

HIDRÓLISE DE CELULOSE POR CATALISADORES MESOESTRUTURADOS NiO-MCM-41 E MoO₃-MCM-41

Adriano Sant'Ana Silva, Flávio Luiz Honorato da Silva*, Maria Wilma N. Cordeiro Carvalho e Kleber Ricardo de Oliveira Pereira

Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campus I, Av. Aprígio Veloso, 882, 58429-140 Campina Grande - PB, Brasil

Ezenildo Emanuel de Lima

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco, Campus Afogados da Ingazeira, Sítio Campinhos s/n, 56800-000 Afogados da Ingazeira - PE, Brasil

Recebido em 6/4/11; aceito em 1/11/11; publicado na web em 4/1/12

CELLULOSE HYDROLYSIS BY MESOESTRUTURATED NiO-MCM-41 AND MoO₃-MCM-41 CATALYSTS. This study was carried out to synthesize, characterize and evaluate the application of mesostructured catalysts MCM-41, 5%MoO₃-MCM-41 and 5%NiO-MCM-41 in the hydrolysis of microcrystalline cellulose. XRD results indicate that the phase of mesoporous MCM-41 was obtained and that the introduction of metal oxides did not affect this mesoporous phase. About the heterogeneous hydrolysis reaction, it was observed that the increase in temperature results in a higher concentration of glucose and the catalyst 5%MoO₃-MCM-41 provides the highest concentrations of glucose.

Keywords: biofuels; mesoporous; glucose.

INTRODUÇÃO

A procura por fontes de energia renováveis, que sejam alternativas viáveis frente ao petróleo e seus derivados, tem-se propagado cada vez mais na comunidade científica atual. Os combustíveis fósseis e seus derivados, atualmente, atendem a maioria de nossas necessidades, tanto energética quanto quimicamente. Entretanto, a demanda existente por estes combustíveis, em virtude de muitos países tornarem-se industrializados, bem como a elevação no consumo de energia e da população mundial, favorece a uma constante especulação no preço do barril de petróleo.

Somando-se a isso, têm-se os produtos oriundos da queima dos combustíveis fósseis, os quais colaboram diretamente com o aumento de problemas de saúde nas grandes metrópoles. Além disso, sugere-se que o efeito estufa esteja interligado com o aumento na emissão de dióxido de carbono.

Sendo uma tendência global, inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas no sentido do aproveitamento de recursos renováveis, como óleo vegetal e biomassa, para a produção de biocombustíveis e matérias-primas para a indústria. Entre os mais variáveis recursos disponíveis, as biomassa surgem como uma importante alternativa, não só para desenvolver tecnologias de geração de energia, como também para a produção de outros subprodutos da indústria química, que hoje são produzidos basicamente a partir do petróleo.¹

A grande vantagem na utilização de produtos derivados da biomassa, desconsiderando-se o necessário desenvolvimento científico e tecnológico, decorre do fato desta apresentar baixo valor agregado e ser abundante. Além disso, resíduos de processos agrícolas, florestais ou industriais, que muitas vezes não teriam uma destinação adequada, podem ser utilizados como fonte de carbono, evitando-se assim prejuízos ambientais face ao desequilíbrio gerado pelo descarte inadequado desse material.¹

A biomassa pode ser definida como todo material vivo ou morto derivado de plantas, animais e possíveis resíduos provenientes destes. Entretanto, a biomassa das plantas, em especial o amido e os

materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina), tem atraído maior interesse para a obtenção de biocombustíveis, como é o caso do etanol celulósico. Todavia, o uso do amido esbarra na sua aplicação na indústria de alimentos, isto é, o uso deste polímero na obtenção de biocombustíveis pode gerar especulação financeira e, também, falta no mesmo no mercado.²

Por outro lado, os materiais lignocelulósicos, em especial a celulose, apresentam-se viáveis em virtude de sua disponibilidade e de não ter aplicação direta na indústria de alimentos. Além disso, resíduos de agroindústrias, por exemplo, cana-de-açúcar, bagaço de caju, polpa de sisal, resíduo da indústria de extração de óleo vegetal, etc., antes sem nenhum valor financeiro e fontes certas de poluição, podem ser aproveitados na produção de carboidratos, como glicose, xilose, arabinose, etc. que, posteriormente, podem ser convertidos, por meio de fermentação, em diversos produtos, dentre estes o etanol celulósico.

