



ANA CAROLINA CUNHA ARANTES

**HETEROPOLIÁCIDOS COMO
CATALISADORES EM REAÇÕES DE
HIDRÓLISE DE CELULOSE**

LAVRAS - MG

2013

ANA CAROLINA CUNHA ARANTES

**HETEROPOLIÁCIDOS COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE
HIDRÓLISE DE CELULOSE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Maria Lucia Bianchi

LAVRAS - MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Arantes, Ana Carolina Cunha.

Heteropoliácidos como catalisadores em reações de hidrólise de
celulose / Ana Carolina Cunha Arantes. – Lavras : UFLA, 2013.

86 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Maria Lucia Bianchi.

Bibliografia.

1. Biomassa. 2. Heteropolicompostos. 3. Catálise heterogênea. 4.
Catálise homogênea. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 547.78204595

ANA CAROLINA CUNHA ARANTES

**HETEROPOLIÁCIDOS COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE
HIDRÓLISE DE CELULOSE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 25 de fevereiro de 2013.

Dr. Ulf Friedrich Schuchardt Unicamp

Dr. Matheus Puggina de Freitas UFLA

Dra. Maria Lucia Bianchi

Orientadora

LAVRAS – MG

2013

...é a vida, é bonita e é bonita!

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, que sempre me permitem sonhar e realizar tudo que eu desejo. Agradeço por sempre estarem do meu lado, independente das minhas escolhas, e representarem o melhor porto seguro que eu posso querer. Agradeço às minhas irmãs, por fazerem minha família completa e me bastarem emocionalmente, independente da distância, das individualidades e das diferenças. O laço que tenho com vocês parece ser invisível, mas ele segura a minha vida por muitas vezes e faz com que tudo seja mais pé no chão. Eu amo vocês.

Agradeço à Ana Carolina, minha companheira, minha amiga, minha confidente, minha parceira. Dividir e viver minha vida com você me ensina e me completa das mais diversas maneiras possíveis.

Agradeço à Malú, por confiar e acreditar no meu trabalho. Por apoiar minhas decisões e sempre me dar força nas minhas ideias, sejam profissionais ou pessoais. Tenho em você, além de minha orientadora, uma grande amiga. Agradeço ao Mário, por sempre estar “lá” quando eu precisei, me ajudando, me orientando, me ensinando. Cada momento, por muitas vezes, valeu mais do que muitas horas de estudo.

Agradeço aos meus companheiros de jornada, amigos de laboratório, professores, que dividem muito mais do que estudos e projetos, dividem momentos de alegria, desespero, crescimento, produtividade e muita farrá. William, Walclée, Paulo, Deise, Anna Cláudia, Saulo, Lili, Aline⁴, Joális, Cris, Formiga, Iara, Laís, André, Estellinha, Grazi, Anelise, Leidi, Xulita, Estela, Pri, Mari, Cleiton, Jonas, Tales, Téo, Matheus e aos já distantes, porém, sempre presentes, Pri, Júlio, Dedé, Leandro e Paulo Fabrício.

Aos meus amigos de Lavras, aos meus amigos de Formiga, aos meus amigos espalhados por aí, aos meus familiares que sempre participam das minhas conquistas, cada um com sua parcela.

Ao Rodrigo, pelas análises de RMN e a Robertinha, pelas análises de RX. Agradeço aos membros da banca por aceitarem o convite.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Química e ao CAPQ, pela oportunidade e estrutura, e à CAPES e ao CNPq, pelo essencial financiamento.

Obrigada a todos! Nesse período eu aprendi que nem sempre o caminho que se mostra mais coerente é o que vai nos fazer feliz. Seguir o coração faz bem pra alma, pro corpo e pra mente. As conquistas fluem...

RESUMO

A transformação da biomassa tem sido muito estudada por se tratar de matéria-prima renovável e ser o principal insumo das biorrefinarias. Um dos principais componentes da biomassa é a celulose, polímero capaz de fornecer diversos produtos de interesse, como a glicose (matéria prima para produção de bioetanol) e o hidroximetilfurfural (molécula base na indústria química). A transformação da biomassa, assim como da celulose, pode ocorrer de muitas maneiras. Uma delas é a hidrólise ácida, que pode utilizar diferentes catalisadores. A hidrólise ácida utilizando heteropoliácidos tem apresentado resultados interessantes, quando comparada à hidrólise utilizando ácidos minerais ou outros catalisadores sólidos ácidos. Nesse contexto, esse trabalho se dividiu em três partes. A primeira parte é uma revisão bibliográfica na qual se apresentam os avanços da utilização de heteropoliácidos em reações de transformação da biomassa para a produção de biocombustíveis e o reaproveitamento dos coprodutos. Na segunda parte, apresenta-se um trabalho sobre a produção e a caracterização de catalisadores do heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) suportado em carvão ativado comercial e que foram utilizados em reações de hidrólise ácida de celulose em fase heterogênea. Por fim, na terceira parte apresenta-se um trabalho realizado com o objetivo de sintetizar e caracterizar, a partir do HPW, heteropolissais contendo diferentes números de átomos de vanádio: $K_4[PVW_{11}O_{40}]$ (KPWV₁) e $K_6[PV_3W_9O_{40}]$ (KPWV₃), e aplicá-los como catalisadores na hidrólise da celulose em fase homogênea. Com isso, este trabalho visa contribuir com os estudos de utilização de heteropoliácidos como catalisadores em reações de hidrólise da celulose, bem como desenvolver catalisadores aptos a obter produtos de interesse da indústria química.

Palavras-chave: Heteropoliácidos. Biomassa. Celulose. Catálise homogênea. Catálise heterogênea.

ABSTRACT

The biomass transformation has been studied extensively considering that is a renewable raw material and is the main feedstock in biorefineries. The major component of biomass is cellulose, a polymer able to provide various products of interest, such as glucose (raw material for bioethanol production) and hydroxymethylfurfural (basic molecule in chemistry industry). The conversion of biomass and cellulose can occur in many ways. One of them is the acid hydrolysis, which may use different catalysts. Acid hydrolysis using heteropolyacids has shown interesting results compared to conventional hydrolysis using mineral acids or other strong solid acid catalysts. In this context, this study was divided in three parts. The first one is a literature review that presents the advances in the use of heteropolyacids in reactions of biomass transformation for biofuel production and recycling of byproducts. The second part presents a paper about the production and characterization of catalysts, using the heteropolyacid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) supported on activated carbon. They were used as a catalyst in acid hydrolysis reactions of cellulose in heterogeneous phase. The third part presents a work that aimed to synthesize and characterize, from HPW, heteropoly salts containing different numbers of vanadium atoms: $\text{K}_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ (KPWV₁) and $\text{K}_6[\text{PV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]$ (KPWV₃), and apply them as catalysts in cellulose hydrolysis in homogeneous phase. Thus, this study aims to contribute with investigations that use heteropolyacids as catalysts in the hydrolysis of cellulose and also develop catalysts able to obtain products of interest to the chemical industry.

Keywords: Heteropolyacids. Biomass. Cellulose. Homogeneous catalysis. Heterogeneous catalysis.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	10
1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1	Celulose.....	11
2.2	Hidrólise da celulose	13
2.3	Heteropolicompostos	15
2.3.1	Heteropoliácidos (HPAs).....	16
2.4	Catálise utilizando heteropoliácidos.....	18
	REFERÊNCIAS.....	20
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS.....	23
	ARTIGO 1 HETEROPOLIÁCIDOS: UTILIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS E REAPROVEITAMENTO DE COPRODUTOS	23
	ARTIGO 2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE $H_3PW_{12}O_{40}$ SUPORTADOS EM CARVÃO ATIVADO PARA USO NA HIDRÓLISE DA CELULOSE	47
	ARTIGO 3 HIDRÓLISE DE CELULOSE UTILIZANDO DIFERENTES HETEROPOLIÁCIDOS COMO CATALISADORES	64
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Devido ao grande crescimento mundial, torna-se cada vez mais necessário o desenvolvimento de tecnologias para a geração de combustíveis e de insumos para as indústrias. A transformação da biomassa tem sido muito estudada, por se tratar de uma matéria-prima renovável e apresentar muitas possibilidades de transformação para esses fins.

A biomassa vegetal é composta, basicamente, de celulose, hemiceluloses e lignina, e cada um desses componentes pode gerar diferentes produtos. A celulose é um polímero capaz de fornecer unidades de glicose (matéria-prima para a produção de bioetanol) e outros produtos, como o hidroximetilfurfural (molécula base para a produção de diversas outras). A transformação da celulose e da biomassa pode ocorrer de muitas maneiras, sendo uma delas a hidrólise ácida, que pode utilizar diferentes catalisadores. A hidrólise utilizando heteropoliácidos tem apresentado resultados interessantes, quando comparada à hidrólise utilizando ácidos minerais ou outros catalisadores sólidos ácidos.

Os heteropoliácidos são *clusters* iônicos bastante estáveis termicamente, com elevada acidez, solúveis em solventes orgânicos e água e podem ser utilizados em reações em fase homogênea, heterogênea e em sistemas bifásicos.

Nesse contexto, o presente trabalho se divide em três partes. Na primeira parte faz-se uma revisão bibliográfica sobre a utilização de heteropoliácidos na transformação da biomassa. Na segunda e na terceira partes apresentam-se trabalhos sobre a utilização de heteropoliácidos na hidrólise da celulose em fase heterogênea e homogênea, respectivamente.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Celulose

A celulose é o componente principal de toda biomassa vegetal e representa, aproximadamente, 50% da composição de todas as madeiras, sejam coníferas ou folhosas (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009). É um polímero natural, com alto peso molecular, constituído de unidades de D-glicose, em um arranjo linear e cristalino (BARNETT; JERONIMIDIS, 2003). A função da celulose é estrutural e, por meio de sua hidrólise, obtêm-se unidades de glicose que poderão ser fermentadas para a produção de álcool ou serem utilizadas como precursores na síntese de diversos compostos (SRIRANGAN et al., 2012). Na Figura 1 está representada uma cadeia de celulose em que n representa o grau de polimerização (GP), ou seja, a quantidade de unidades de glicose na cadeia (ZUGENMAIER, 2008).

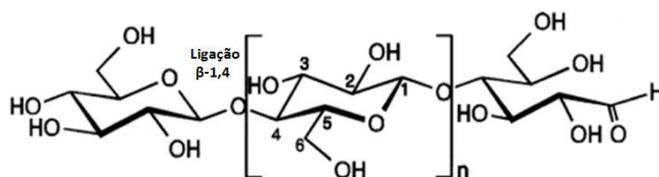


Figura 1 Cadeia de celulose com destaque para a unidade glicose

A celulose é insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e bases à temperatura ambiente. Suas unidades de glicose estão unidas por ligações glicosídicas β -1,4 (BURTON; GIDLEY; FINCHER, 2010). Moléculas de celulose têm uma grande tendência em formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (Figura 2), devido aos grupos hidroxilas (FENGEL; WEGENER, 1984).

