

ATIVIDADE CATALÍTICA DE CARVÕES MESOPOROSOS ORDENADOS MODIFICADOS NA DESIDRATAÇÃO DE FRUTOSE

Nathália Simone¹; Amanda Cruz Francesconi¹, Isabelle Fernandes do Lago¹, Wagner Alves Carvalho¹

¹ Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André- São Paulo
nathalia.simone@ufabc.edu.br

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas SBA-15 em diferentes temperaturas de síntese (100, 115 e 130 °C), que foram utilizadas como molde rígido para preparação de carvão mesoporo ordenado (CMK). O carvão preparado a partir da SBA-15 sintetizada a 115 °C foi submetido a três tratamentos de superfície com ácido nítrico 6M, com ácido sulfúrico 6M e um último com ácido nítrico 12M seguido de tratamento com ácido sulfúrico 16M. Os sólidos foram caracterizados por fisissorção de N₂, difração de raios-x, análise elementar e titulação de Boehm. Estes materiais foram utilizados na conversão catalítica de frutose a 5-hidroxiacetilfurfural (5-HMF) em sistema bifásico, a 150 °C, por 3h. Os carvões sulfonados CMK-115-AS e CMK-115-AN-AS apresentaram as maiores seletividades a 5-HMF.

SBA-15, carvão mesoporo ordenado, desidratação de frutose, 5-hidroxiacetilfurfural

1. INTRODUÇÃO

A síntese de nanoestruturas com morfologias controladas é um grande desafio na área de química dos materiais, pois as propriedades destas estruturas são dependentes ao mesmo tempo de seu tamanho e forma. Por isto, a pesquisa na área tem se voltado para o desenvolvimento de abordagens de síntese que permitam o controle da composição, estrutura, tamanho e forma das nanopartículas para catálise, em especial de materiais mesoporosos, que melhoram a difusão e conversão de moléculas volumosas.

Os carbonos mesoporosos possuem estruturas de poros ordenadas, elevada área superficial e elevado volume de poros e são

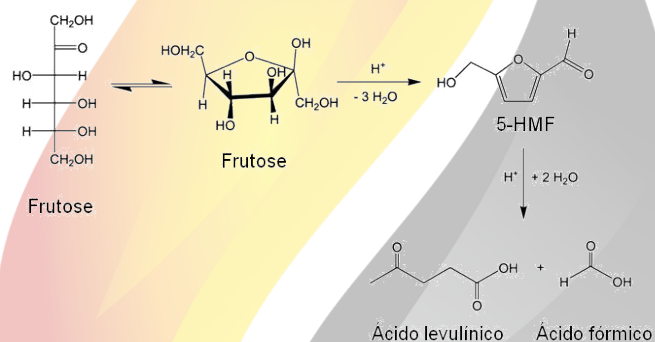
de grande interesse devido às suas potenciais aplicações como catalisadores, adsorventes e como portadores no armazenamento de energia [LEE ET AL., 2002]. Estes carvões podem ser obtidos por nanomoldagem, que envolve as seguintes etapas: 1) impregnação de um silicato mesoporo ou não poroso com um composto orgânico; 2) Carbonização controlada; 3) obtenção de uma réplica mesoporosa em carbono da matriz de sílica com a dissolução da sílica por ácido fluorídrico ou hidróxidos alcalinos. Para evitar o colapso da estrutura de carbono em fibras desestruturadas após a dissolução da sílica, apenas estruturas de sílica contendo uma rede tridimensional de poros interconectados, como SBA-15 [ZHAO, 1998], MCM-48 [BECK ET AL., 1992], ou

aglomerados de esferas [FERREIRA ET AL., 2003] podem ser usados como direcionadores de estrutura. A SBA-15 utilizada como molde pode ter suas propriedades controladas por meio da temperatura de síntese, dentro de uma faixa ideal de 100° a 130°, para que ocorra a correta formação de sua estrutura [JUN ET AL., 2000].

