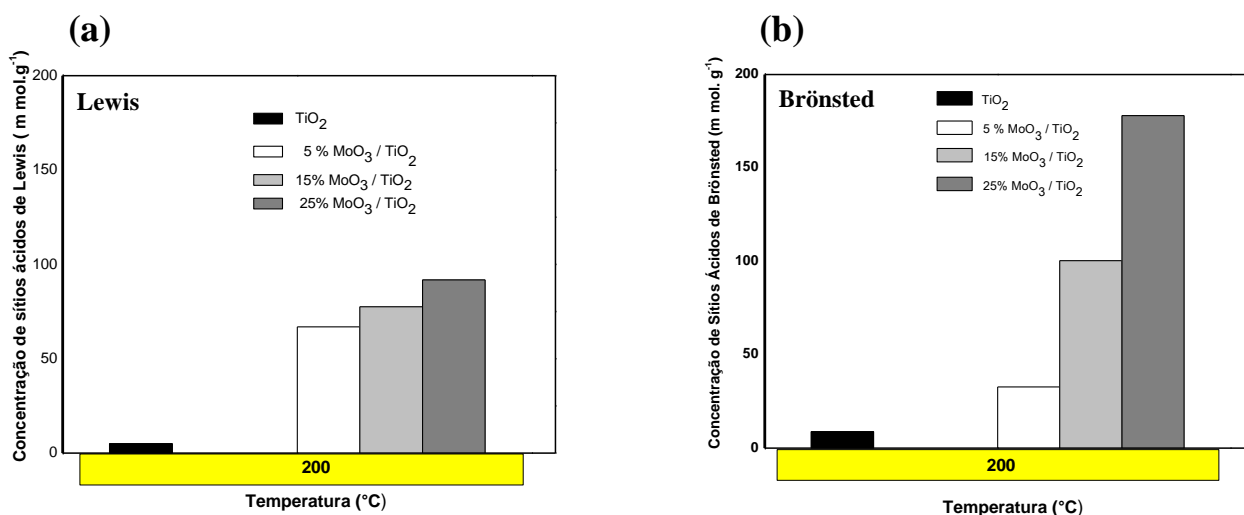
Fonte: Wang et al, 2006. Adaptado pelo autor, 2017.

**Figura 18** - Espectros de absorção na região de infravermelho com adsorção de piridina dos catalisadores: 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 15% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, sob temperatura de 200 °C.



Fonte: Autor da tese, 2017.

**Figura 19** - (a) Concentração de sítios ácidos de Lewis e (b) concentração de sítios ácidos de Brønsted, calculado através dos espectros de absorção no infravermelho com piridina adsorvida a 200 °C dos catalisadores: TiO<sub>2</sub>, 25%MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 15%MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Autor da tese, 2017.

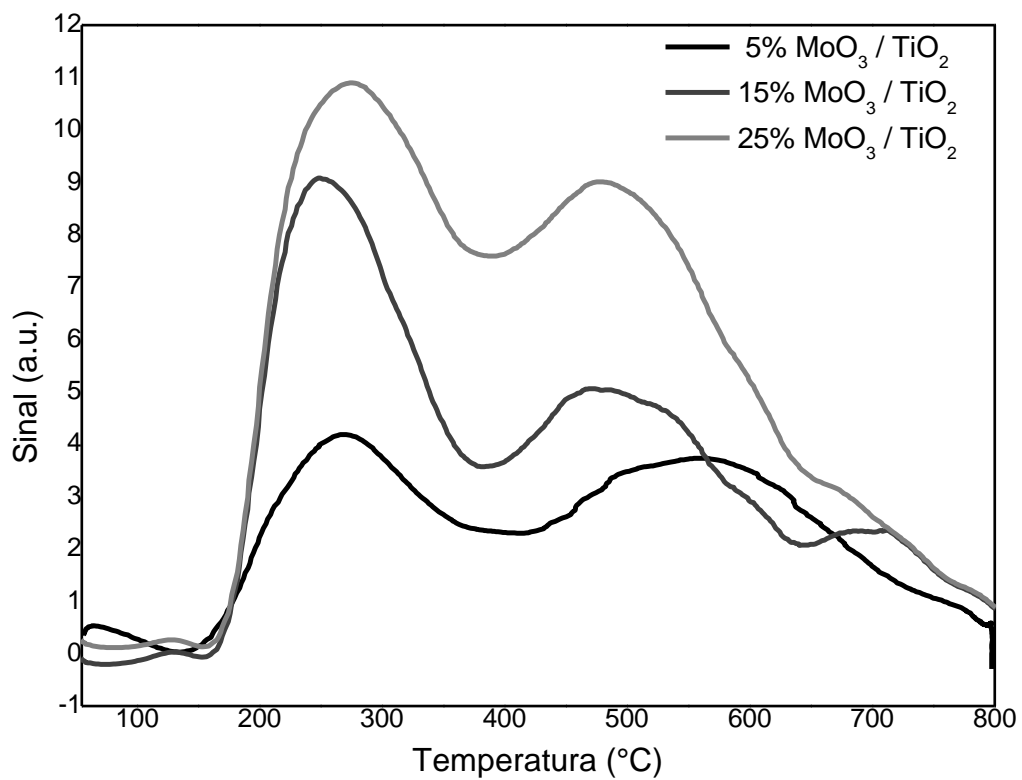
### 5.1.2.2 - TEMPERATURA PROGRAMADA DE DESSORÇÃO DE AMÔNIA - TPD-NH<sub>3</sub>

Uma das técnicas mais utilizadas para medir e comparar a acidez de sólidos ácidos é o TPD-NH<sub>3</sub>. Os perfis ou picos obtidos no TPD-NH<sub>3</sub> podem ser distribuídos em duas regiões distintas: baixa temperatura, situadas abaixo de 400°C (BT) e a de alta temperatura, acima de 400°C (AT). Os picos na região AT, são atribuídos a dessorção da amônia nos sítios ácidos fortes de Lewis e Brønsted, enquanto os picos localizados na região BT são referentes a dessorção da amônia nos sítios ácido fracos. Assim, a área da curva de dessorção da amônia é associada a força ácida dos catalisadores (KENDEO et al., 2009).

As curvas de dessorção da amônia para os catalisadores são ilustrados na Fig. 20, e os perfis obtidos para os catalisadores mostraram alteração na acidez do material de acordo com a variação da quantidade de MoO<sub>3</sub>. Os catalisadores apresentam perfis de TPD-NH<sub>3</sub> semelhantes e com duas faixas de temperatura de dessorção. O primeiro pico em 230-280 °C, atribuído a sítios ácidos fracos, geralmente associados com grupos hidroxilas (-OH) terminais (KENDEO et al., 2009), e os picos em 495-580 °C, atribuídos a sítios ácidos moderados a fortes. Assim, o catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> apresentou maior densidade de sítios ácidos fortes, assim como maior acidez total (considerando a área total da curva).



**Figura 20** - Análises de TPD-NH<sub>3</sub> dos catalisadores variando a concentração de MoO<sub>3</sub> em TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Autor dessa tese, 2017.

## 5.2 - AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DA CELULOSE SOBRE OS CATALISADORES

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 nesse subtópico a variação do tempo para acompanhar reações e tentar entendê-las.

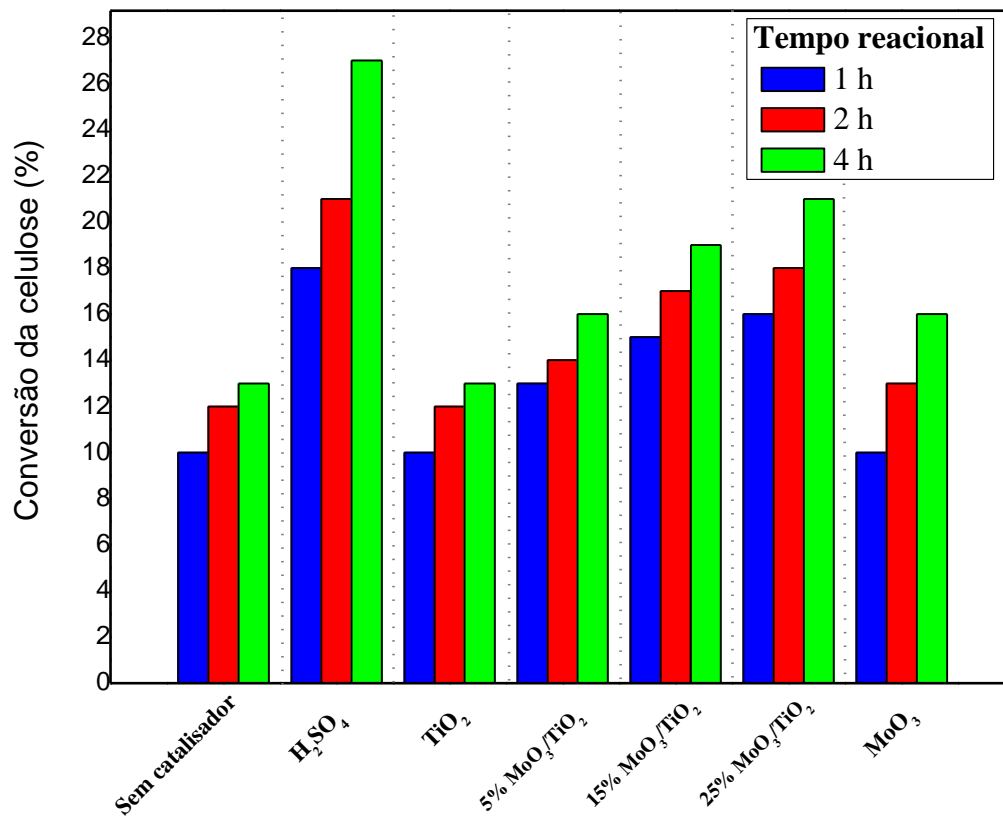
Os resultados serão apresentados comparativamente com as reações realizadas na presença do ácido sulfúrico,  $\text{TiO}_2$  e sem catalisador. Estes estudos têm o intuito de complementar trabalhos reportados na literatura (SANTOS et al., BERNARDI et al., ALMEIDA et al; 2012 , 2013, 2015).

Na Figura 21 encontram-se as porcentagens de conversão da celulose (consumo de celulose) calculada por gravimetria. As reações foram conduzidas utilizando 1 % em massa de catalisador em relação a celulose inicial a 190 °C durante 1, 2 e 4 horas.

O aumento do tempo reacional favorece a redução do grau de cristalinidade da celulose, ou seja, aumento da porção amorfa, favorecendo a atuação das espécies ativas e consequentemente, a formação de estruturas menores, como a glicose (ZHAO et al. 2006). O ácido sulfúrico apresenta elevados valores de conversão da celulose, que pode ser associado ao fato dele ser um ácido de Brønsted forte e homogêneo, dificultando a separação no término da reação. As reações realizadas sem catalisador também apresentaram conversões de celulose, tal conversão é devido a água estar em estado subcrítico e atuar como catalisador. (YU et al. 2008).

Os catalisadores contendo óxido molibdênio ancorado ao  $\text{TiO}_2$  apresentaram atividade frente a conversão da celulose, o que pode ser associado à acidez dos mesmos. Logo, o catalisador do tipo  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  de maior acidez , elucidado a partir da análise de TPD- $\text{NH}_3$ , apresentou maior atividade comparada ao demais. Vale destacar a baixa atividade do  $\text{TiO}_2$  pode ser devido a acidez de fraca(ALMEIDA et al., 2014) e a baixa concentração de sítios ácidos desse material, Figura 19.

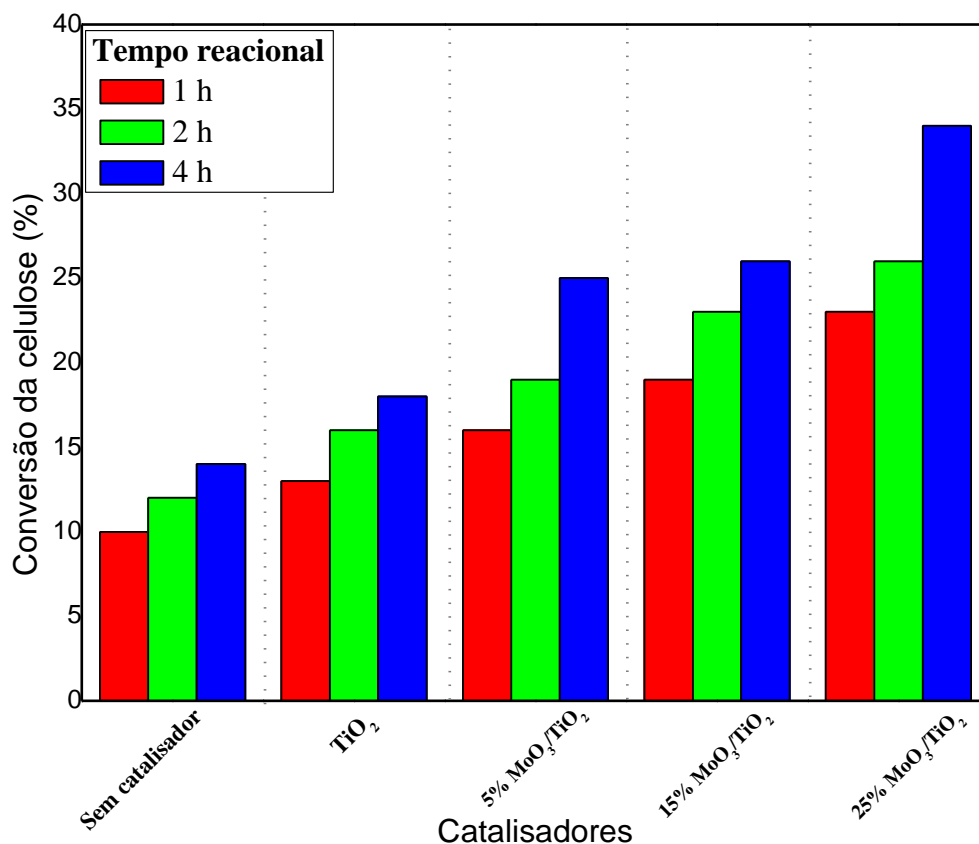
**Figura 21** - Conversão de celulose a 190 °C em diferentes tempos reacionais, com 0,0048 g de catalisador (1% da massa de celulose).



Fonte: Autor da tese, 2017.

Os catalisadores apresentaram incremento na atividade catalítica frente a conversão da celulose tanto para os testes conduzidos com 1 ou 5 % (0,0048 g ou 0,0240 g) de catalisador, Figuras 21 e 22. As maiores conversões da celulose foram observadas para os catalisadores com maior concentração de óxido de molibdênio, supostamente associado a maior acidez desses catalisadores, visto na análise de TPD de amônia, elucidada na Figura 20. Ao aumentar a massa do catalisador, não foi observado reciprocidade na porcentagem de conversão da celulose nos tempos reacionais estudados. Sendo assim, talvez se utilizassem tempos reacionais maiores proporcionariam maiores conversões.

**Figura 22** - Conversão de celulose a 190 °C por 1, 2 e 4 h, com 0,0240 g de catalisador (5 % da massa de celulose).



Fonte: Autor da tese, 2017.

Muitos trabalhos relatam elevadas conversões da celulose, mas em contrapartida as concentrações de catalisadores são elevadas, chegando a ser de até 50 % do total de substrato (celulose), além de temperaturas elevadas de até 400 °C e tempos reacionais de até 48 h (YABUSHITA et al., 2014). Nesta linha de raciocínio Wang et al. (WANG et al., 2012), publicaram trabalhos que mostram 38 % de conversão da celulose sobre catalisadores de Ru/CNT, a 225 °C por 24 horas. 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 na temperatura de 190 °C e tempo de 24 horas, obtendo em média 40 % de conversão da celulose. Assim, os sistemas catalíticos adotados no presente estudo foram ativos para conversão da celulose em condições reacionais mais brandas.

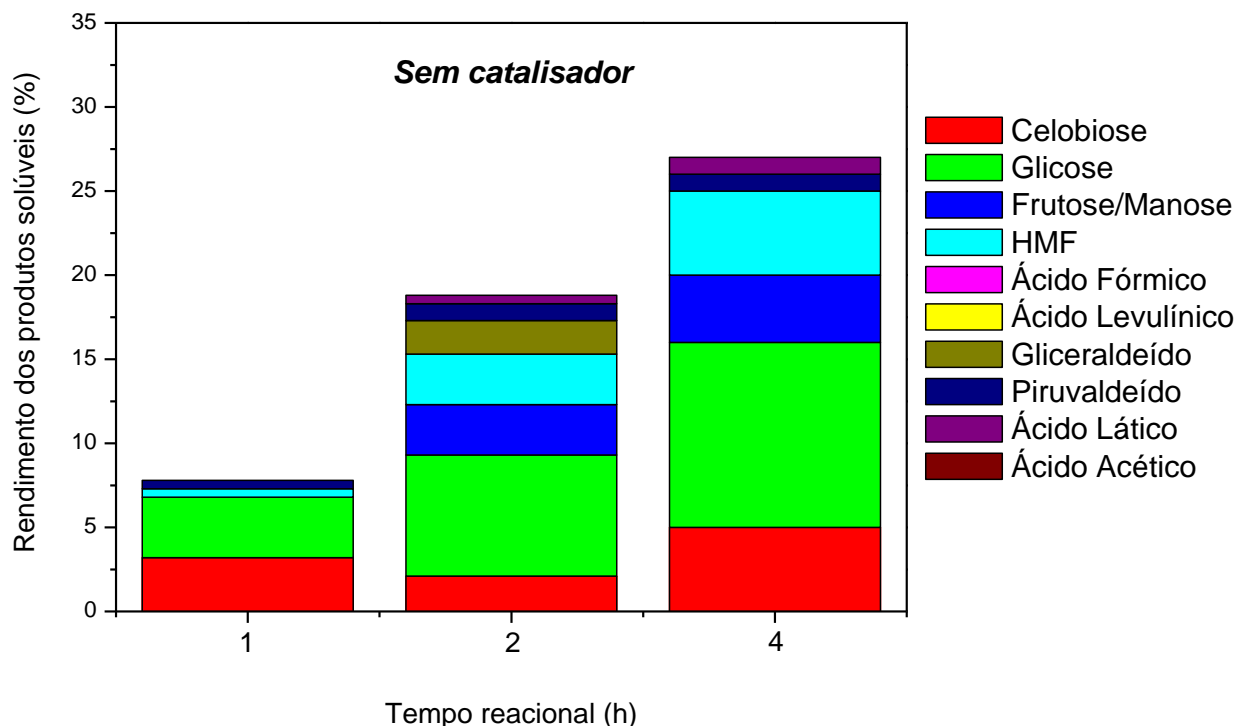
### 5.3 - PRODUTOS FORMADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DA CELULOSE

Após os testes catalíticos de conversão da celulose foi observada a presença dos seguintes produtos solúveis: celobiose, glicose, frutose/manose, HMF, ácido fórmico, ácido levulínico, piruvaldeído, gliceraldeído, ácido lático e ácido acético.

Nesse viés, vale ratificar que o grande número de produtos oriundos da conversão da celulose é devido à conversão da glicose, que em meio ácida se transforma por várias reações, tais como oxidação, redução, desidratação, cianidação, eterificação, glicosidação, esterificação, isomerização e epimerização, e que geram diferentes produtos como compostos acíclicos, furanosídicos ou piranosídicos (FERREIRA et al., 2009). Também podem ser obtidos polímeros e oligômeros solúveis - a partir da auto-hidrólise ou hidrólise ácida da celulose - e produtos insolúveis, tais como huminas, formados a partir dos intermediários da reação de desidratação de hexoses, glicose e frutose (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2013; CHAMBON et al., 2011).

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. Entretanto, a degradação eficaz é um desafio, porque o polímero tem propriedades rígidas, é quimicamente estável e insolúvel em água. Nas Tabelas 15 e 16, em anexo nesse trabalho, encontram-se os rendimentos dos produtos obtidos. A fim de melhorar o entendimento/visualização, os dados serão discutidos por classe de catalisadores. O teste catalítico sem catalisador, na primeira hora reacional apresentou seletividade à glicose, celobiose, HMF e piruvaldeído. Ao aumentar o tempo reacional observou-se a formação de outros produtos como alguns ácidos orgânicos, frutose/manose e gliceraldeído, devido a exposição a maiores tempos de reação, Fig. 23.

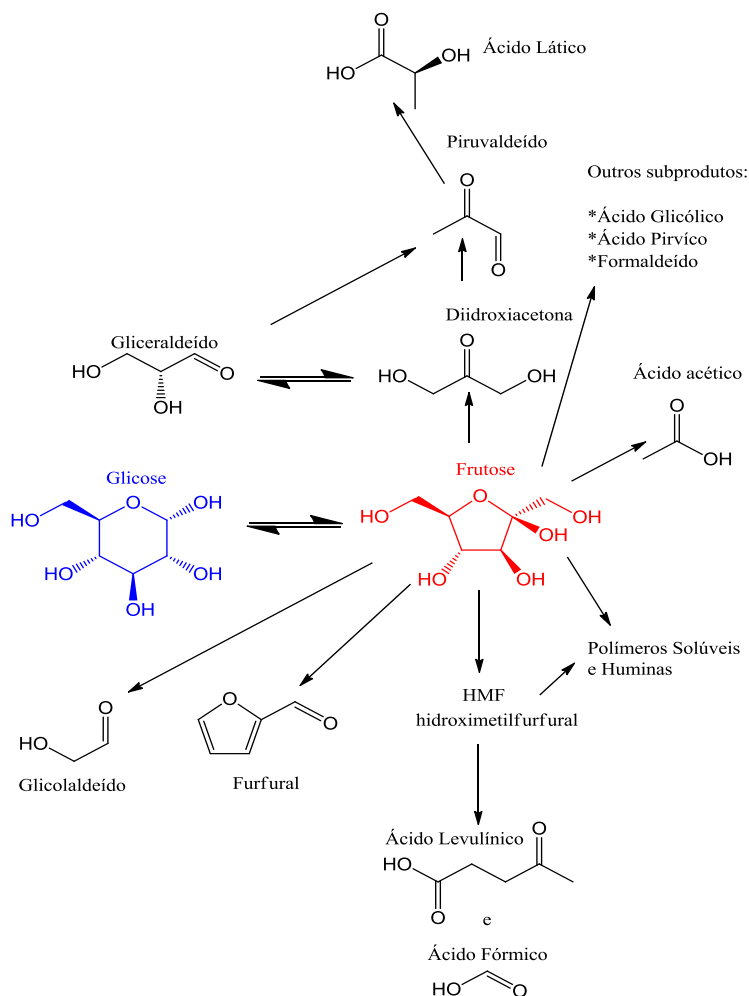
**Figura 23** - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, sem catalisador a 190 °C por 1, 2 e 4 h.



Fonte: Autor da tese, 2017.

A literatura especifica alguns caminhos de reação para 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 24. As reações a partir de elevadas temperaturas em águas supercríticas para promover as transformações da celulose (ASGHARI et al., 2006). Porém, estudos da literatura mostram que tais rotas são intensificadas em presença de catalisadores contendo sítios ácidos de Brønsted e/ou Lewis (ALMEIDA et al., 2016).

