



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES MESOPOROSOS DO TIPO MCM-41 NA HIDRÓLISE DE CELULOSE MICROCRISTALINA

Adalício Uzêda ANTUNES JÚNIOR¹, Maria Wilma Nunes Cordeiro CARVALHO¹, Adriano Sant'Ana SILVA¹, Kleberson Ricardo de Oliveira PEREIRA¹

¹ Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande-PB. E-mail: adaliciouzeda@hotmail.com. Telefone: (83) 2110 1115.

RESUMO

Os materiais lignocelulósicos tem se destacado como matéria-prima para a obtenção de bioetanol e despertado o interesse da comunidade científica. O processo comumente utilizado na obtenção de açúcares fermentescíveis é a hidrólise ácida ou enzimática, porém com desvantagens na recuperação de ácidos e corrosão de equipamentos, além do custo elevado. Sendo assim, estudos vêm sendo direcionados para a aplicação de catalisadores heterogêneos sólidos. Catalisadores mesoporosos sintetizados a partir da MCM-41 tem proporcionado maior interesse pelo fato de possuir boa estabilidade térmica, elevada área superficial ($> 800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e grande aplicação em testes catalíticos. Com o intuito de aumentar a fase ativa do material vem sendo incorporados metais e heteroátomos a fim de aumentar a atividade catalítica. Diante disto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação de catalisadores do tipo ZrO_2 -MCM-41 no processo de hidrólise de celulose microcristalina. A síntese dos catalisadores ocorreu pelo método de incorporação de ZrO_2 com concentração de 5 e 10% em relação mássica e caracterização do material por DRX e EDX. Os resultados obtidos sugerem a obtenção do material mesoporoso característico com a MCM-41 e melhor desempenho ao MCM-41 com 10% de ZrO_2 para a reação de hidrólise de celulose microcristalina.

PALAVRAS CHAVE: peneiras moleculares, catálise heterogênea, biocombustíveis.

1 INTRODUÇÃO

As crises de petróleo incentivaram o desenvolvimento e obtenção de novas alternativas energéticas que venham substituir as oriundas do petróleo. O aproveitamento de recursos renováveis representa importante atividade econômica para países em desenvolvimento. Porém, estes recursos naturais e de grande potencial energético, não são explorados adequadamente como fonte de energia e de insumos para a indústria química (PITARELO, 2007).

Sendo uma tendência global, inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas com o foco na obtenção de novas fontes de energia, a partir de recursos



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

apresentar distribuição de mesoporos altamente ordenados, a MCM-41 oferece a possibilidade de incorporação de metais em sua estrutura. A introdução destas fases ativas melhora a estabilidade hidrotérmica e produz sítios ácidos ou básicos ativos, que por sua vez ampliam o campo de aplicação deste material.

O presente estudo teve por objetivo geral sintetizar, caracterizar e avaliar a aplicação dos catalisadores MCM-41 e ZrO_2 -MCM-41 (concentração de 5 e 10% do óxido incorporado) na hidrólise da celulose microcristalina.

2 METODOLOGIA

2.1 Local dos experimentos

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LabCAB) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química na Universidade Federal de Campina Grande.

2.2 Síntese do suporte MCM-41 e catalisador

O suporte mesoporoso MCM-41 foi sintetizado de acordo com a metodologia descrita por Gaydhankar et al. (2007). A incorporação do óxido de zircônio (ZrO_2) foi realizada de acordo com procedimento descrito por Sun et al. (2002). O ZrO_2 foi introduzido nas concentrações de 5 e 10% em relação a massa do suporte.

2.3 Caracterização do suporte e catalisadores

O suporte MCM-41 e os catalisadores, ativados e impregnados, foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).

Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos pelo método do pó em difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, com fonte de radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30 mA. A análise de



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

fluorescência de raios-X por energia dispersiva dos catalisadores sintetizados foi realizada em espectrômetro Shimadzu modelo 720.