Os carvões mesoporos, embora possuam propriedades texturais superiores, apresentam poucos grupos de superfície ativos cataliticamente. Assim, podem ser modificados para inserção de grupos oxigenados, como ácidos carboxílicos, aumentando consideravelmente sua atividade catalítica [JANUS ET AL., 2014]. Similarmente, a inserção de grupos sulfônicos por tratamentos de superfície utilizando-se metodologias simples já demonstrou o aumento de atividade catalítica pelo grupo de pesquisa [CELDEIRA ET AL., 2014 e GALHARDO ET AL., 2013].

Com o crescente interesse por recursos renováveis para insumos químicos, os carboidratos tem sido considerados a principal fonte de matéria-prima no futuro energético. Nesta classe, os polissacarídeos atualmente estão restritos à indústria de papel, têxtil e de revestimento, porém suas unidades constituintes (glicose, frutose, xilose, ou sacarose) podem ser convertidas em produtos de maior interesse comercial: em processos

fermentativos para produção de alcoóis, ou convertidas cataliticamente em biocombustíveis. A desidratação de açúcares é uma forma eficaz de desidrogenar a biomassa para a produção de produtos químicos e de biocombustíveis, já que não diminui o número de átomos de carbono, nem produz CO₂. Dentre os possíveis produtos, priorizam-se os derivados de furano, como o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) e o furfural, que são compostos-chave na indústria química, aplicados, por exemplo, na produção de polímeros, solventes e biocombustíveis [TUERCKE ET AL., 2009]. O primeiro pode ser facilmente obtido a partir da desidratação da frutose (Esquema 1), catalisada por sítios ácidos de Lewis ou de Brønsted.



Esquema 1: Desidratação de frutose a 5-HMF.

O aumento da seletividade a 5-HMF pode ser obtido utilizando-se estratégias como o aumento do tamanho de poro do catalisador [RAC ET AL., 2014] e uso de solventes orgânicos [MORALES ET AL., 2014].

Como diversas reações de carboidratos necessitam de catalisadores ácidos, estas tem despertado o interesse de diversos grupos de pesquisa. Neste contexto, os carbonos mesoporosos ordenados modificados se apresentam como uma promissora alternativa. Assim, o objetivo deste trabalho foi de preparar o molde rígido SBA-15 em diferentes temperaturas, utilizá-lo na preparação de carvões mesoporos ordenados e então avaliar diferentes tratamentos para inserção de sítios ácidos na reação de desidratação de frutose a 5-HMF.

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese de SBA-15

A SBA-15 e os carvões foram preparados seguindo o procedimento descrito por Jun [2000].

2,6 g de Pluronic foram adicionados a uma solução composta de 93,7 g de H₂O e 5,43 g de HCl e colocados sob agitação a 35°C até a dissolução completa. Em seguida, foram adicionados 5,6 g de TEOS. O sistema foi deixado nestas condições por 24 horas. O gel obtido foi então aquecido 100°, 115° ou 130°C por 24h. O material foi filtrado a vácuo, lavado e seco e então calcinado a 550° C por 4 h sob fluxo de oxigênio. Os materiais obtidos foram denominados SBA-15-x, onde x denota a temperatura de síntese. Os

materiais foram convertidos em sua forma ácida a partir do contato com uma solução alcoólica de AlCl₃ (razão molar de Si/Al= 10) por 1h. O solvente foi rotaevaporado e material novamente calcinado como descrito anteriormente.

2.2 Síntese do carvão

0,96 ml de álcool furfurílico foi adicionado 1 g da SBA-15, correspondendo a 80% do volume de poros presente na amostra, e aquecido a 100° C por 6h. Em seguida o correspondente a 50% do volume de poros foi adicionado e o aquecimento repetido. Em seguida a temperatura foi aumentada para 160° C por mais 6h. Em um reator de quartzo foi realizada a calcinação a 350° C por 3 horas, então elevada a 750° C por 2h com fluxo de nitrogênio.