A celulose é composta de uma série de D-glicose interligada por ligações β-1,4 glicosídicas, as quais podem ser convertidas em monossacarídeos, neste caso em glicose, que serve como plataforma para a síntese de uma variedade de compostos químicos como etanol celulósico, medicamentos e alimentos.³ A conversão da celulose em glicose ocorre pela reação de hidrólise, e essa pode ser catalisada por enzimas biológicas, ácidos minerais (ácido clorídrico, sulfúrico, etc.), catalisadores sólidos (zeólitas, heteropoliácidos, etc.), como também pode ser executada na ausência destes catalisadores como, por exemplo, reações em condições sub ou supercríticas.

Os processos de hidrólise enzimática e de ácidos minerais são os mais utilizados comercialmente e, ainda, apresentam elevados percentuais de conversão em monossacarídeos. Entretanto, embora estes processos sejam mais efetivos, os ácidos minerais causam sérios problemas de poluição, além de comprometerem a integridade física dos equipamentos.⁴ Somado a isso, tem-se o fato dos ácidos minerais não poderem ser reutilizados, e o custo elevado das enzimas, mesmo com a possibilidade de serem imobilizadas, possuem custo elevado.

Como alternativa ao processo com enzimas e ácidos minerais, os catalisadores sólidos, tais como óxidos metálicos de metais de transição, heteropoliácidos, zeólitas, materiais mesoporosos, etc., têm uma

*e-mail: flavioluizh@yahoo.com.br

grande vantagem, por exemplo, podem ser reutilizados, baixo nível de comprometimento dos equipamentos industriais, menor geração de efluentes, o licor obtido não necessita de neutralização, etc.

Diversos estudos sobre hidrólise heterogênea da celulose foram conduzidos visando obter monossacarídeos para fermentação. Tian e colaboradores estudaram a hidrólise da celulose microcristalina na presença do heteropoliácido ácido tungifosfórico para uma faixa de temperatura de 150 a 190 °C, razão celulose:água de 50 e 0,08 mmol de catalisador, com tempo de 1 a 6 h.³ Nesse estudo, Tian e seus colaboradores, após 2 h de reação, obtiveram teores de glicose de 10 a 50%.

Fukuoka e Dhepe estudaram a hidrólise heterogênea da celulose microcristalina na presença dos catalisadores HZSM-5, Hb, HUSY(20), HUSY (30), SiO₂, γ-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, etc. na temperatura de 190 °C, por 24 h, na presença de 42% de catalisador e razão celulose:água de 125.⁵ No estudo, o sistema reacional ainda foi pressurizado com hidrogênio gasoso. Constataram que a zeólita HZSM-5 foi o catalisador com melhor resultado, resultando em cerca de 3,5% de glicose.

Diante disso, o presente estudo objetivou sintetizar, caracterizar o suporte MCM-41 e os catalisadores 5%MoO₃-MCM-41 e 5%NiO-MCM-41 e avaliar o desempenho destes na reação de hidrólise da celulose.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese do suporte e catalisador

Os reagentes utilizados na síntese do suporte MCM-41 foram o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) (97%, Merck), tetraetil ortossilicato (TEOS) (98%, 28% de SiO₂, Merck), amônia em solução (25%, Merck) e água deionizada.

O suporte mesoporoso MCM-41 foi sintetizado de acordo com metodologia descrita na literatura, sendo a composição molar do gel de síntese SiO₂/0,12 CTMABr/2,50 NH₄OH/150 H₂O.⁶

A calcinação da MCM-41 sintetizada foi realizada em forno tipo mufla a 540 °C, seguindo rampa de aquecimento de 100 °C/1 h; 200 °C/1 h; 350 °C/1 h e 540 °C/6 h, a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A síntese dos catalisadores 5%MoO₃-MCM-41 e 5%NiO-MCM-41 foi realizada empregando-se a técnica de dispersão física.⁷ Para o preparo do catalisador utilizou-se o trióxido de molibdênio (MoO₃) (99% - Vetec) e o óxido de níquel, obtido pela calcinação do nitrato de níquel hexa-hidratado (Merck) por meio da rampa de aquecimento de 100 °C/1 h; 200 °C/1 h e 350 °C/4 h.⁸

Previamente à dispersão física, o suporte e os óxidos foram secos em estufa a 150 °C por 24 h, seguindo rampa de aquecimento de 60 °C/3 h, 100 °C/1 h e 150 °C/20 h. Após este procedimento, o suporte e os óxidos secos foram pesados e, em seguida, dispostos em almofariz para serem misturados por 30 min.

A calcinação da mistura óxido:suporte foi realizada em forno tipo mufla a 500 °C seguindo rampa de aquecimento de 100 °C/0,5 h; 200 °C/0,5 h; 300 °C/0,5 h; 400 °C/0,5 h e 500 °C/4 h.⁷

Caracterização do suporte e catalisador

Os difratogramas de raios-X do suporte e dos catalisadores foram realizados empregando o método do pó. Os ensaios foram realizados em difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600, com fonte de radiação CuKα (λ = 1,5406 Å), obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30 mA. As medidas foram realizadas com o passo de 0,02 ° e em tempo de 0,6 s.