2.4 Testes catalíticos

Os testes reacionais de hidrólise da celulose microcristalina (Vetec®) foram conduzidos em autoclaves encamisadas por um sistema de aço inox. O sistema reacional se caracteriza ainda por ser de pressão autógena e sem agitação. O aquecimento dos reatores foi realizado em estufa sem circulação de ar. Para a reação foram utilizadas 0,2 g de celulose e 10 mL de água destilada, temperatura reacional de 170 °C e presença de 10 % de catalisador por 3 horas. Ao longo deste tempo foram retiradas 5 alíquotas visando o desenvolvimento da cinética do processo. As reações foram conduzidas em triplicata. Os produtos obtidos ao término da reação foram caracterizados quanto a concentração de glicose por meio de cromatografia líquida de alta eficiência.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

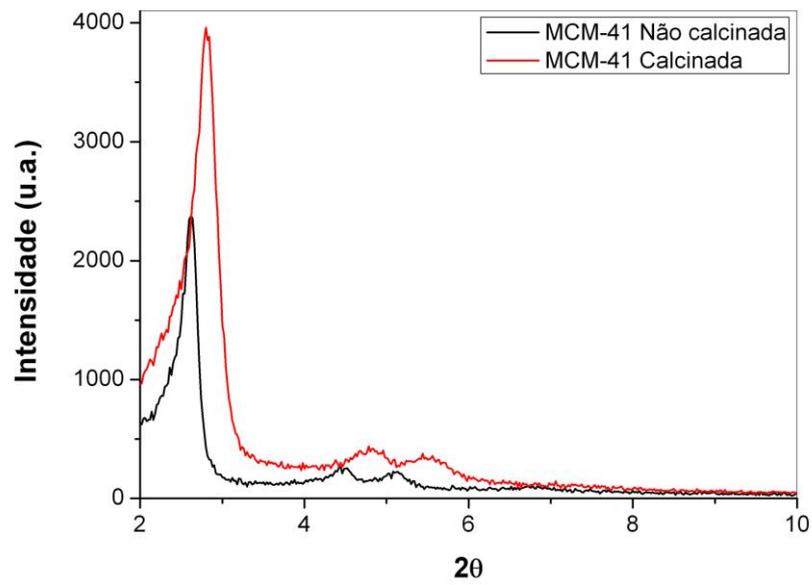
3.1 Difratoograma de raios-X

Os difratogramas de raios-X dos materiais mesoporosos sintetizados estão apresentados na Figura 1.

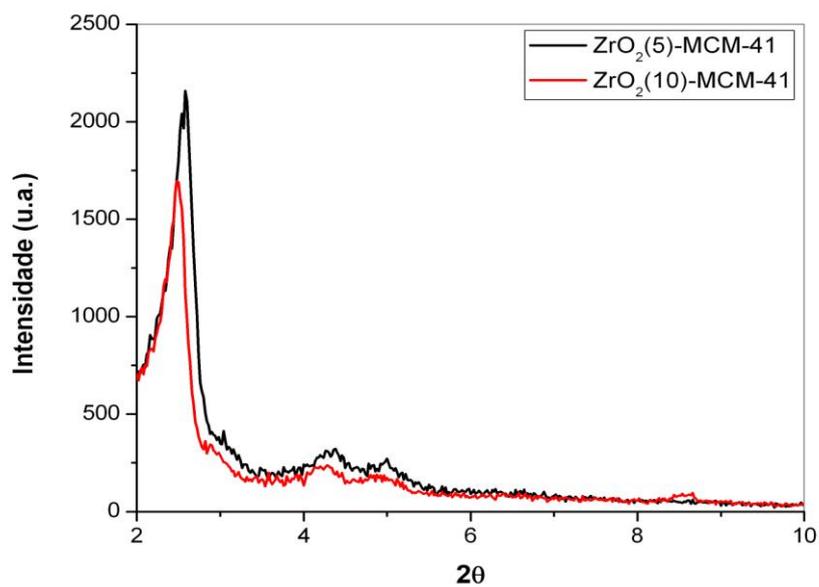
Segundo Beck et al. (1992), o difratograma padrão do MCM-41 apresenta de três a cinco picos de reflexão. No difratograma de raios X da MCM-41 observa-se a formação de três picos característicos, indicando assim a formação da estrutura hexagonal característica da peneira molecular do tipo MCM-41. Além disso, a caracterização realizada encontra-se em conformidade com os resultados obtidos por Gaydhankar et al. (2007), Antunes Júnior (2012a e 2012b) e Silva (2011) para as mesmas condições de síntese.