O molde de sílica foi removido com 50 ml de solução de ácido fluorídrico a 10% para cada grama de compósito. Os carvões obtidos a partir das SBA-15-X foram denominados CMK-X, onde X denota a temperatura de síntese do molde.

2.3 Tratamento do carvão

Os tratamentos de superfície consistiram em deixar em contato por 12h 1g de carvão com 10 ml de solução ácida. O tratamento com H₂SO₄ 6M, gerou o carvão denominado CMK-115-AS6. O tratamento

realizado com HNO_3 6M, originou o carvão denominado CMK-115-AN6. Um terceiro carvão foi também tratado primeiramente com HNO_3 18M e então com H_2SO_4 16M, e foi denominado CMK-115-AN-AS.

2.4 Caracterização dos Materiais

Acidez superficial: a concentração de sítios ácidos foi medida por meio da titulação de Boehm. 12,5 ml de solução bicarbonato de sódio ou hidróxido de sódio padronizadas foram adicionadas a 150 mg de carvão e deixados em contato por 24h. O carvão foi filtrado e uma alíquota do líquido titulada com HCl, bem como alíquotas das soluções iniciais (branco). Por diferença da concentração de OH^- nas alíquotas, obteve-se aos valores em meq/g de sítios ácidos.

Análise de Adsorção/ Dessorção de N_2 : Em um equipamento Autosorb 1-MP Quantachrome cerca de 400 mg das amostras foram pré-tratadas a 120 °C sob vácuo por 4 h, e em seguida analisadas a -196 °C. A área superficial total dos materiais foi obtida pela equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) [BRUNAUER ET AL., 1938] a partir da isoterma de adsorção no intervalo de p/p^0 de 0,05 a 0,35, e a distribuição de poros foi obtida pelo método de Barrett- Joyner- Halenda (BJH) [BARRETT ET AL., 1951].

Difração de Raios-X (DR-X): as amostras foram analisadas em um

difratômetro Bruker D2 Phaser utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54\text{Å}$) com um filtro de Ni, com passo de 0,01°, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, e detector Lynxeye, em intervalo de varredura entre $2\theta = 0,6$ e 5°.

Análise Elementar: as amostras foram analisadas em um Analisador Elementar Flash EA 1112, Thermo Scientific para verificação da porcentagem de enxofre inserido.

2.5 Testes catalíticos

As reações foram realizadas a 150 °C em autoclave de aço inox revestida de Teflon. Tipicamente, utilizou-se solução aquosa de frutose 0,0365 M e Metil-isobutil-cetona na razão volumétrica 3:7 com 5% em massa de catalisador em relação à frutose. As reações foram realizadas em duplicatas. Ambas as fases foram analisadas por HPLC, utilizando coluna Rezex ROA-Organic Acid H+ (8%), com solução 0,005M H_2SO_4 , fluxo de 0,65ml min^{-1} a 65° C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a difração de raios-X das amostras de sílica mesoporosa SBA-15 preparadas em diferentes temperaturas, bem como das respectivas réplicas

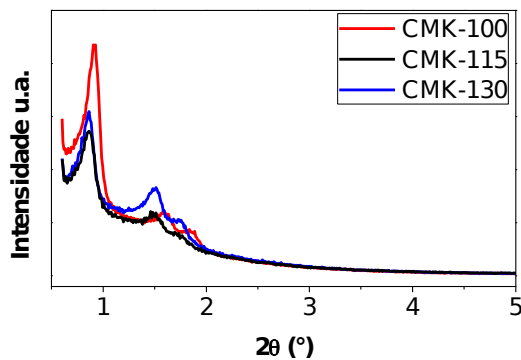
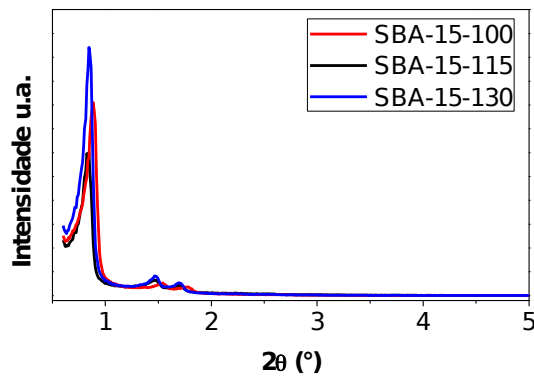


Figura 1: Difração de Raios-X dos moldes rígidos e respectivos carvões.