Os resultados obtidos na análise de DRX foram utilizados na determinação do espaçamento interplanar (Equação 1) e o parâmetro

unitário para a rede hexagonal (a₀) (Equação 2). O espaçamento interplanar (d₁₀₀) foi determinado para os índices de Miller (hkl) referente ao pico de reflexão (100) obtido no difratograma.⁹

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação CuKα (0,15418 nm ou 15,418 Å) e d₁₀₀ é a distância interplanar referente ao ponto de reflexão (100).

A análise textural do suporte e dos catalisadores sintetizados foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e. Com a análise foi possível obter as isotermas de adsorção/dessorção das amostras, a área superficial, a área superficial externa, o volume poroso, o diâmetro de poros e sua distribuição e a espessura da parede das amostras. A área superficial foi determinada pelo método de BET, o qual se baseia nos dados de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P₀) de 0,05 a 0,30.¹⁰ O diâmetro de poro foi determinado usando o método de BJH e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P₀ igual a 0,95.¹¹ A espessura da parede das amostras (e) foi obtida por meio da diferença entre o diâmetro de poro (Dp) e o parâmetro unitário de célula (a₀) (e = Dp - a₀).⁹

A área externa das amostras foi pelo método α-plot e como o procedimento exige uma isoterma de adsorção de um material de referência, utilizou-se a Aerosil-200.^{12,13}

Para a realização das análises, as amostras foram secas em estufa sem circulação de ar a 150 °C por 12 h e, posteriormente, sob vácuo no equipamento, a 300 °C por 6 h.

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369. As pastilhas foram obtidas mediante diluição das amostras, previamente secas em estufa a 110 °C por 3 h, em brometo de potássio (KBr) na concentração de 2% em massa.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em autoclaves de politetrafluoretileno encamisadas por peças de aço inox, sendo as reações conduzidas a 160, 180 e 200 °C, com razão mássica de celulose:água de 1:10, percentual de catalisador de 5% e tempo de reação de 3 h. Para cada reação utilizou-se 1 g de celulose microcristalina (Vetec) e 10 g de água deionizada e, objetivando avaliar a atividade dos óxidos metálicos introduzidos ao suporte sobre a hidrólise, foram conduzidas reações sem catalisador.

Ao término dos testes catalíticos o produto reacional foi filtrado a vácuo e o sobrenadante (licor) obtido foi analisado quanto ao teor de glicose (mg L⁻¹) por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O equipamento consiste de uma bomba ProStar 210 (Varian; vazão de 0,6 mL min⁻¹; fase móvel água miliQ) acoplada a um detector de índice de refração, coluna analítica de aço inox Hi-Plex (Varian; 300 x 7,7 mm).

RESULTADOS

Na Figura 1 encontram-se os difratogramas de raios-X da MCM-41, não calcinada e calcinada, e dos catalisadores 5%MoO₃-MCM-41 e 5%NiO-MCM-41. Conforme pode ser observado, a presença dos três pontos de reflexão (100), (110) e (200) para o MCM-41 não calcinado e calcinado indica a formação da estrutura de simetria hexagonal do tipo p6mm pertencente a MCM-41.^{6,14}

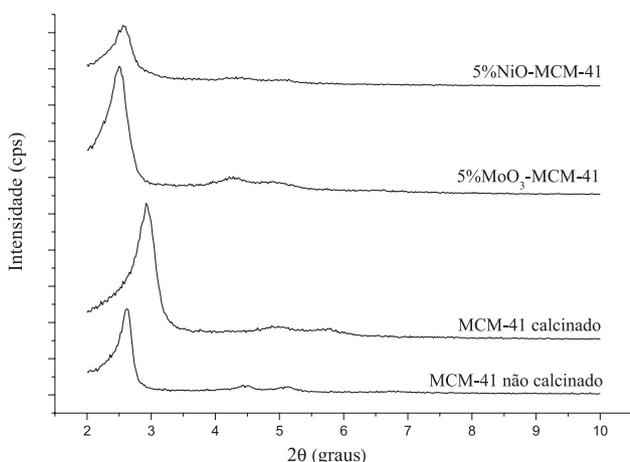


Figura 1. Difratoograma de raios-X da MCM-41 não calcinada e calcinada e dos catalisadores sintetizados

A análise dos resultados revela ainda que o processo de dispersão física do MoO_3 e NiO no suporte mesoporoso MCM-41 não comprometeu severamente a estrutura hexagonal do material, mesmo após o tratamento térmico (calcinção).