Figura 1 – Difratoograma de raios-X dos materiais (a) MCM-41 e (b) ZrO₂-MCM-41.



(a)



(b)

Fonte: própria (2012).



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

Pela análise da Figura 1 (a) observa-se que a etapa de calcinação promoveu alteração na cristalinidade do material, porém sem comprometer sua estrutura, pois os picos característicos foram mantidos. Comportamento similar foi observado nos estudos realizados por Antunes Júnior (2012a e 2012b) e Silva (2011). A partir da análise dos resultados contidos na Figura 1 (b) verifica-se que o processo de incorporação do ZrO_2 não comprometeu severamente a estrutura no suporte mesoporoso mesmo após o tratamento térmico de calcinação.

3.2 Fluorescência de raios-X por energia dispersiva

Os resultados obtidos por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) para o suporte calcinado e os catalisadores MCM-41, $ZrO_2(5)$ -MCM-41 e $ZrO_2(10)$ -MCM-41, encontram-se apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise semi-quantitativa da composição dos suportes e catalisadores.

Amostra	SiO ₂ (%)	ZrO ₂ (%)	Outros (%)
MCM-41	96,713	-	3,287
ZrO ₂ (5)-MCM-41	91,395	4,645	3,960
ZrO ₂ (10)-MCM-41	87,110	9,194	3,696

Fonte: própria (2012).

A partir dos resultados obtidos, observou-se que os suportes e catalisadores sintetizados são constituídos basicamente de óxido de silício. A análise demonstra que a etapa de incorporação do ZrO_2 não foi totalmente eficiente por apresentar valores abaixo do valor teórico, porém próximos destes. A este fato pode-se atribuir à etapa tratamento térmico, que não foi suficiente para uma completa difusão do dióxido de zircônio na superfície do catalisador. A concentração de outras



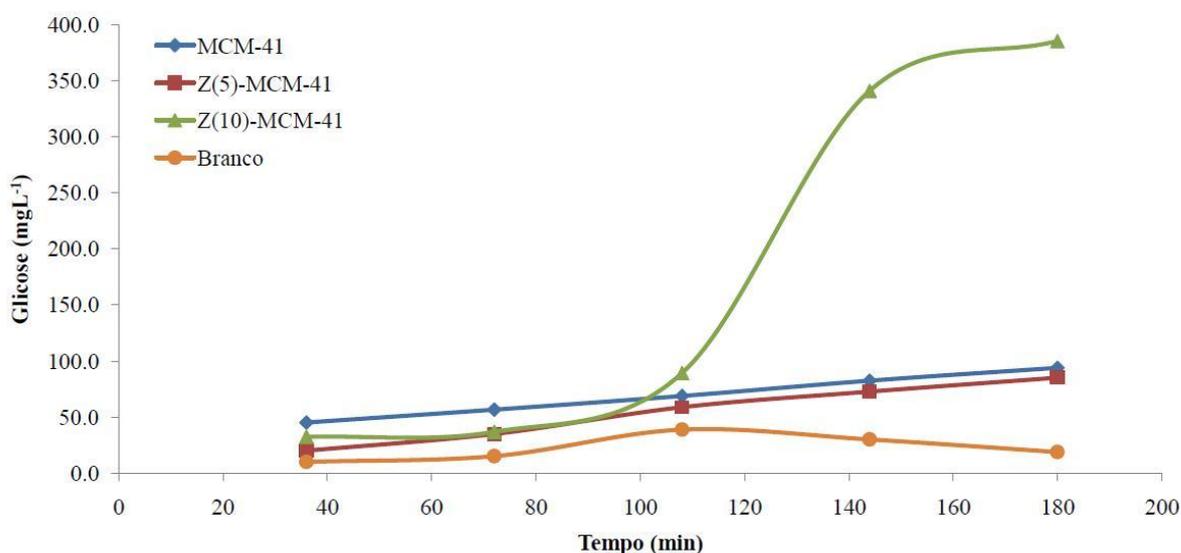
Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

substâncias indicou a presença de impurezas presentes nos reagentes utilizados para a síntese ou contaminação durante análise da caracterização.