Podem ser atribuídas pelo menos três reflexões, em aproximadamente 2θ igual a 0,9, 1,6 e 1,9°, aos planos (100), (110) e (200) característicos do grupo espacial bidimensional hexagonal $P6mm$. A presença dos mesmos sinais nos carvões indica a réplica perfeita destes. Os diferentes tratamentos para modificação de superfície não alteraram o padrão de difração dos carvões.

As SBA-15 apresentaram isoterma do Tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC, com histerese tipo II características de material com alta mesoporosidade, e elevada homogeneidade de tamanho de poros, como visto na Figura 2. O aumento da temperatura de síntese não influenciou a largura da distribuição de poros. No entanto a elevação da temperatura de 100 °C para 115 °C originou um aumento no diâmetro de poro de 4,1 para 5,8 nm.

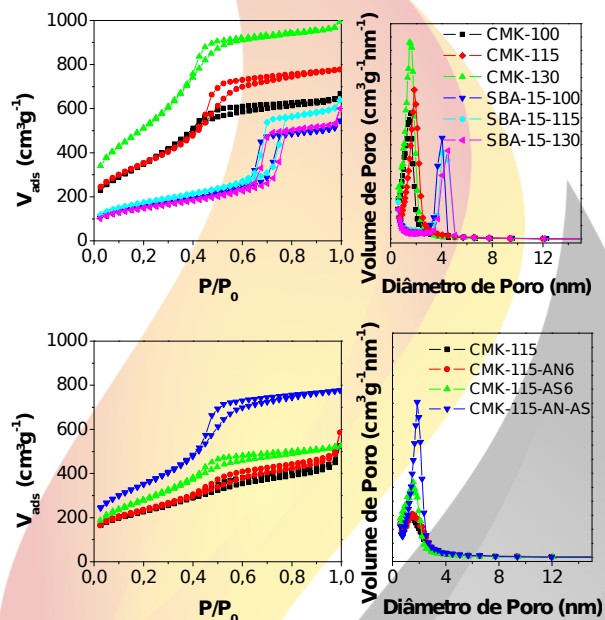


Figura 2: Análise de Adsorção/ Dessorção de N_2 e distribuição de poros.

O aumento da temperatura de síntese diminui a força de interação entre o surfactante e a sílica, o que leva à densificação desta dentro das paredes, ocasionando um aumento no tamanho do mesoporo e diminuição da espessura da parede [RYOO ET AL., 2001]. No entanto o

aumento da temperatura para 130 °C forneceu um material com diâmetro de 4,5 nm. A essa temperatura o gel de síntese apresentava-se em ebulição, o que pode ter afetado negativamente a formação da estrutura. As propriedades texturais dos materiais preparados a 100 e 130 °C foram semelhantes, enquanto a amostra preparada a 115°C apresentou valores discretamente superiores, como mostrado na Tabela 1.

Analogamente, as réplicas de carvão apresentaram o mesmo tipo de isoterma, com estreita distribuição de poros. Os carvões CMK-100 e CMK-130 apresentaram menor diâmetro de poro, 1,6 e 1,5 nm respectivamente, enquanto CMK-115 apresentou 1,9 nm, em concordância com os moldes utilizados.

Tabela 1: Propriedades texturais dos materiais preparados.