**Figura 24** - Produtos da transformação da glicose decorrentes de reações paralelas em sistemas hidrotermais.



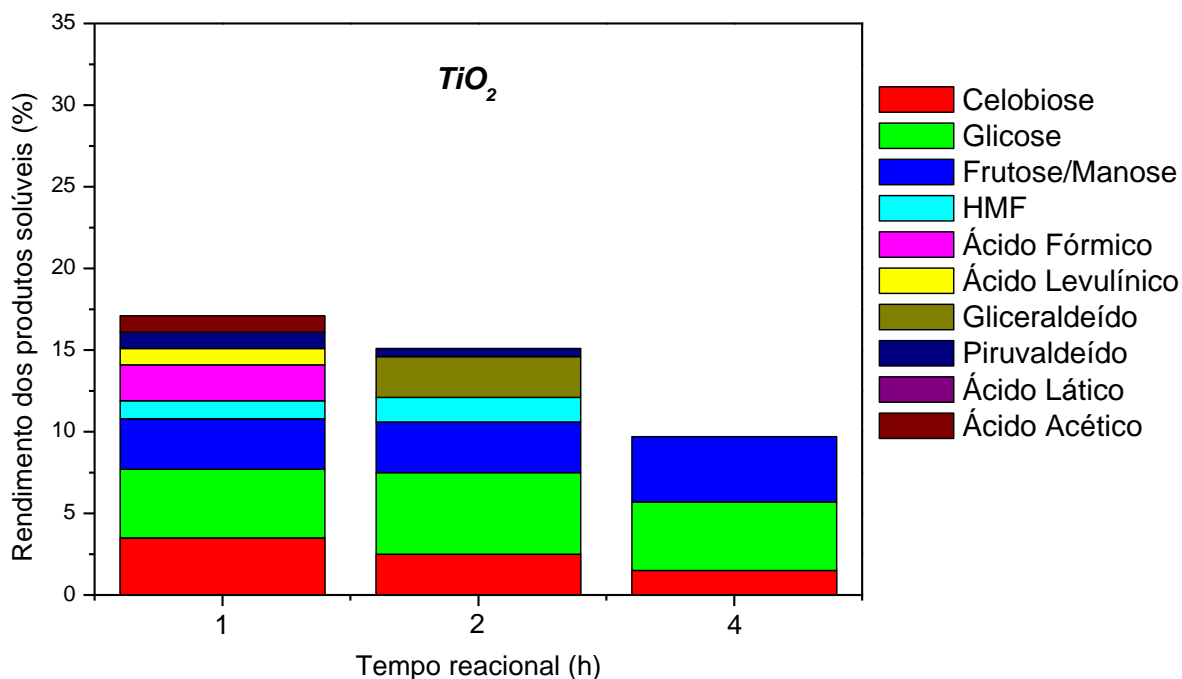
Fonte: Asghari et al., 2006. Adaptado pelo autor, 2017.

Os testes de conversão da celulose conduzidos na presença do  $\text{TiO}_2$ , Fig. 25, apresentaram nas duas primeiras horas reacionais, aumento do rendimento em glicose, frutose/manose e gliceraldeído. Após a quarta hora de reação observou-se baixo rendimento para ácidos orgânicos, o que sugere a formação de compostos húmicos (ácido flúvico, húmico e huminas). Dentre os ácidos orgânicos destacam-se o ácido fórmico, levulínico e acético. Estes, com o passar do tempo, reduzem suas concentrações no meio reacional. Acredita-se que essa redução da concentração é devida a sucessivas reações paralelas de desidratação, degradação, entre outras, formando supostamente diferentes produtos, entre eles: gases, polímeros solúveis e huminas (AGIRREZABAL-TELLERIA et al., 2013).

No tempo reacional de duas horas observou-se maior percentual de produtos quantificados e identificados, cerca de 26 % do total de celulose convertida. Desse total

identificado, majoritariamente, tem-se aproximadamente 11 % de glicose, seguidos de celobiose, frutose/manose, gliceraldeído e ácido levulínico, Fig. 25.

**Figura 25** - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, a 190 °C por 1, 2 e 4h, ~ 0,0048g (1% de catalisador para 100% de celulose).

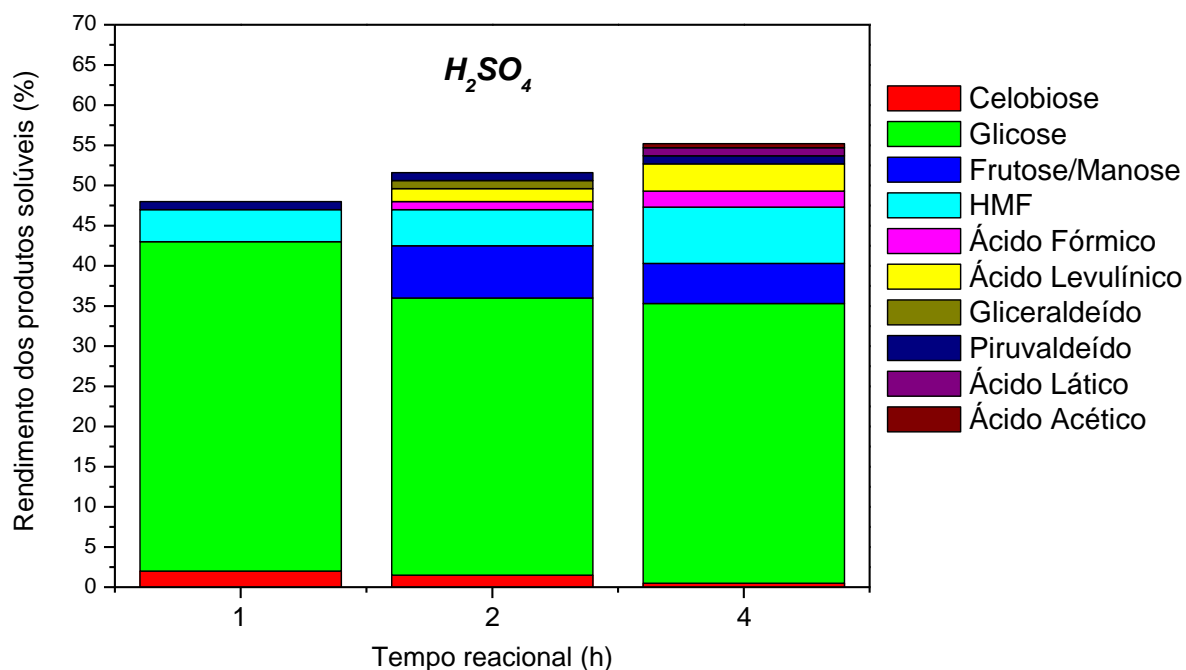


Fonte: Autor da tese, 2017.

Utilizando o  $H_2SO_4$  como catalisador em reações de hidrólise a 190 °C durante 1, 2 e 4h observou-se que o rendimento de HMF e ácido levulínico aumenta progressivamente com o tempo reacional, Fig. 26. Além da formação de subprodutos que podem ser ácidos orgânicos, HMF e açúcares, dentre outros não quantificados. O ácido sulfúrico foi relativamente seletivo à HMF e frutose/manose, levando em consideração as rotas de formação a partir da transformação da glicose em outros produtos. Também, observou-se que na reação conduzida com o tempo de 4 horas houve maior seletividade à açúcares (glicose e frutose/manose) quando comparada as reações de 1 e 2 horas. Apesar do ácido sulfúrico apresentar melhores rendimentos em açúcares, esse tornar-se bastante agressivo ao sistema por ser altamente corrosivo, possui difícil separação dos produtos, para neutralização é necessário elevados volumes de água o que acarretaria a formação de muito efluente pra ser tratado, aumentando expressivamente os custos (CORMA et al., 2009).



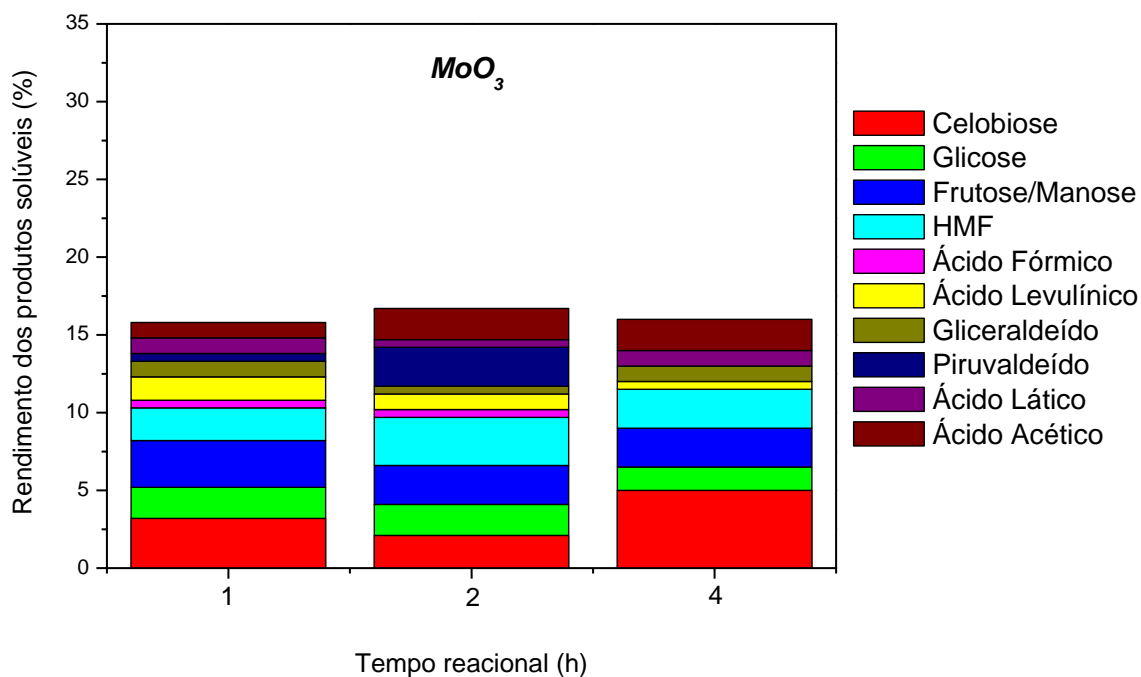
**Figura 26** - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, a 190 °C por 1, 2 e 4h, ~ 0,0048g (1% de catalisador para 100% de celulose).



Fonte: Autor da tese, 2017.

Os dados elucidados na Figura 27 mostram rendimentos diferentes dos demais sistemas catalíticos. As espécies ativas desse catalisador promovem seletividade a formação de ácidos orgânicos, com atenção a formação de ácido acético, o que pode estar associado a acidez desse sistema catalítico.

**Figura 27** - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, a 190 °C por 1, 2 e 4h, ~ 0,0048g (1% de catalisador para 100% de celulose).



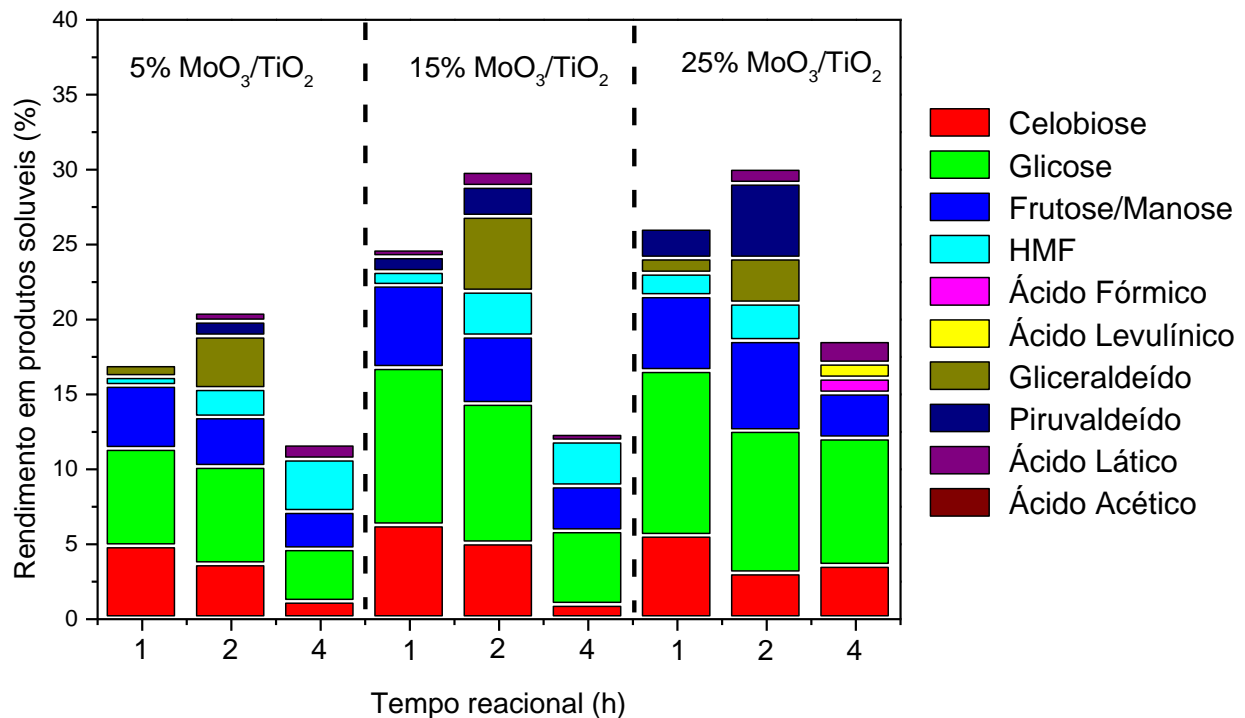
Fonte: Autor da tese, 2017.

Os produtos reacionais dos testes catalíticos conduzidos na presença dos catalisadores encontram-se na figura 28. De forma geral, foram observados a formação, praticamente, dos mesmos produtos reacionais. O catalisador 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> apresentou nos testes conduzidos a 1, 2 e 4 h menos produtos que os outros catalisadores. No teste conduzido a 4 h sob o catalisador com 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, os produtos reacionais foram similares aqueles formados sob o catalisador com 15 % de MoO<sub>3</sub>. Observa-se elevado valores de açúcares para todos os sistemas catalíticos e valores superiores para o sistemas usando 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> sob condição de 190 °C por 2 horas.

Através dos dados obtidos, Figuras 23, 25, 26 e 27, observou-se que os diferentes sistemas catalíticos apresentaram comportamentos diferentes quanto ao rendimento em produtos com o aumento do tempo reacional, mas com características similares em termos de produtos formados. A literatura reporta que a relação da concentração de ácidos Brønsted /Lewis pode influenciar no rendimento.(CHAMBON et al., 2011). Contudo, é nítido que os sistemas sólidos ácidos, 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 15% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> favoreceram a

formação de HMF, frutose/manose, piruvaldeído, ácido láctico, celobiose, além do seu produto principal, glicose. Os rendimentos em açúcares, tais como, glicose, frutose e/ou manose, foram superiores aos demais produtos quantificados.

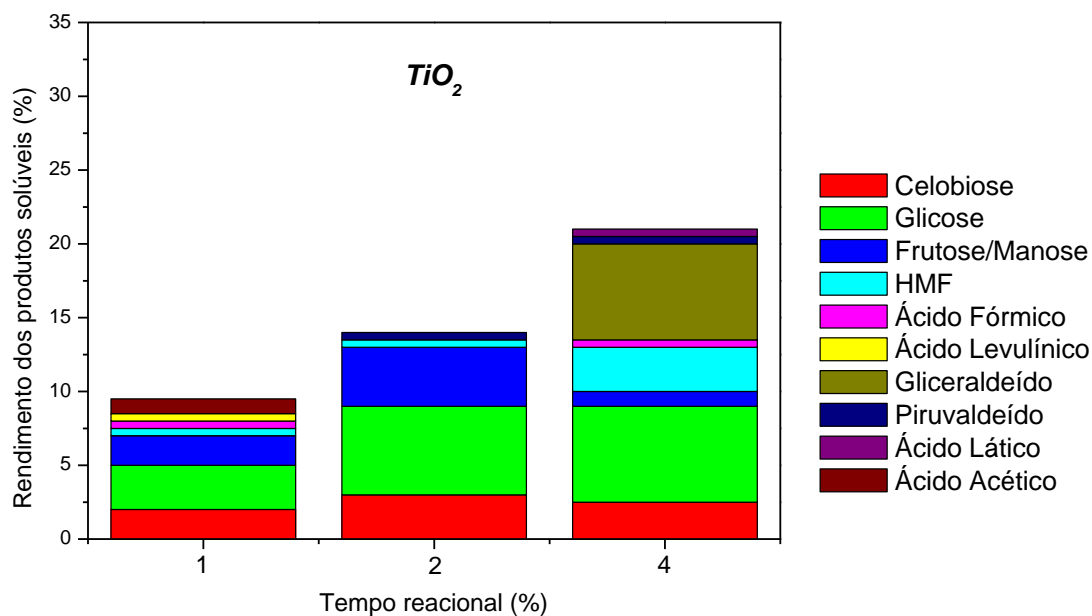
**Figura 28** - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, a 190 °C por 1, 2 e 4h, ~ 0,0048g (1% de catalisador para 100% de celulose).



Fonte: Autor da tese, 2017.

As Figuras 25 e 29 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<sub>2</sub> favorecem rendimento a glicose e gliceraldeído inferiores aos sistemas com maiores proporções de catalisador.

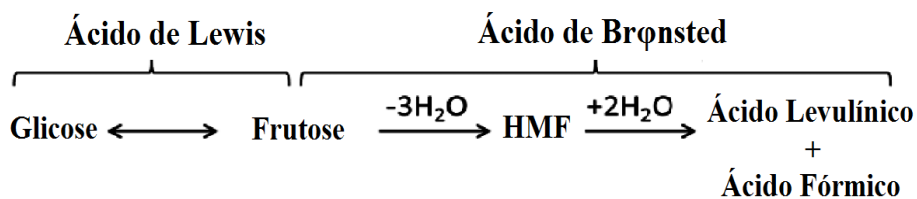
**Figura 29-** Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, a 190 °C por 1, 2 e 4h, ~ 0,0240g (5% de catalisador para 100% de celulose).



Fonte: Autor da tese, 2017.

A Figura 30 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/manose, 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 catalisadas por ácidos de Brønsted.(CHOUDHARY et al., 2013). Neste contexto, verifica-se que os catalisadores (TiO<sub>2</sub>, 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 15% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) com maiores concentrações de sítios ácidos de Brønsted deslocam a reação para a formação de maiores quantidades de HMF e ácidos orgânicos, comparativamente, Figura 19, ratificando os comentários de Choudhary e colaboradores, 2013.

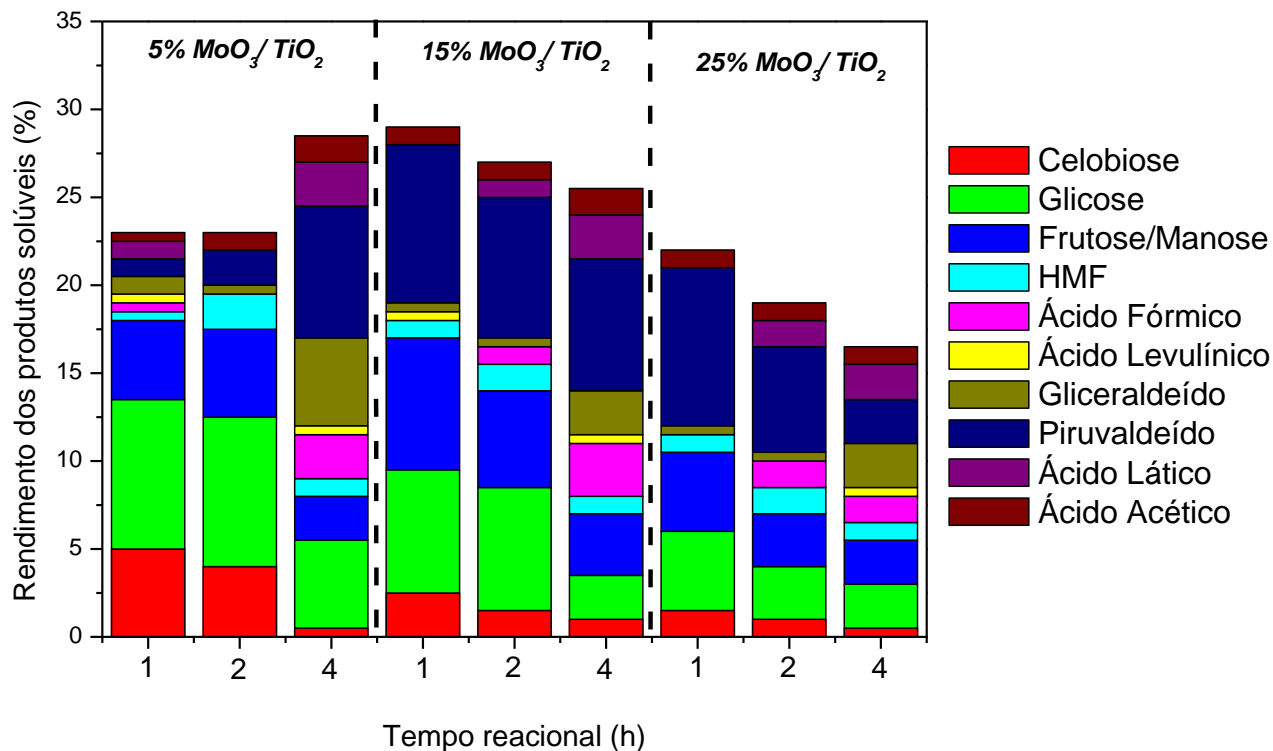
**Figura 30** - Transformação da glicose usando catalisadores ácidos de Lewis e Brønsted.



Fonte: Choudhary et al., 2013. Adaptada pelo autor, 2017.

Conforme a Figura 31, os sistemas catalíticos estudados apresentaram a formação dos mesmos produtos solúveis formados e similaridade quanto a seletividade, com ressalva para formação de frutose/manose e gliceraldeído, na reação de 4 horas, para os catalisadores 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e 15% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Para o catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> foi observado a diminuição do rendimento de frutose/manose, na reação de 4 horas comparada as demais. E de foram geral, foram observados praticamente os mesmos produtos reacionais. O catalisador 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> apresentou nos testes conduzidos a 1 e 2h menos produtos que os testes conduzidos a 4h. No teste conduzido a 4h sob o catalisador com 5% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, os produtos reacionais foram similares aqueles formados em todos os tempos reacionais sob os catalisadores com 15 e 25 % de MoO<sub>3</sub>. Os produtos solúveis formados foram: celobiose, açúcares, ácidos orgânicos, piruvaldeído, gliceraldeído que são provenientes de reações paralelas de desidratação, isomerização, entre outras (AIDA et al., 2007). Nos catalisadores com 15 e 25 observou-se que o aumento do tempo reacional há diminuição na quantidade dos produtos formados, que pode ser associado à acidez desses materiais, supostamente, Figura 20.