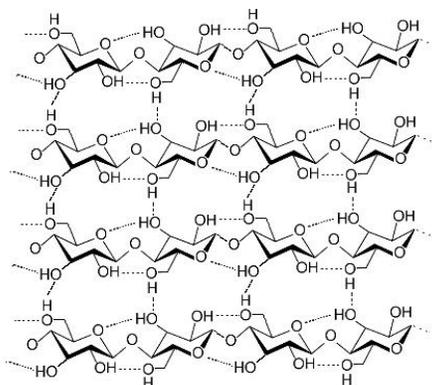


Figura 2 Representação das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares da celulose

Para a obtenção da celulose a partir dos materiais lignocelulósicos, a biomassa vegetal passa por um pré-tratamento cuja função é deixar a celulose mais acessível, o que ocorre devido à remoção de parte da lignina e das hemiceluloses. Na Figura 3 mostra-se, esquematicamente, a maior acessibilidade às fibras de celulose após o pré-tratamento da matéria-prima (BALAT, 2011), que pode ocorrer por diversos processos, como físicos (picadores, moagem), físico-químicos (explosão a vapor/auto hidrólise, hidrotermólise), químicos (agentes oxidantes, ácidos diluídos, álcalis, solventes orgânicos) ou biológicos (KUMAR et al., 2009; SARKAR et al., 2011).

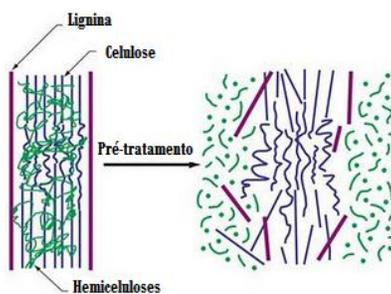


Figura 3 Efeito do pré-tratamento nos componentes da biomassa. Adaptado de Balat (2011)

2.2 Hidrólise da celulose

A celulose pode sofrer hidrólise, que equivale à ruptura nas ligações hemiacetálicas entre as unidades de glicose, alterando propriedades como viscosidade, peso molecular, resistência, etc. O rompimento nem sempre é desejado, a não ser que o objetivo seja obter açúcares (KAMIDE, 2005). A hidrólise pode ser ácida ou enzimática e depende da origem da celulose, da concentração dos reagentes, da temperatura, etc. Além disso, a reação pode ocorrer em fase homogênea ou heterogênea, dependendo da solubilidade da celulose no meio de reação (BALAT, 2011).

Na hidrólise ácida, os ácidos penetram na estrutura e são capazes de quebrar a celulose para gerar açúcares. A hidrólise ocorre nas ligações glicosídicas, como pode ser observado na Figura 4.

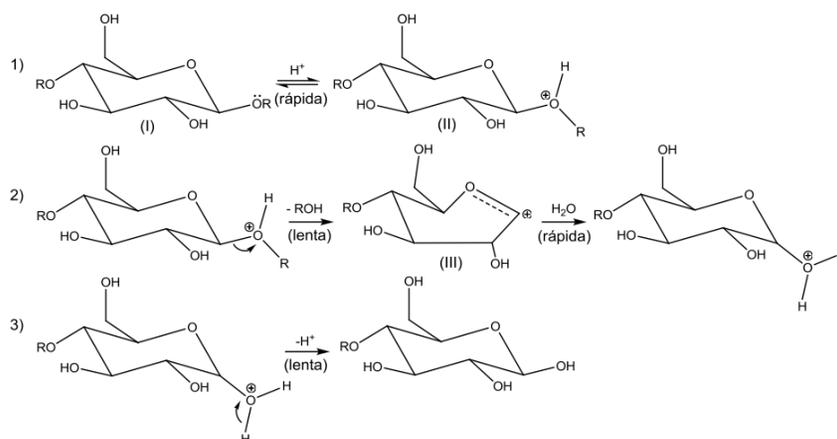


Figura 4 Esquema proposto para a hidrólise ácida das ligações hemiacetálicas (FENGEL; WEGENER, 1984)

Além da glicose, também podem ser gerados outros açúcares e, caso a hidrólise não seja interrompida, também inúmeros produtos de degradação (Figura 5). O processo de hidrólise ácida utilizando ácidos minerais

concentrados apresenta algumas desvantagens, como uso de temperaturas elevadas, dificuldade na interrupção da reação, risco de corrosão dos equipamentos, geração de efluentes ácidos, etc. (SARKAR et al., 2011).

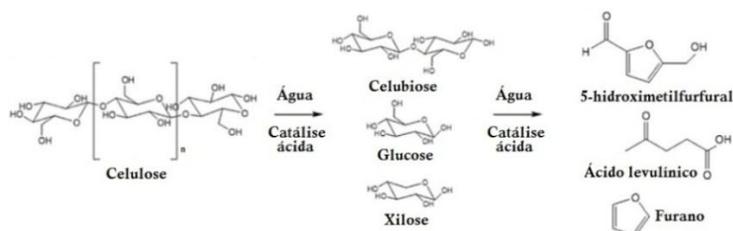


Figura 5 Produtos de degradação da celulose. Adaptado de Tian et al. (2010)

Em comparação com a hidrólise ácida, a hidrólise enzimática requer condições mais brandas de operação e tem um menor gasto de energia, além da baixa toxicidade e baixa corrosão dos equipamentos. Porém, vários fatores reacionais, como temperatura, pH, concentração de substrato, etc., influenciam o rendimento da conversão e devem ser controlados. Uma variação desses fatores, fora das condições ideais, pode levar à inibição da hidrólise. Além disso, o alto custo das enzimas pode inviabilizar o processo (ALVIRA et al., 2010; BALAT, 2011). O modo de ação das enzimas celulolíticas está demonstrado na Figura 6.

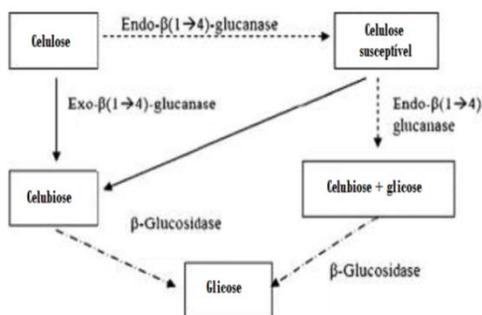


Figura 6 Modo de ação das enzimas celulolíticas. Adaptado de Balat (2011)

De acordo com esses dois processos, o desenvolvimento de um método economicamente e ambientalmente sustentável, com condições reacionais brandas e alta seletividade, é essencial. Também deve ser utilizado um catalisador reciclável e que possa ser facilmente separado do meio reacional. Nesse contexto, tem-se estudado a utilização de heteropoliácidos para a hidrólise da celulose (TIAN et al., 2010).

2.3 Heteropolicompostos

O primeiro relato sobre heteropolicompostos, também chamados de polioxometalatos, data de 1826, quando Berzelius sintetizou o primeiro heteropolissal, observado por meio de um precipitado amarelo (BERZELIUS, 1826), obtido de acordo com a reação descrita na Figura 7.

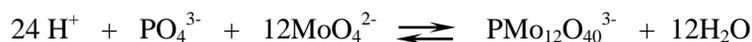


Figura 7 Reação de obtenção do primeiro heteropolissal

Após Berzelius, diversos pesquisadores, como Svanberg, Struve, Marignac, passaram a relatar sobre os heteropolicompostos e, em 1908, muitos já eram conhecidos. Em 1933, J. F. Keggin desvendou uma estrutura por meio do estudo de difração de raios X de pó. Essa estrutura foi batizada com o nome de seu descobridor, passando a ser conhecida como estrutura de Keggin. No início dos anos 1970, a química dos heteropolicompostos começou a sua expansão e seu estudo foi ampliado por meio de vários grupos de pesquisa formados em todo o mundo (BAKER; GLICK, 1998; KATSOU LIS, 1998; POPE, 1983).

Por definição, os heteropolicompostos são *clusters* iônicos de óxidos metálicos de forma geral $[\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$ ou $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$, em que o M é um metal de transição no seu mais alto estado de oxidação (geralmente V, Mo, W) e o X é

um heteroátomo (geralmente P, Si, B). Quando os heteropoliânions estão na forma protônica, são chamados de heteropoliácidos (HPAs) (POPE, 1983).

2.3.1 Heteropoliácidos (HPAs)

Os HPAs têm diversos tamanhos e estruturas. As estruturas de Keggin são as mais conhecidas e as mais utilizadas como catalisadores. Sua estrutura, de fórmula geral $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, apresenta um tetraedro central XO_4 circundado por doze octaedros MO_6 , como pode ser observado na Figura 8. Os doze octaedros são divididos em quatro grupos M_3O_{13} (tríade), os quais apresentam os três octaedros MO_6 ligados por meio de arestas. Cada tríade M_3O_{13} se liga por meio do compartilhamento de vértices, tendo um vértice comum com o heteroátomo central (BAKER; GLICK, 1998). As diferenças nas propriedades dos HPAs estão largamente associadas com a escolha do átomo do metal central. Os heteroátomos, geralmente, têm menos influência (MULLER et al., 1998).

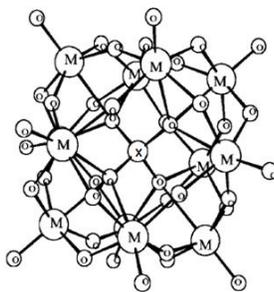


Figura 8 Estrutura de Keggin para o ânion $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$. Adaptado de Brown et al. (1977)

Os HPAs são bastante estáveis até 300-400 °C, dependendo de sua composição, e permitem operação em condições mais amenas. A estabilidade térmica das estruturas de Keggin é definida como a temperatura em que todos os

cátions dos ácidos são perdidos. A perda dos últimos cátions, em aproximadamente 600 °C, faz com que ocorra a perda da atividade catalítica do HPA (KOZHEVNIKOV, 2007). Na Figura 9 está representada, esquematicamente, a perda dos cátions para o ácido $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW). O HPW é o HPA mais estável termicamente (TIMOFEEVA, 2003).

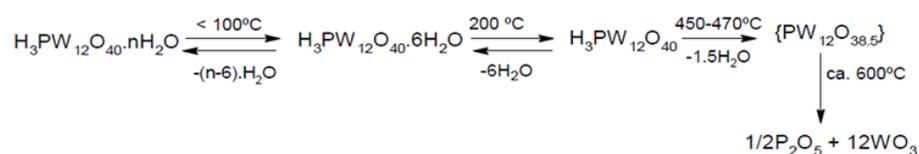


Figura 9 Perda de cátions no HPW. Adaptado de Kozhevnikov (2007)

Além da estabilidade, os HPAs são extremamente solúveis em água e solventes orgânicos, e também apresentam propriedades de oxirredução. Diferentes potenciais de oxidação podem ser encontrados combinando átomos e, com isso, um grande número de compostos com características gerais similares podem ser obtidos e com ampla gama de potenciais de oxidação (SADAKANE; STECKHAN, 1998).