Amostra	Volume total (cc/g)	Diâmetro de poro (nm)	Área (m ² .g ⁻¹)
SBA-15-100	0,78	4,1	542
SBA-15-115	0,92	5,8	611
SBA15-130	0,81	4,5	520
CMK-100	0,98	1,6	1204
CMK-115	1,20	2,0	1254
CMK-130	1,49	1,5	1860
CMK-115-AN6	0,67	1,4	798
CMK-115-AS6	0,73	1,5	814
CMK-115-AN-AS	0,80	1,6	1000

Os diferentes tratamentos ácidos realizados em CMK-115 alteraram suas propriedades texturais de maneira semelhante, diminuindo a área superficial, diâmetro de poro e volume total de poros dos carvões tratados, como mostrado na Tabela 1.

A acidez dos carvões foi analisada por titulação de Boehm (ácido-base) e a quantificação de enxofre presente na superfície dos carvões foi realizada por análise elementar. A presença de grupos carboxílicos na superfície (inclusive em sua forma cíclica como anidridos) podem ser quantificados pela titulação com bicarbonato de sódio, enquanto grupos fenólicos podem ser quantificados com hidróxido de sódio. Os resultados obtidos para acidez total e a quantidade de enxofre para todos os carvões são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Acidez (mmol_{H+}.g⁻¹) e quantidade de enxofre superficial dos carvões (mmol.g⁻¹).

Amostra	Sulfônicos	Carboxílicos	Fenólicos	Total
CMK-115	-	0	0,0051	0,0051
CMK-115-AN6	-	0,0012	0,0027	0,0039
CMK-115-AS6	0,6815	0,0029	0,0102	0,6946
CMK-115-AN-AS	0,7485	0,0038	0,0094	0,7617

O tratamento com ácido nítrico foi o menos eficiente, uma vez que a acidez total foi inferior ao do carvão original, enquanto o

ácido sulfúrico resultou num aumento global de grupos ácidos. A combinação de um tratamento de oxidação com posterior sulfonação produziu o carvão com maior concentração de sítios ácidos. Como os carvões foram preparados a 750° C, espera-se que tenham uma estrutura rígida de difícil modificação da superfície, e a oxidação prévia realizada facilitou a inserção de novos grupos ácidos.

Os carvões foram então utilizados com catalisadores na desidratação de frutose a 150°C por 3h em sistema bifásico e os resultados são apresentados na Figura 3.

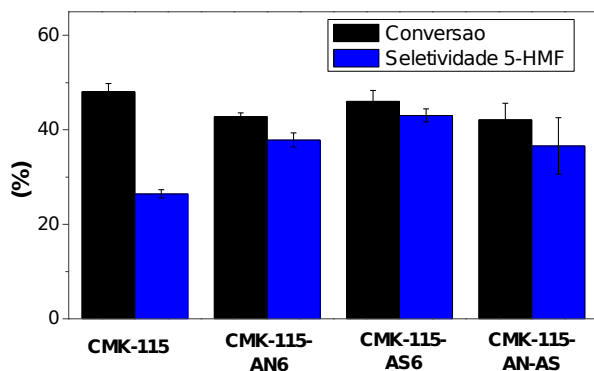


Figura 3: Desidratação da Frutose a 150°C por 3h.

Uma reação sem catalisador também foi realizada, obtendo-se 50% de conversão e 26% de seletividade a 5-HMF. Em termos de conversão, considerando o erro, todos os catalisadores apresentaram valores semelhantes, ligeiramente inferiores à reação em branco. Trabalhos do grupo indicam que

com três horas de reação o sistema se encontra em equilíbrio, e por isto não é possível notar diferença na conversão para diferentes catalisadores. Em relação à seletividade de 5-HMF, a reação catalisada por CMK-115 apresentou praticamente os mesmos valores que a reação em branco, indicando que este catalisador não apresentou atividade catalítica. Os carvões tratados CMK-115-AN6 e CMK-115-AN-AS apresentaram seletividade média de 37%, enquanto o valor máximo de 43% foi obtido com o carvão CMK-115-AS6. Nota-se que o erro obtido para CMK-115-AN-AS foi o mais elevado, e que se considerado as atividades dos carvões sulfonados se tornam equivalentes, em acordo com a análise elementar.