Na Figura 2 os difratogramas dos catalisadores 5% MoO_3 -MCM-41 e 5% NiO -MCM-41, para a faixa de ângulo (2θ) de 10 a 90° , são apresentados. Os resultados desta figura indicam uma distribuição uniforme de MoO_3 sobre a superfície do suporte, o que é evidenciado pela ausência da fase deste óxido. A presença da ampla banda na faixa de ângulo de 10 a 35° é referente ao óxido de silício (SiO_2) amorfo presente na parede da MCM-41.¹⁵

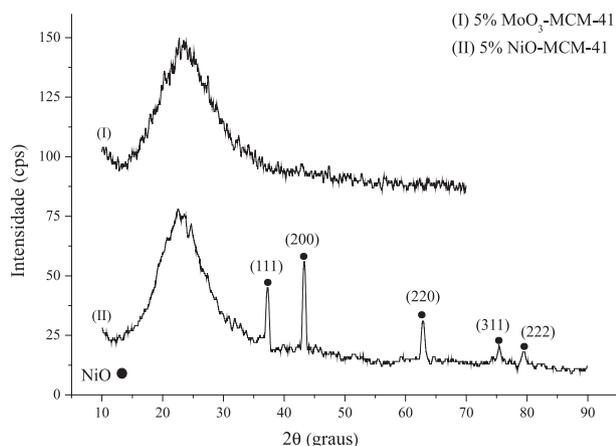


Figura 2. Difratoogramas de raios-X dos catalisadores sintetizados no estudo

Contrariamente aos catalisadores preparados com MoO_3 , foi observada a presença da fase do óxido de níquel cúbico de face centrada, na faixa de ângulo de 10 a 90° (Figura 2). Conforme a biblioteca do *International Center for Diffractional Data* (JCPDS) (Registro JCPDS: 73-1523) foram identificados picos (2θ) em 37,23; 43,25; 62,83; 75,35 e 79,34.

A presença da fase NiO é um indicativo de que parte do óxido não foi completamente dispersa sobre o suporte após a calcinação, ou seja, permaneceu na parte externa do suporte.^{16,17}

Na Figura 3 são apresentados os espectros de FTIR do suporte não calcinado, do suporte calcinado e dos catalisadores sintetizados. A análise destes resultados revela a presença dos íons hexadeciltrimetilamônio (CTMA^+) nas bandas vibracionais de 960, 1482, 2852 e 2916 cm^{-1} . Em 960 cm^{-1} foi observado o estiramento assimétrico da ligação $\text{CH}_3\text{-N}^+$ do agrupamento polar do CTMA^+ . A banda vibracio-

nal de 1482 cm^{-1} refere-se às deformações do íon CTMA^+ e em 2852 e 2916 cm^{-1} foram observados os estiramentos entre as ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do íon CTMA^+ .^{18,19}

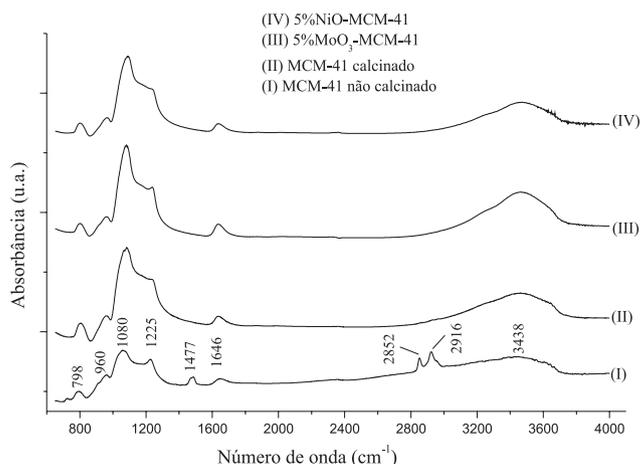


Figura 3. Espectros de FTIR do suporte MCM-41 não calcinado e calcinado

Os resultados na Figura 3 indicam a remoção do direcionador brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr), o que é observado pela ausência das bandas vibracionais em 1482, 2852 e 2916 cm^{-1} . Quanto à banda vibracional de 960 cm^{-1} , constatou-se redução na intensidade desta após a calcinação.