Uma das principais características para aplicação dos HPAs é sua alta acidez, geralmente maior que os ácidos minerais (como H_2SO_4), sendo o HPW o mais ácido, comparado com outros HPAs (TIMOFEEVA, 2003). A alta acidez pode ser explicada pela teoria da atração eletrostática. Nos HPAs, as cargas negativas estão deslocalizadas em um número maior de átomos de oxigênio, apresentando uma carga efetiva sobre cada próton menor do que em outro ácido (PASSONI, 1998).

2.4 Catálise utilizando heteropoliácidos

A aplicação de HPAs em catálise é muito ampla, pois podem ser utilizados em fase homogênea ou heterogênea e em reações bifásicas (GUO et al., 2012; OKUHARA; MIZUNO; MISONO, 2001). Geralmente, os HPAs mais utilizados são os que apresentam o tungstênio na estrutura, devido à forte acidez, à alta estabilidade térmica e ao baixo potencial de oxidação, quando comparado com os HPAs de molibdênio (KOZHEVNIKOV, 2007; PUTAJ; LEFEBVRE, 2011).

Em fase homogênea, os heteropoliácidos podem catalisar uma grande quantidade de reações, sendo mais eficientes e apresentando um processo mais limpo, quando comparado com a catálise utilizando ácidos minerais. Devido à elevada acidez, apresenta alta atividade, sendo possível utilizar menor quantidade de catalisador ou temperatura menor. Em princípio, o mecanismo de reação para a catálise em fase homogênea utilizando HPAs é o mesmo que utilizando ácidos minerais; porém, os HPAs são capazes de protonar o substrato mais facilmente do que os ácidos minerais (TIMOFEEVA, 2003). O problema limitante da utilização de HPAs em catálise homogênea é a dificuldade de reciclar o catalisador. Como o custo dos HPAs ainda é mais elevado do que o de ácidos minerais, a reciclabilidade é a chave para viabilizar sua utilização. Por outro lado, uma grande vantagem é a neutralização dos produtos, caso necessário, que utiliza uma quantidade muito menor de base, quando comparado a ácidos minerais (KOZHEVNIKOV, 1998; REN et al., 2010).

Assim como na catálise homogênea, a catálise heterogênea utilizando HPAs é mais eficiente, comparada a sistemas utilizando óxidos ácidos, aluminas, zeólitas, etc. Por apresentar uma maior acidez, os HPAs suportados permitem uma reação em condições mais brandas (KOZHEVNIKOV, 1998). Uma alternativa para realizar a catálise heterogênea com HPAs é suportá-lo em

uma matriz de elevada área superficial. Suportar os HPAs é importante, pois eles têm área superficial muito baixa (1 a 10 m²g⁻¹). Uma das possibilidades de suporte é o carvão ativado, material carbonáceo que apresenta boa interação com heteropoliácidos, podendo ser produzidos catalisadores de elevada acidez (KOZHEVNIKOV, 2009; MIZUNO; MISONO, 1998). Um grande problema na catálise heterogênea é a dificuldade na regeneração dos catalisadores. Porém, a grande vantagem de sistemas heterogêneos é a facilidade na separação do catalisador do meio reacional, que é uma etapa onerosa do processo (KOZHEVNIKOV, 2007).

REFERÊNCIAS

- ALVIRA, P. et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 13, p. 4851-4861, July 2010.
- BAKER, L. C. W.; GLICK, D. C. Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, n. 1, p. 3-50, Feb. 1998.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 52, n. 2, p. 858-875, Feb. 2011.
- BARNETT, J. R.; JERONIMIDIS, G. **Wood quality and its biological basis**. Hoboken: Blackwell, 2003. 240 p.
- BERZELIUS, J. J. Ueber die Schwefelsalze. **Annalen der Physik**, Leipzig, v. 83, n. 6, p. 137-158, 1826.
- BROWN, G. M. et al. Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$: the true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data. **Acta Crystallographica B**, Hoboken, v. 33, n. 4, p. 1038- 1046, Apr. 1977.
- BURTON, R. A.; GIDLEY, M. J.; FINCHER, G. B. Heterogeneity in the chemistry, structure and function of plant cell walls. **Nature Chemical Biology**, London, v. 6, n. 10, p. 724-732, Oct. 2010.
- EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Pulp and paper chemistry and technology: wood chemistry and wood biotechnology**. Berlin: W. Gruyter, 2009. 308 p.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood and cellulosic chemistry**. Berlin: W. Gruyter, 1984. 613 p.
- GUO, F. et al. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 38, n. 5, p. 672-690, Oct. 2012.

KAMIDE, K. **Cellulose and cellulose derivatives: molecular characterization and its applications.** Amsterdam: Elsevier, 2005. 652 p.

KATSOUKLIS, D. E. A survey of applications of polyoxometalates. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, n. 1, p. 359-388, Feb. 1998.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, n. 1, p. 171-198, Feb. 1998.

_____. Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids: approaches to catalyst deactivation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 305, n. 1/2, p. 104-111, June 2009.

_____. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 262, n. 1/2, p. 86-92, Feb. 2007.

KUMAR, P. et al. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 48, n. 8, p. 3713-3729, 2009.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, n. 1, p. 199-218, Feb. 1998.

MULLER, A. et al. Polyoxometalates: very large clusters-nanoscale magnets. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, n. 1, p. 239-271, Feb. 1998.

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M. Catalysis by heteropoly compounds-recent developments. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 222, n. 1/2, p. 63-77, Dec. 2001.

PASSONI, L. C. **Oxidação catalítica direta de benzeno a fenol utilizando paládio e heteropoliácido.** 1998. 89 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

POPE, M. T. **Heteropoly and isopoly oxometalates.** Berlin: Springer, 1983. 180 p.

PUTAJ, P.; LEFEBVRE, F. Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 255, n. 15, p. 1642-1685, Aug. 2011.

REN, Y. et al. Progress of the application of mesoporous silica-supported heteropolyacids in heterogeneous catalysis and preparation of nanostructured metal oxides. **Materials**, Surrey, v. 3, n. 2, p. 764-785, 2010.

SADAKANE, M.; STECKHAN, E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, n. 1, p. 219-238, Feb. 1998.

SARKAR, N. et al. Bioethanol production from agricultural wastes: an overview. **Renewable Energy**, Oxford, v. 37, p. 19-27, July 2011.

SRIRANGAN, K. et al. Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources. **Applied Energy**, London, v. 100, p. 172-186, June 2012.

TIAN, J. et al. Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 3, p. 587-594, June 2010.

TIMOFEEVA, M. Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 256, n. 1/2, p. 19-35, Dec. 2003.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline cellulose and derivatives**. Berlin: Springer, 2008. 295 p.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1

**HETEROPOLIÁCIDOS: UTILIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS E REAPROVEITAMENTO DE COPRODUTOS**

**Artigo redigido conforme norma da revista Química Nova “Versão
Preliminar”**

Ana Carolina Cunha Arantes, Maria Lucia Bianchi *

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química. Caixa Postal 3037.
CEP 37200-000, Lavras, MG, Brasil

* e-mail: bianchi@dqi.ufla.br

Abstract

Heteropolyacids: Utilization in biofuels production and reuse of coproducts. Heteropolyacids are a class of compounds that can be used to catalyze a great range of reactions, either in homogeneous or heterogeneous phase, in view of they have good stability, solubility and high acidity. These compounds show good applicability in biofuels production, as are exhibited in a variety of reports. This review presents the application of heteropolyacids in the production of biofuels in the last years, focusing on biodiesel and bioethanol.

Keywords: Heteropolyacids. Bioethanol. Biodiesel. Glycerol.

Introdução

Os heteropoliácidos (HPAs) podem ser empregados como catalisadores em uma grande variedade de reações químicas, pois têm propriedades catalíticas de acidez e oxirredução. Esses compostos são termicamente estáveis, extremamente solúveis em água e solventes orgânicos e podem ser utilizados em reações de fase homogênea, heterogênea e reações bifásicas (TIMOFEEVA,2003). Além disso, vários autores (CHENG et al., 2011; FAN et al., 2011; ZHAO et al., 2011) mencionam a possibilidade de reciclagem desse catalisador, o que faz com que seu uso seja vantajoso, se o objetivo for o desenvolvimento de processos que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente, princípios consonantes com os da Química Verde.

Muitos estudos abordam a possibilidade de utilização de HPAs em processos de transformação da biomassa, uma vez que esses catalisadores têm potencial de reaproveitamento, além de abrangerem uma área de pesquisa que tem se desenvolvido muito (GUO et al., 2012). Os estudos com biomassa visam transformar seus componentes em insumos para a indústria química (etileno, compostos fenólicos, furfural, etc.) e biocombustíveis (principalmente bioetanol e biodiesel), pois apresentam grande potencial para substituir os combustíveis de origem não renovável. As rotas de produção desses combustíveis são variadas e desenvolver sínteses economicamente, ambientalmente e politicamente viáveis é um grande desafio (FITZPATRICK et al., 2010; GOLDEMBERG, 2009; RODRIGUES, 2011; SCHUCHARDT; RIBEIRO; GONÇALVES, 2001).

Esse trabalho foi realizado com o objetivo de mostrar os avanços da utilização de heteropoliácidos em reações de transformação da biomassa para a produção de biocombustíveis e o reaproveitamento dos coprodutos.

Heteropolicompostos

O primeiro relato sobre heteropolicompostos, ou polioxometalatos, data de 1826, quando Berzelius sintetizou o primeiro heteropolissal, observado por meio de um precipitado amarelo (BERZELIUS, 1826). Por definição, os heteropolicompostos são clusters iônicos de óxidos metálicos de forma geral $[M_mO_y]^{p-}$ ou $[X_xM_mO_y]^{q-}$. O M é um metal de transição no seu mais alto estado de oxidação (geralmente V, Mo ou W) e o X é um heteroátomo (geralmente Si, B, P, As). Quando os heteropoliânions estão na sua forma protônica, são chamados de heteropoliácidos (HPAs) (POPE, 1983).

Existem várias estruturas para os heteropolicompostos que apresentam diferentes fórmulas. Elas são classificadas de acordo com a razão entre heteroátomos e poliátomos. As estruturas mais utilizadas são as de Keggin, desvendadas por J. F. Keggin, em 1933, com estudos de raios X (MULLER et al., 1998). As estruturas de Keggin são descritas a partir de três partes (primária, secundária e terciária).

