

Conversão de xilana a bioprodutos sobre catalisadores WO_x/ZrO_2

Milena S. Souza^{1,2*}, Elise M. Albuquerque¹, Marco A. Fraga^{1,2,3}

milena.souza@ime.eb.br; marco.fraga@int.gov.br

¹Instituto Militar de Engenharia-IME, Praça General Tibúcio, 80, Urca, Rio de Janeiro/RJ. ²Instituto Nacional de Tecnologia-INT, Avenida Venezuela, 82, Saúde, RJ; ³DEQM/Pontifícia Universidade Católica - PUC-Rio, R. Marques de São Vicente, Gávea,

Resumo/Abstract

RESUMO

As mudanças climáticas e a crescente concentração de CO_2 na atmosfera reforçam a necessidade de transição para matrizes energéticas mais sustentáveis. Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica surge como fonte renovável para a produção de compostos de alto valor agregado. Assim, investigou-se a conversão da hemicelulose (xilana) em xilooligosacarídeos (XOS) e álcool furfurílico (AFF), empregando catalisadores heterogêneos à base de ZrO_2 impregnados com tungstênio. A presença simultânea de sítios ácidos de Brønsted (BAS) e Lewis (LAS) mostrou-se importante para promover reações sequenciais de hidrólise, isomerização, desidratação e hidrogenação. Os resultados indicam a influência na seletividade dos produtos. Catalisadores modificados com lantânio (La) e ítrio (Y) favorecem a formação de compostos C_5 , evidenciando seu caráter multifuncional.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica, hemicelulose, álcool furfurílico, WO_x/ZrO_2 .

ABSTRACT

Climate change and the increasing concentration of CO_2 in the atmosphere reinforce the need for a transition to more sustainable energy matrices. In this context, lignocellulosic biomass emerges as a renewable source for the production of high value-added compounds. This study investigated the conversion of hemicellulose (xylan) into xylooligosaccharides (XOS) and furfuryl alcohol (FA), using heterogeneous catalysts based on ZrO_2 impregnated with tungsten. The simultaneous presence of Brønsted (BAS) and Lewis acid sites (LAS) proved essential for promoting sequential reactions of hydrolysis, isomerization, dehydration, and hydrogenation. The results indicate a significant influence on product selectivity. Modified catalysts with lanthanum (La) and yttrium (Y) favor the formation of C_5 compounds, highlighting their multifunctional character.

Keywords: Lignocellulosic biomass, hemicellulose, furfuryl alcohol, WO_x/ZrO_2 .

Introdução

As mudanças climáticas e o aumento da concentração de CO_2 na atmosfera, associadas à dependência de combustíveis fósseis, reforçam a urgência da transição para modelos mais sustentáveis. Neste contexto, a biomassa lignocelulósica destaca-se como uma fonte renovável capaz de ser convertida em produtos de alto valor agregado. A hemicelulose, que representa 20-30% da biomassa lignocelulósica, é rica em xilana, um polissacarídeo composto por unidades repetitivas de xilose, que é importante na produção de vários bioprodutos, desde xilooligosacarídeos (XOS), usados na indústria farmacêutica como prebióticos (1), até álcool furfurílico (AFF), uma molécula plataforma estratégica na produção de resinas, solventes e combustíveis renováveis (2). A valorização da xilana envolve, como etapa inicial, sua hidrólise a XOS, chegando até a unidade primária xilose. Em seguida, reações de isomerização e desidratação levam ao furfural (FF) que, sendo hidrogenado, permite a obtenção de AFF (Figura 1a). Apesar de seu potencial, a conversão eficiente da hemicelulose a esses bioprodutos enfrenta desafios. Uma das principais características do catalisador está relacionado à necessidade de acidez de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS).

Óxidos metálicos, como o ZrO_2 , têm sido usados em processos de conversão de biomassa, porém atuam exclusivamente como catalisadores ácidos de LAS (3). A geração de sítios de BAS pode ser promovida por espécies dispersas de elementos com molibdênio ou tungstênio (4). Este trabalho estuda a geração de BAS pela adição de WO_x sobre óxidos a base de zircônio, com particular foco no balanço entre os bioprodutos formados a partir da xilana.

Experimental

Suportes comerciais a base de ZrO_2 dopados com La_2O_3 e Y_2O_3 foram fornecidos pela Saint-Gobain NorPro. Eles foram calcinados em mufla a 600 °C (10 °C min^{-1}) por 4 h. Para a adição de espécies dispersas de óxido de tungstênio (WO_x), foi utilizado o método de impregnação ao ponto úmido com uma solução aquosa de metatungstanoato de amônio hidratado. Após a impregnação, os catalisadores foram em estufa por 12 h, a 110 °C e calcinada a 600 °C (10 °C min^{-1}) por 4 h, sob fluxo de ar sintético a 50 mL min^{-1} . As fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X (DRX). O percentual de WO_x foi feita avaliado por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). A acidez superficial foi determinada por desorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3).

Para avaliar o desempenho dos catalisadores, foram realizados testes no tempo de 3 h em um reator batelada do tipo Parr sob uma pressão de 30 bar de N₂, a 130 °C sob agitação constante. A xilana comercial fornecida pela TCI foi preparada em 10%vol de H₂O em 2-propanol, mantendo uma razão 1:1 da massa de catalisador. A conversão de xilana e rendimento dos bioprodutos reacionais foram determinados por HPLC.