Na banda vibracional de 1080 cm^{-1} , foram observadas as vibrações das ligações Si-O-Si do tetraedro SiO_4 , referentes à estrutura mesoporosa, e em 1225 cm^{-1} foi observado o estiramento assimétrico associado à ligação Si-O.²⁰ A presença de água e do grupo de hidroxilas interno e externo da estrutura mesoporosa foi verificada pelas bandas vibracionais de 1646 e 3438 cm^{-1} para a MCM-41 não calcinada e em 1638 e 3449 cm^{-1} para a MCM-41 calcinada.²¹

Quanto às ligações Si-O da estrutura hexagonal mesoporosa da MCM-41 verificou-se para o material não calcinado e o calcinado a presença do estiramento assimétrico desta ligação, nas respectivas bandas vibracionais de 455 e 449 cm^{-1} . Por outro lado, em 798 e 801 cm^{-1} , constatou-se a presença das ligações simétricas Si-O das amostras não calcinadas e calcinadas, respectivamente.¹⁸

Constatou-se ainda que, após a calcinação do suporte, houve o deslocamento da banda vibracional 1080 para 1077 cm^{-1} . O deslocamento excessivo para posições próximas da sílica amorfa, cerca de 1115 cm^{-1} , poderia indicar que o processo de calcinação foi acompanhado de um colapso estrutural gerando espécies de sílica amorfa a partir de estruturas de sílica organizadas tipo MCM-41.^{19,22} Portanto, como se pode observar, não houve um deslocamento da banda vibracional para posições próximas à da sílica, o que sugere a não ocorrência do colapso.

Os resultados constantes na Figura 3 indicam ainda que os espectros de FTIR dos catalisadores sintetizados apresentam o mesmo perfil do suporte MCM-41 calcinado. Entretanto, ao se ampliar a faixa do espectro de 600 a 1200 cm^{-1} (Figura 4) verificou-se a presença das bandas vibracionais em 797, 914, 964 e 1047 cm^{-1} .

A banda vibracional observada em 914 cm^{-1} refere-se à vibração da ligação Mo-O-Si presente no molibdato tetraédrico ligado à superfície do suporte. Além disso, com o aumento da concentração de MoO_3 , houve acréscimo na intensidade desta banda vibracional. Na banda vibracional de 964 cm^{-1} verificou-se a presença do grupo Si=O na superfície da fase do molibdato.^{23,24}

A banda vibracional em 964 cm^{-1} , normalmente, é atribuída ao estiramento da ligação Si-O-H. Entretanto, foi observado um aumento

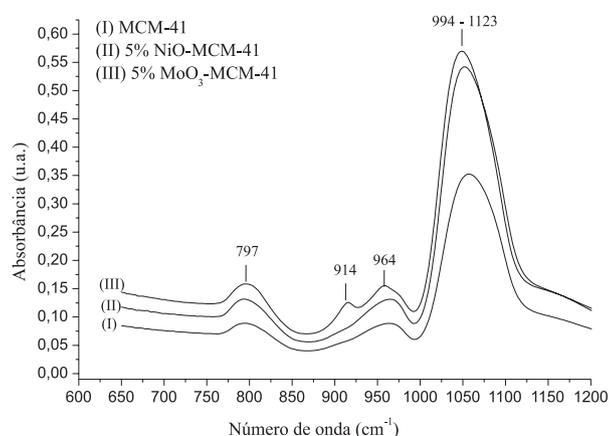


Figura 4. Espectros de FTIR do suporte calcinado e não calcinado e dos catalisadores sintetizados

na intensidade desta banda vibracional, indicando a presença de MoO_3 na estrutura da MCM-41.²⁵

De acordo com a literatura, a presença de MoO_3 na estrutura da MCM-41, normalmente, é evidenciada por meio das bandas vibracionais em 915, 960 e 994 cm^{-1} .²⁶ Entretanto, no presente estudo, a banda vibracional em 994 cm^{-1} , que se refere ao estiramento vibracional Si=O de MoO_3 , não foi observada, e tal constatação pode estar relacionada à sobreposição da banda vibracional referente à ligação Si-O-Si e ao estiramento de superfície do grupo silanol (Si-OH). As bandas vibracionais em 797 e 1043 cm^{-1} referem-se, respectivamente, aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Si-O-Si.²⁷

Com relação aos espectros de FTIR do catalisador NiO-MCM-41, verificou-se o mesmo perfil observado para o catalisador MoO_3 -MCM-41. A vibração da ligação Ni-O somente é observada na banda vibracional em torno de 440 e 460 cm^{-1} , e isto não foi verificado no presente estudo em virtude da limitação de varredura do equipamento utilizado ser de 600 até 4000 cm^{-1} .²⁸

Na Figura 5 as isotermas de adsorção do suporte e dos catalisadores 5% MoO_3 -MCM-41 e 5%NiO-MCM-41 encontram-se apresentadas, respectivamente. Pode-se observar em todos os casos a presença de isotermas do tipo IVc e que a introdução dos óxidos na estrutura do suporte não comprometeu o perfil observado.²⁹

Na Tabela 1 os resultados referentes ao espaçamento interplanar (d_{100}), ao parâmetro unitário da rede hexagonal (a_0), área superficial, área superficial externa, volume poroso, diâmetro de poro e espessura da parede do suporte e dos catalisadores sintetizados encontram-se apresentados.