A estrutura primária (Figura 1a) consiste no poliânion baseada em um tetraedro central (XO_4) rodeado por 12 octaedros (MO_6). A estrutura secundária (Figura 1b) diz respeito ao arranjo tridimensional do poliânion e contraíons. O parâmetro de célula é obtido pelo empacotamento de cada ânion, formando uma estrutura cúbica de corpo centrado. Já a estrutura terciária (Figura 1c) representa a maneira na qual a estrutura secundária se agrupa em partículas sólidas e está relacionada ao volume de poros, à área superficial e ao tamanho das partículas (MIZUNO; MISONO, 1998).

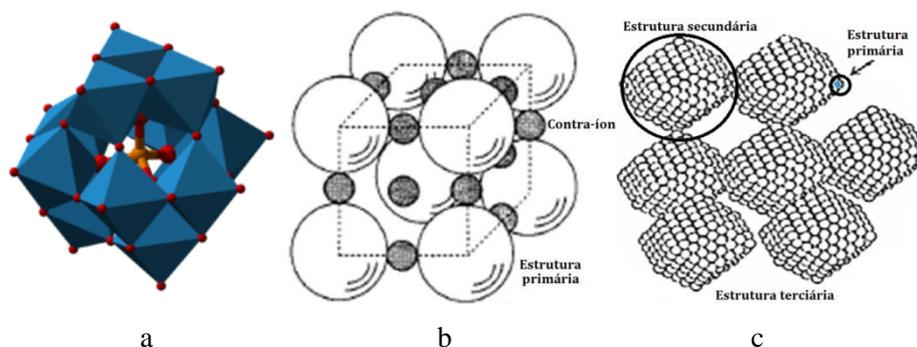


Figura 1 a) Estrutura primária, b) estrutura secundária e c) estrutura terciária proposta para os heteropolicompostos (adaptado de Mizuno e Misono 1998)

As diferenças nas propriedades físicas dos heteropoliácidos (HPAs) estão largamente associadas com a escolha do átomo do metal central e os heteroátomos têm, geralmente, menos influência. Os heteropoliácidos apresentam boa estabilidade térmica (300-400°C), boa solubilidade em água e em solventes orgânicos e alta acidez, geralmente maior que os ácidos minerais (como H_2SO_4), sendo uma das principais características para aplicação de HPAs em catálise (KOZHEVNIKOV, 2007). Sua aplicação em catálise é muito ampla, pois podem ser utilizados em catálise ácida em fase homogênea ou heterogênea e em reações bifásicas. O $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) é o mais utilizado em catálise, por ser bastante estável e ácido (TIMOFEEVA, 2003).

A síntese dos heteropolicompostos, geralmente, é realizada a partir dos oxoânions dos elementos envolvidos, tais como molibdatos, vanadatos, tungstatos e fosfatos. Após a dissolução desses sais em água, o meio é acidificado e o HPA formado. A reação (Figura 2) demonstra a síntese do HPW (POPE, 1983). As reações estequiométricas guiam a síntese, porém, um excesso de heteroátomo e controle rigoroso de temperatura e pH podem ser necessários.

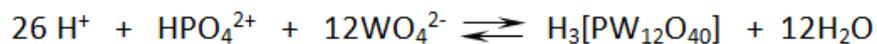


Figura 2 Reação teórica da síntese do HPW (adaptado de Pope, 1983)

Produção de bioetanol

O etanol de primeira geração é o álcool etílico produzido, há muito tempo, a partir da fermentação de açúcares (Figura 3a), que pode ter diversas origens, como a cana-de-açúcar, o milho e o arroz (MELO, 1981). O etanol de segunda geração é produzido a partir de materiais lignocelulósicos (Figura 3b), como resíduos ou coprodutos da produção e da transformação da biomassa (DIAS et al., 2012).

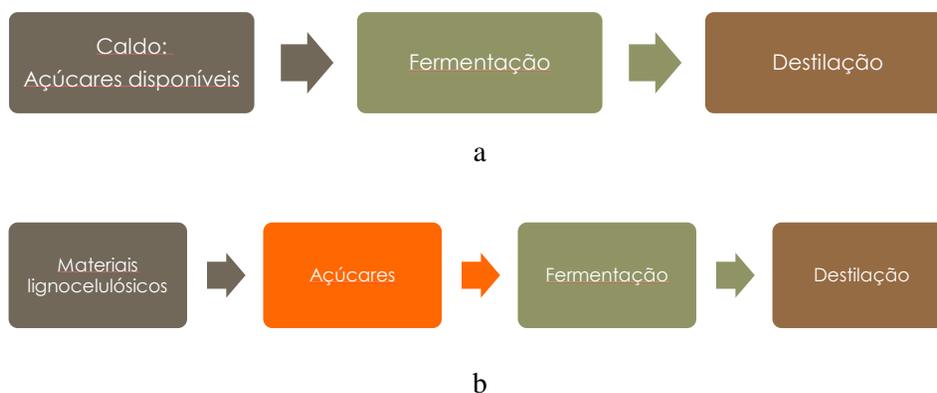


Figura 3 a) Produção de etanol de primeira geração; b) produção de etanol de segunda geração

A partir de materiais lignocelulósicos, utilizando diferentes tratamentos, podem ser obtidos açúcares passíveis de fermentação para a produção de álcool combustível, diferente do etanol de primeira geração, em que os açúcares fermentescíveis já estão disponíveis no caldo ou na seiva da planta, sem a necessidade de tratá-los (JAFARI et al., 2011).

Os materiais lignocelulósicos estão presentes em toda forma de biomassa vegetal. Sua composição básica compreende a celulose, hemiceluloses e a lignina (D'ALMEIDA, 1988). A primeira etapa para a produção de bioetanol é o pré-tratamento da matéria-prima, que é a desestruturação do material lignocelulósico, que pode ocorrer por processos químicos, físicos ou biológicos. A função do pré-tratamento é deixar a celulose mais acessível, o que pode ocorrer devido à remoção de parte da lignina e das hemiceluloses (SARKAR et al., 2011). Depois do pré-tratamento, o material passa pela hidrólise, que pode ser alcalina, enzimática ou ácida, gerando os açúcares (ALVIRA et al., 2010), os quais, após o processo de fermentação e destilação, fornecem o álcool combustível (GONZÁLEZ-GARCÍA; MOREIRA; FEJOO, 2010).

Apesar do fato de o etanol poder ser preparado a partir da celulose, os processos que levam a isso não são tão simples e a complexidade do material lignocelulósico ainda é uma barreira a ser transposta. São necessários, ainda, vários estudos e o aprimoramento dos processos já utilizados para que se tenham bons rendimentos e alta seletividade na obtenção dos produtos desejados. Para isso, novas pesquisas devem ser conduzidas e plantas-piloto devem ser utilizadas para a obtenção de dados efetivos que mostrem as reais dificuldades da obtenção do etanol de segunda geração em larga escala.

Assim, os desafios para a produção de etanol a partir da celulose são muitos e, dentre eles, podem-se destacar o pré-tratamento (processamento) adequado do material lignocelulósico (que é muito heterogêneo e depende de métodos avançados) e a hidrólise da celulose (Banco Nacional do Desenvolvimento - BNDES, 2008).

A celulose é o componente principal de toda biomassa vegetal e representa aproximadamente 50% da composição de todas as madeiras, sejam coníferas ou folhosas (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009). É um polímero natural, com alto peso molecular, constituído de unidades de D-

glicose, em um arranjo linear e cristalino (BARNETT; JERONIMIDIS, 2003). A função da celulose é estrutural e, por meio de sua hidrólise, obtêm-se unidades de glicose que poderão ser fermentadas para a produção de álcool (SRIRANGAN et al., 2012). Na Figura 4 está representada uma cadeia de celulose, em que n representa o grau de polimerização (GP), ou seja, a quantidade de unidades de glicose na cadeia (ZUGENMAIER, 2008).

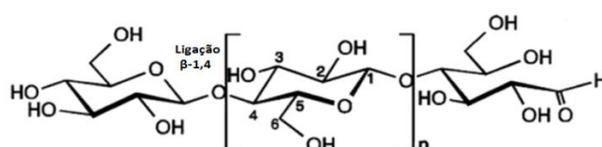


Figura 4 Cadeia de celulose com destaque para a unidade glicose

A celulose é insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente. Suas unidades de glicose estão unidas por ligações glicosídicas β -1,4 (BURTON; GIDLEY; FINCHER, 2010). Moléculas de celulose têm grande tendência em formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (Figura 5), devido aos vários grupos hidroxilas disponíveis (FENGEL; WEGENER, 1984).

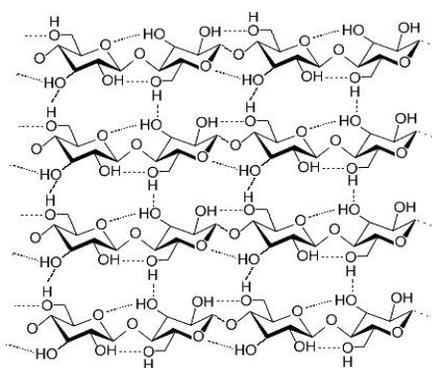


Figura 5 Representação das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares da celulose

A celulose pode sofrer hidrólise, que equivale à ruptura nas ligações hemiacetálicas entre as unidades de glicose. A hidrólise, ou a degradação da celulose, leva ao rompimento das cadeias e altera as propriedades, como viscosidade, peso molecular, resistência, etc. O rompimento nem sempre é desejado, a não ser que o objetivo seja obter açúcares (KAMIDE, 2005). A hidrólise pode ser ácida (Figura 6), alcalina ou enzimática, e depende da origem da celulose, da concentração dos reagentes, da temperatura, etc. A hidrólise pode ocorrer em fase homogênea ou heterogênea, dependendo da solubilidade da celulose no meio de reação (BALAT, 2011).