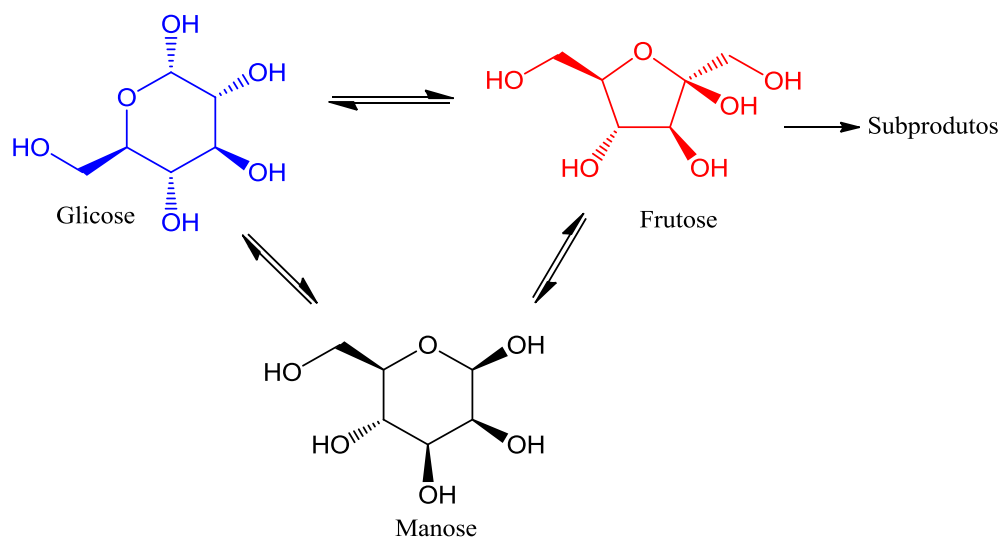
**Figura 31** - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose, a 190 °C por 1, 2 e 4h, ~ 0,0240g (5% de catalisador para 100% de celulose).



Fonte: Autor da tese, 2017.

Contudo, cabe ressaltar que tiveram destaque foram frutose/manose e celobiose, obtendo resultados em rendimento similares, assim como comportamentos decrescentes e parecidos em função do tempo. Ao contrário da frutose/manose e celobiose, o HMF e gliceraldeído, apresentaram rendimentos crescentes quando acompanhados em função do aumento do tempo reacional. Alguns ácidos orgânicos também foram quantificados, mas com rendimentos inferiores aos demais produtos. É importante destacar que a formação da manose é dada através de reações de isomerização da glicose e frutose, e vice-versa, mostrada na Figura 32.

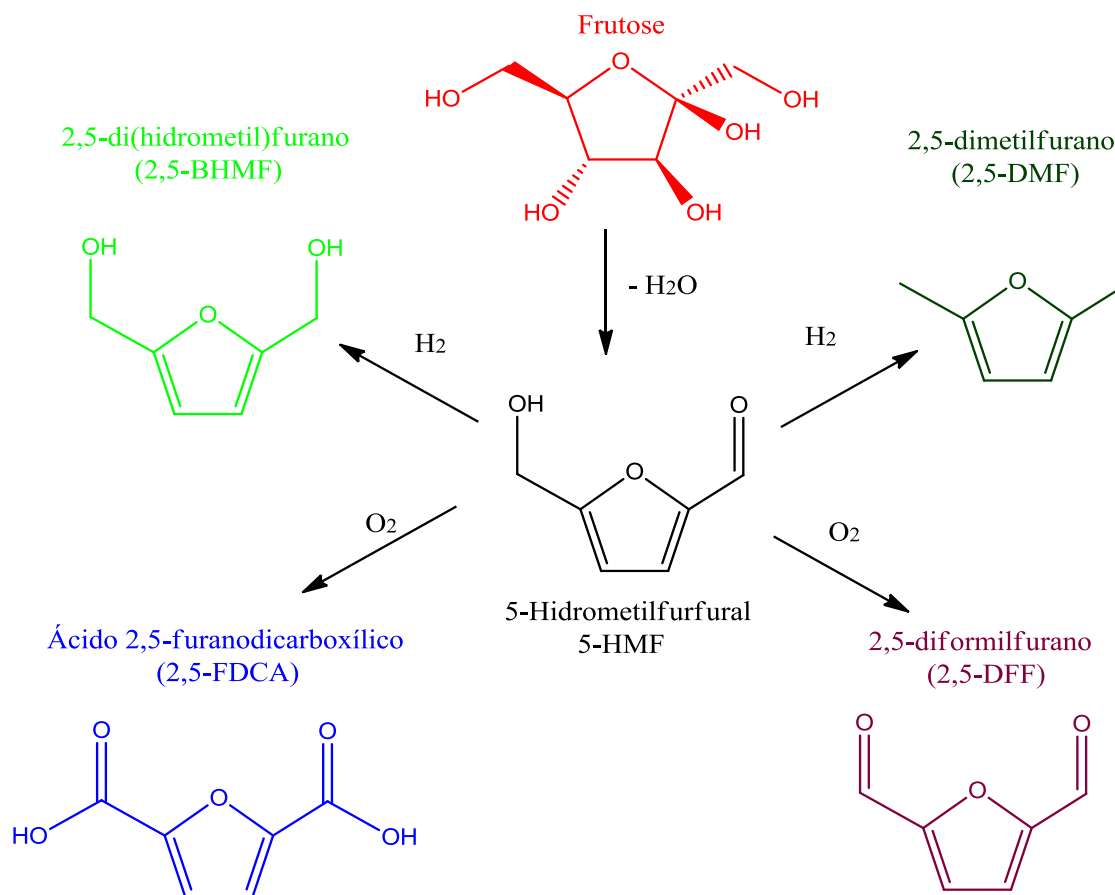
**Figura 32** - Esquema da reação de isomerização e de glicose e seus diferentes caminhos utilizando diferentes catalisadores: biológicos ou químicos.



Fonte: Moliner et al., 2010. Adaptado pelo autor, 2017.

Foi observado, Fig. 33, a presença de HMF como produto da reação de hidrólise, solubilização e degradação da celulose. O HMF pode ser classificado como uma plataforma química em 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 para a produção de biocombustíveis. O ácido 2,5-furanodicarboxílico, produzido através da oxidação de HMF, pode substituir o ácido tereftálico em uma 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  $\gamma$ -valerolactona, 2-metil-tetra-hidrofurano, elevulinato de etilo (SERRANO-RUIZ et al., 2010).

**Figura 33** - Plataforma química para possíveis transformações do HMF oriundo da frutose por via da desidratação.

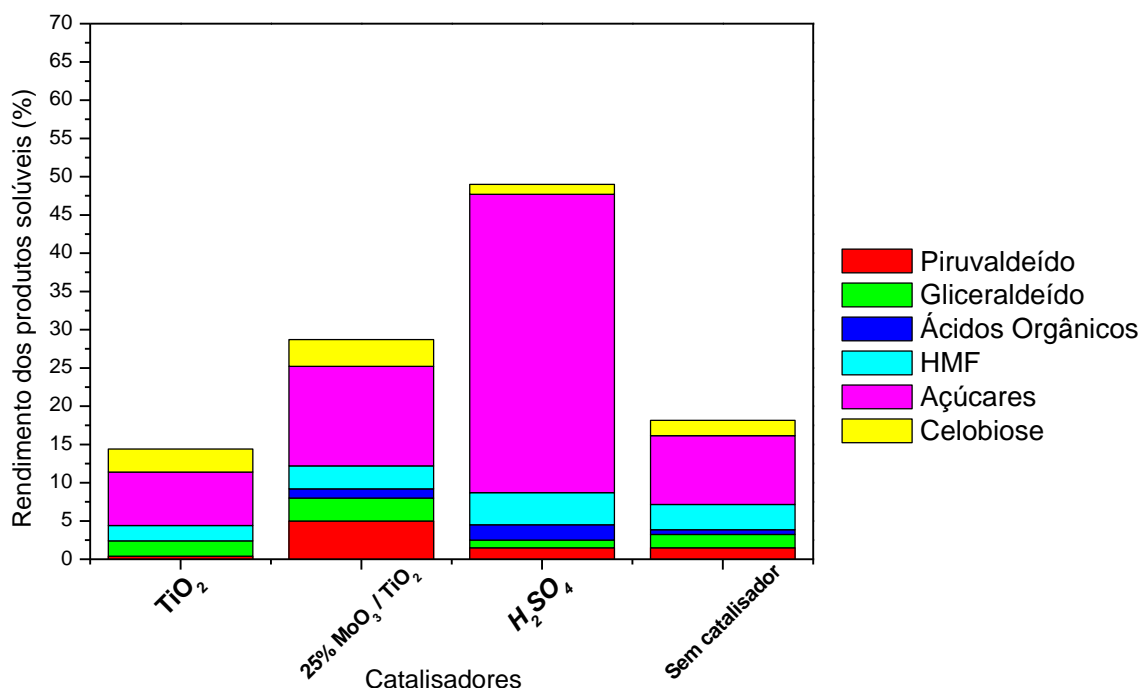


Fonte: Galezzot et al., 2011. Adaptado pelo autor, 2017.

Contudo, vale frisar que a produção de açúcares fermentáveis é um dos focos 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 massa de catalisador de ~ 0,0048g (1% de catalisador para 100% de celulose). 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. 34, mostrada em seguida.



**Figura 34** - Rendimentos das reações de conversão da celulose usando diferentes sistemas catalíticos, sob temperatura de 190 °C, tempo reacional de 2 horas, com uma massa de catalisador de ~ 0,0048g (1% de catalisador para 100% de celulose).



**Observação:** Açúcares = Glicose e Frutose / Manose ; Ácidos orgânicos = Ácido lático, Ácido fórmico, Ácido levulínico e Ácido acético; Celobiose, Piruvaldeído e Gliceraldeído.

Fonte: Autor da tese, 2017.

#### 5.4 – TESTES DE REUSO DO CATALISADOR

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 discute o reuso do catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> em reações de conversão da celulose. As reações de reuso foram conduzidas a 190 °C / 2 horas, 0,0048 g de catalisador, 0,48 g de celulose, 60 ml de água e pressão ambiente. O catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> foi escolhido para os testes de reuso devido sua maior expressividade em termos de rendimentos para formação de açúcares. Na Tab. 5 encontram-se os valores de conversão da celulose e observou-se que o catalisador

após o primeiro reuso, apresentou perda de atividade catalítica, fato pode ser associado a adsorção substâncias formadas durante a reação na superfície do catalisador, pois, na conversão da celulose pode ocorrer a formação de huminas, que são polímeros e oligômeros insolúveis ou lixiviação.

**Tabela 05.** Reuso do catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> frente a conversão da celulose .

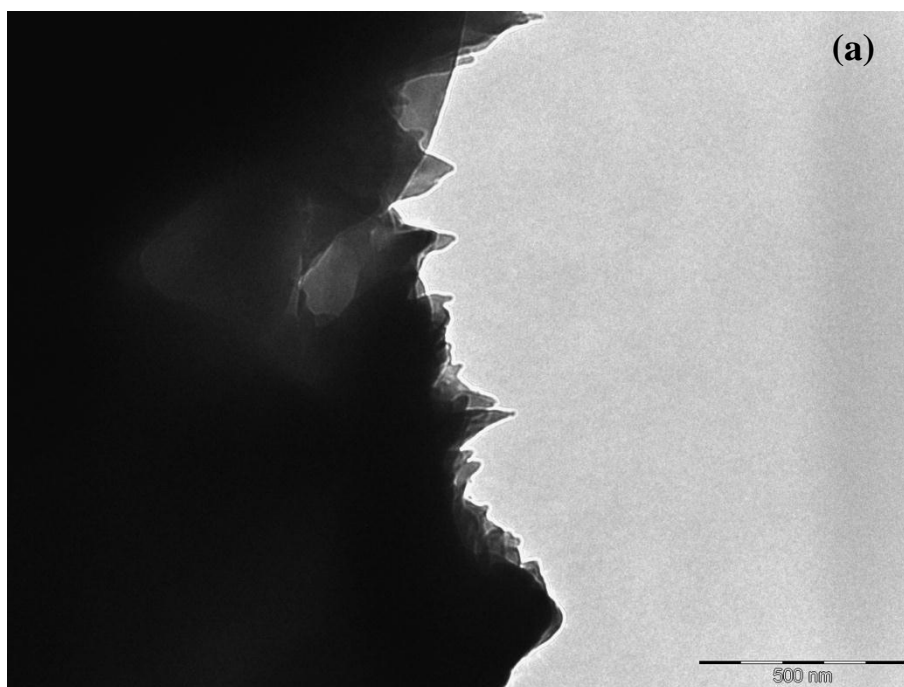
CONVERSÃO DA CELULOSE (%)				
CATALISADORES	Reação	1º Reuso	2º Reuso	3º Reuso
25% MoO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub>	18	13	13	13
Sem Catalisador	12	-	-	-

Fonte: Autor da tese, 2017.

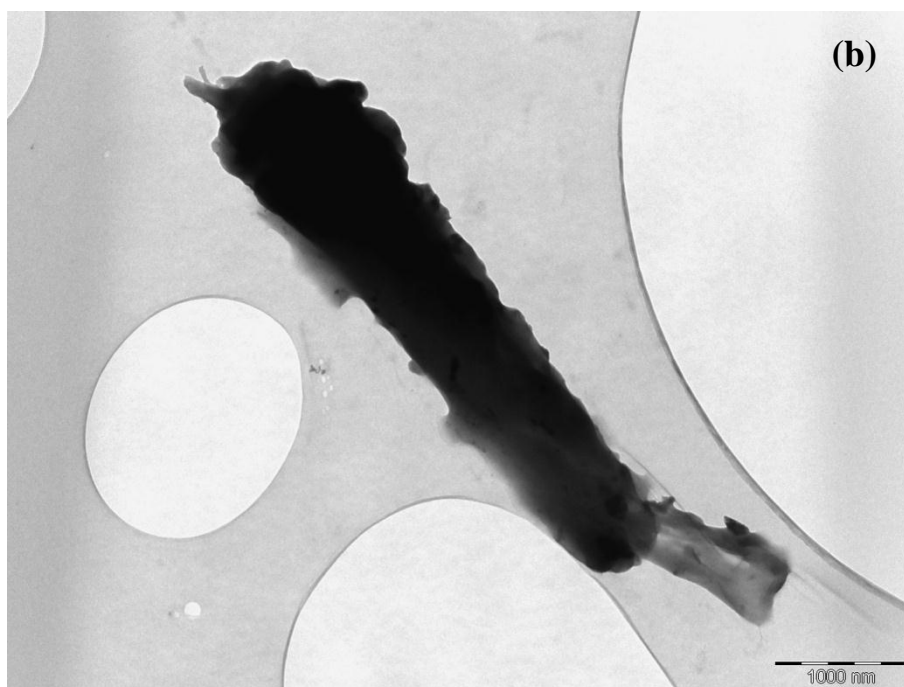
A fim de obter informações sobre os produtos reacionais insolúveis em água, foram feitas caracterizações dos mesmos, por Difração de Raio X e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Nas Figuras 35 e 36, encontram-se as imagens de microscopia eletrônicas de transmissão da celulose e do sólido residual após os testes de conversão da celulose, respectivamente. A celulose apresentou partículas irregulares com diferentes tamanhos, com comprimentos que variam de 1800 nm até 10000 nm e larguras de 300 nm até 4000 nm. Estas formas irregulares de partículas podem ser atribuídas a maneira como o polímero (celulose) se apresenta na natureza, um misto de fases amorfa e cristalina, que varia de acordo com as diferentes fontes de obtenção. Nas imagens de MET, Fig. 35, do sólido residual (polímeros desconhecidos, catalisador e celulose não convertida) após os testes catalíticos foram observados partículas com diferentes formatos e menores que as observadas nas imagens da celulose. Acredita-se que estas partículas sejam celulose, assim como, outros compostos carbonáceos.

**Figura 35 - (a) e (b)** Micrografias eletrônicas de transmissão da celulose antes da reação catalítica.

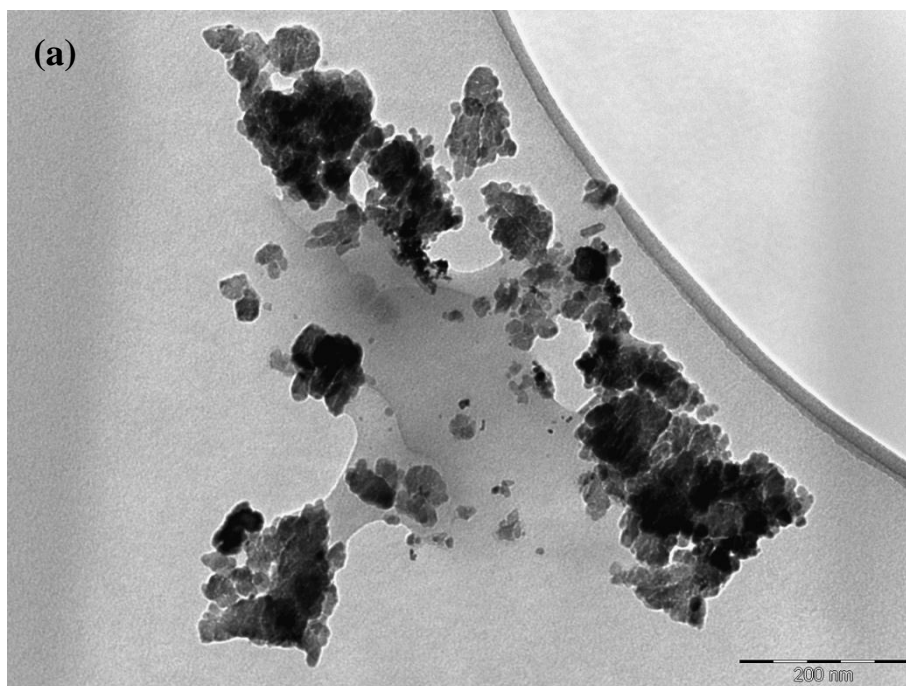


Fonte: Autor da tese, 2017.

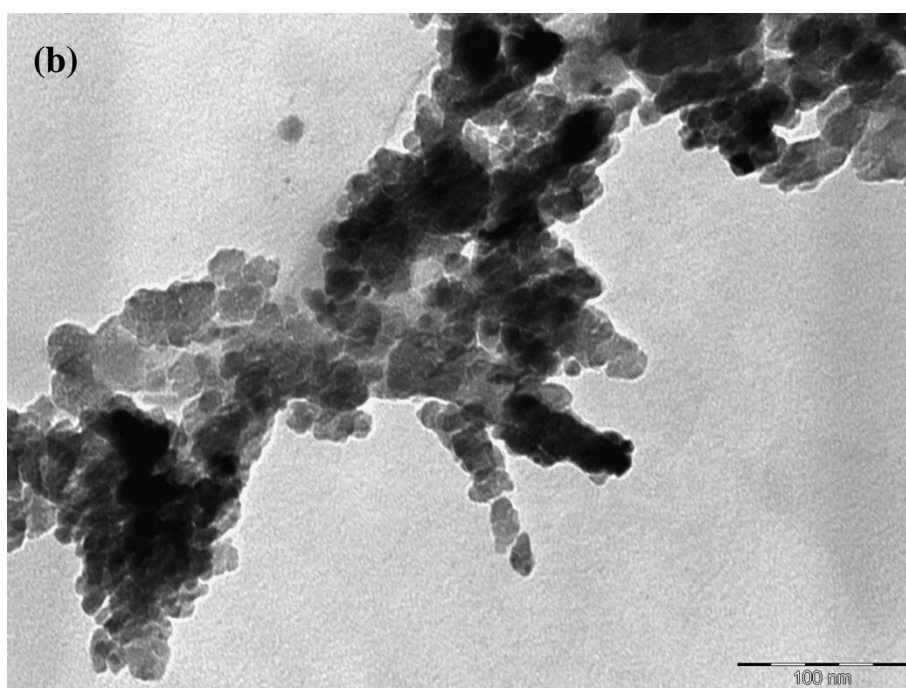


Fonte: Autor da tese, 2017.

**Figura 36 - (a) e (b)** Micrografias eletrônicas de transmissão do sólido residual após os testes catalíticos sobre o catalisador 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .



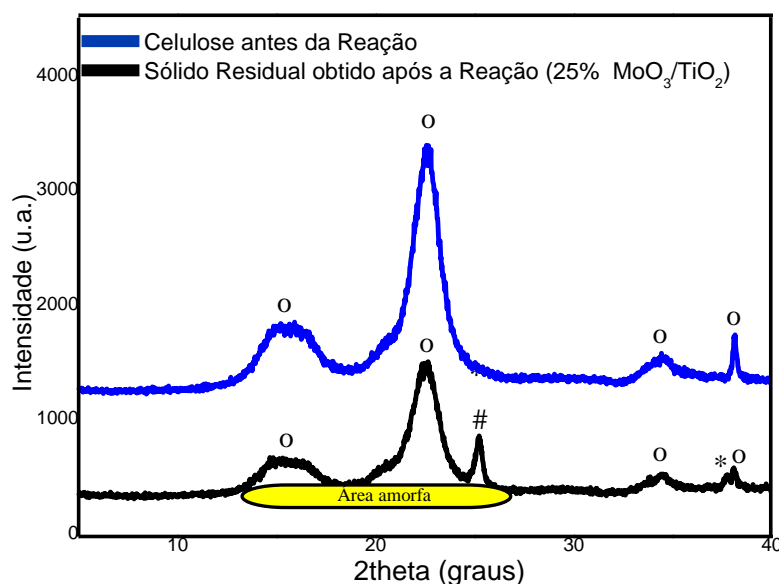
Fonte: Autor da tese, 2017.



Fonte: Autor da tese, 2017.

A caracterização por difração de raio x forneceu informações quanto as modificações ocorridas na estrutura da celulose em relação à cristalinidade. Na Figura 37, são apresentados os difratogramas da celulose e do resíduo sólido obtido após a reação. Houve alteração significativa dos perfis das amostras analisadas após os testes catalíticos. Além disso, observou-se redução do índice de cristalinidade das celuloses como visto na redução dos picos em 15°, 22°, 35° e 39° com base nas áreas das regiões cristalinas e amorfa (LEVIS et al., 2001). Também apresentou um sinal em 25,5° que é atribuído, Fig. 37, respectivamente, a ocorrência de carbono alifático de cadeias laterais que estão empacotados de forma menos condensada e a carbonos empacotados de forma condensada, principalmente de estruturas aromáticas que pode ser atribuídos as estruturas húmicas (SCHNITZER et al., 1991)

**Figura 37** - Difratogramas da celulose e do produto residual após a reação.



**Observação:**

O = representam os picos característicos da celulose.

\* = picos característicos do catalisador, MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, Fig. 19.

# = pico característico de estruturas atribuídas a huminas.

Fonte: Autor da tese, 2017.

## **TÓPICO 2:**

**O EFEITO DA TEMPERATURA DE  
CALCINAÇÃO SOBRE OS CATALISADORES**

**MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>**

A temperatura de calcinação durante processo de síntese de catalisadores óxidos suportados é de extrema importância, no que diz respeito, as mudanças nas propriedades estruturais desses materiais. Muitos artigos relatam que o aumento expressivo da temperatura de calcinação diminui tanto a área superficial, quanto a atividade catalítica, assim como provoca mudanças nas estruturas cristalinas (PAULIS et al., 1999).