Os resultados revelam (Tabela 1) o deslocamento de d_{100} do suporte quando calcinado, de 2,140° para 2,299°. Paralelamente ao deslocamento deste pico, verificou-se uma contração da estrutura hexagonal do suporte, o que é observado pela redução de a_0 e de d_{100} . A contração observada após a calcinação do suporte está relacionada com a reorganização dos íons Si-O e a condensação do grupo sila-

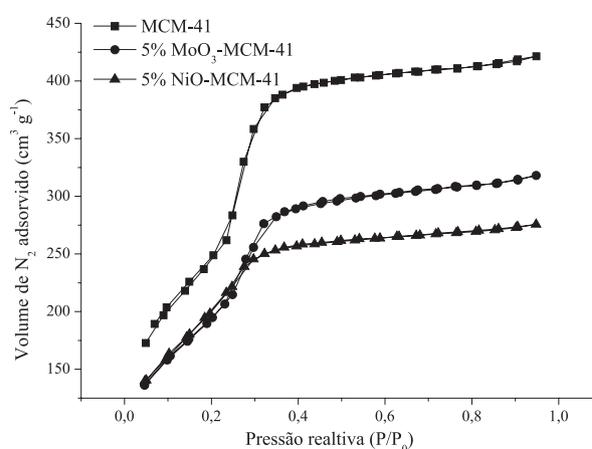


Figura 5. Isotermas de adsorção (a) e distribuição dos poros (b) para o suporte e catalisadores sintetizados

nol ($\equiv\text{Si-OH}$) devido à remoção do agente direcionador brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr).

Com a remoção do CTABr, que desempenha função mantenedora da estrutura, ocorre um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna do poro, a qual tende a levar o sistema a se contrair fisicamente. Além disso, a remoção do direcionador permite que os grupos Si-O se reorganizem formando novas ligações entre siloxanas, como também os grupos Si-OH se condensam de modo a restabelecer o equilíbrio. Assim, há um aumento no ordenamento do sistema poroso, aumentando a intensidade dos picos, e uma contração do parâmetro de rede hexagonal, deslocando o ângulo dos picos para valores maiores.^{30,31}

Quanto aos catalisadores preparados (Tabela 1), verifica-se aumento nos valores de d_{100} e a_0 , quando comparados com o suporte, o que indica a difusão dos óxidos para o interior dos poros do suporte ao término da calcinação. Entretanto, os valores de d_{100} e a_0 para o catalisador MoO_3 -MCM-41, nas concentrações em estudo, foram superiores aos de NiO-MCM-41, sugerindo assim que a incorporação do trióxido de molibdênio, nos poros da MCM-41, foi maior em relação aos catalisadores preparados com óxido de níquel, em média 2,5% superior.^{32,33}

Foi observada também redução de área superficial, área superficial externa, volume poroso e diâmetro de poro com a introdução de NiO e MoO_3 no suporte. A redução observada na área superficial para os catalisadores 5%NiO-MCM-41 e 5% MoO_3 -MCM-41 pode estar relacionada com a perda da cristalinidade como material, o que é observado pela redução na intensidade d_{100} , e ao processo de difusão dos óxidos metálicos sobre a superfície do suporte.^{27,34,35}

Poucos óxidos podem ser dispersos espontaneamente na superfície de um suporte, durante um tratamento térmico, com a formação de uma monocamada ou submonocamada, por exemplo, uma fase tridimensional do óxido metálico se transforma em bidimensional na superfície do suporte.³⁶ Portanto, ao se analisar a área superficial externa verificou-se que a maior área para o catalisador 5% MoO_3 -MCM-41, quando comparado com o 5%NiO-MCM-41, pode

Tabela 1. Resultados obtidos da caracterização textural do suporte e dos catalisadores

Amostras	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	A_{EXT} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	E_p (nm)
MCM-41 não calcinada	3,405	3,932	-	-	-	-	-
MCM-41 calcinada	3,202	3,697	1119,0	36,953	0,652	2,431	1,266
5% MoO_3 -MCM-41	3,554	4,104	771,1	35,709	0,442	2,343	1,761
5% NiO MCM-41	3,468	4,005	652,0	25,459	0,426	2,343	1,662

A_{BET} – área superficial específica; A_{EXT} – área superficial externa; V_p – volume poroso; D_p – diâmetro de poro; E_p – espessura da parede; a_0 – parâmetro unitário de célula; d_{100} – espaçamento interplanar

estar relacionada com esta capacidade de difusão do óxido sobre a superfície do suporte.