3.3 Hidrólise de celulose microcristalina

Os resultados obtidos para a hidrólise da celulose microcristalina são apresentados na Figura 2. Foi realizado o estudo cinético e coletadas 5 alíquotas durante o tempo reacional de 3 h para a temperatura de 170 °C.

Figura 2 – Concentração de glicose obtida a partir da hidrólise de celulose microcristalina.



Fonte: própria (2012).

Para o teste catalítico realizado busca-se obter a maior concentração de glicose através da hidrólise de celulose para aumentar a quantidade de produtos obtidos para uma posterior etapa de fermentação e, então, obtenção do bioetanol. A partir dos resultados obtidos verifica-se que ao submeter a reação de hidrólise da celulose sem catalisador, denominado de branco, a concentração de glicose obtida



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

foi inferior aos demais materiais e se manteve praticamente constante ao longo do tempo de 3 horas.

Observou-se que ao utilizar o suporte a concentração de glicose não teve variação significativa pelo fato de não possuir atividade catalítica suficiente para promover a degradação da celulose e conversão em glicose. O catalisador obtido com 5% do ZrO_2 não apresentou um bom desempenho na hidrólise da celulose e apresentou valores semelhantes aos obtidos com o suporte.

Constatou-se que para a maior concentração de ZrO_2 foram obtidos os melhores resultados, indicando assim que a concentração do óxido metálico possui relação direta com atividade catalítica e que pode estar associada com a predominância de sítios ácidos de Brønsted, conforme constatado também em estudos realizados por Umbarkar et al. (2006).

O uso de catalisadores heterogêneos foi estudado por Tian et al. (2010) que avaliaram a aplicação do ácido tungstosfórico na hidrólise de celulose microcristalina, a $180^\circ C$, por 2 horas e com concentração de catalisador de 0,01 a 0,09 mmol de catalisador em relação à massa de celulose. Estes autores obtiveram rendimento em glicose de 10,4 a 57,4%.

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- O processo de síntese a temperatura ambiente permite a obtenção da fase hexagonal mesoporosa da MCM-41.
- A incorporação do dióxido de zircônio apresentou valores próximos aos teóricos.
- No teste catalítico o melhor desempenho na reação de hidrólise da celulose microcristalina foi conferido ao catalisador $ZrO_2(10)$ -MCM-41.



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-SORIA, V.; MONTON, J. B. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 153, p. 25-31, 1995.

GAYDHANKAR, T. R.; SAMUEL, V.; JHA, R. K.; KUMAR, R.; JOSHI, P. N. Room temperature synthesis of Si-MCM-41 using polymeric version of ethyl silicate as a source of silica. **Mat. Res. Bul.**, v. 42, p. 1473-1484, 2007.

LANGE, J.P.; VAN DE GRAAF, W.D.; HAAN, R.J. Conversion of furfuryl alcohol into ethyl levulinate using solid acid catalysts. **Chemistry of Sustainable Chemical**, v. 2, p 437–441, 2009.

PITARELO, A. P., **Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha da cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática**, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, 2007.

SILVA, A. S., **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃ suportados em MCM-41 na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**, Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

SILVA, A. S.; SILVA, F. L. H.; CARVALHO, M. W. N. C.; PEREIRA, K. R. de O., Hidrólise de celulose por catalisadores mesoestruturados NiO-MCM-41 e MoO₃-MCM-41, **Química Nova**, v. 35, n. 4, 2012.

SUN, Y.; ZHU, L.; LU, H.; WANG, E.; LIN, S.; JIANG, D.; XIAO F. Sulfated zirconia supported in mesoporous materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 237, p.21–31, 2002.

TIAN, J.; WANG, J.; ZHAO, S.; JIANG, C.; ZHANG, X.; WANG, X. Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀. **Cellulose**, v. 17, p. 587–594, 2010.

UMBARKAR, S. B.; BIRADAR, A. V.; MATHEW, S. M.; SHELKE, S. B.; MALSHE, K. M.; et al. Vapor phase nitration of benzene using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst. **Green Chemistry**, v. 8, p. 448-493, 2006.