O uso de molibdênio ancorado em titânio ( $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ) calcinados em diferentes temperaturas têm sido pouco reportado na literatura, quando comparados aos catalisadores com  $\text{ZrO}_2$ . De acordo com alguns autores a estrutura do  $\text{MoO}_3$  pode variar, a depender do tipo de  $\text{TiO}_2$  (proporção da fase cristalina anatase:rutilo e área superficial) bem como o método de síntese e o teor de molibdênio presente no catalisador (ALMEIDA et al., 2014). Essa variação desempenha papel importante na estabilidade, na acidez, e conseqüentemente, na atividade catalítica e seletividade (MARNIX et al., 2001).

Diante destas informações, a discussão a seguir abordará o efeito da temperatura de calcinação (300 e 550 °C) dos catalisadores heterogêneos sólidos ácidos  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , obtidos via sol-gel, sobre as propriedades físico-químicas e atividade catalítica frente a reação da conversão da celulose em insumos químicos.

### **5.5.1- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES CALCINADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS**

A discussão da caracterização dos catalisadores, assim como no tópico 1, será dividida em duas partes: a primeira associada à morfologia dos catalisadores, seguida da caracterização em termos de sítios ácidos.

Os catalisadores calcinados a 550 °C foram denominados: 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MoO}_3$ ; eos calcinados a 300 °C: 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  - 300,  $\text{TiO}_2$ -300 e  $\text{MoO}_3$  - 300.

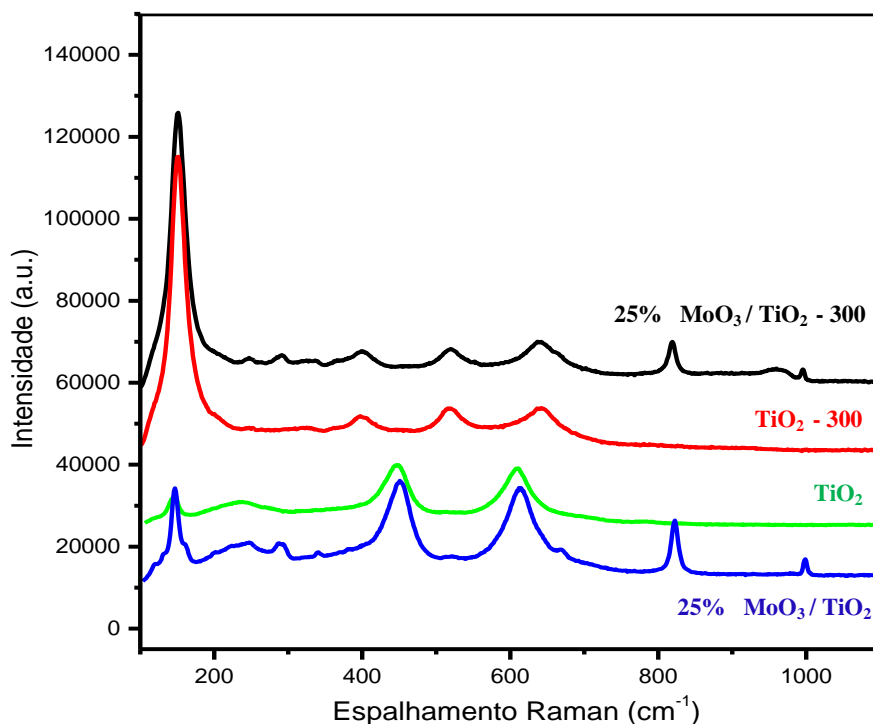
#### **5.5.1.1- CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES**

##### **5.5.1.1.1 - ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Os espectros Raman dos catalisadores, Fig. 38, apresentaram bandas associadas as fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{MoO}_3$  (ALMEIDA et al., 2014). Os catalisadores calcinados a 300 °C apresentaram predominância de picos associados a estrutura cristalina anatase do  $\text{TiO}_2$ , enquanto os catalisadores calcinados a 550 °C apresentaram predominância de picos

associados a fase rutilo. Os catalisadores contendo óxido de molibdênio apresentaram os picos associados a estrutura ortorrômbica e monoclinica do  $\text{MoO}_3$ , em que os mesmos estão elucidados, a partir das bandas características em  $278\text{ cm}^{-1}$ ,  $338\text{ cm}^{-1}$ ,  $824\text{ cm}^{-1}$  e  $980\text{ cm}^{-1}$  (ALMEIDA et al., 2014).

**Figura 38** - Espectros Raman dos catalisadores:  $\text{TiO}_2$ ,  $25\% \text{ MoO}_3 / \text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2 - 300$  e  $25\% \text{ MoO}_3 / \text{TiO}_2 - 300$ .



Fonte: Autor da tese, 2017

#### 5.5.1.1.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise de difração de raios X para os sistemas catalíticos calcinados a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $25\% \text{ MoO}_3/\text{TiO}_2-300$  e  $\text{TiO}_2-300$ ), e  $550\text{ }^\circ\text{C}$  ( $25\% \text{ MoO}_3/\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ ), Figura 39, apresentaram picos que são relacionados observados em  $2\theta = 25,32^\circ$ ;  $36,98^\circ$ ;  $37,84^\circ$ ;  $38,60^\circ$ ;  $48,07^\circ$ ;  $53,95^\circ$ ;  $55,10^\circ$ ;  $62,165^\circ$ ;  $62,75^\circ$ ;  $68,84^\circ$ ;  $70,34^\circ$ ;  $74,15^\circ$ ;  $75,12^\circ$ ;  $76,10^\circ$ ;  $78,75^\circ$ ;  $80,86^\circ$ ;  $82,23^\circ$ ;  $82,75^\circ$  e  $83,23^\circ$ , podem ser atribuídos aos planos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (116), (220), (107), (215), (301), (206), (008), (303), (224) e (312), respectivamente, característicos da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 84-1286). Assim como também os picos em  $2\theta = 27,44^\circ$ ;  $36,08^\circ$ ;  $39,18^\circ$ ;  $41,22^\circ$ ;  $44,05^\circ$ ;  $54,32^\circ$ ;  $56,64^\circ$ ;  $62,74^\circ$ ;



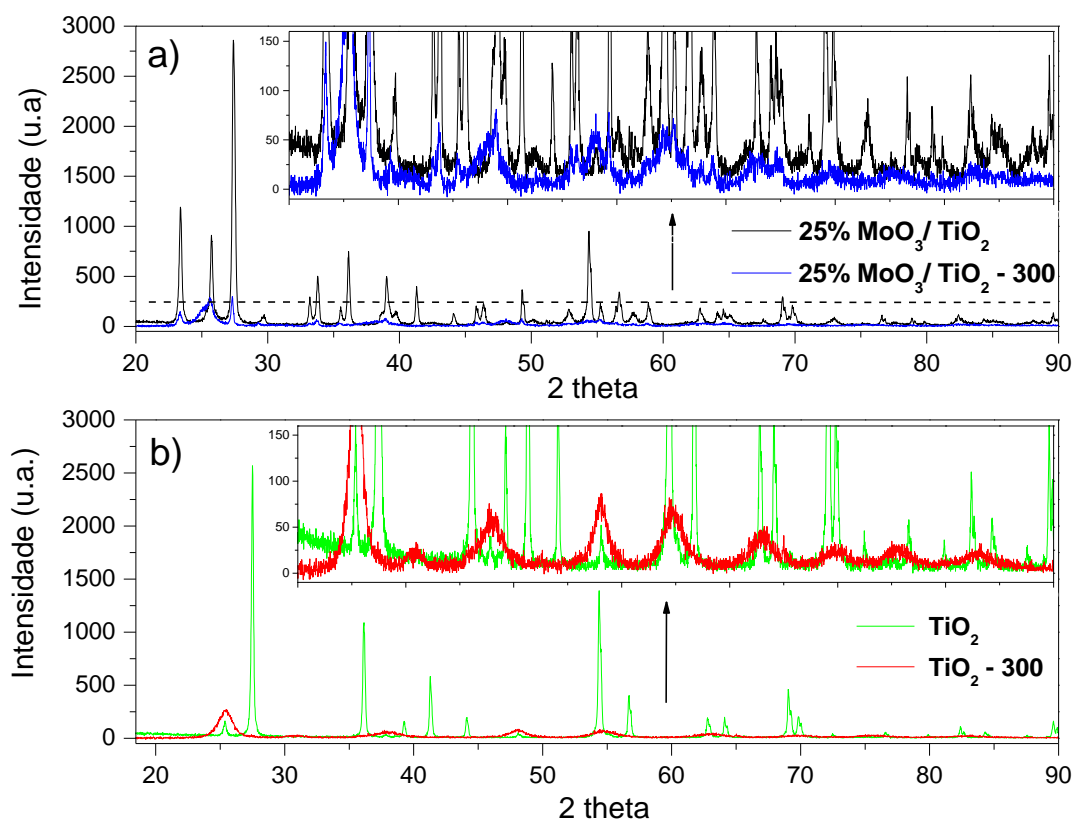
64,03°; 65,47 °; 69,00°; 69,78°; 72,40 °; 74,40°; 76, 50°; 79,81°; 82,33°; 84,25°; 87,46°; 89,55° e 90,70 ° podendo ser atribuídos aos planos (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (221), (301), (112), (311), (320), (202), (212), (400), (410), (222) e (330), respectivamente, característicos da fase rutilo, são vistos nos catalisadores: TiO<sub>2</sub> – 300, 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> – 300, TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (JCPDS 21-1276). Mas é possível verificar a diferença de cristalinidade dos catalisadores com a diminuição da intensidade dos picos dos difratogramas dos catalisadores TiO<sub>2</sub> – 300 e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> – 300. Os resultados obtidos corroboram com os apresentados pelos espectros Raman, Figura 38, elucidando a presença das diferentes fases cristalinas dos catalisadores estudados (JCPDS 47-1999).

A partir dos difratogramas dos catalisadores 25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> – 300 e 25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> a presença dos planos característicos da fase ortorrômbica do MoO<sub>3</sub> ( $\alpha$ - MoO<sub>3</sub>), Figura 39 (JCPDS 35-0609). Enquanto os picos em  $2\theta = 29,12^\circ$ ;  $38,95^\circ$ ;  $39,88^\circ$  e  $49,37^\circ$  são relacionados aos planos (200), (020), (102) e (220) característicos da fase monoclinica do MoO<sub>3</sub> ( $\beta$  - MoO<sub>3</sub>), são vistos com maior intensidade no catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (JCPDS 47-1081).

Observou-se que a impregnação do MoO<sub>3</sub> provocou mudanças na intensidade das bandas relacionadas ao TiO<sub>2</sub>, porém, mesmo após a ancoragem não ocorreram mudanças tão bruscas na estrutura cristalina desses catalisadores, Tabela 06. Já, o aumento da temperatura de calcinação provocou mudanças na estrutura cristalina dos catalisadores, como elucidado e detectado nos espectros Raman, Figura 38.

O TiO<sub>2</sub> – 300 apresentou a predominância da fase cristalina anatase, obtendo uma relação  $I_R/I_A$  igual a 0,21, diferentemente do TiO<sub>2</sub> que apresentou relação igual a 32,3. Os catalisadores do tipo MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> apresentaram relações distintas entre as fases cristalinas do óxido de molibdênio para as diferentes temperaturas de calcinação. Esses por sua vez, quando calcinados a 300 °C apresentaram uma relação  $I_\alpha/I_\beta$  igual a 48 e o calcinado a 550 °C apresentou 4,5, Tabela 06.

**Figura 39** - Difratomogramas dos catalisadores:  $\text{TiO}_2$ , 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -300 e 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -300.



Fonte: Autor da tese, 2017.

**Tabela 06** - Relações entre as diferentes fases cristalinas do TiO<sub>2</sub> e do MoO<sub>3</sub> para os catalisadores: TiO<sub>2</sub> - 550, MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-550, TiO<sub>2</sub> - 300 e MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-300.

Catalysts	$I_R/I_A - I_{\alpha}/I_{\beta}$	Fases Cristalinas (%)
<i>TiO<sub>2</sub>- 300</i>	0,21 – 0,00	Rutilo – 17
		Anatase – 83
<i>TiO<sub>2</sub>- 550</i>	32,3 – 0,00	Rutilo – 97
		Anatase – 3
<i>25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> - 300</i>	0,28 – 49,00	Rutilo – 22
		Anatase – 78
		$\alpha$ -MoO <sub>3</sub> – 98
		$\beta$ -MoO <sub>3</sub> – 2
<i>25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> - 550</i>	32,3 – 4,50	Rutilo – 94
		Anatase – 6
		$\alpha$ -MoO <sub>3</sub> – 88
		$\beta$ -MoO <sub>3</sub> – 12

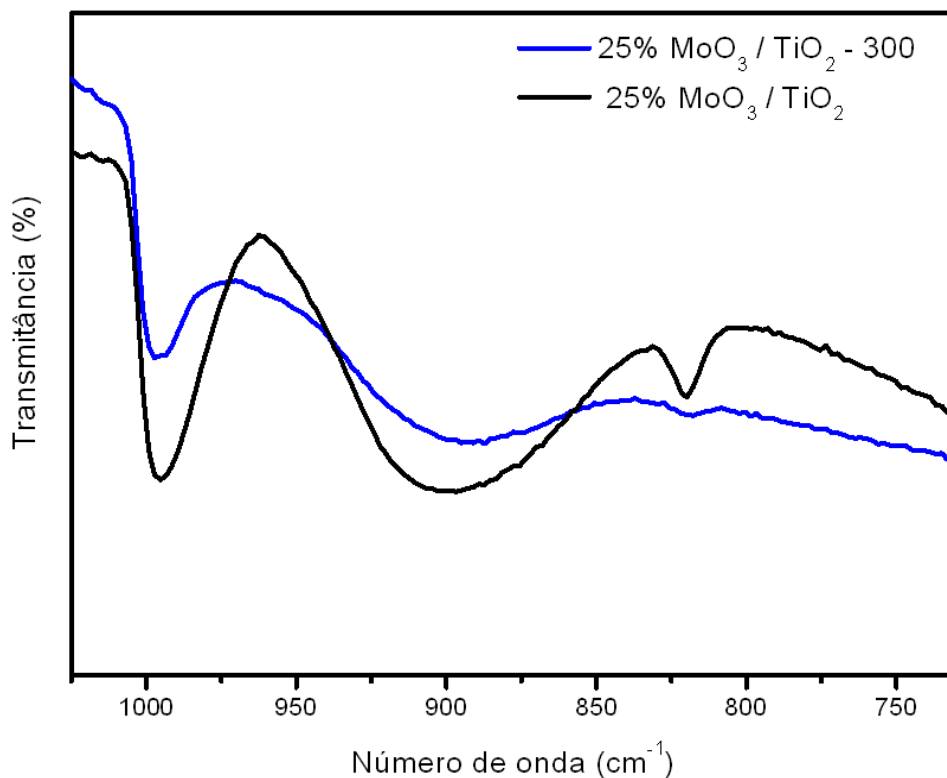
$I_R$  = intensidade dos picos da fase cristalina rutilo do TiO<sub>2</sub>,  $I_A$  = intensidade dos picos da fase cristalina anatase do TiO<sub>2</sub>,  $I_{\alpha}$  = intensidade dos picos da fase cristalina ortorrômbica do MoO<sub>3</sub> e  $I_{\beta}$  = intensidade dos picos da fase cristalina monoclínica do MoO<sub>3</sub>.

Fonte: Autor da tese, 2017.

### 5.5.1.1.3- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO

A Figura 40 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores de molibdênio ancorados em óxido titânio calcinados a 300 °C e a 550 °C. Observou-se a presença da banda em 995  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída às espécies microcristalinas da ligação Mo=O do *bulk* MoO<sub>3</sub>, a banda com estiramento em 897  $\text{cm}^{-1}$  relacionada à ligação Mo – O – Mo característicos de trióxidos de molibdênio, e a banda em 812  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao *bulk* cristalino MoO<sub>3</sub> ou da ligação Mo–O–Ti, corroborando com os resultados da espectroscopia Raman (ALMEIDA et al., 2014).

**Figura 40** - Espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> – 300 e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.



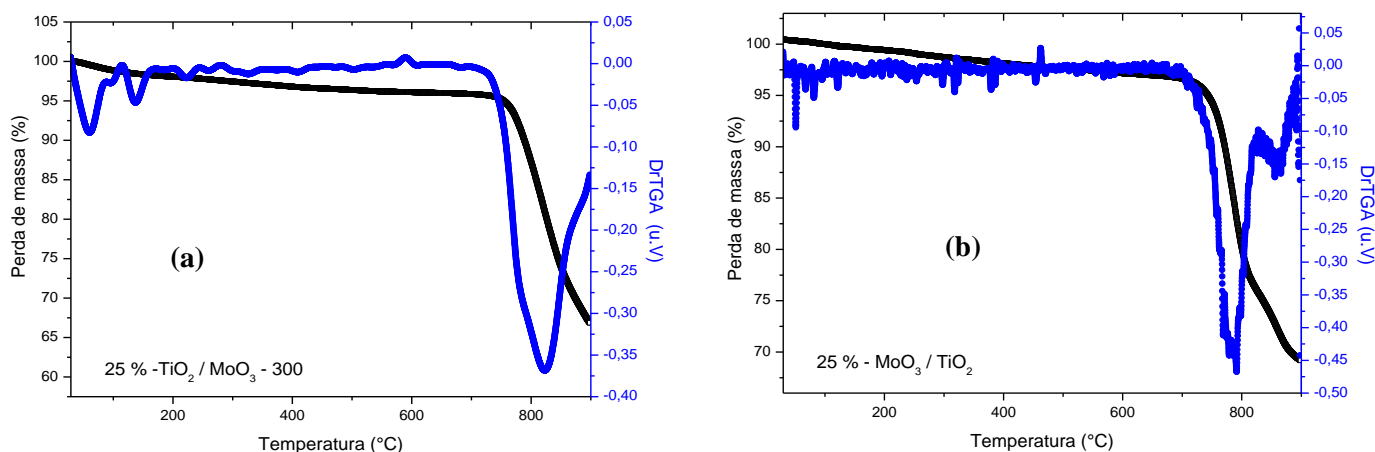
Fonte: Autor da tese, 2017.

#### 5.5.1.1.4 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas dos catalisadores: 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-300 apresentaram duas perdas de massa, Figuras 41 (a) e (b), uma com 2 % de perda de massa na faixa de 80 a 200 °C, provenientes de água adsorvida na superfície dos catalisadores, e a outra com 26 e 28 % na faixa de 650 a 900 °C, respectivamente, atribuídas à perda de massa referente ao óxido de molibdênio (ALMEIDA et al., 2014).

Nas Figuras 41 (a) e (b) encontram-se também a 1<sup>a</sup> derivada da curva termogravimétrica e observou-se diferentes faixas de temperatura de perda de massa referente ao óxido de molibdênio. Assim, pode-se afirmar que os catalisadores sintetizados, apresentaram diferentes formas de interações entre os óxidos, ou diferentes fases cristalinas presentes, confirmando os resultados das caracterizações anteriores (ALMEIDA et al., 2014).

**Figura 41** - (a) Curvas termogravimétricas e sua derivada do catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-300 e (b) Curvas termogravimétricas e sua derivada do catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.



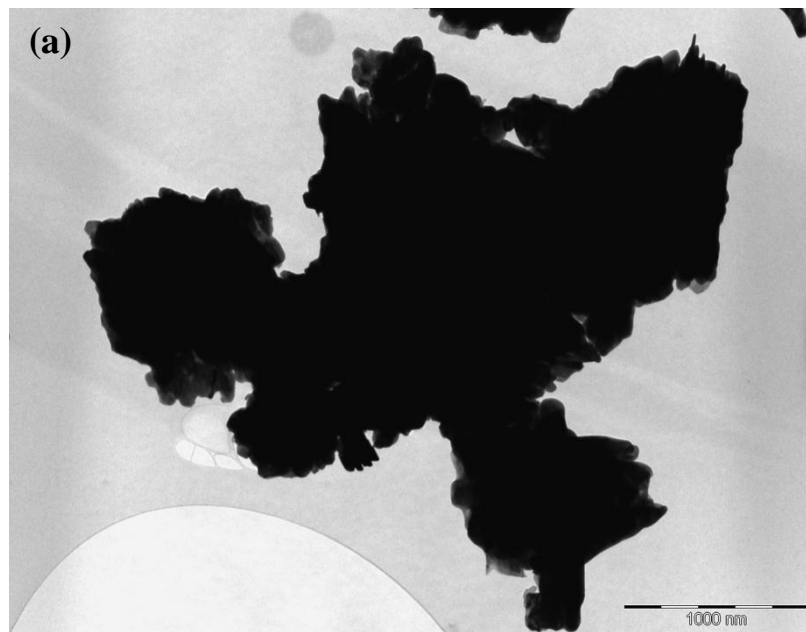
Fonte: Autor da tese, 2017.

#### 5.5.1.1.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

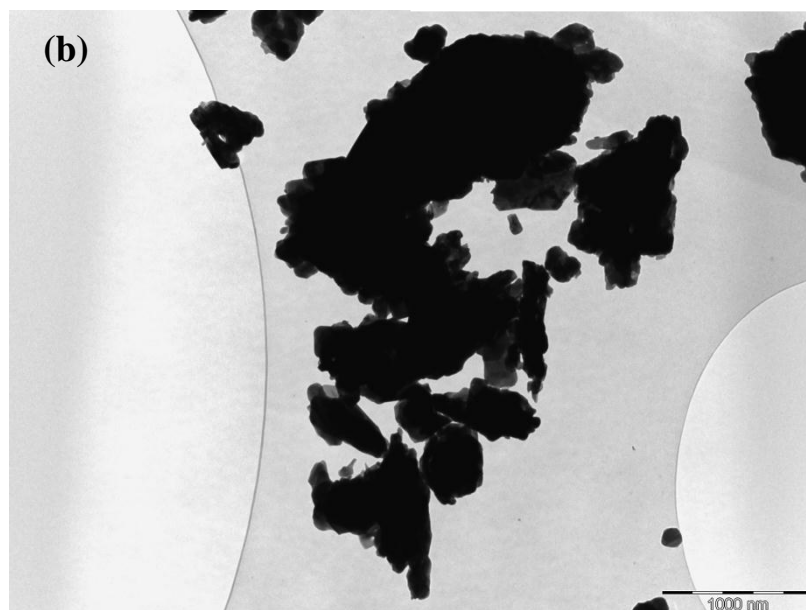
Nas Figuras 42, 44 e 46, encontram-se as imagens de MET do MoO<sub>3</sub>-300, TiO<sub>2</sub>-300 e MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-300, respectivamente. Foram observados grãos com cerca de 9 nm e 280 nm. Em suma, sugere-se que os grãos com menores tamanhos podem ser relativos as partículas de TiO<sub>2</sub> e os maiores relacionados as estruturas de MoO<sub>3</sub>-300. Contudo, vale salientar que as micrografias relativas aos caracterizadores calcinados sob temperatura de 550 °C apresentaram características semelhantes aos citados anteriormente, com ressalva para

tamanhos dos grãos dos catalisadores obtidos. O  $\text{MoO}_3$  calcinado a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  apresentam partículas maiores que os calcinados a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , Figuras 43(a) e (b) e as Figuras 44 (a) e (b), respectivamente. Da mesma forma, o  $\text{TiO}_2$  calcinados a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  apresentam em suas micrografias grãos maiores que os calcinados a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Cabe salientar que o aumento da temperatura de calcinação promove a aglomeração seguido do crescimento dos cristais dos óxidos metálicos, Figuras: 43, 45e 47.