Na Figura 6 são apresentados os resultados da hidrólise heterogênea da celulose microcristalina para os catalisadores em estudo. Estes resultados indicam dependência direta com a variável temperatura, ou seja, a concentração da glicose aumenta proporcionalmente com a elevação da temperatura.

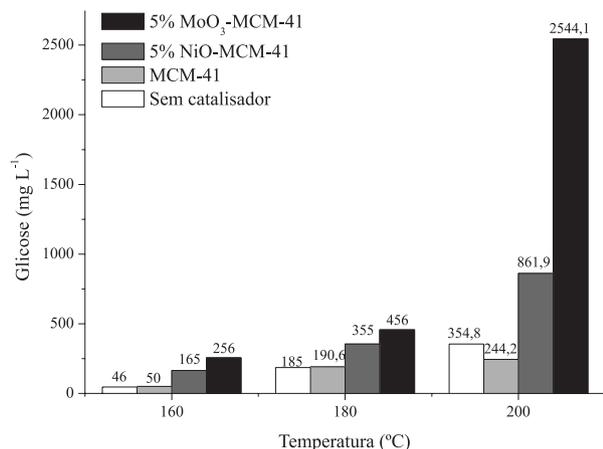


Figura 6. Resultados dos testes catalíticos da hidrólise heterogênea da celulose microcristalina

Outro ponto importante a ser observado refere-se ao fato de que para as reações conduzidas na presença dos catalisadores, a concentração de glicose foi superior às reações sem catalisador e com o suporte. Esta observação indica que os catalisadores 5%NiO-MCM-41 e 5%MoO₃-MCM-41 apresentam atividade catalítica sobre a reação de hidrólise, e que o último citado foi o que resultou nas maiores concentrações de glicose. A superioridade do catalisador 5%MoO₃-MCM-41 frente a 5%NiO-MCM-41 pode estar relacionado com a maior predominância dos forte sítios ácidos de Brønsted.^{37,38}

Diversos estudos de hidrólise heterogênea da celulose microcristalina já foram conduzidos visando determinar um catalisador com maior atividade neste processo reacional. Lai e colaboradores avaliaram os catalisadores Fe₃O₄-SBA-SO₃H, AC-SO₃H (carvão ativado sulfonado), Amberlyst-15, γ-Al₂O₃ e SBA-15 na hidrólise de celulose microcristalina.³⁹ Neste estudo os autores obtiveram rendimentos em glicose 26, 21, 15, 3 e menor que 1%, respectivamente. A reação foi conduzida a 150 °C com razão mássica celulose:água de 1:15, tempo de reação de 3 h, 100% de catalisador em relação à massa de celulose e sob agitação. Embora os resultados obtidos pelos pesquisadores sejam superiores, de maneira geral, ao rendimento médio obtido neste estudo, cerca de 2,5% para o catalisador 5%MoO₃-MCM-41, a quantidade de catalisador utilizada no referido estudo³⁹ foi cerca de 33 vezes superior e o processo foi conduzido na presença de agitação.

Onda e colaboradores, ao estudarem a hidrólise da celulose microcristalina com os catalisadores AC-SO₃H, SO₄²⁻-Zr₂O, Amberlyst-15, verificaram rendimentos em glicose de 40,5; 25,5 e 14,2%, respectivamente. Contudo, os experimentos foram conduzidos a 150 °C, razão mássica de celulose:água de 1:100, tempo de 24 h, 110% de catalisador e com agitação.⁴⁰ Além disso, vale destacar que os autores pulverizaram a celulose microcristalina em moinho de bolas orbital, com a finalidade de reduzir a cristalinidade desta, tornando-a mais amorfa facilitando a sua hidrólise.

Foi verificado, neste estudo, que o emprego dos catalisadores heterogêneos na obtenção de açúcares fermentescíveis apresenta viabilidade tecnológica, porém exige a avaliação futura de distintas fontes de biomassas e o desenvolvimento e otimização do processo reacional.

CONCLUSÃO

Um novo catalisador foi apresentado para a hidrólise de materiais lignocelulósicos. O método de dispersão física empregado no preparo do catalisador dos óxidos metálicos MoO₃ e NiO sobre o suporte MCM-41 pode ser utilizado no preparo de catalisadores com aplicação na hidrólise heterogênea da celulose microcristalina. O catalisador 5%MoO₃-MCM-41 apresentou o melhor desempenho na hidrólise da celulose microcristalina.