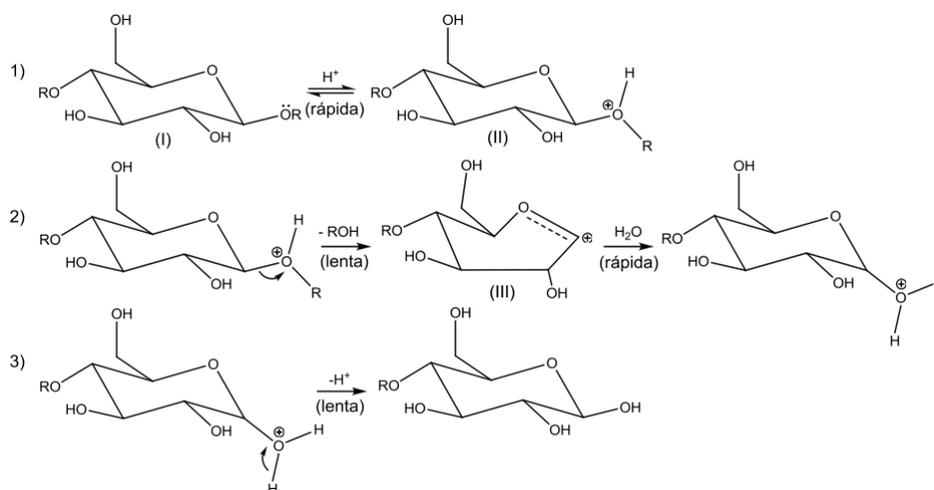


Figura 6 Esquema proposto para a hidrólise ácida das ligações hemiacetálicas (FENGEL, 1984)

Existem estudos comparativos entre diversos tipos de catalisadores para a transformação da celulose. A hidrólise ácida utilizando heteropoliácidos tem apresentado diversas vantagens em relação aos processos que utilizam ácidos inorgânicos. Tian e colaboradores (2010) utilizaram o $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) para catalisar a hidrólise da celulose à glicose. Os autores otimizaram as condições de reação, tais como quantidade de catalisador, tempo de reação, temperatura e

quantidade de celulose. Alto rendimento em glicose (50,5%), seletividade maior que 90%, a 180 °C por 2 horas, com razão de massa de celulose por HPW de 0,42, foi encontrada. Os resultados mostram que o HPW é um catalisador promissor para a catálise ácida da hidrólise da celulose.

Tian e colaboradores (2011) sintetizaram uma série de sais de heteropolitungstato $C_{S_x}H_{3-x}PW_{12}O_{40}$ e os aplicaram na hidrólise seletiva de celulose microcristalina para transformação em açúcares em fase aquosa. Uma série de $C_{S_x}H_yPW_{12}O_{40}$ foi ativa para hidrólise da celulose em glicose e açúcares redutores totais (ART) (Figura 7), que são produtos importantes para a aplicação em biocombustíveis. A conversão da celulose em ART aumentou com o aumento da acidez do catalisador. $CsH_2PW_{12}O_{40}$ apresentou a melhor atividade catalítica em termos de conversão de celulose e rendimento em ART e glicose, enquanto $Cs_{2,2}H_{0,8}PW_{12}O_{40}$ apresentou a mais alta seletividade para ART e glicose.

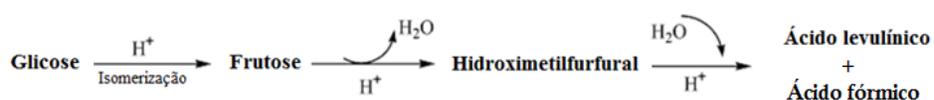


Figura 7 Reação secundária da glicose à ART catalisada por $C_{S_x}H_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (adaptada de Tian e colaboradores, 2011)

Cheng e colaboradores (2011) realizaram a hidrólise de polissacarídeos para a produção de glicose, utilizando como catalisador heterogêneo um heteropoliácido micelar $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]H_2PW_{12}O_{40}$ (HPA-M), preparado a partir de um surfactante e o HPW. A utilização do HPA-M tenta superar a limitação da insolubilidade da celulose e facilitar a transferência de massa em um sistema heterogêneo sólido-sólido, devido ao seu caráter anfílico. Esse catalisador apresentou alta seletividade e atividade para a hidrólise de polissacarídeos, tanto amido como celulose. Os resultados mostraram que o

HPA-M é um catalisador efetivo para a produção de glicose e pode ser reutilizado por até seis vezes.

Shatalov e colaboradores (2000) investigaram reações de degradação da celulose por oxidação com O_2 em solução aquosa ácida e em solução com solvente orgânico na presença de heteropoliânions molibdovanadofosfato da série $[PMo_{(12-n)}V_nO_{40}]^{(3+n)-}$. A acidez e a ação dos heteropoliânions foram os fatores causadores da quebra da cadeia de celulose por meio de solvólise e reações de degradação oxidativa, respectivamente. A despolimerização oxidativa da celulose estava associada, principalmente, à ação do VO^{2+} , proveniente dos heteropoliânions por meio de sua dissociação em condições ácidas. O esquema proposto para a degradação encontra-se na Figura 8.

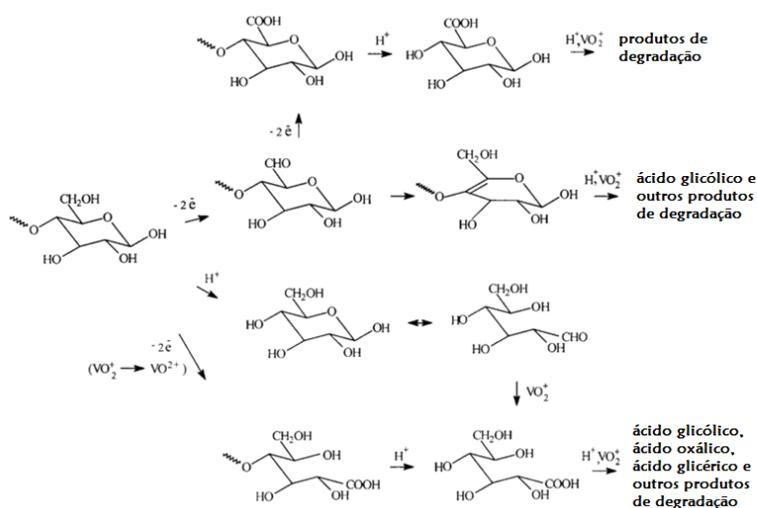


Figura 8 Mecanismo proposto para a degradação de celulose em condições aeróbicas na presença de HPA (adaptado de Shatalov e colaboradores, 2000)

Outro fator importante, que afeta a transformação da celulose, são os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Shimizu e colaboradores (2009) estudaram

os efeitos da acidez de Brønsted e Lewis na atividade e na seletividade da catálise por heteropoliácidos na hidrólise da celulose e da celubiose. Heteropoliácidos ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$), sais de cátions metálicos (M^{n+}) e $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ($\text{M}_{3/n}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) agem como catalisadores homogêneos efetivos na hidrólise da celubiose e da celulose à glicose e açúcares redutores totais (ART), respectivamente, em fase aquosa. Para catalisadores ácidos de Brønsted, incluindo ácidos inorgânicos e heteropoliácidos, a atividade de ambas as reações aumenta com a diminuição da entalpia de desprotonação, indicando que a alta acidez de Brønsted é mais favorável. Para $\text{M}_{3/n}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ de 11 tipos de íons metálicos (Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Y^{3+} , Sn^{4+} , Sc^{3+} , Ru^{3+} , Fe^{3+} , Hf^{4+} , Ga^{3+} e Al^{3+}), a taxa de hidrólise de celulose aumenta com a acidez de Lewis proveniente do cátion, enquanto a seletividade de açúcares redutores totais foi maior para cátions com acidez de Lewis moderada, como o Sn^{4+} e Ru^{3+} . Para a hidrólise da celubiose, celulose e lignoceluloses, HPW e $\text{Sn}_{0,75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ apresentam maior rendimento em ART, quando comparados ao H_2SO_4 .

Além da glicose, outros produtos podem ser formados a partir da hidrólise ácida da celulose, como o 5-hidroximetilfurfural (HMF) (Figura 9). Zhao e colaboradores (2011) desenvolveram um método limpo, economicamente e ambientalmente viável, de conversão de frutose a HMF na presença do HPA $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, em um sistema bifásico. Rendimento de HMF de 74% e seletividade de 94,7% foram obtidos em 60 minutos, a 115 °C. Outro ponto importante para esse catalisador foi a tolerância a altas concentrações de matéria-prima (50% em massa de frutose) e a possibilidade de reciclagem.

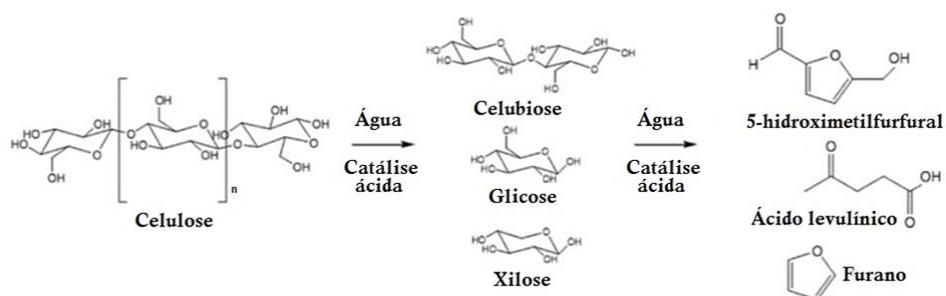


Figura 9 Produtos de degradação da celulose (adaptado de Tian et al., 2010)

Fan e colaboradores (2011) também produziram HMF a partir de frutose e glicose, porém, na presença do heteropolissal sólido $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, utilizado como catalisador heterogêneo. A frutose foi seletivamente desidratada a HMF com rendimento de 77,7% e seletividade de 93,8%, em 60 minutos, a 120 °C. Além disso, o $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ também exibiu atividade para a conversão da glicose a HMF. O catalisador se apresentou tolerante a altas concentrações de matéria-prima e pode ser reciclado. Os resultados mostram que o $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ é um excelente ácido para conversão de frutose e glicose a HMF.

Produção de biodiesel

Biodiesel é um combustível alternativo de queima mais limpa que o diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de recursos renováveis (YUSUF; KAMARUDIN; YAAKUB, 2011). O biodiesel pode ser adicionado ao diesel de petróleo, formando uma mistura, pois é perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral. Comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel é mais biodegradável, menos tóxico e livre de compostos sulfurados e aromáticos (PARENTE, 2003).

A produção do biodiesel pode ser realizada pela alcoólise de óleos vegetais e/ou gorduras animais ou pela esterificação de materiais graxos de

elevada acidez, na presença de um álcool de cadeia curta, mono-hidroxilado, mediante a utilização de um catalisador, que pode ser homogêneo ou heterogêneo (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005). Este biocombustível tem grande adaptabilidade aos motores do ciclo Diesel, configurando-se como uma alternativa técnica capaz de atender a toda a frota já existente movida a diesel de petróleo (GELLER; GOODRUM, 2004). Trata-se de um combustível obtido a partir de matéria-prima renovável, cujo uso nos motores resulta em uma redução na emissão de CO₂ na atmosfera, já que grande parte do CO₂ gerado na sua combustão é reabsorvida pelas plantas durante a fotossíntese (D'ARCE, 2005).

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos, dentre os quais se destacam a esterificação e a transesterificação. A reação de esterificação ocorre quando os ácidos graxos reagem com um álcool mono-hidroxilado, produzindo éster e água, como representado esquematicamente na Figura 10. Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos, como o ácido sulfúrico, porém, a utilização de HPAs vem apresentando resultados promissores (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011).