**Figura 42 - (a) e (b) Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do  $\text{MoO}_3$  - 300.**

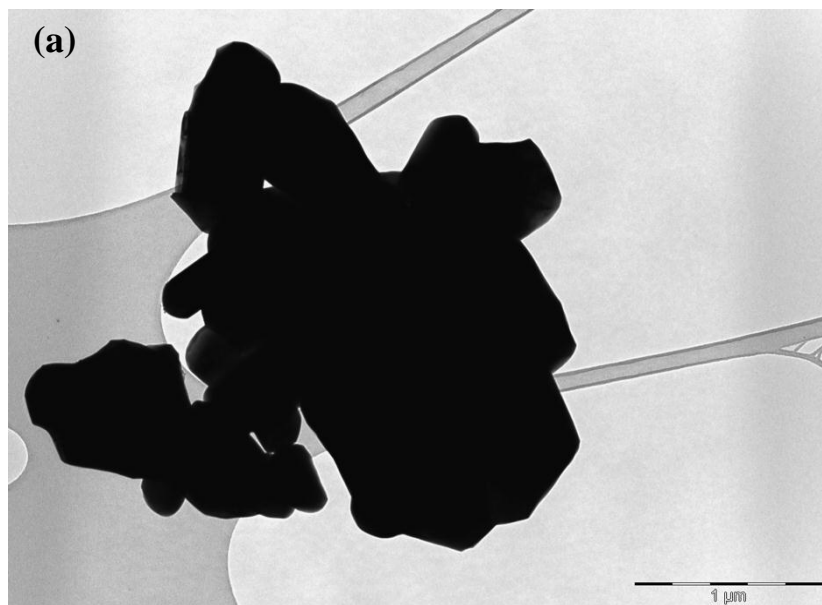


Fonte: Autor da tese, 2017.

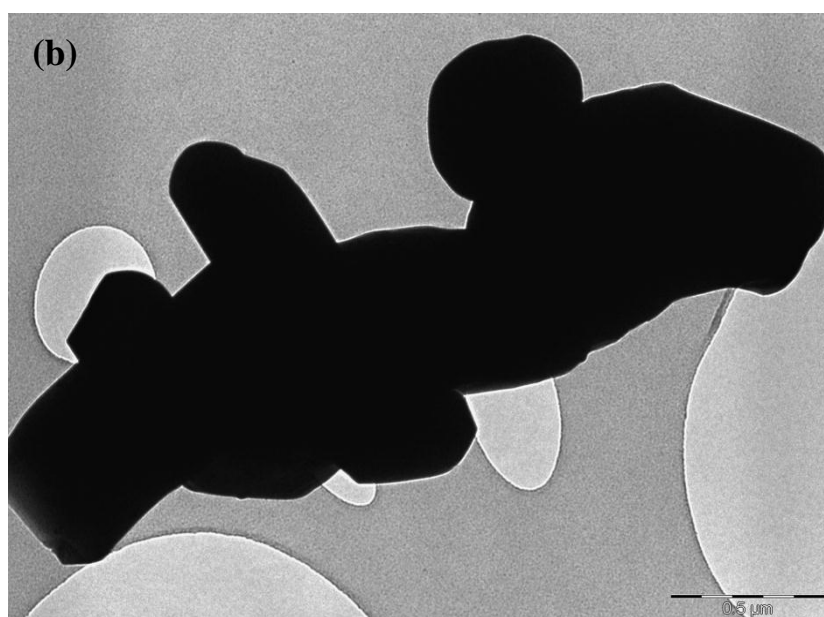


Fonte: Autor da tese, 2017.

**Figura 43** - (a) e (b) Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador  $\text{MoO}_3$  - 550.

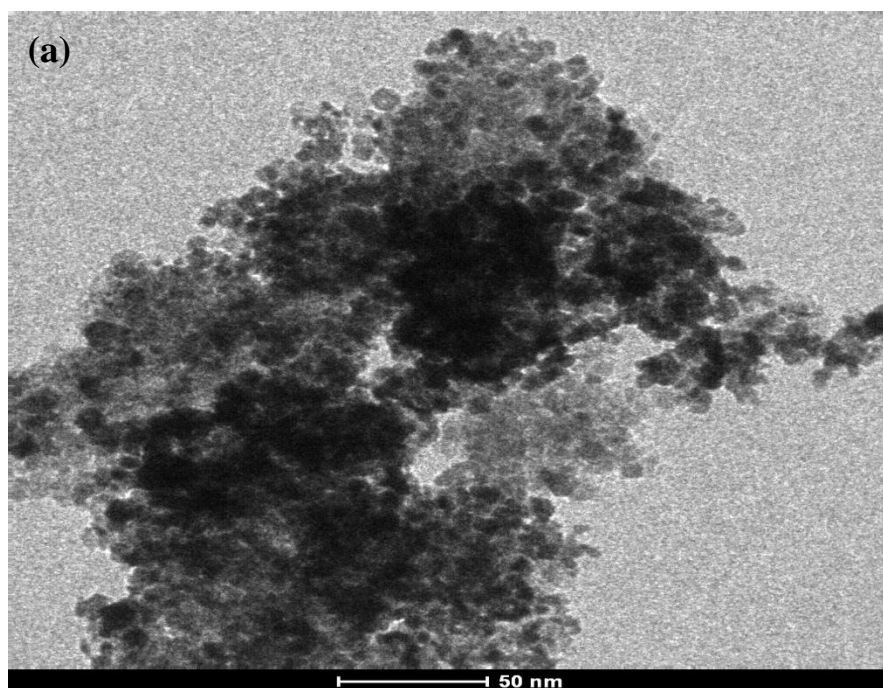


Fonte: Autor da tese, 2017.

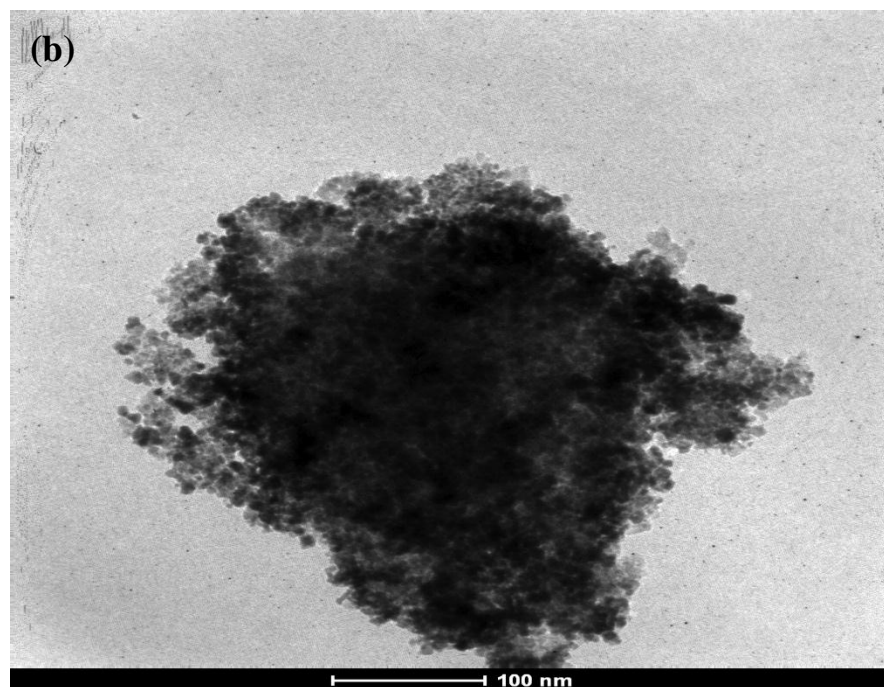


Fonte: Autor da tese, 2017.

**Figura 44 - (a) e (b)** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador  $\text{TiO}_2$ -300 calcinado a 300 °C.



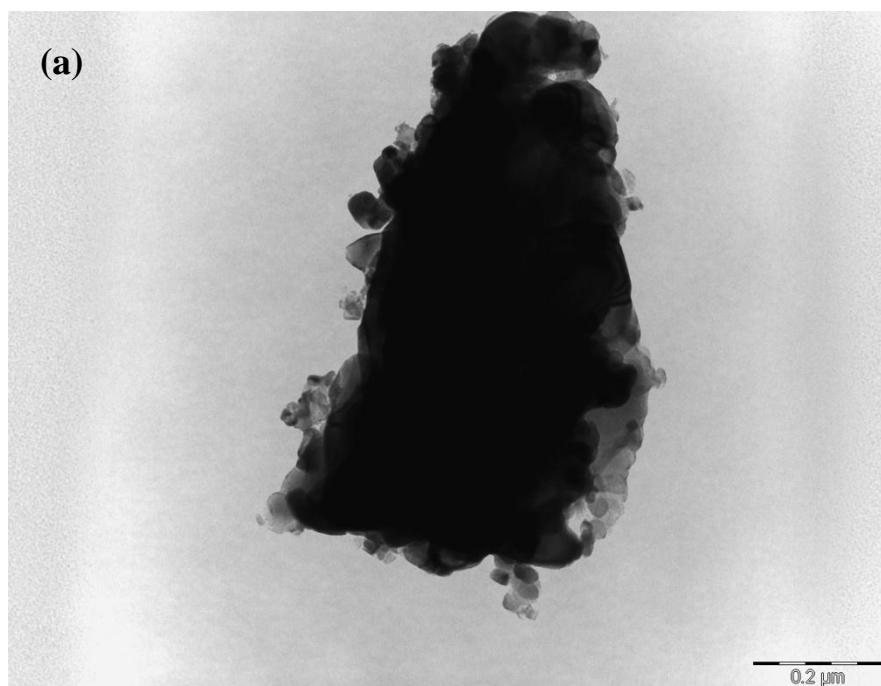
Fonte: Autor da tese, 2017.



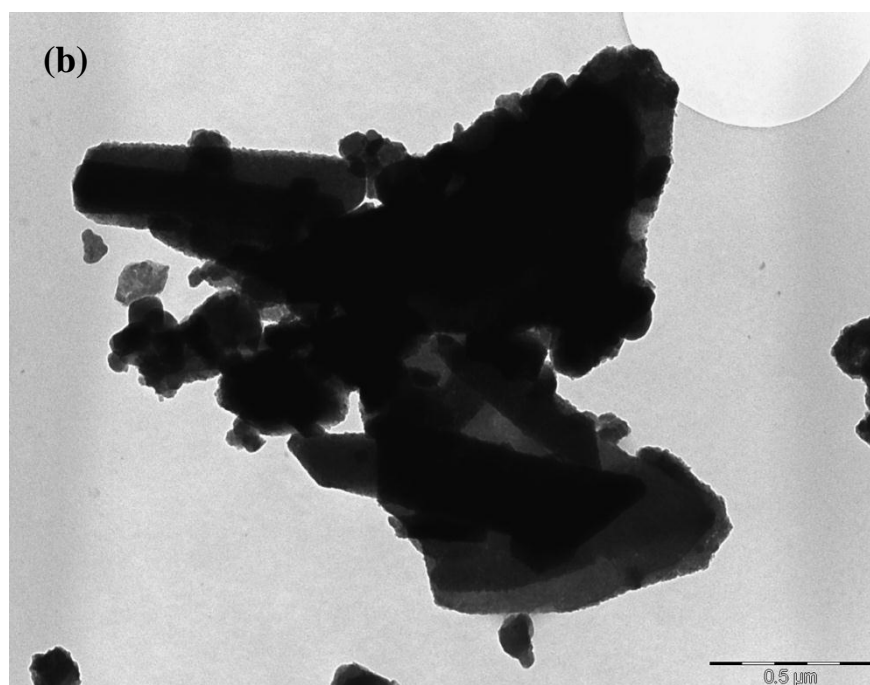
Fonte: Autor da tese, 2017.



**Figura 45 - (a) e (b)** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

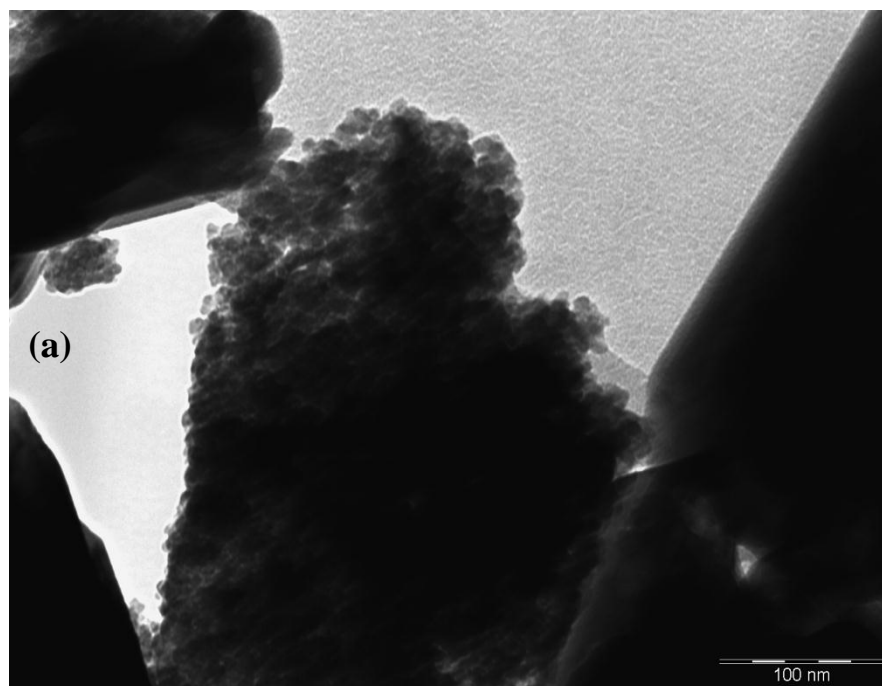


Fonte: Autor da tese, 2017.

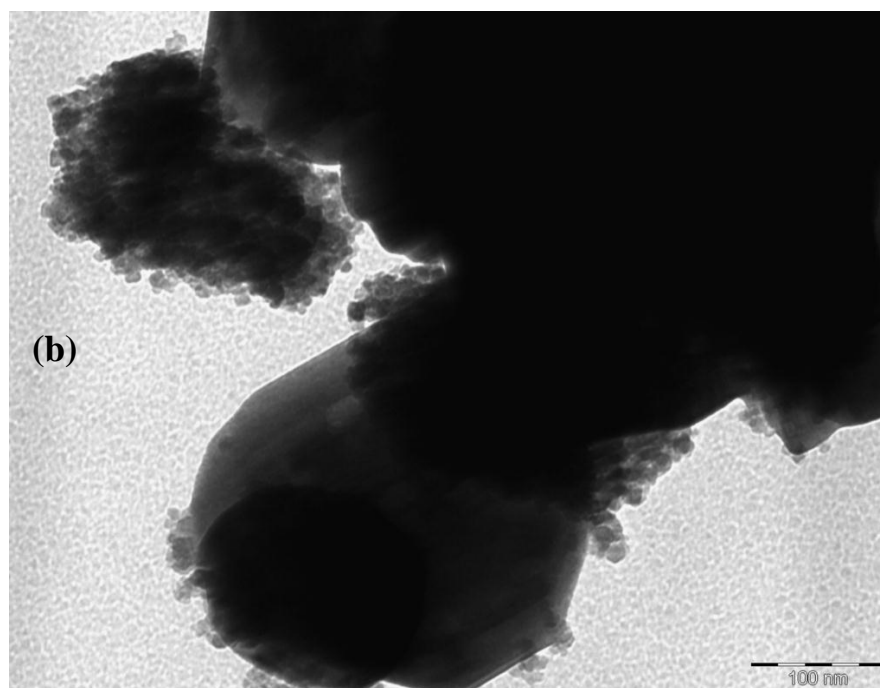


Fonte: Autor da tese, 2017.

**Figura 46 - (a) e (b)** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>-300 calcinado a 300 °C.

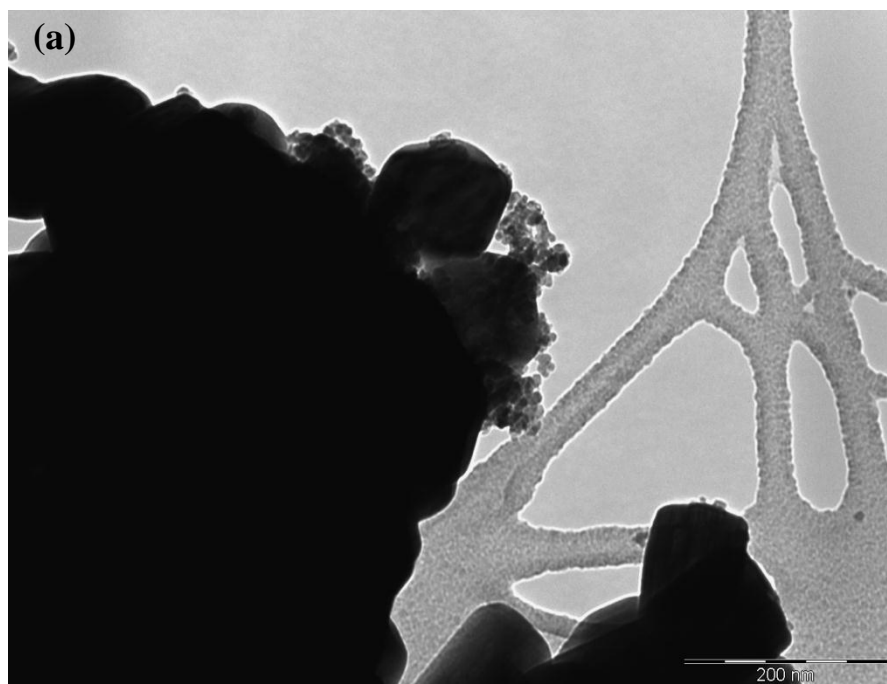


Fonte: Autor da tese, 2017.

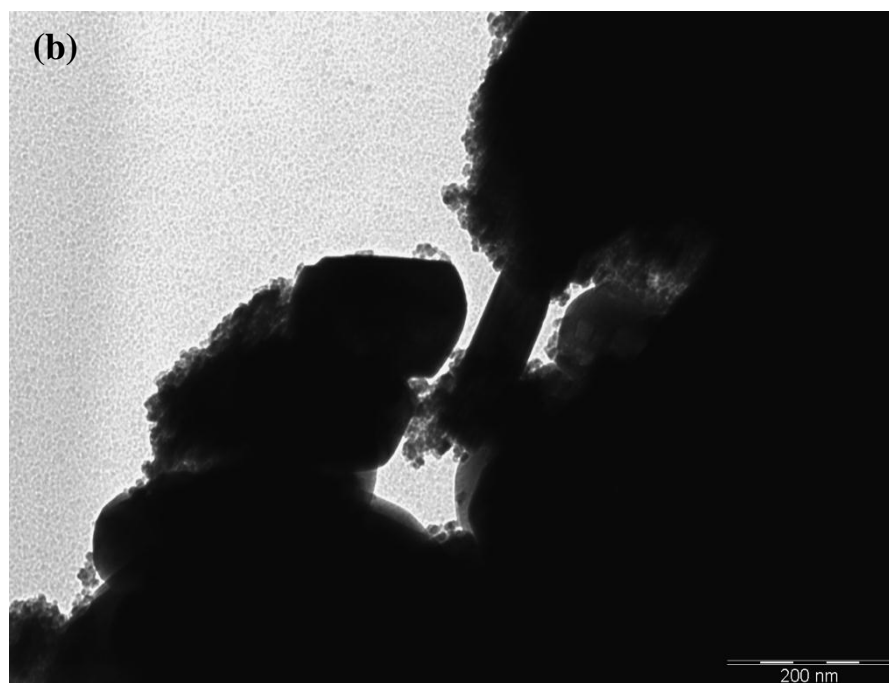


Fonte: Autor da tese, 2017.

**Figura 47 - (a) e (b)** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> calcinado a 550 °C.



Fonte: Autor da tese, 2017.



Fonte: Autor da tese, 2017.

### 5.5.1.1.6 - FISISSORÇÃO DE N<sub>2</sub> A 77K

A Tabela 07 mostra os valores das propriedades físicas das amostras antes e após a impregnação do molibdênio, calcinadas a 300 e a 550 °C. As propriedades texturais apresentadas foram: volume de poro e área superficial.

Observou-se decréscimo acentuado da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação. Esse fato é relacionado à transformação da fase anatase para rutilo, como visto através dos difratogramas, Fig. 39. A calcinação à temperatura elevada induz ao crescimento de cristais no catalisador, resultando na formação de um material mais denso com volume e tamanhos de poros estreitos. Os valores de volume de poro para as amostra calcinadas a 550 °C, 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 (KENDEO et al., 2010).

**Tabela 07** - Propriedades físicas dos catalisadores: MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> - 550, TiO<sub>2</sub> - 550, MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> - 300 e TiO<sub>2</sub> - 300.

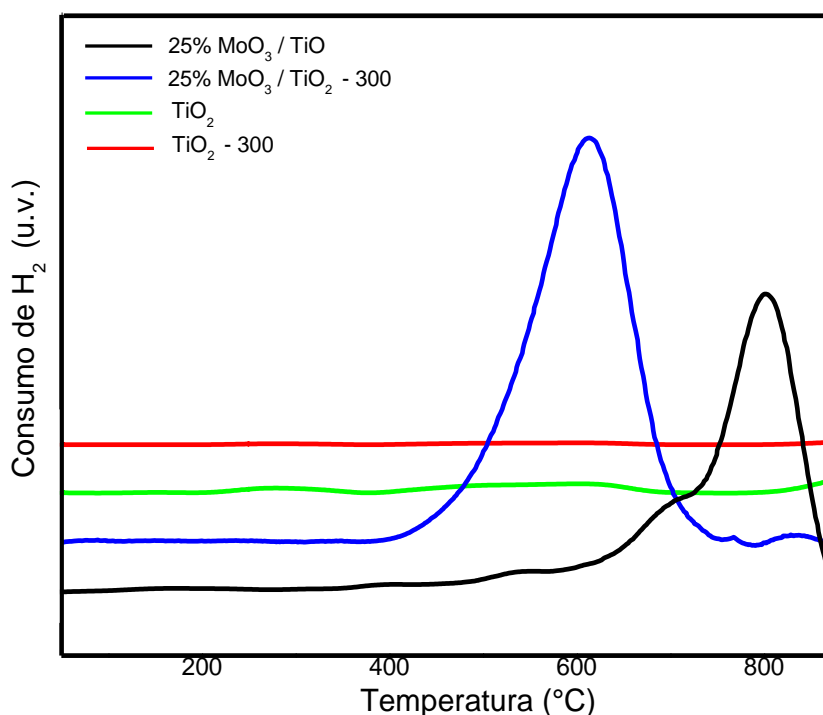
Catalisadores	Volume de poro (cc/g)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
<i>TiO<sub>2</sub> - 300</i>	0,102	130
<i>25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> - 300</i>	0,087	105
<i>TiO<sub>2</sub></i>	-	7
<i>25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> - 550</i>	-	4

Fonte: Autor da tese, 2017.