4. CONCLUSÕES

A síntese de SBA-15 em diferentes temperaturas forneceu materiais com propriedades semelhantes, sendo o material preparado a 115 °C o que apresentou propriedades texturais superiores, sendo adequado para utilização como molde rígido. Sua réplica de carvão apresentou mesoporos de 2 nm e foi submetida a diferentes tratamentos para modificação de sua superfície. O tratamento de oxidação prévia à sulfonação não aumentou consideravelmente a acidez do



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

material, de acordo com a análise elementar, o que foi refletido na atividade catalítica do material que foi semelhante à do carvão apenas sulfonado. Com 3h de reação, CMK-115-AS6 forneceu conversão de 46% e seletividade a 5-HMF de 43%.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFABC pela infraestrutura, e a FAPESP (2013/21160-6) pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. American Chemical Society.
- BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; et al. *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. Journal of the American Chemical Society, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992. American Chemical Society.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. American Chemical Society.
- CELDEIRA, P. A.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F. C. A.; et al. *Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherification reaction of glycerol*. Applied Catalysis A: General, v. 478, n. 0, p. 98–106, 2014.
- FERREIRA, Y. K.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. *Preparation of mesoporous solids by agglomeration of silica nanospheres*. In: R. R. W.-S. A. C. W. L. Sang-Eon Park; C. Jong-San (Orgs.); Studies in Surface Science and Catalysis. v. Volume 146, p.197–200, 2003. Elsevier.
- GALHARDO, T. S.; SIMONE, N.; GONÇALVES, M.; et al. *Preparation of Sulfonated Carbons from Rice Husk and Their Application in Catalytic Conversion of Glycerol*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 1, n. 11, p. 1381–1389, 2013. American Chemical Society.
- JANUS, P.; JANUS, R.; KUŚTROWSKI, P.; et al. *Chemically activated poly(furfuryl alcohol)-derived CMK-3 carbon catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene*. Catalysis Today, v. 235, n. 0, p. 201–209, 2014.
- JUN, S.; JOO, S. H.; RYOO, R.; et al. *Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure*. Journal of the American Chemical Society, v. 122, n. 43, p. 10712–10713, 2000. American

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

Chemical Society.

LEE, J.-S.; JOO, S. H.; RYOO, R. *Synthesis of Mesoporous Silicas of Controlled Pore Wall Thickness and Their Replication to Ordered Nanoporous Carbons with Various Pore Diameters*. Journal of the American Chemical Society, v. 124, n. 7, p. 1156–1157, 2002. American Chemical Society.

MORALES, G.; MELERO, J. A.; PANIAGUA, M.; et al. *Sulfonic acid heterogeneous catalysts for dehydration of C6-monosaccharides to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide*. Chinese Journal of Catalysis, v. 35, n. 5, p. 644–655, 2014.

RAC, V.; RAKIĆ, V.; STOŠIĆ, D.; OTMAN, O.; AUROUX, A. *Hierarchical ZSM-5, Beta and USY zeolites: Acidity assessment by gas and aqueous phase calorimetry and catalytic activity in fructose dehydration reaction*. Microporous and Mesoporous Materials, v. 194, n. 0, p. 126–134, 2014.

RYOO, R.; JOO, S. H.; JUN, S.; TSUBAKIYAMA, T.; TERASAKI, O. *07-O-01 - Ordered mesoporous carbon molecular sieves by templated synthesis: the structural varieties*. In: F. F. F. D. R. A. Galarneau; J. Viedrine (Orgs.); Studies in Surface Science and Catalysis. v. Volume 135, p.150, 2001. Elsevier.

TUERCKE, T.; PANIC, S.; LOEBBECKE, S. *Microreactor process for the optimized*

synthesis of 5-hydroxymethylfurfural: A promising building block obtained by catalytic dehydration of fructose. Chemical Engineering and Technology, v. 32, n. 11, p. 1815–1822, 2009.

ZHAO, D. *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*. Science, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.