

Valorização catalítica do hidrolisado da hemicelulose sobre zeólita beta

Elise M. Albuquerque¹, Tiago L. Coelho^{1,†}, e Marco A. Fraga^{1*}

¹Instituto Nacional de Tecnologia, Laboratório de Catálise, Avenida Venezuela, 82/518, Rio de Janeiro, 20081-312, Brasil

[†]Instituição atual: Fabrica Carioca de Catalisadores S.A. (FCC), Centro de Desempenho e Desenvolvimento, Rua Nelson da Silva, 663 – Santa Cruz, Rio de Janeiro

Resumo/Abstract

RESUMO - A conversão de pentoses foi sistematicamente avaliada sobre zeólita beta, com o objetivo de entender o impacto que a conformação dos isômeros possui na atividade catalítica. A perturbação que outros compostos comumente presentes no hidrolisado da cana-de-açúcar podem causar no comportamento da zeólita beta também foi investigado.

Palavras-chave: conversão de biomassa, catálise ácida, conformação molecular

ABSTRACT – Pentoses conversion was systematically evaluated over beta zeolite to understand the effect that these molecules conformation might have over catalytic activity. The disturbance brought about by other compounds usually found in the sugarcane hydrolysate on beta zeolite performance was also investigated.

Keywords: biomass conversion, acid catalysis, molecular conformation

Introdução

A biomassa lignocelulósica é a matéria-prima usada para a produção do etanol 2G já que apresenta baixo custo, é abundante e contém alto teor de açúcares fermentáveis. O pré-tratamento dessa biomassa leva à formação de uma fração sólida contendo celulose e lignina, e uma fração líquida, que corresponde ao hidrolisado de hemicelulose. O hidrolisado de hemicelulose é composto basicamente por xilose e outros açúcares, como arabinose e glicose, em menores quantidades, e ainda furfural, hidroximetilfurfural e ácido acético, que são considerados inibidores da fermentação (1). A transformação do hidrolisado de hemicelulose em produtos químicos de alto valor agregado é considerado um processo economicamente promissor e atende aos requisitos de uma biorefinaria integrada. Em um trabalho anterior deste grupo de pesquisa, foi demonstrado que as zeólitas beta são potenciais catalisadores para a valorização da xilose devido ao balanço entre sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos de Lewis tolerantes a água (2), que é uma propriedade muito desejada, considerando que a água representa uma fração significativa do hidrolisado (3). Neste trabalho, a zeólita beta foi avaliada na conversão de diferentes pentoses, como xilose, arabinose e ribose, para determinar o impacto que a conformação molecular dos açúcares possui sobre a atividade catalítica. Além disso, também foi investigada a perturbação que outros compostos presentes no hidrolisado da cana-de-açúcar podem causar na atividade e seletividade do catalisador e também na integridade química e estrutural da zeólita beta.

Experimental

Uma zeólita beta comercial (Zeolyst) com Si/Al=12 foi usada neste trabalho. O catalisador foi caracterizado por DRX, fisissorção de N₂, FTIR-Py, RMN ²⁷Al e ICP-OES.

Todos os testes catalíticos foram realizados em fase líquida em um reator do tipo Parr a 130 °C, sob atmosfera de N₂ (30 bar), 600 rpm e usando uma solução de 80 mL de uma mistura de H₂O:2-propanol, (1:1) como solvente, e concentração de pentoses de 83 mmol L⁻¹ (2). Em alguns testes, furfural e ácido acético foram adicionados à carga em concentrações típicas de um hidrolisado de hemicelulose da cana-de-açúcar (3). A conversão das pentoses e a formação dos produtos foram determinados por HPLC. A estabilidade do catalisador foi estimada através de reações consecutivas e pela caracterização do catalisador após a reação.

Resultados e Discussão

As propriedades físico-químicas do catalisador, como estrutura, morfologia e composição química, podem ser encontradas no trabalho anterior (2). Resumidamente, a zeólita beta Si/Al = 12 utilizada neste trabalho possui acidez total de 415 μmol g⁻¹, onde 62% dessa acidez corresponde a sítios ácidos de Brønsted e 38% a sítios ácidos de Lewis tolerantes a água.

A reatividade das pentoses foi inicialmente avaliada e a Tabela 1 resume os resultados obtidos. A atividade catalítica foi diferente dependendo da pentose avaliada. A maior atividade catalítica observada foi para a xilose seguida da arabinose e ribose. Furfural e álcool furfúrico foram os principais produtos obtidos da xilose, enquanto o ácido levulínico foi o principal produto formado a partir da arabinose e ribose. Esses resultados mostram que a

Tabela 1. Conversão do substrato (X), seletividade a xilulose (S_{xyly}), furfural (S_{FF}), álcool furfurfílico (S_{FFA}) e ácido levulínico (S_{AL}) e balanço de carbono (BC) após 4 h de reação a 130 °C, 30 bar N_2 e 0,25 g de catalisador e razão $H_2O:2$ -propanol 1:1.