### 5.5.1.1.7 - REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA (TPR)

As análises de TPR dos catalisadores encontram-se na Figura 48. De acordo com os perfis das curvas obtidas para os catalisadores com molibdênio supõe-se que estes materiais apresentem diferentes espécies de Mo, como observado nos difratogramas e termogravimetria, Fig. 39 e 41. De acordo com Thomas et al., 1981 e Arnoldy et al., 1985, o pico em 804 °C apresentado pela redução do 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> corresponde a redução do MoO<sub>3</sub> em interação a algum suporte que não reduz nesse faixa de temperatura. Já, o pico em 612 °C, apresentado pela redução do 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> - 300 pode ser atribuído a redução do MoO<sub>3</sub> ortorrômbico que está em maior quantidade, e este, por sua vez, apresenta menor força de interação na ligação Mo-O, mostrado nos difratogramas, Tabela 06 (KAZUTO KOIKE et al., 2014; THOMAS et al., 1981; ARNOLDY et al., 1985).

**Figura 48** - Consumo de hidrogênio durante a temperatura programada de redução (TPR) do catalisadores: TiO<sub>2</sub>, 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-300 e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-300.



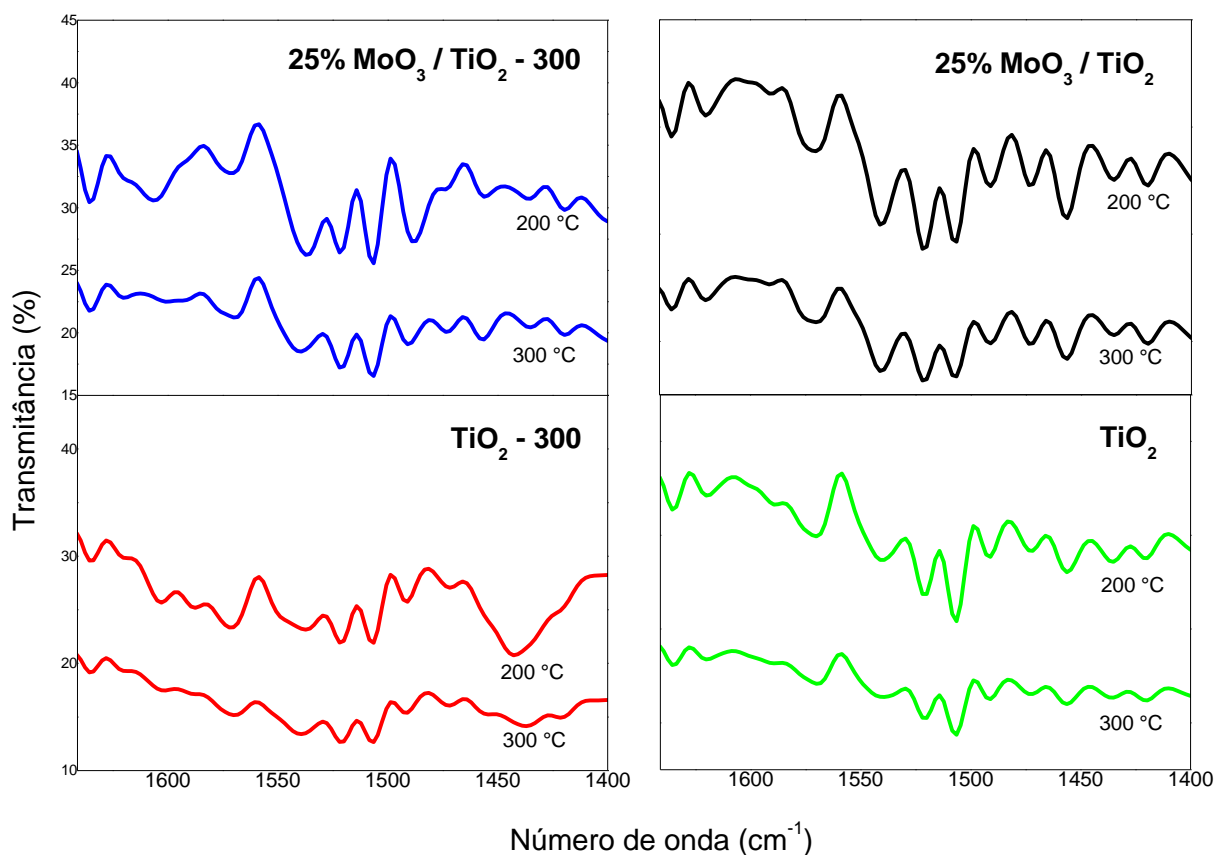
Fonte: Autor da tese, 2017.

## 5.5.1.2- CARACTERIZAÇÃO DA ACIDEZ DOS CATALISADORES

### 5.5.1.2.1 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM PIRIDINA ADSORVIDA

Os espectros de infravermelho de piridina adsorvido nos catalisadores obtidos a 200 °C e 300 °C são mostrados na Fig. 49. As frequências existentes entre 1650 e 1447  $\text{cm}^{-1}$  observadas nos espectros, são características da piridina adsorvida nos sítios ácidos de Lewis e Brønsted (ALMEIDA et al., 2008; ALMEIDA et al., 2014).

**Figura 49-** Espectros de absorção com piridina adsorvida: 200 °C e 300 °C, para os catalisadores:  $\text{TiO}_2-300$ ,  $\text{TiO}_2$ , 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2-300$  e 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .



Fonte: Autor da tese, 2017.

As frequências de piridina adsorvida, em conjunto com a respectiva atribuição (sítios ácidos de Lewis ou Brønsted) são mostradas, Tabela 08. A proporção de sítios ácidos de Brønsted e Lewis foi encontrada a partir do sinal entre as bandas a 1540  $\text{cm}^{-1}$  e em torno de

1619  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são devido aos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, respectivamente (ALMEIDA et al., 2008 ALMEIDA et al., 2014). A medição dos sinais para o respectivo cálculo da natureza ácida foi feita a partir dos espectros originais.

A amostra  $\text{TiO}_2$  mostrou maior proporção de sítios ácido de Lewis em relação aos sítios ácidos de Brønsted, seguido da amostra de  $\text{TiO}_2 - 300$ . Também pode ser visto que os sítios ácidos são fortes, uma vez que a piridina não é desorvida, mesmo a 300 °C. Vale ressaltar que os catalisadores contendo molibdênio apresentaram maior densidade de sítios ácidos de Brønsted. Este comportamento pode estar relacionado à presença de proporções diferentes das fases cristalinas e a interação sinérgica  $\text{MoO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , Tabela 06. Outro aspecto observado foi que os catalisadores calcinados a 300 °C apresentam menores relações de  $I_L/I_B$ , estes, por sua vez apresentam maiores teores percentuais de fase cristalina anatase, Tabela 08.

**Tabela 08.** Razão entre os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, obtido dos espectros dos catalisadores com piridina adsorvida::  $\text{TiO}_2 - 300$ ,  $\text{TiO}_2$ , 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2-300$  e 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .

Catalisadores	Temperatura (°C)	$I_L/I_B$
$\text{TiO}_2 - 300$	200	1,77
	300	1,69
$\text{TiO}_2$	200	1,92
	300	1,80
25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2-300$	200	1,35
	300	1,23
25% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	200	1,51
	300	1,48

Fonte: Autor da tese, 2017.

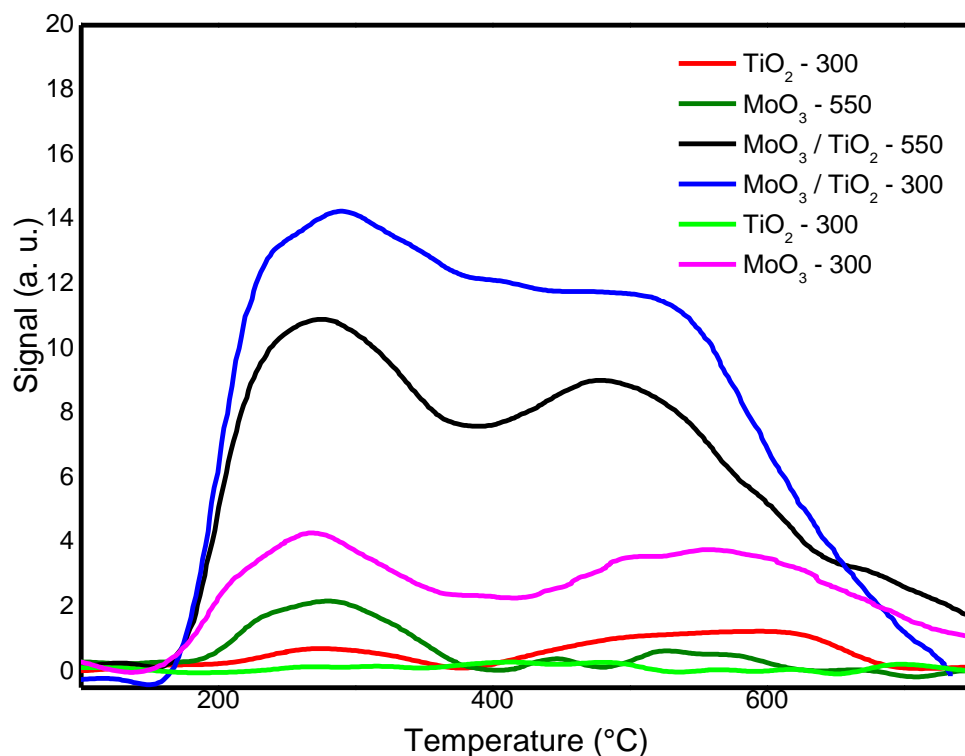
Estudos de Zhu e colaboradores usando técnicas de espectroscopia do infravermelho com piridina adsorvida evidencia a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis para os catalisadores baseados em MoO<sub>3</sub>/rutilo e MoO<sub>3</sub>/anatase. Para o sistema MoO<sub>3</sub>/rutilo que possuíam baixa concentração de molibdênio foram detectadas menores concentrações de sítios ácidos de Brønsted, estando relacionado com a formação de diferentes espécies de óxidos de molibdênio (ortorrômbico ou monoclinico) na superfície (ZHU et al., 2005). Nesse contexto, é válido ressaltar a confirmação desse fenômeno para os catalisadores sintetizados.

#### **5.5.1.2.2 - TEMPERATURA PROGRAMADA DE DESSORÇÃO DE AMÔNIA - TPD-NH<sub>3</sub>**

A partir dos termogramas de dessorção de NH<sub>3</sub>, Figura 50, são observados dois picos, o primeiro localizado entre as temperaturas de 100-300 °C e outro entre 400-750 °C. O primeiro pico é atribuído a sítios ácidos fracos e o outro pico é atribuído aos sítios moderados a fortes. Utilizando este princípio, dentre os catalisadores sintetizados, o 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-300, foi o que obteve maior acidez total, seguido do 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, mostrando que a interação entre MoO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> possibilita a formação de catalisadores mais ácidos. É visto que estes óxidos quando sozinhos apresentam força ácida de menor intensidade, uma vez que estes catalisadores têm acidez moderada a fraca, como reportado na literatura (SILVA, 2004).



**Figura 50** - Análises de TPD-NH<sub>3</sub> dos catalisadores: TiO<sub>2</sub> – 300, MoO<sub>3</sub> – 300, TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-300 e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Autor da tese, 2017.

## 5.6 -TESTES REACIONAIS PARA VERIFICAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA FRENTE A REAÇÕES DE CONVERSÃO DA CELULOSE

Neste tópico será abordado o uso dos catalisadores: TiO<sub>2</sub> - 300, 25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> – 300, TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> frente a reação catalítica de conversão da celulose. A condição reacional foi 0,0048 g de catalisador a 190 °C durante 2 horas. Tal condição foi escolhida devido ao maior rendimento em açúcares observados nos testes discutidos no tópico 1, Figuras 23, 25, 26, 27 e 28.

Diante dos resultados da conversão da celulose, Tabela 09, observou-se que os catalisadores TiO<sub>2</sub> – 300 e 25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> – 300 com predominância da fase cristalina anatase, tabela 06, proporcionaram maior atividade catalítica, atribuído a presença de sítios vacantes da fase cristalina anatase (ALMEIDA et al., 2014). Os catalisadores contendo MoO<sub>3</sub>

ancorado obtiveram resultados de conversão superiores aos demais, fato associado a sua maior acidez, como ilustrado no TPD-NH<sub>3</sub>, Figura 38.

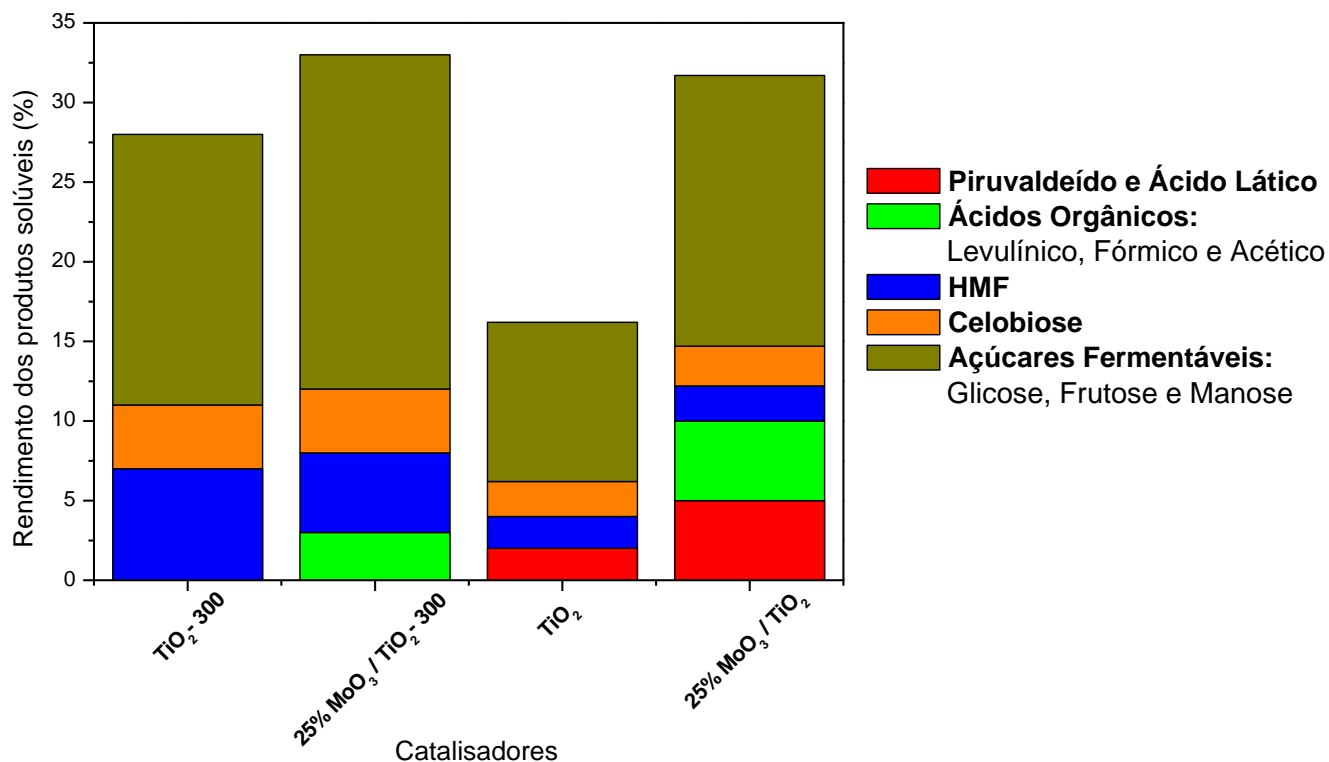
**Tabela 09** - Conversão da celulose sob TiO<sub>2</sub> - 300, 25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> - 300, TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub>.

<b>CATALISADORES</b>	<b>Conversão da Celulose (%)</b>
<i>TiO<sub>2</sub> - 300</i>	13
<i>TiO<sub>2</sub></i>	12
<i>25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> - 300</i>	22
<i>25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub></i>	17

Fonte: Autor da tese, 2017.

Os catalisadores TiO<sub>2</sub> - 300 e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> - 300 comportaram-se de forma promissora, quando comparados aos catalisadores em que o TiO<sub>2</sub> foi calcinado a 550 °C. Através da Figura 49, observou-se que os catalisadores TiO<sub>2</sub> - 300 e 25% MoO<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> - 300, apresentaram maiores rendimentos em açúcares fermentáveis e HMF. O TiO<sub>2</sub> - 300 apresentou rendimentos em açúcares de 15 %, enquanto, o TiO<sub>2</sub> apresentou 9,5 %. Já, o 25% MoO<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> - 300 demonstrou rendimento em açúcares superior aos óxidos de titânio, aproximadamente 22%. Esses fenômenos de mudança de seletividade com a mudança das estruturas desses catalisadores. O óxido de titânio calcinado a 550 °C tem predominância da forma cristalina rutilo (ALMEIDA et al., 2016) e o catalisador calcinado a 300 °C tem predominância da forma anatase do TiO<sub>2</sub>, tabela 06. Logo, isso pode influenciar na formação de pirruvaldeído e ácido lático, Figura 51.

**Figura 51** - Rendimento aos produtos solúveis da conversão da celulose a 190 °C por 2h, com massa de catalisador de aproximadamente de 0,0048g. Catalisadores: TiO<sub>2</sub> – 300, 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> – 300, TiO<sub>2</sub> e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Autor da tese, 2017.

## 5.7 -TESTES REACIONAIS PARA VERIFICAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA FRENTE A REAÇÕES DE CONVERSÃO DA GLICOSE

Uma vez observada a transformação de celulose em diferentes insumos químicos, surgiu a curiosidade de melhor entendê-los, uma vez que eles são obtidos a partir da conversão da glicose, monômero da celulose (SANTOS et al., 2013). Logo, neste subtópico são realizados testes de conversão da glicose usando os sistemas catalíticos: TiO<sub>2</sub> – 300, MoO<sub>3</sub> – 300, TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-300 e 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.

Na Tabela 19 é apresentada os resultados de conversão da glicose para as reações conduzidas utilizando diferentes catalisadores a base de MoO<sub>3</sub> e/ou TiO<sub>2</sub> e massa de 0,0048 g, a 190 °C durante 2 horas, sob agitação magnética. Estes catalisadores foram usados para fins

comparativos, a fim de explicar a influência de suas diferentes propriedades em reações de conversão da glicose. É importante mencionar que, durante a degradação dos produtos da conversão da glicose, existe a possibilidade de formação de compostos orgânicos solúveis e insolúveis, tais como, materiais poliméricos e/ou compostos húmicos.

Os resultados obtidos mostraram que estes sistemas catalíticos foram capazes de converter a glicose nas condições adotadas, todavia, para os sistemas sem catalisador e com os catalisadores,  $\text{TiO}_2$ -300 e  $\text{TiO}_2$ , Fig. 52, as taxas de conversão foram bem menores. Assim, acredita-se que estas reações ocorram em tempos mais longos e maiores quantidades de catalisador, assim como, maior temperatura de reação, pois as aldohexoses (glicose) apresentam menor reatividade em comparação com ceto-hexoses (frutose) (MOREAU et al., 2006a).

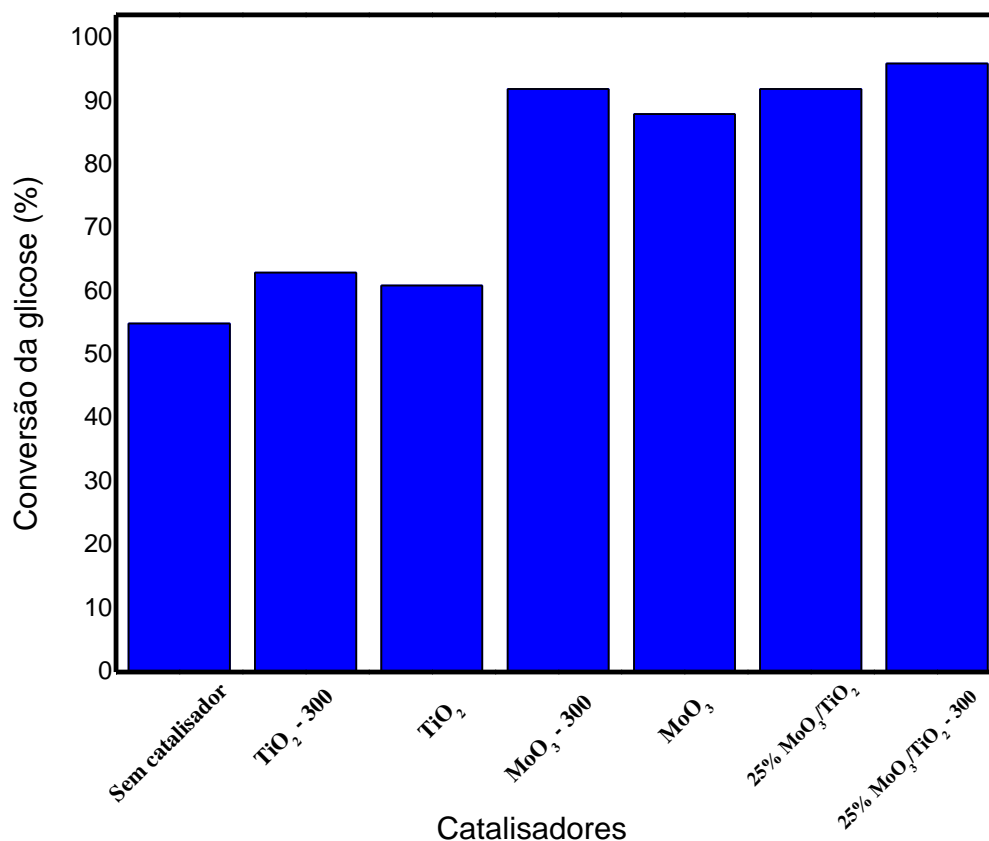
Pode-se observar que o  $\text{TiO}_2$ /anatase apresentou maior atividade frente a conversão da glicose comparado ao rutilo, pois a fase anatase apresenta cristais nanométricos e maior quantidade de sítios vacantes, Fig. 50 (CHEN et al., 2009; YAMADA et al., 2012). A impregnação do  $\text{MoO}_3$  sobre o óxido titânio influenciou na conversão da glicose. Esse aumento da atividade é atribuído ao aumento da acidez das espécies catalíticas contida nos óxidos de molibdênio, Figura 52 (LI et al., 2012; KENDEO et al., 2010). Observou-se que à medida que temperatura de calcinação aumentou, ocorreu redução da conversão da glicose, demonstrando que a acidez influencia na atividade catalítica. Mas também é observado que esta reação é sensível aos catalisadores sólidos ácidos sintetizados, sendo o uso dos catalisadores,  $\text{MoO}_3$  - 300 e  $\text{MoO}_3$  efetivamente ativo quando comparados ao sistema sem catalisador, promovendo elevadas conversões de glicose.