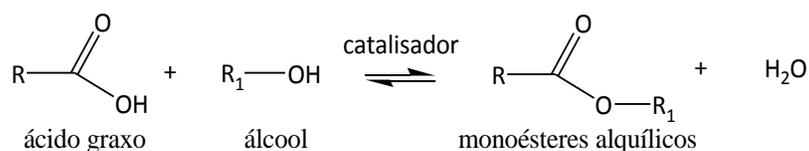


Figura 10 Reação de esterificação

A reação de transesterificação ocorre quando um triacilglicerol reage com um álcool mono-hidroxilado de cadeia curta na razão molar óleo:álcool de 1:3, formando ésteres e glicerol. A reação química dos materiais graxos é realizada, principalmente, com etanol (rota etílica) ou metanol (rota metílica), na presença de um catalisador básico (ex. alcóxidos metálicos) ou ácido (ex. heteropoliácidos). Na Figura 11 está representado um esquema da reação de

transesterificação. A transesterificação em meio alcalino homogêneo é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel no Brasil. Porém, nesse processo, o óleo deve ter um índice de acidez baixo, pois, do contrário, ocorre uma reação paralela e indesejada que consome o catalisador e forma sabão (MENANI, 2008).

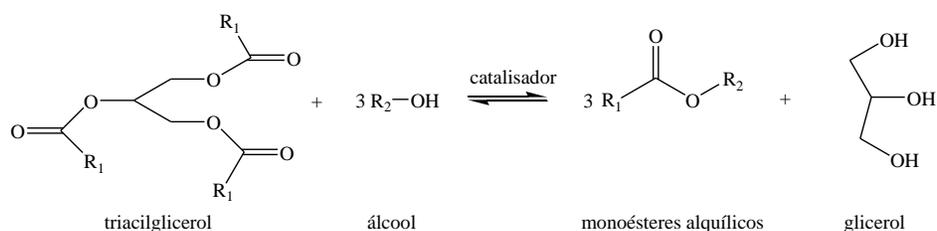


Figura 11 Reação de transesterificação

Com isso, os principais desafios da produção de biodiesel é dispor de matérias-primas que atendam às exigências reacionais ou desenvolver rotas catalíticas que permitam a utilização de diferentes matérias-primas. Em artigos de revisão nos quais se discutem tecnologias e atividade de catalisadores em reações em fase homogênea e heterogênea na obtenção de biodiesel, tópicos sobre heteropoliácidos são constantes, demonstrando sua importância cada vez maior na produção do biocombustível (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011; HELWANI et al., 2009; ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Os estudos demonstram as mais diversas possibilidades de utilização de diferentes HPAs, seja em reações de esterificação ou transesterificação, catálise em fase homogênea ou heterogênea, com catalisadores suportados ou não. Alsalme e colaboradores (2008) testaram a esterificação do ácido hexanoico e a transesterificação do propanoato de etila com excesso de metanol (razão molar 1:20), a 25 e a 60 °C, utilizando diferentes HPAs como catalisadores, em fase homogênea e heterogênea e compararam com catalisadores convencionais, como

o H_2SO_4 , Amberlyst-15 e zeólitas HY e H-Beta. A atividade catalítica intrínseca (frequência de *turnover*, TOF) dos HPAs é significativamente maior que os catalisadores convencionais ácidos. O valor do TOF diminuiu com a diminuição da força ácida dos catalisadores na ordem: $\text{HPW} \approx \text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > 15\% \text{HPW}/\text{Nb}_2\text{O}_5, 15\% \text{HPW}/\text{ZrO}_2, 15\% \text{HPW}/\text{TiO}_2 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HY}, \text{H-Beta} > \text{Amberlyst-15}$. $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ apresentou alta atividade catalítica, bem como alta estabilidade à lixiviação. HPAs suportados sofreram lixiviação e apresentaram uma contribuição significativa para a catálise homogênea. Tanto em fase homogênea como em fase heterogênea, as reações com HPAs apresentaram resultados melhores, quando comparados aos catalisadores convencionais.

Diversos estudos avaliando diferentes suportes para HPAs foram realizados para aplicação na produção de biodiesel. Por exemplo, Srilatha e colaboradores (2009) prepararam uma série de catalisadores contendo de 5% a 30% de HPW suportado em nióbia, para a esterificação de ácidos graxos utilizando metanol. Foi verificado que a atividade catalítica depende da quantidade de HPA e da temperatura de calcinação, tendo 25% de ácido e 400 °C apresentado a maior atividade quando o ácido está suportado em nióbia. Já Oliveira e colaboradores (2010) realizaram a esterificação do ácido oleico utilizando etanol, com o HPW variando de 5% a 60% suportado em zircônia. Os resultados apresentaram boa dispersão do ácido no suporte, detectando-o apenas na fase monoclinica da ZrO_2 comercial. Melhor desempenho foi obtido utilizando-se 20% de ácido, a 100 °C, 4 horas de reação e razão molar 1:6 (ácido: álcool). Foram observadas baixa lixiviação e boa reciclabilidade.

Bokade e Yadav (2007) estudaram a transesterificação de óleos vegetais (triglicérides), utilizando diferentes álcoois como metanol, etanol, propanol e octanol na produção de biodiesel e biolubrificantes. As atividades de diferentes suportes, como argila (K-10), carvão ativado, ZSM-5, H-beta e TS-1, foram

comparadas. Além disso, na argila, foram avaliados os efeitos da quantidade de HPA no suporte, os efeitos dos diferentes tipos de óleo, os efeitos dos diferentes tipos de álcoois e a seletividade baseada nos ésteres alquílicos formados. Eles verificaram que o HPW 10% suportado em argila apresentou-se como o melhor catalisador heterogêneo, o mais estável e o mais tolerante à presença de ácidos graxos livres para a transesterificação de diferentes tipos de óleos, utilizando diferentes tipos de álcoois para a obtenção de biodiesel e biolubrificantes.

Outra melhoria na transesterificação com HPAs foi obtida por Zhang e colaboradores (2010), utilizando micro-ondas. Foram utilizados diferentes catalisadores, tendo o $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sido o que apresentou maior conversão (Tabela 1). Os rendimentos de ésteres tiveram melhor eficiência quando foi utilizada radiação micro-ondas, comparada com o método convencional. O biodiesel obtido apresentou características físico-químicas condizentes com as normas de qualidade. Outros HPAs da série $\text{Cs}_x\text{H}_y\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ também foram estudados por outros autores para a produção de biodiesel (PESARESI et al., 2009).

Tabela 1 Resultados da transesterificação utilizando micro-ondas, na presença de diferentes catalisadores (adaptado de Zhang et al., 2010)

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo de reação (min)	Razão molar metanol/óleo	Rendimento da conversão
H_2SO_4	90	30	20:1	95,2±0,71
H_2SO_4	60	10	15:1	87,6±1,07
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	60	10	15:1	96,2±0,83
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	60	10	15:1	95,3±0,68
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	60	10	15:1	94,6±1,02
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	60	10	15:1	92,8±1,56
$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	60	10	15:1	95,3±0,98
$\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	60	10	15:1	95,7±0,58
$\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	60	10	15:1	96,7±1,01
$\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	60	10	15:1	93,2±2,12

Utilização de glicerol

Com o advento do biodiesel, o volume de glicerol, que representa 10% em massa da produção do combustível, aumentou significativamente. O glicerol pode ser modificado quimicamente e fornecer compostos de grande interesse, como acroleína, propanodióis e epiclorigerinas (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010). Um problema da conversão do glicerol é a presença de grupos hidroxilas primários e secundários, com diferentes reatividades. Para resolver esse problema, produzem-se derivados do glicerol por meio da combinação de desidratação seguida de hidrogenação. Essa reação só ocorre em meio bastante ácido. A utilização de HPAs suportados em sílicas, aluminas e aluminossilicatos apresenta grande potencial para essas reações, como mostraram Atia e colaboradores (2008). Eles verificaram que aluminas são bons suportes para HPAs e que HPAs compostos de tungstênio apresentam melhores rendimentos e seletividade na desidratação do glicerol. A acroleína, nas condições estudadas, foi o produto mais formado.

Para a formação de propanodiol, Alhanash e colaboradores (2007) utilizaram o heteropolissal $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ dopado com rutênio (5% em massa) (Ru/CsPW) como um catalisador bifuncional para a hidrogenólise do glicerol em fase líquida (Figura 12). Foram obtidos 21% de conversão e 96% de seletividade do glicerol, a 150 °C e pressão de hidrogênio de 5 bar. O catalisador contendo ródio, apesar de menos ativo, também apresentou resultados promissores.

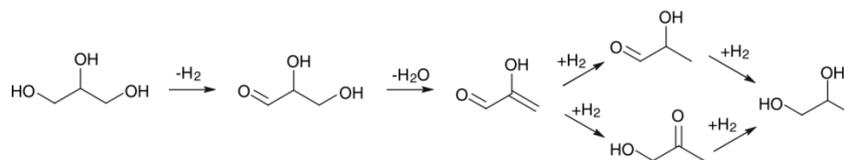


Figura 12 Mecanismo proposto para a hidrogenólise do glicerol produzindo propanodiol, utilizando-se o Ru/CsPW

Também é possível sintetizar bioaditivos por meio da acetilação de glicerol, como demonstraram Balaraju e colaboradores (2010). Foi utilizado o HPW suportado em nióbia para a realização da acetilação do glicerol a mono, di e triacetina. Os catalisadores foram preparados com diferentes proporções de HPW. Os resultados sugerem que a conversão do glicerol e a seletividade dependem da acidez dos catalisadores, que está relacionada com a quantidade de HPW. A mudança na conversão e na seletividade durante a acetilação é atribuída também ao tempo de reação, à concentração do catalisador e à razão molar de glicerol:ácido acético.

Considerações Finais

O desenvolvimento de processos que utilizam HPAs como catalisadores em reações de transformação da biomassa em fase homogênea ou heterogênea trouxe resultados bastante promissores nos últimos anos. A utilização de HPAs na obtenção de biocombustíveis e no aproveitamento de coprodutos apresenta inúmeras possibilidades, incluindo a incorporação desses compostos nos processos de produção de insumos nas biorrefinarias.

Na produção de bioetanol, a utilização de HPAs e derivados como catalisadores na hidrólise ácida da celulose para a obtenção de açúcares e outros produtos de interesse (como o hidroximetilfurfural) tem apresentado resultados promissores. Os HPAs também têm sido bastante utilizados em estudos envolvendo a produção de biodiesel e derivados, seja em reações de esterificação, seja em reações de transesterificação, em fase homogênea ou heterogênea, suportados ou não. Outra possibilidade explorada é a utilização de HPAs na transformação de coprodutos da indústria de biomassa. A modificação do glicerol, coproduto da indústria do biodiesel, fornece muitos produtos de interesse, como acroleína, propanodiol e bioaditivos.