REFERÊNCIAS

1. Bevilaqua, D. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 2010.
2. Dephe, P. L.; Fukuoka, A.; *ChemSusChem*. **2008**, *1*, 969.
3. Tian, J.; Wang, J.; Zhao, S.; Jiang, C.; Zhang, X.; Wang, X.; *Cellul.* **2010**, *17*, 587.
4. Lange, J. P.; van De Graaf, W. D.; Haan, R. J.; *ChemSusChem*. **2009**, *2*, 437.
5. Fukuoka, A.; Dhepe, P. L.; *Ang. Chem., Int. Ed.* **2006**, *118*, 5285.
6. Gaydhankar, T. R.; Samuel, V.; Jha, R. K.; Kumar, R.; Joshi, P. N.; *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42*, 1473.
7. Félix, C. R. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2009.
8. Xiao, F. S.; Zheng, S.; Sun, J.; Yu, R.; Qiu, S.; Xu, R.; *J. Catal.* **1998**, *176*, 474.
9. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; E. W. Sheppard.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10843.
10. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
11. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *73*, 373.
12. Condon, J. B.; *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*, 1st ed., Elsevier: Oxford, 2006.
13. Frenhani, G. N.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Campinas, Brasil, 2002.
14. Mody, H. M.; Kannan, S.; Bajaj, H. C.; Manu, V.; Jasra, R. V.; *J. Porous Mater.* **2008**, *15*, 571.
15. Martín-Aranda, R. M.; Cejka, J.; *Top. Catal.* **2010**, *53*, 141.
16. Lensveld, D. J.; Mesu, J. G.; van Dillen, J.; Jong, P.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 401.
17. El-Safty, S. A.; Kiyozumi, Y.; Hanaoka, T.; Mizukami, F.; *Appl. Catal., B* **2008**, *82*, 169.
18. Kaya, E.; Oktar, N.; Karakas, G.; Mürtezaoglu, K.; *Turk. J. Chem.* **2010**, *34*, 935.
19. Chen, L. Y.; Jaenicke, S.; Chuah, G. K.; *Microporous Mater.* **1997**, *12*, 323.
20. Sousa, A.; *Dissertação de Mestrado*, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Brasil, 2006.
21. Selvaraj, M.; Pandurangan, A.; Seshadri, K. S.; Sinha, P. K.; Lal, K. B.; *Appl. Catal., A* **2003**, *242*, 347.
22. Souza, M. J. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2005.
23. Thanabodeekij, N.; Gulari, E.; Wongkasemjit, S.; *Powder Technol.* **2007**, *173*, 211.
24. Li, Z.; Gao, L.; Zheng, S.; *Appl. Catal., A* **2002**, *236*, 163.
25. Cho, D. H.; Chang, T. S.; Ryu, S. K.; Lee, Y. K.; *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 227.
26. Kostova, N. G.; Krалева, E.; Spojakina, A. A.; Godocikova, E.; Balaz, P.; *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 3321.
27. Rana, R. K.; Viswanathan, B.; *Catal. Lett.* **1998**, *52*, 25.
28. Davar, F.; Fereshteh, Z.; Salavati-Niasari, M.; *J. Alloys Compd.* **2009**, *476*, 797.

29. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. 1st ed., Academic Press: San Diego, 1999.
30. Sousa, B. V.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2009.
31. Yu, J.; Shi, J. L.; Wang, L. Z.; Ruan, M. L.; Yan, D. S.; *Ceram. Int.* **2000**, *26*, 359.
32. Sugiyama, S.; Kato, Y.; Wada, T.; Ogawa, S.; Nakagawa, K.; Sotowa, K.; *Top. Catal.* **2010**, *53*, 550.
33. Li, Z.; Cheng, B.; Su, K.; Gu, Y.; Xi, P.; Guo, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *289*, 100.
34. Debecker, D. P.; Stoyanova, M.; Rodemerck, U.; Eloy, P.; Léonard, A.; Su, B.; Gaigneaux, E. M.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18664.
35. Knözinger, H.; Taglauer, E. Em *Preparation of solid catalyst*; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1999, cap. 4.
36. Braun, S.; Appel, L. G.; Camorin, V. L.; Schmal, M.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6584.
37. Hsu, C. H.; Wang, Y. L.; Ko, A. N.; *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei, Taiwan)*. **2009**, *56*, 908.
38. Umbarkar, S. B.; Biradar, A. V.; Mathew, S. M.; Shelke, S. B.; Malshe, K. M.; Patil, P. T.; Dagde, S. P.; Niphadkar, S. P.; Dongare, M. K.; *Green Chem.* **2006**, *8*, 448.
39. Lai, D.; Deng, L.; Li, J.; Liao, B.; Guo, Q.; Fu, Y.; *ChemSusChem*. **2011**, *4*, 55.
40. Onda, A.; Ochi, T.; Yanagisawa, K.; *Top. Catal.* **2009**, *52*, 801.