É observado na Figura 52 que a presença do molibdênio proporcionou aumento considerável na atividade catalítica, e diminuição, embora que modesta, da atividade catalítica com o aumento da temperatura de calcinação. A partir das análises de TPD ficou constatado que os catalisadores contendo  $\text{MoO}_3$  demonstraram maior concentração de sítios ácidos em comparação aos catalisadores  $\text{TiO}_2$  possibilitando maior conversão, visto que, a acidez do catalisador reflete diretamente na energia de desprotonação, ou seja, quanto maior a acidez de Brønsted do catalisador, menor a energia requerida para remover um próton de um ácido de Brønsted e consequentemente maior a atividade catalítica (KEN-ICHI et al, 2009).

O aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores promoveu redução da área superficial, conforme Tabela 12, sendo atribuída a aglomeração das partículas durante o

processo de calcinação. Essa redução das propriedades texturais (área superficial, diâmetro e volume de poros) diminui a concentração de sítios ácidos sobre a superfície catalítica demonstrando uma tendência de redução da atividade com o aumento da temperatura de calcinação (LOPES et al, 2017). Conforme Guo e colaboradores, 2017, a conversão de glicose aumenta com o aumento da área superficial, de maneira que, uma estrutura mesoporosa melhora a acessibilidade na superfície, e contribui para melhorar a difusão de reagentes e produtos, além disso, o sítio ácido na superfície é um fator preponderante na atividade catalítica (GUO et al, 2017).

**Figura 52** - Conversão de glicose em produtos solúveis em água (%) a 190 °C, 2 horas, usando diferentes catalisadores:  $\text{TiO}_2$  - 300,  $\text{MoO}_3$  - 300,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ , 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ -300 e 25%  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .



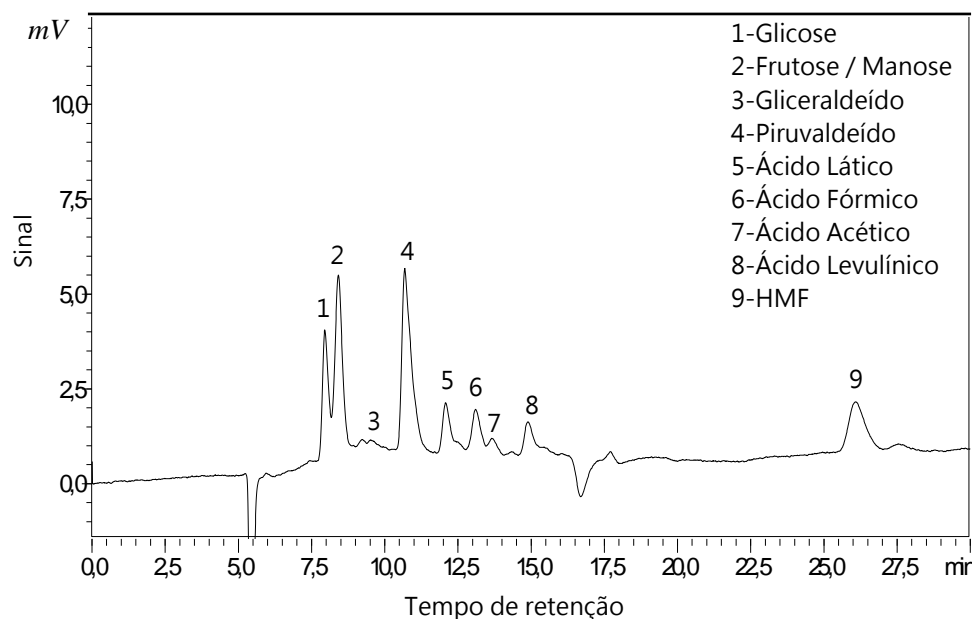
Fonte: Autor da tese, 2017.

## 5.8 - QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS FORMADOS DA CONVERSÃO DA GLICOSE

A quantificação dos produtos solúveis em água identificados neste trabalho foi obtida através de curvas de calibração feita no equipamento HPLC. Os padrões utilizados foram:

glicose, frutose, gliceraldeído, piruvaldeído, ácido láctico, ácido fórmico, ácido acético, ácido levulínico e HMF, com grau de pureza de variando entre 98 e 100 %, como descrito nos procedimentos experimentais deste trabalho e em anexo. Na Figura 53 tem-se um exemplo de cromatograma com os respectivos produtos identificados.

**Figura 53** - Cromatograma relativo à quantificação dos produtos solúveis detectados via cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), cromatograma (a) da Fig. 70.



Fonte: Autor da tese, 2017.

No teste catalítico conduzido sem catalisador pode ser observado uma maior formação de HMF, com cerca de 18%, seguido do piruvaldeído, Fig. 54. Logo, também foi observada a formação de frutose/manose e gliceraldeído em menores proporções. Alega-se que nestas condições a reação proporcionou elevada seletividade em HMF e gliceraldeído, ambos produtos da isomerização à frutose, seguida de desidratação, visto que, as transformações sistemáticas se dão a partir da cetose (frutose). A formação dos produtos observados está em consonância com a literatura, explanadas por Moller e colaboradores, 2012 (MOLLER et al., 2012). A partir da quantificação via HPLC foi identificado cerca de 68 % de produtos solúveis em água (~28 %) e glicose (~ 40 %) sendo os demais produtos estudados no próximo tópico desse trabalho.

A partir dos resultados de rendimentos, Fig. 54, observou-se que o catalisador  $\text{TiO}_2\text{-300}$  é extremamente seletivo à HMF, ~20 % de rendimento e que suas taxas de conversões da glicose se assemelham ao do sistema sem catalisador. O  $\text{TiO}_2\text{-300}$  estudado em questão

possui sinal de força ácida baixa, como visto, Figura 55. Logo, pode-se associar este fato a baixa atividade catalítica deste catalisador.

A conversão de glicose em HMF uma reação que se conduz em duas etapas, inicialmente ocorre a isomerização de glicose para frutose catalisada por sítios ácidos de Lewis, seguido da desidratação da frutose para formação de HMF sob presença de ácidos de Brønsted. Sendo assim, os catalisadores  $\text{TiO}_2 - 300$  e  $\text{TiO}_2$  por possuírem maiores concentrações de sítios de Lewis, conforme Tabela 14, em relação aos catalisadores contendo  $\text{MoO}_3$  proporcionado maior seletividade em HMF, comparativamente, Fig. 54.

Como se pode notar na Figura 54 os resultados de rendimentos dos produtos são semelhantes para o sistema reacional  $\text{TiO}_2$ , mesmo havendo aumento de massa de catalisador em meio reacional. Assim, esse acontecimento pode ser devido a menor força ácida do  $\text{TiO}_2$  em comparação ao  $\text{TiO}_2 - 300$ . Entretanto, esse sistema catalítico não apresentou a formação de ácido láctico, sendo observada após as reações conduzidas com a presença do catalisador  $\text{TiO}_2 - 300$ , podendo está ligada a menor acidez de Lewis desse sistema catalítico, uma vez que, a maior acidez de Lewis, leva a formação de diferentes compostos indesejáveis.

Conforme a Figura 54, é observado baixos rendimentos em produtos solúveis para os catalisadores contendo  $\text{MoO}_3$ . Desta forma, ficou evidenciado que a presença de molibdênio proporcionou menor conversão em HMF em comparação aos catalisadores,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2 - 300$ , sendo possivelmente convertido em huminas e polímeros insolúveis, e maior formação de produtos secundários. Essa tendência pode estar associada a maior força ácida, conforme as análises de TPD- $\text{NH}_3$ , Fig. 66, e a presença em maior proporção dos sítios ácidos de Brønsted para as espécies contendo molibdênio conforme Tabela 14.

De acordo com a literatura a presença dos sítios de Lewis favorece a formação de HMF, enquanto a presença de Brønsted degradam HMF propiciando a formação de reações secundárias, formação de huminas e polímeros solúveis (SU et al., 2016; DALLAS et al., 2016). Segundo Wang, dímeros de molibdato podem absorver glicose através dos grupos hidroxilas ligado aos átomos de carbono (C1- C4) e facilitam a formação da ligação C1-C3 à custa da ruptura da ligação C2-C3, conduzindo a formação de manose através da isomerização da glicose (WANG et al., 2016). Desta forma, a elevada acidez propicia o baixo rendimento de HMF através da condensação com a glicose e promove sua auto-condensação para formação de humina (WANG et al., 2016).

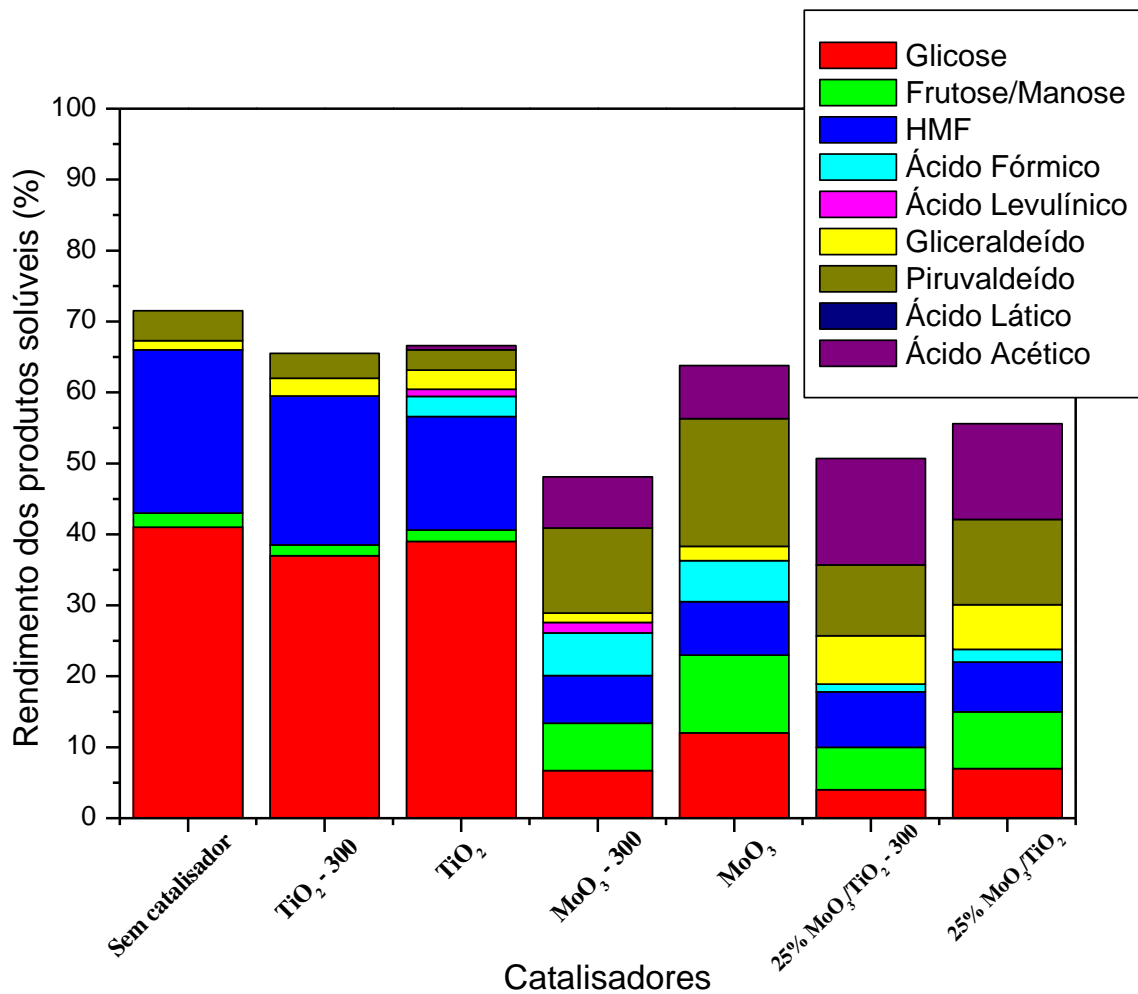
O MoO<sub>3</sub>-300 diferente do óxido de titânio calcinado a 300 °C obteve produtos provenientes da degradação da glicose, com ressalva para o piruvaldeído e ácido acético, que apresentou maior rendimento e que pouco é notado em reações com TiO<sub>2</sub>, Figura 54. Não foi possível determinar uma rota que esses catalisadores, visto que, os mesmos possibilitam a formação dos diferentes produtos detectáveis.

A espécie MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> apresenta seletividade similar ao catalisador MoO<sub>3</sub>, porém o catalisador contendo TiO<sub>2</sub> apresenta a formação de gliceraldeído, enquanto o catalisador contendo apenas MoO<sub>3</sub> seletividade para formação de ácido fórmico. Essa tendência pode estar relacionado com as propriedades texturais distintas das espécies catalíticas. É inevitável afirmar que a ancoragem do MoO<sub>3</sub> ao TiO<sub>2</sub> foi primordial no aspecto de conversão da glicose e rendimentos aos produtos solúveis detectáveis, visto que, o mesmo como foi observado não apresenta tanta atividade sozinho. A ancoragem não só promoveu a maior acidez, e diferentes relações entre sítios de Lewis e Brønsted mas também a relativa atividade catalítica superior aos demais e seletividade a ácido acético, pelo fato do mesmo não ter sido produzindo com tal percentual nas demais reações estudadas, anteriormente.

Outro fator fundamental, é relação Lewis/Brønsted para os diferentes catalisadores, que podem influenciar diretamente na seletividade dos respectivos produtos formados. Assim, os diferentes catalisadores do tipo MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> apresentaram natureza ácida distintas, o 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, elucidou uma relação Lewis/Brønsted inferior ao 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>- 300, isso é significativo na produção de insumos frente a desidratação de glicose, por ser uma reação sensível a acidez do meio catalítico, assim como, as intepéries do ambiente reacional. Ao contrário do sistema catalítico MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> adotado anteriormente, este, calcinado a 550 °C, mostra uma diminuição drástica no rendimento de piruvaldeído, com o aumento de catalisador no sistema reacional, podendo haver correlação a diferente razão de Lewis/Brønsted, maiores teores de Lewis proporciona a transformação de piruvadeído, neste caso específico, Fig. 54.



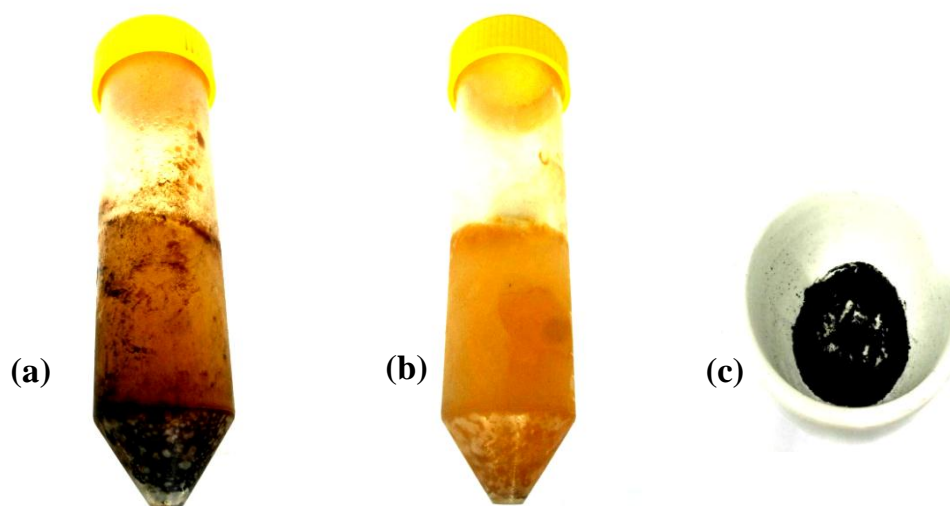
**Figura 54** - Rendimento aos produtos solúveis detectáveis das reações de conversão de glicose sob condição de temperatura de 190 °C, tempo reacional de 2 h, quantidade de catalisador de 0,0048 g, com agitação magnética de 300 RPM.



Fonte: Autor da Tese, 2017.

Ao término das reações de conversão da frutose, a mistura dos produtos reacional apresentou solução amarelada e com material sólido na cor preta., Fig. 55.

**Figura 55** - Imagens obtidas da após a reação de conversão de glicose sobre o catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> - 300, a 190 °C por 2 horas: (a) produtos após a reação (sem a separação) e (b) produtos solúveis após da centrifugação e (c) produtos insolúveis após a centrifugação e secagem (90 °C / 24 horas).



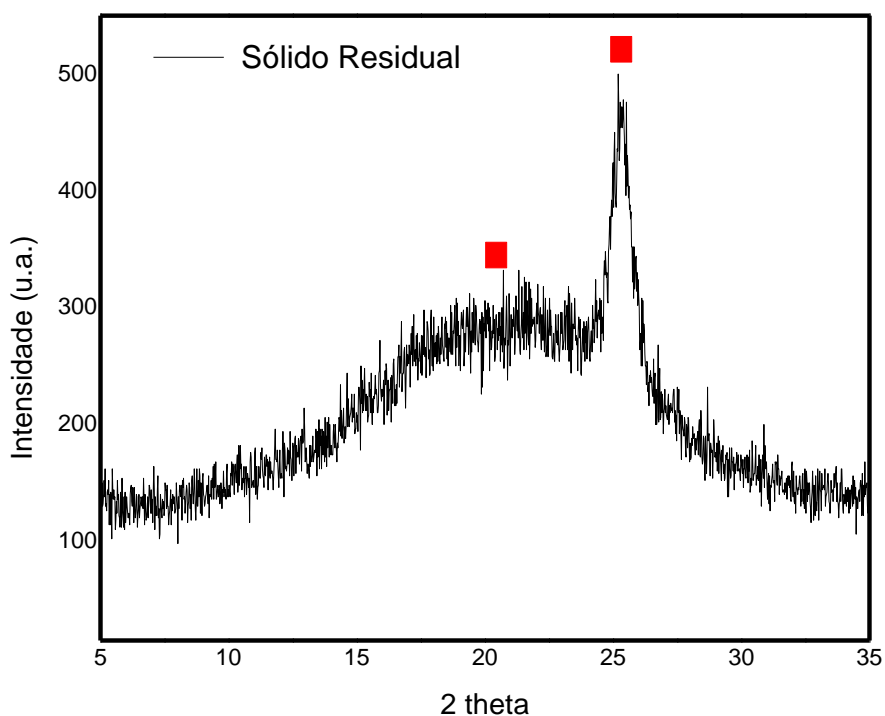
Fonte: Autor da tese, 2017.

## 5.9 - CARACTERIZAÇÕES E QUANTIFICAÇÃO DO SÓLIDO PROVENIENTE DA CONVERSÃO DE GLICOSE

De forma a complementar esse trabalho, foram feitas algumas caracterizações do sólido residual obtido após a reação. Dentre as técnicas de caracterização físico-química foram feitas: Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), Difração de Raio X (DRX) e Análise termogravimétrica (TGA).

O difratograma apresentou dados referente presença de sinais e sobrepostos em 20,5° e 25,5° que são atribuídos, Figura 56, respectivamente, a ocorrência de carbono alifático de cadeias laterais que estão empacotados de forma menos condensada e a carbonos empacotados de forma condensada, principalmente de estruturas aromáticas que pode ser atribuídos as estruturas de substâncias húmicas (SCHNITZER et al., 1991).

**Figura 56** - Análise de difração de raio-X do sólido residual após a reação de conversão usando o catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.



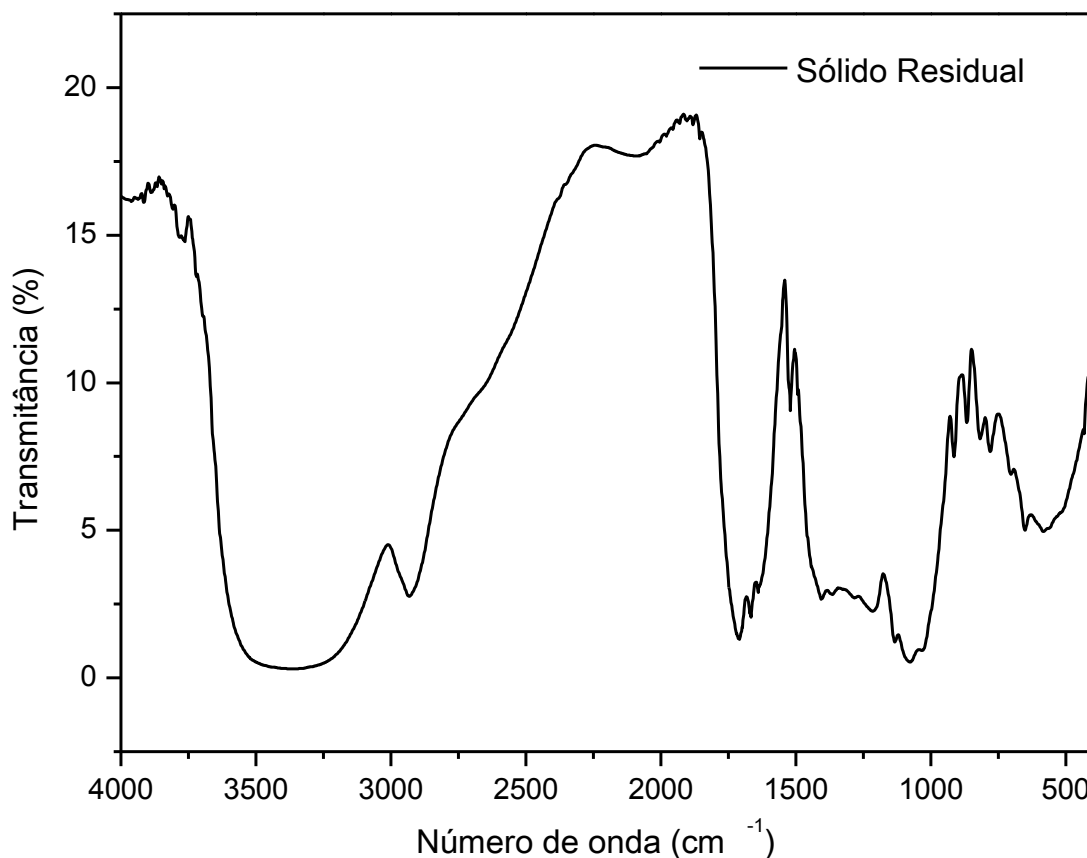
Fonte: Autor da tese, 2017.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi empregada para a avaliação dos possíveis grupos presentes na estrutura do sólido residual formado após a reação. Este sólido residual, Figura 55(c), foi obtido após a reação de conversão usando uma massa de catalisador (25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) de 0,0140g, aproximadamente, a 190 °C por 2 h, com agitação, Figura 55, posteriormente .