O desenvolvimento de tecnologias associadas aos heteropoliácidos requer mais estudos para que, em breve, catalisadores preparados a partir desses compostos sejam utilizados nos processos industriais.

Referências

- ALHANASH, A. KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediol Over Ru: Polyoxometalate Bifunctional Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 120, n. 3-4, p. 307-311, 9 out 2007.
- ALSALME, A. KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. **Applied Catalysis A: General**, v. 349, n. 1-2, p. 170-176, out 2008.
- ALVIRA, P. et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource technology**, v. 101, n. 13, p. 4851-61, jul. 2010.
- ATIA, H. ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 1, p. 71-82, 15 ago 2008.
- BALARAJU, M. NIKHITHA, P. JAGADEESWARAIAH, K. et al. Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 2, p. 249-253, fev 2010.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 858-875, fev. 2011.
- BARNETT, J. R.; JERONIMIDIS, G. **Wood Quality and its Biological Basis**. Blackwell Publishing, 2003. 240 p.
- BERZELIUS, J. J. Ueber die Schwefelsalze. **Annalen der Physik**, v. 83, n. 6, p. 137-158, 1826.
- BOKADE, V.; YADAV, G. Synthesis of Bio-Diesel and Bio-Lubricant by Transesterification of Vegetable Oil with Lower and Higher Alcohols Over

Heteropolyacids Supported by Clay (K-10). **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. 5, p. 372-377, 2007.

BNDES e CGEE (Org.). **Bioetanol de cana-de-açúcar : energia para o desenvolvimento Sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316p.

BURTON, R. A; GIDLEY, M. J.; FINCHER, G. B. Heterogeneity in the chemistry, structure and function of plant cell walls. **Nature chemical biology**, v. 6, n. 10, p. 724-32, 2010.

CHENG, M. SHI, T. GUAN, H. et al. Clean production of glucose from polysaccharides using a micellar heteropolyacid as a heterogeneous catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1-2, p. 104-109, ago 2011.
D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e Papel**. 2 ed. São Paulo: IPT, 1988. 559p.

D'ARCE, M. A. B. R. **Matérias-primas oleaginosas e biodiesel**. Piracicaba: ESALQ/USP - setor de açúcar e álcool, 2005.

DIAS, M. O. S. et al. Improving second generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane. **Energy**, v. 43, n. 1, p. 246-252, jul. 2012.

ENDALEW, A. K. KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3787-3809, out 2011.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Pulp and Paper Chemistry and Technology: Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. Walter de Gruyter, 2009. 308p.

FAN, C. GUAN, H. ZHANG, H. et al. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2659-2665, jul 2011.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood and cellulosic chemistry**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613p.

FITZPATRICK, M. CHAMPAGNE, P. CUNNINGHAM, M. F.; WHITNEY, R. A. A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. **Bioresource technology**, v. 101, n. 23, p. 8915-22, dez 2010.

GELLER, D. P.; GOODRUM, J. W. Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity. **Fuel**, Article in press, p.1-6, 2004.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.

GONZÁLEZ-GARCÍA, S. MOREIRA, M. T.; FEIJOO, G. Comparative environmental performance of lignocellulosic ethanol from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 2077-2085, 2010.

GUO, F. et al. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 5, p. 672-690, out. 2012.

HELWANI, Z. OTHMAN, M. R. AZIZ, N. FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 12, p. 1502-1514, dez 2009.

JAFARI, V. LABAFZADEH, S. R. JEIHANIPOUR, A. KARIMI, K.; TAHERZADEH, M. J. Construction and demolition lignocellulosic wastes to bioethanol. **Renewable Energy**, v. 36, n. 11, p. 2771-2775, 2011.

KAMIDE, Kenji. **Cellulose and cellulose derivatives: molecular characterization and its applications**. 1ed. Amsterdam: Elsevier, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. Illinois: AOCS Press, 2005.

KOZHEVNIKOV, I. V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 262, n. 1-2, p. 86-92, 1 fev. 2007.

MELO, F. H. **Proalcool: energia e transportes**. São Paulo: Pioneira, 1981. 163 p.

MENANI, R. (Org.). **2º Anuário brasileiro do biodiesel**, Monte Alto: Letra Boreal, 2008. 224p.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous Catalysis. **Chemical reviews**, v. 98, n. 1, p. 199-218, 5 fev. 1998.

MULLER, A. et al. Polyoxometalates : Very Large Clusters -Nanoscale Magnets. **Chemical reviews**, n. 98, p. 239-271, 1998.

OLIVEIRA, C. F. DEZANETI, L. M. GARCIA, F. A C. et al. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, n. 2, p. 153-161, 15 jan 2010.

PARENTE, E. J. S.; Biodiesel – **Uma aventura tecnológica num país engraçado**, Fortaleza: Tecbio, 2003.

PESARESI, L. BROWN, D. R. LEE, A F. et al. Cs-doped H₄SiW₁₂O₄₀ catalysts for biodiesel applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, n. 1, p. 50-58, 31 maio 2009.

POPE, M.T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. Berlin: Springer, 1983. 180p.

RAHMAT, N. ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 987-1000, abr 2010.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1242-1254, 2011.

SCHUCHARDT, U. RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SARKAR, N. et al. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, v. 37, p. 19-27, jul. 2011.

SHATALOV, A A; EVTUGUIN, D. V.; PASCOAL NETO, C. Cellulose degradation in the reaction system O₂/heteropolyanions of series [PMo(12-n)V_nO₄₀](3+n)⁻. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 1, p. 23-32, set 2000.

SHIMIZU, K.-ICHI; FURUKAWA, H. KOBAYASHI, N. ITAYA, Y.; SATSUMA, A. Effects of Brønsted and Lewis acidities on activity and selectivity of heteropolyacid-based catalysts for hydrolysis of cellobiose and cellulose. **Green Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 1627, 2009.

SRILATHA, K. LINGAIAH, N. DEVI, B. L. A P. et al. Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, n. 1, p. 28-33, ago 2009.

SRIRANGAN, K. et al. Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources. **Applied Energy**, v. 100, p. 172-186, jun. 2012.

TIAN, J.; WANG, J.; ZHAO, S.; JIANG, C.; ZHANG, X.; WANG, X.. Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$. **Cellulose**, v. 17, p. 587-594, 2010.

TIAN, J.; FAN, C.; CHENG, M.; WANG, X.. Communication: Hydrolysis of Cellulose over $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ($X = 1-3$) Heteropoly Acid Catalysts. **Chem. Eng. Technol**, v. 34, n.3, p. 482-486, 2011.

TIMOFEEVA, M. . Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1-2, p. 19-35, dez. 2003.

YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 7, p. 2741-2751, jul. 2011.

ZABETI, M. WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770-777, jun 2009.

ZHANG, S. ZU, Y.-G. FU, Y.-J. et al. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. **Bioresource technology**, v. 101, n. 3, p. 931-6, fev 2010.

ZHAO, Q.; WANG, L.; ZHAO, S.; WANG, X.; WANG, S.. High selective production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose by a solid heteropolyacid catalyst. **Fuel**, v. 90, p. 2289-2293, 2011.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline Cellulose and Derivatives**. Berlin: Springer, 2008. 295p.

ARTIGO 2**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE
 $H_3PW_{12}O_{40}$ SUPORTADOS EM CARVÃO ATIVADO PARA USO NA
HIDRÓLISE DA CELULOSE**

**Artigo redigido conforme norma da revista Green Chemistry “Versão
Preliminar”**

Saulo do Amaral Carminati, Ana Carolina Cunha Arantes, Anna Cláudia Santos de Oliveira, Maria Lucia Bianchi *

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química. Caixa Postal 3037.
CEP 37200-000, Lavras, MG, Brasil

* e-mail: bianchi@dqi.ufla.br

Abstract

The use of heteropolyacids as a catalyst in the hydrolysis of cellulose to produce glucose, raw material for the production of bioethanol, has been studied. Heteropolyacids can be used in catalytic systems under homogeneous and heterogeneous conditions and they have strong Brønsted acids sites. The $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) is reported as a strong and thermally stable heteropolyacid, when supported on activated carbon (CAC). Two catalysts were produced and characterized: CAC-HPW (1:1) and CAC-HPW (2:1), with ratio between CAC and HPW 1:1 and 2:1. The catalysts produced have high acidity and they were tested in the hydrolysis of cellulose at temperatures of 120° C and 150° C. The results showed an increased in conversion to total reducing sugar (% ART) with higher temperature and higher rate of HPW in the catalyst.

Keywords: Heteropolyacids. Activated Carbon. Cellulose.

Introdução

A produção de combustíveis renováveis cresceu significativamente nas últimas décadas, impulsionada por questões ambientais, políticas e econômicas (SARKAR et al., 2011). Com isso, as tecnologias envolvidas nos processos de produção devem acompanhar a demanda e atender à heterogeneidade das matrizes. O etanol de segunda geração é um combustível proveniente de fonte renovável e está em pleno desenvolvimento (AMORIM et al., 2011). A matéria-prima para a sua produção provém da biomassa vegetal que, após passar por processos de tratamento, fermentação e destilação, fornece o álcool combustível (DEMIRBAS, 2011; SRIRANGAN et al., 2012).

A biomassa vegetal é composta, basicamente, de celulose, hemiceluloses e lignina (FENGEL; WEGENER, 1984). A celulose, o polímero mais abundante da Terra, desempenha função de sustentação nas plantas e é composta de unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas (BURTON; GIDLEY; FINCHER, 2010). Quando essas ligações são hidrolisadas (Figura 1), os monômeros de glicose estarão disponíveis para serem fermentados via enzimática (SERRANO-RUIZ; WEST; DUMESIC, 2010).

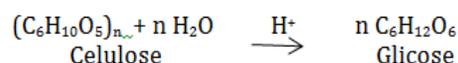


Figura 1 Reação de hidrólise da celulose

Um dos maiores desafios em realizar a hidrólise da celulose é sua elevada cristalinidade, associada à grande quantidade de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Esse fator torna a celulose insolúvel em bases, ácidos e solventes orgânicos, dificultando o acesso às ligações glicosídicas que serão hidrolisadas (FENGEL; WEGENER, 1984). A hidrólise pode ocorrer por vários processos utilizando bases, ácidos, agentes oxidantes ou pela ação de micro-

organismos (BALAT, 2011). A hidrólise ácida utilizando ácidos minerais apresenta bons rendimentos, porém, gera efluentes ácidos, o que causa a corrosão dos equipamentos e dificulta a interrupção da reação, gerando compostos de degradação (HAYES, 2009). Já a hidrólise com micro-organismos é bastante seletiva, porém, tem alto custo e necessidade de condições reacionais (pH, temperatura, etc.) estáveis e controladas (TANEDA et al., 2012).