Substrato	X (%)	S_{xyly} (%)	S_{FF} (%)	S_{FFA} (%)	S_{AL} (%)	BC (%)
Xilose	27	18	27	44	0	97
Arabinose	17	0	21	0	51	95
Ribose	10	0	35	0	79	101
Xilose/Furfural	23	22	39	47	0	101
Xilose/Arabinose	27/18*	8	25	22	21	95
Xilose/Arabinose/Furfural	26/18*	8	25	23	21	95
Hidrolisado	30/21*	16	53	41	n.d.	103
Hidrolisado (controle) [†]	19/10*	27	69	0	n.d.	99
Hidrolisado ciclo 2	28/14*	16	59	32	n.d.	102
Hidrolisado ciclo 3	28/14*	12	61	24	n.d.	99

*Conversão de xilose e arabinose, respectivamente. [†]Reação realizada na ausência de catalisador.

conformação das moléculas de açúcar possui papel significativo na reação. A presença de um grupo hidroxila na posição equatorial parece favorecer a conversão, e é proposto que isso ocorre devido à adsorção da molécula através da hidroxila do carbono C2.

Para avaliar se a presença dos outros componentes do hidrolisado da cana-de-açúcar afetam a atividade catalítica, uma série de reações foram realizadas onde um novo composto contido no hidrolisado foi adicionado progressivamente à carga da reação (Tabela 1).

Quando somente xilose e arabinose foram utilizadas, a conversão de cada pentose individualmente foi a mesma. Produtos obtidos de cada pentose foram observados, indicando que a conversão de xilose e arabinose não são reações competitivas e acontecem concomitantemente. A adição de furfural não impactou a reação. De fato, não foi observada atividade catalítica quando o furfural foi utilizado como substrato nestas condições reacionais.

Avaliar o impacto que a presença do ácido acético possui é crucial, pois este composto é normalmente utilizado como catalisador ácido de Brønsted homogêneo e pode promover a desaluminização da zeólita beta (4,5). De fato, quando o ácido acético foi adicionado (reação do hidrolisado), a conversão das pentoses aumentou significativamente, assim como a seletividade a furfural. Nesse caso, no entanto, a formação de ácido levulínico não pode ser determinada, pois a separação cromatográfica do ácido acético e do ácido

levulínico não foi eficiente. Uma reação de controle, realizada com o hidrolisado na ausência de catalisador mostrou que o ácido acético atua como catalisador ácido de Brønsted homogêneo, promovendo a conversão de xilose e arabinose, onde o principal produto formado foi o furfural.

O reuso do catalisador foi determinado a partir de três ciclos consecutivos, sem realizar nenhum pré-tratamento no catalisador entre cada ciclo. Nota-se que a atividade diminuiu moderadamente a cada ciclo. A seletividade a xilulose e álcool furfurfílico diminuíram, enquanto a seletividade para furfural aumentou devido à presença do ácido acético.

Análises realizadas no catalisador recuperado após a reação comprovaram a estabilidade estrutural da zeólita beta nessas condições reacionais, já que não houve alteração no perfil de DRX desse material. Análise de CHN mostraram um aumento do teor de carbono de 0,9% no primeiro ciclo para 1,5% no terceiro ciclo.

Com esses resultados pode-se sugerir que a queda da atividade e alteração da distribuição dos produtos observada em ciclos consecutivos está relacionada com o bloqueio de alguns sítios através da formação de produtos carbonáceos na superfície do catalisador.

Conclusões

Os resultados mostraram que a conformação dos isômeros afeta tanto a atividade catalítica quanto a distribuição dos



produtos. A presença de ácido acético no hidrolisado de hemicelulose aumenta a conversão, porém impõe desafios quanto a desativação do catalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

1. S.I. njoku, J.A. Iversen, H. Uellendahl, B.K. Ahring, *Sustain. Chem. Process.* **2023**, 1,13.
2. T.L. Coelho, B. Marinho, E.M. Albuquerque, M.A. Fraga, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 7165-7176.
3. L.R. Sá, M.O. Faber, A.S. Silva, M.C. Cammarota, V.F. Leitão, *Renew. Energy* **2020**, 146, 2408-2415.
4. Y. Zhao, K. Lu, H. Xu, L. Zhu, S. Wang, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, 139, 110706.
5. K-H. Chung, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 111, 544-550.