Resultados e Discussão

As principais características dos catalisadores são apresentadas na Tabela 1. Todos os catalisadores foram analisados por DRX e a acidez determinada por TPD-NH₃. O catalisador WO_x/ZrO₂ apresentou perfil de DRX típico da fase tetragonal da ZrO₂ usada como suporte. Os materiais dopados (WO_x/Y-ZrO₂ e WO_x/La-ZrO₂) apresentaram um perfil estrutural semelhante, indicando que, além da fase tetragonal da ZrO₂, não há fases cristalinas isoladas de Y₂O₃ e La₂O₃. Em nenhum catalisador foram observadas raia referentes ao WO₃, mostrando que está bem disperso na superfície dos suportes. Os catalisadores com elemento dopante apresentaram área específica menor que aquele suportado na ZrO₂ pura. Os perfis de TPD-NH₃ se mostraram semelhantes com um pico de dessorção em temperaturas mais baixas e um ombro que se alonga em maiores temperaturas. Os três materiais apresentaram acidez próxima com valores entre 120 e 150 μmol g⁻¹.

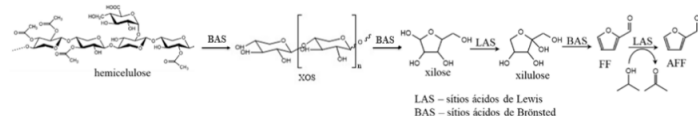
Tabela 1. Área específica (S_{BET}), teor de elemento dopante (ED) e teor de tungstênio (W) obtidos para os catalisadores.

Catalisador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	ED (%)	W (%)
WO _x /ZrO ₂	125	-	5,1
WO _x /La-ZrO ₂	71	9,4	6,1
WO _x /Y-ZrO ₂	49	4,9	4,2

Os catalisadores foram avaliados na conversão da xilana e pôde-se observar que todos foram ativos na reação, apresentando atividade catalítica na seguinte ordem: WO_x/ZrO₂ > WO_x/Y-ZrO₂ > WO_x/La-ZrO₂. Os resultados de atividade não se correlacionam diretamente com a porosidade dos catalisadores, indicando que as propriedades químicas tem um papel mais relevante. De fato, os resultados de caracterização indicam uma diferença importante nos BAS formados a depender da natureza do suporte. O rendimento aos produtos também foi significativamente diferente como pode ser visto na Figura 1b. Os ZrO₂ modificadas com La⁺³ e Y⁺³, apresentaram menor área específica e favoreceram a formação de XOS. Os principais bioprodutos possuem cadeias menores, que essencialmente são monossacarídeos (xilose e xilulose), FF e AFF. De fato, foi possível alcançar um rendimento de 21% a AFF em apenas 3 horas de reação. Esse comportamento sugere que, após a hidrólise da longa cadeia carbônica da xilana, as reações continuam de forma sequencial, revelando a atividade também dos sítios ácidos de Lewis. Os resultados mostram a multifuncionalidade dos catalisadores, evidenciada pela presença simultânea de BAS e de LAS, os

quais desempenham um papel fundamental nas etapas de hidrólise ácida, desidratação, isomerização e hidrogenação.

(a)



(b)

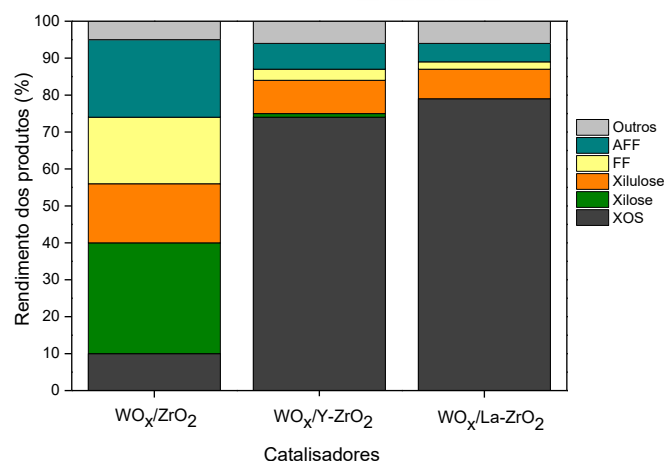


Figura 1. (a) Esquema reacional e (b) conversão de xilana e rendimento aos bioprodutos

A diferença no desempenho muito provavelmente se justifica pela diferença na acidez superficial gerada com os diferentes elementos dopantes. A atuação concomitante desses sítios torna possível a conversão integrada da hemicelulose em um único reator.

Conclusões

Todos os catalisadores foram ativos para a hidrólise da xilana permitindo a obtenção de diferentes bioprodutos. O trabalho deixa claro o papel fundamental da natureza do suporte na geração de sítios ácidos para conversão de moléculas derivadas de biomassa. A produção de XOS é favorecida sobre aqueles suportados em ZrO₂ modificadas, enquanto bioprodutos C₅ são formados sobre WO_x/ZrO₂ revelando sua multifuncionalidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Proc. 405800/2022-3) pelo financiamento. MSS agradece ao CNPq/PPGQ-IME pela bolsa de mestrado.

Referências

1. C. R. Menezes; L. R. Durrant. *Ciência Rural*. **2008**, 38, 587-592.
2. R. Mariscal; P. M. Torres; M. Ojeda; I. Sádaba; M. Granados. *L. E. & Env. Sci.* **2016**, 9, 1144-1189.
3. E. M. Albuquerque. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, **2016**.
4. V. C. Dos Santos; K. Wilson; A. F. Lee; S. Nakagaki, *A. Cat. B: Env.* **2015**, 162, 75-84.