O espectro foi analisado de acordo com as atribuições propostas por Stevenson (1994); Benites et al. (1999); Canellas (1999) e Silverstein & Webster (2000). Na região de 3.400-3.750  $\text{cm}^{-1}$  do espectro, Fig. 54, é observada uma banda característica de estiramento e deformações de ligações O-H, (RUSSEL, 1987, *apud* BERTONCINI, 2002). Segundo Freixo, 2000, quando as ligações entre o grupamento O-H são muito fortes (ligações de  $\text{H}^+$ ), com menor vibração das moléculas resultam em uma banda larga, como é visto no espectro da amostra analisada (FREIXO, 2000). Analisando o espectro do sólido residual, também foi possível verificar a banda de absorção entre 2.950 e 2.850  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H alifático (DICK et al., 2003).

A amostra apresentou também uma banda em 1728  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações C=O ácidos carboxílicos, ésteres e/ou de cetonas (NAIDJA et al., 2002). Foram observadas, bandas na região entre 1670 e 1630  $\text{cm}^{-1}$ , relativas a C=O de carboxilatos, OH de água, C=C de compostos aromáticos ou alifáticos insaturados (NIEMEYER et al., 1992) e bandas na região de 1316  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas a deformação de C-H ( $\text{CH}_3$ ); e em 1233  $\text{cm}^{-1}$ , referente a estiramento C-O, deformação C-O-H de COOH e C-O-C de aril-éteres. Também foi vista a banda em 1155  $\text{cm}^{-1}$ , referente a estiramento C-OH de OH alifático (NIEMEYER et al., 1992; STEVENSON, 1994). Segundo Canellas e colaboradores, 2000, as bandas de absorção na região entre 1.107 e 900  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à presença de carboidratos, assim como, a presença de polissacarídeos é evidenciada pela existência de uma banda de absorção centrada em 1.125  $\text{cm}^{-1}$ , vistas no espectro ( CANELLAS et al., 2000). Assim como, é observada a presença da banda em 897  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser relacionada à ligação Mo – O – Mo característicos de polimolibdatos, e a banda em 812  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao bulk cristalino  $\text{MoO}_3$  ou da ligação Mo– O – Ti (ALMEIDA et al., 2014). Todo o espectro elucida a presença de estruturas húmicas, segundo Canellas, 1999, corroborando com os dados do difratograma,

**Figura 57** - Espectros de absorção na região do infravermelho do sólido residual após a reação de conversão usando o catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.

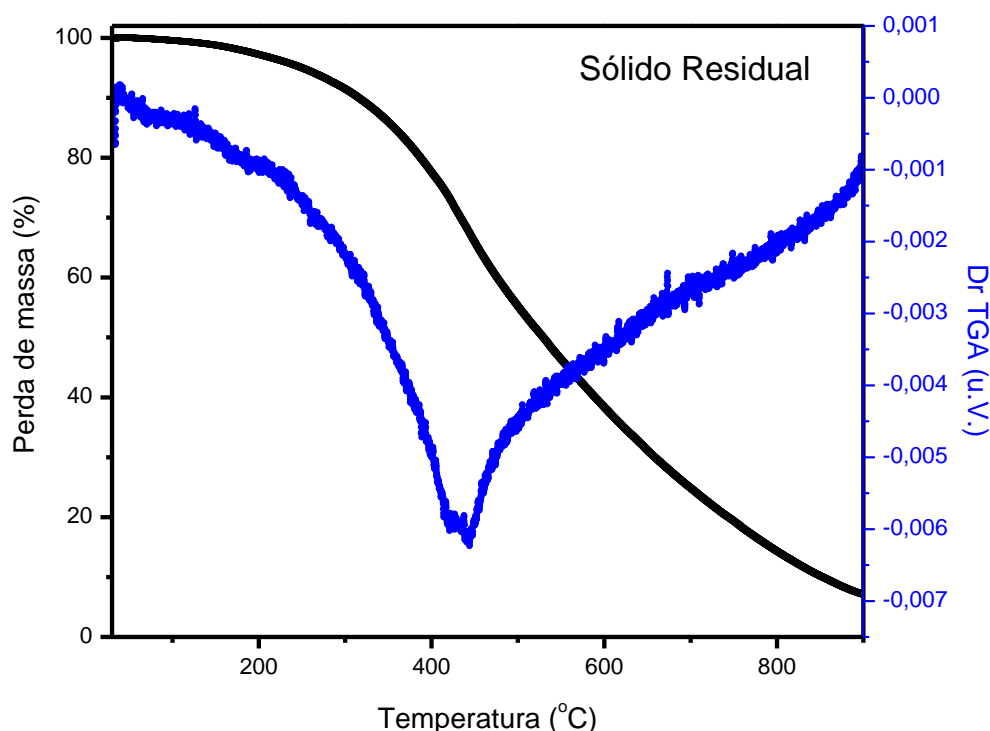


Fonte: Autor da tese, 2017.

Na análise termogravimétrica da amostra sólida seca, Fig. 58, foi observada 96.8% de perda de massa total, na faixa de temperatura de 25 até 900 °C. As principais etapas da pirólise que as substâncias húmicas geralmente admitem são desidratação de 120 até 200 °C, eliminação dos grupamentos funcionais entre 247 e 307 °C e decomposição do “núcleo central” da estrutura carbonácea a uma temperatura superior a 400 °C. A decomposição térmica foi um processo complexo, ocorrendo em duas etapas superpostas. A comparação da curva TG com sua primeira derivada, não permitiu localizar o ombro a 400 °C e confirmar o decaimento a 260 °C, Fig. 58. Logo, a sobreposição dos fenômenos na derivada não possibilitou ver a separação das estruturas alifáticas e, ou, alicíclicas e, a segunda, a decomposição de estruturas aromáticas, sendo mais rápida que a segunda. Assim, supõe que exista algum tipo de diferença de natureza estrutural, talvez em nível molecular, mas nada comprovado claramente, pois essa técnica tem suas limitações. Mesmo assim, os dados obtidos com TGA, corroboram com os espectros de FTIR, que ratifica os dados de DRX.

Na faixa de temperatura de 650 até 900 °C, pode-se ter perda de massa que pode ser atribuída à sublimação de espécies do molibdênio (ALMEIDA et al., 2014). É importante lembrar que a perda de massa, não será 100% dentro da faixa analisada, visto que a amostra conta com um percentual, referente ao TiO<sub>2</sub>, componente estrutural do catalisador, ratificando os dados ilustrados na Figura 58.

**Figura 58** - Análise termogravimétrica do sólido residual após a reação de conversão usando o catalisador 25% MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.

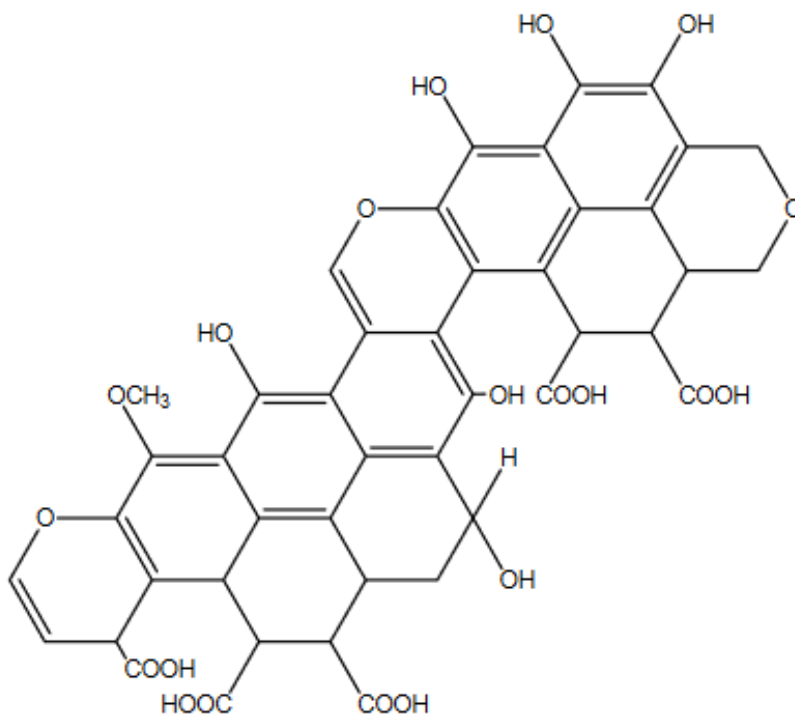


Fonte: Autor da tese, 2017.

No final do século XIX, já se compreendiam as substâncias húmicas como uma mistura complexa de substâncias orgânicas. Também já havia informações a respeito da sua interação com outros componentes. Uma estrutura das substâncias húmicas muito popular foi proposta por Fuchs em 1931. Em 1948, Dragunov propôs que as substâncias húmicas eram constituídas de anéis aromáticos substituídos por grupos hidroxilas, sendo os anéis aromáticos ligados por grupos -CH e -OH, Figura 59. Carboidratos estariam ligados aos C que uniam os anéis aromáticos e a grupos CH<sub>2</sub> ligados diretamente aos anéis. O modelo de Flaig de 1964 afirmava que continha anéis aromáticos (STEVENSON et al., 1964). Baseado nas

caracterizações anteriores sugere-se que o modelo abaixo, Figura 59, representa, supostamente, a estrutura formada e chamada nesse trabalho de sólido residual, nas reações de conversão da glicose.

**Figura 59-** Modelo da substância húmica oriunda da transformação de carboidratos proposto por Fuchs, em 1931(adaptado de Stevenson, 1985).



Fonte: Fuchs, 1964. Adaptado de Stevenson, 1985.

Após todas as reações de conversão da glicose pode-se fazer a gravimetria do sólido residual formado em cada reação. Este sólido, por sua vez passou por um processo secagem na estufa sob temperatura de 70 °C, por 24 horas, e assim, conseqüentemente, feita a análise gravimétrica da massa residual formada após a reação para cada sistema catalítico.

A partir da pesagem do material e respectivo cálculo gravimétrico do sólido residual formado durante as reações, Tab.11, foi verificado uma quantidade um percentual de 8,7 até 19,8% de sólidos presentes. A determinação da natureza desses compostos é difícil, pois a literatura relata que os mesmos podem ser substâncias húmicas, assim como, polímeros insolúveis, e estas, pertencentes a uma infinita gama de compostos. A faixa de percentual de compostos quantificados variou entre 64,9 e 76,5 %.

A quantidade de resíduos sólidos aumenta com o aumento da acidez do catalisador empregado na reação, como é relatado por alguns pesquisadores (LIN et al., 2016). Nessa linha de raciocínio, é importante frisar que produtos não identificados e quantificados podem ser compostos gasosos, assim como, polímeros solúveis, entre outros.

**Tabela 11-** Dados referente a quantificação via HPLC dos produtos solúveis e quantificação gravimétrica dos sólido residual formado a partir da conversão da glicose, via desidratação, e o balanço de massa geral de total quantificado, para as reações estudadas nessa tese.

Observação: o percentual de catalisador usado em cada reação foi descontado.

<b>Catalisadores</b>	<b>Quantidade de solúveis detectados (%)</b>	<b>Quantidade de sólido residual* (%)</b>	<b>Total identificado (%)</b>
TiO <sub>2</sub> – 300	60	14,4	74,4
TiO <sub>2</sub>	68	8,7	66,1
MoO <sub>3</sub> -300	46	18,9	64,9
MoO <sub>3</sub>	57	18,1	75,1
25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -300	49	19,8	68,8
25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	57	19,5	76,5
Sem catalisador	66	10,2	76,2

Fonte: Autor da tese, 2017.



## Conclusão

## 6- CONCLUSÃO

Os catalisadores estudados apresentaram atividade catalítica no processo de conversão da celulose e glicose em produtos de interesse industrial. A conversão da celulose conduziu, nas condições adotadas, a uma maior seletividade à formação de glicose comparados aos demais produtos formados. Já, a conversão da glicose levou a uma maior seletividade ao HMF e/ou frutose/manose, dependendo da condição reacional adotada.

Os resultados elucidaram como os catalisadores sintetizados são interessantes em reações de hidrólise, solubilização e degradação da celulose e conversão da glicose, portanto, mostraram-se capazes de converter a celulose e glicose, em reações distintas, em insumos químicos importantes, com destaque para os açúcares fermentáveis, no caso da conversão da celulose, e HMF para conversão da glicose.

O uso de diferentes proporções de  $\text{MoO}_3$  ao  $\text{TiO}_2$  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, assim como, na transformação da glicose em outros produtos. Da mesma forma, apresentou maiores rendimentos em açúcares fermentáveis e 5-hidroximetilfurfural (HMF) nas reações de conversão da celulose, por exemplo.

O uso dos diferentes catalisadores nas reações de transformação da glicose pode elucidar duas tendências: (1) os catalisadores  $\text{TiO}_2$  puro, nas condições adotadas formaram HMF, reação de desidratação, com expressividade e (2) os catalisadores contendo Mo, para as mesmas condições, formaram produtos da rota de formação do ácido láctico (gliceraldeído, piruvaldeído e ácido láctico), reação aldólica, ambas citadas na revisão bibliográfica.

Pode-se observar que não houve a total identificação dos produtos formados a partir das reações de conversão de glicose (não observa-se balanço de massa de 100 %), despertando a curiosidade para o desenvolvimento de estudos que possibilite a identificação/quantificação dos demais produtos na reação em trabalhos futuros.

## Referências Bibliográficas

## 7 - 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 347, p. 100 – 105, 2008.

ALMEIDA et al.; Improvements in acidity for TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> via impregnation with MoO<sub>3</sub> for the esterification of fatty acids. **Catalysis Communications**, 46, p. 179 – 189, 2014.

ALMEIDA et al., Catalysts based on TiO<sub>2</sub> anchored with MoO<sub>3</sub> or SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> to Conversion of Cellulose into Chemicals, **Catalysis Science & Technology**, 2016.

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<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O on cellulose conversion. **Chemical Papers**, 2013.

BOBORIKO, N. E.;MYCHKO, D. I.; .Thermally Stimulated Sol–Gel Derived TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>.**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.

CATAURO, M.; PAPALE, F.; BOLLINO, F. Characterization and biological properties of TiO<sub>2</sub>/PLC hybrid layers prepared via sol-gel coating for surface modification of titanium implants. **Journal of Non-Crystalline Solids**, n. 415, p. 9-15, 2015.

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

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 559-614, 1995.

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 TiO<sub>2</sub> modified with WO<sub>3</sub> 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 TiO<sub>2</sub> modified with WO<sub>3</sub> 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 Silicas, **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 MoO<sub>3</sub> prepared in vapor phase under He and H<sub>2</sub>. **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.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v. 548, 2007.

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 TiO<sub>2</sub>Nanorods and ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 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 MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Composite Material. **Chinese Journal of Catalysis**, 33, p. 261 – 266, 2012.

NARASIMHARAON et al.; Iron oxide supported sulfated TiO<sub>2</sub> 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 Chemistry**, 10, 1033-1037, 2008.

PAL et al.; .TiO<sub>2</sub>/polyanilinenano composite films prepared by magnetrons sputtering 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.

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

SANTOS, V. C. et al. Physicochemical properties of  $WO_x/ZrO_2$  catalysts for palmitic acid esterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 162, p. 75-84, 2015.

SANTOS, J. S.; ALBUQUERQUE, N. J. A.; ZANTA, C. L. P. S.; MENEGHETTI, MARIO ROBERTO; MENEGHETTI, S. M. P. ; Fructose conversion in the presence of Sn(IV) catalysts exhibiting high selectivity to lactic acid. **RSC Adv.**, 5, 90952, 2015.

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 TiO<sub>2</sub> nanocrystal particles prepared by sol–gel technique. **Applied Surface Science**, 263, p. 260 – 265, 2012.

XIANG et al.; Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of  $\alpha$ -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 – TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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<sub>2</sub> porous films and their photo current-enhanced mechanism in gas phase. **Journal of Alloys and Compounds**, 584, p. 356 – 362, 2014.

# APÊNDICE

## 8 - APÊNDICE

### 8.1-QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS DAS REAÇÕES DE CONVERSÃO DA CELULOSE E DA GLICOSE ATRAVÉS DO HPLC

A quantificação dos produtos solúveis em água identificados neste trabalho, foram obtidos através de curvas de calibração, onde foi injetado soluções de concentrações conhecidas de padrões, no equipamento HPLC. Os padrões utilizados foram: celobiose, glicose, frutose, gliceraldeído, piruvaldeído, ácido láctico, ácido fórmico, ácido acético, ácido levulínico e HMF, com grau de pureza de variando entre 98 e 100 % .

A solução estoque foi preparada em um balão volumétrico de 25 mL, onde foi pesado todos os padrões (celobiose, glicose, frutose, gliceraldeído, piruvaldeído, ácido láctico, ácido fórmico, ácido acético, ácido levulínico e HMF) e completados com água MilliQ, com concentração de 1500 ppm. A partir da solução estoque foram preparadas mais 5 soluções em concentrações menores (30, 300, 600, 900 e 1200 ppm), em balões de 2 mL.

As curvas de calibração foram então construídas na faixa de concentração de 30 a 1500 ppm com 6 níveis de calibração e duplicatas das amostras.

As análises foram realizadas em um sistema de HPLC com detecção por índice de refração (RI). O equipamento em questão estava equipado com uma bomba modelo LC-20AD (SHIMADZU), injetor manual modelo 80765 (HAMILTON) com loop de 20 µl, detector de índice de refração modelo RID-10A. A coluna cromatográfica empregada para determinação dos produtos foi uma de aço inox 87H (300 mm x 7,8 mm d.i.; MetaCarb), operando nas seguintes condições: temperatura da coluna: 55 °C; a fase móvel (eluente) foi uma solução de ácido sulfúrico (0,005 mol.L<sup>-1</sup>) com fluxo de 0,70 mL.min<sup>-1</sup>, no forno modelo CTO-20A.

A curva foi obtida através de uma planilha eletrônica, em que foram plotados gráficos, dada pela concentração de cada padrão (ppm) versus altura do pico (mV). O valor da altura varia conforme a solução dos padrões (30, 300, 600, 900, 1200 e 1500 ppm). A partir de cada curva foi determinado a linearidade e com isso obteve-se a equação da reta para cada padrão, bem como o R-quadrado, Tabela 1.

## 8.2 - TABELAS

**Tabela 1** - Equações e R-quadrado obtidos das curvas de calibração plotadas para cada padrão.

Padrão	Equação da reta	R <sup>2</sup>
Celobiose	$y = 0,0531x - 0,4401$	0,9993
Glicose	$y = 0,0257x - 0,2204$	0,9989
Frutose	$y = 0,0232x - 0,2721$	0,9988
Gliceraldeído	$y = 0,0189x + 0,1527$	0,9989
Pirivaldeído	$y = 0,02x - 0,1003$	0,9991
Ácido láctico	$y = 0,0112x + 0,013$	0,9982
Ácido fórmico	$y = 0,007x - 0,0379$	0,9986
Ácido acético	$y = 0,0086x - 0,061$	0,9992
Ácido levulínico	$y = 0,0117x - 0,108$	0,999
HMF	$y = 0,0097x - 0,0327$	0,9971

Fonte: Autor da tese, 2017.

**Tabela 2** - Conversão de celulose (%) sobre X (~ 0,0048 g ) de catalisador a 190°C por 1, 2 e 4 h.

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

Fonte: Autor da tese, 2017.

**Tabela 3** - Conversão de celulose (%) sobre 5X (~ 0,0240 g ) de catalisador a 190°C por 1, 2 e 4 h.

Catalisador	Tempo reacional (h)		
	1	2	4
5% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	15	19	22
15% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	19	21	25
25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	23	26	33
TiO <sub>2</sub>	12	15	18
Sem catalisador	10	12	14

Fonte: Autor da tese, 2017.

**Tabela 4** - Rendimento (%) dos produtos formados a partir da conversão da celulose a 190 °C, 60 mL de H<sub>2</sub>O, ~ 0,0048g (1% de catalisador para 100% de celulose) de catalisador.

Catalisador	Tempo (h)	Celobiose	Glicose	Frutose / Manose	HMF	Ácido Fórmico	Ácido Levulínico	Gliceraldeído	Pirruvaldeído	Ácido Láctico	Ácido Acético
5% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	1	4,8	6,5	4,2	0,6	nd	nd	0,8	nd	nd	nd
	2	3,6	6,5	3,3	1,9	nd	nd	3,5	1	0,6	nd
	4	1,1	3,5	2,5	3,5	nd	nd	nd	nd	1	nd
15% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	1	6,2	10,5	5,5	0,9	nd	nd	nd	1	0,5	nd
	2	5	9,3	4,5	3	nd	nd	5	2	1	nd
	4	0,9	4,9	3	3	nd	nd	nd	nd	0,5	nd
25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	1	5,5	11	4,5	1,5	nd	nd	1	2	0,2	nd
	2	3	12,5	6	2,5	nd	nd	3	5	1	nd
	4	3,5	8,5	3	Nd	1	1	nd	nd	1,5	nd
TiO <sub>2</sub>	1	3,5	4,2	3,1	1,1	2,2	1	nd	1	nd	1
	2	2,5	5	3,1	1,5	nd	nd	2,5	0,5	nd	nd
	4	1,5	4,2	4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	2	41	nd	4	nd	nd	nd	1	nd	nd
	2	1,5	34,5	6,5	4,5	1	1,6	1	1	nd	nd
	4	0,5	34,8	5	7	2	3,4	nd	1	1	0,5
Sem Catalisador	1	3,2	3,6	nd	0,5	nd	nd	nd	0,5	nd	nd
	2	2,1	7,2	3	3	nd	nd	2	1	0,5	nd
	4	5	11	4	5	nd	nd	nd	1	1	nd
MoO <sub>3</sub>	1	2	3	2,1	0,5	1,5	1	0,5	1	1	1
	2	2	2,5	3,1	0,5	1	0,5	2,5	0,5	2	2
	4	1,5	2,5	2,5	nd	0,5	1	nd	1	2	0,5

**Tabela 5** - Rendimento (%) aos produtos formados da celulose convertida a partir das reações realizadas a 190 °C, 60 mL de H<sub>2</sub>O, ~ 0,0240g (5% de catalisador para 100% de celulose) de catalisador.

Catalisador	Tempo (h)	Celobiose	Glicose	Frutose / Manose	HMF	Ácido Fórmico	Ácido Levulínico	Gliceraldeído	Pirruvaldeído	Ácido Láctico	Ácido Acético
5% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	1	5	8,5	4,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1	0,5
	2	4	8,5	5	2	nd	nd	0,5	2	nd	1
	4	0,5	5	2,5	1	2,5	0,5	5	7,5	2,5	1,5
15% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	1	2,5	7	7,5	1	nd	0,5	0,5	9	0	1
	2	1,5	7	5,5	1,5	1	nd	0,5	8	1	1
	4	1	2,5	3,5	1	3	0,5	2,5	7,5	2,5	1,5
25% MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	1	1,5	4,5	4,5	1	nd	nd	0,5	9	0	1
	2	1	3	3	1,5	1,5	nd	0,5	6	1,5	1
	4	0,5	2,5	2,5	1	1,5	0,5	2,5	2,5	2	1
TiO <sub>2</sub>	1	2	3	2	0,5	0,5	0,5	nd	Nd	nd	1
	2	3	6	4	0,5	nd	nd	nd	0,5	nd	nd
	4	2,5	6,5	1	3	0,5	nd	6,5	0,5	0,5	nd

Fonte: Autor da tese, 2017.

nd = Não detectado