Mais recentemente, heteropoliácidos têm sido utilizados como catalisadores na hidrólise da celulose, apresentando resultados promissores (TIAN et al., 2010). Heteropoliácidos são clusters iônicos (Figura 2) da classe dos polioxometalatos, estáveis termicamente, com elevada acidez, propriedades de oxirredução e solúveis em solventes orgânicos e água (POPE, 1983). Dentre os heteropoliácidos, o $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) é o que apresenta maior estabilidade térmica e maior acidez.

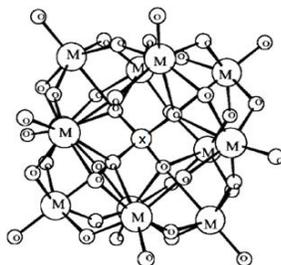


Figura 2 Representação da estrutura de Keggin de um heteropoliácido, em que X é um heteroátomo (geralmente P, Si, B) e M é um metal de transição (geralmente W, V, Mo) (adaptado de Brown et al., 1977)

Os heteropoliácidos podem ser utilizados em reações em fase homogênea, heterogênea e em sistemas bifásicos (TIMOFEEVA, 2003). Em reações de fase heterogênea, vários suportes têm sido estudados. O carvão ativado, material carbonáceo de elevada área superficial, apresenta boa interação com heteropoliácidos, podendo ser produzidos catalisadores de elevada acidez (MIZUNO; MISONO, 1998).

Nesse contexto, este trabalho foi realizado com o objetivo de produzir e caracterizar catalisadores de HPW suportados em carvão ativado comercial (CAC) em diferentes proporções, para serem utilizados em reações de hidrólise ácida de celulose em fase heterogênea.

Material e métodos

Preparo dos catalisadores

Para o catalisador CAC-HPW(1:1), 3,0 g de CAC (Fluka) foram adicionados a uma solução aquosa contendo 3,0 g de HPW (Sigma Aldrich), em 30 mL de água. A mistura foi agitada por 24 horas e, depois, seca, a 105 ± 5 °C. O material foi pirolisado em atmosfera de nitrogênio (10 mL min^{-1}), a 400 °C, por 3 horas. O mesmo procedimento foi realizado para o catalisador CAC-HPW(2:1), porém, foram utilizados 3,5 g de CAC e 1,75 g de HPW.

Caracterização dos catalisadores

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu DTG - 60 AH, na faixa de 40 a 900 °C. A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em um equipamento Shimadzu DSC - 60A, na faixa de 40 a 600 °C. Para a microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizado um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando-se tensão de 25 kV. A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um aparelho IR Affinity, utilizando pastilhas de KBr. A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foi realizada em um equipamento MEV acoplado com o EDS/INCA 350. A área superficial, baseada no método BET, foi realizada em um equipamento

AUTOSORB-1, Quantachrome. Na análise dos grupos funcionais, foi utilizado o método de Boehm (BOEHM, 1994) em um titulador potenciométrico Metrohm modelo Titrand 888.

Reações de hidrólise da celulose

As reações de hidrólise da celulose foram realizadas em um sistema fechado, com agitação por 2 horas, variando-se a quantidade de catalisador e a temperatura. Utilizaram-se como catalisadores o HPW (homogêneo), o CAC-HPW(1:1) e o CAC-HPW(2:1). Foram utilizados 0,1 g de celulose, diferentes quantidades de catalisador e água até o volume de 10 mL. Na Tabela 1 são mostradas as condições reacionais. Os produtos das reações foram analisados por espectroscopia na região do ultravioleta visível, quantificados em teor de açúcares redutores totais (%ART) pelo método do ácido dinitrosalicílico (DNS) (MILLER, 1959).

Tabela 1 Reações de hidrólise da celulose

Reação	Catalisador (g)	Quantidade de HPW (g)	Temperatura (°C)
1	-	-	120
2	-	-	150
3	0,30 CAC	-	120
4	0,30 HPW	0,30	120
5	0,30 HPW	0,30	150
6	0,30 CAC-HPW(1:1)	0,15	100
7	0,30 CAC-HPW(1:1)	0,15	120
8	0,30 CAC-HPW(1:1)	0,15	150
9	0,15 CAC-HPW(1:1)	0,075	120
10	0,15 CAC-HPW(1:1)	0,075	150
11	0,45 CAC-HPW(1:1)	0,225	120
12	0,45 CAC-HPW(1:1)	0,225	150
13	0,30 CAC-HPW(2:1)	0,10	100
14	0,30 CAC-HPW(2:1)	0,10	120
15	0,30 CAC-HPW(2:1)	0,10	150
16	0,15 CAC-HPW(2:1)	0,05	120
17	0,45 CAC-HPW(2:1)	0,15	120

Resultados e discussão

Caracterização dos catalisadores

Os carvões ativados têm diferentes sítios ácidos na sua superfície, como os ácidos carboxílicos, grupos fenólicos e lactonas, e a contribuição de cada um desses grupos fornece a acidez total do material. Observa-se, na Tabela 2, que os catalisadores apresentaram maior acidez total, quando comparados ao seu suporte (CAC) e ao HPW. Esse resultado deve estar relacionado à soma das contribuições dos sítios ácidos do CAC com a acidez do HPW. O CAC-HPW(1:1) apresentou maior acidez que o CAC-HPW(2:1), pois, quando a proporção de HPW é maior, sua acidez predomina na superfície do suporte. A acidez dos materiais reflete diretamente na energia requerida para remover um próton de um ácido de Brönsted. Assim, espera-se que quanto maior a acidez de Brönsted do catalisador, menor a energia requerida (SHIMIZU et al., 2009).

Tabela 2 Acidez total do HPW, CAC, CAC-HPW(1:1) e CAC-HPW (2:1)

Materiais	Acidez (mmol H⁺ g⁻¹)
CAC	0,89
HPW	1,00
CAC-HPW 1:1	1,64
CAC-HPW 2:1	1,24

Na determinação da área BET dos materiais, foi possível estudar a influência da quantidade de HPW impregnada com a área superficial final. De acordo com os dados da Tabela 3, o CAC apresenta uma área superficial superior à dos catalisadores. Isso significa que houve impregnação do heteropoliácido no suporte. A diminuição da área superficial, quando a proporção do HPW é maior, indica a impregnação deste no suporte; dessa forma, o CAC-HPW(1:1) apresentou a menor área superficial.

Tabela 3 Área BET do suporte e dos catalisadores

Materiais	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
CAC-HPW(1:1)	272
CAC-HPW(2:1)	444
CAC	1126

Para a confirmação da presença de HPW nos catalisadores, utilizou-se a técnica de FTIR. Na Figura 3 mostram-se os espectros de FTIR para o CAC, HPW e os catalisadores CAC-HPW(1:1) e CAC-HPW(2:1).

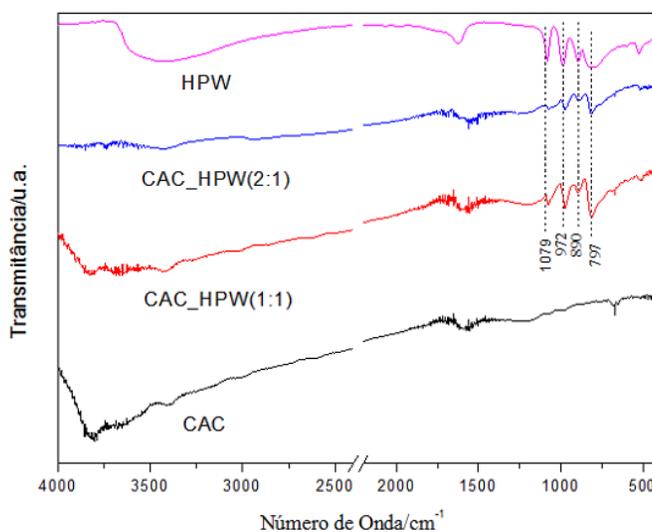


Figura 3 Espectros de FTIR para o HPW, CAC-HPW(2:1), CAC-HPW(1:1) e CAC

Observa-se o aparecimento de bandas características do ânion de Keggin (entre 700 e 1.200 cm^{-1}) (DIAS, 2003) nos catalisadores e, conforme o teor de HPW aumenta, as bandas se tornam mais intensas. As bandas características do HPW correspondem aos quatro tipos de oxigênio na estrutura (Figura 4), que são: A- vas(P-O), em 1.079 cm^{-1} ; B- vas(W=O_B), em 972 cm^{-1} ; D- vas(W-O_D-W), em 890 cm^{-1} e C- vas(W-O_C-W), em 797 cm^{-1} (DIAS et al., 2003).

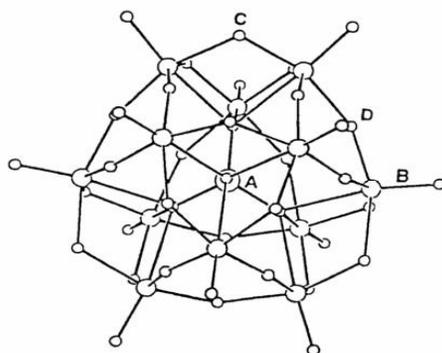


Figura 4 Representação dos quatro tipos de oxigênio no ânion de Keggin (A, B, C e D) (POPE, 1983)

As análises de MEV fornecem informações sobre a morfologia dos catalisadores e as análises de EDS quantificam os elementos presentes nos mesmos. Na Figura 5 são apresentadas as micrografias e, na Figura 6, os espectros de EDS para o HPW (a) e os catalisadores CAC-HPW(1:1) (b) e CAC-HPW(2:1) (c). Nas micrografias dos catalisadores (Figura 5b e 5c), pode-se verificar, em destaque, a presença de segmentos do HPW impregnado na superfície do CAC. O espectro de EDS do HPW (Figura 6a) fornece os picos relacionados aos elementos constituintes, como fósforo, tungstênio e oxigênio. Nos espectros dos catalisadores (Figura 6b e 6c), observam-se os mesmos picos do HPW, mais os picos relativos ao carvão (C e O).

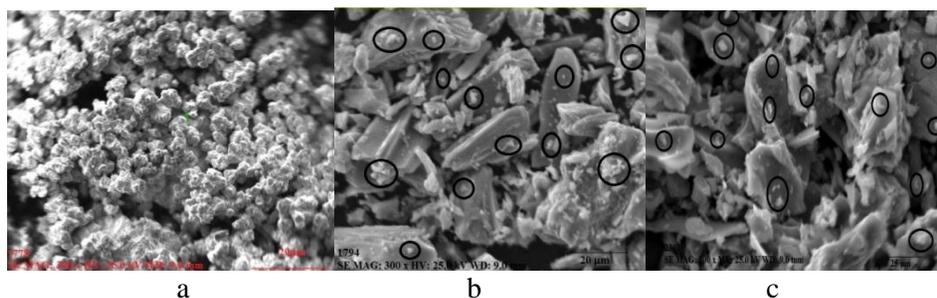


Figura 5 Micrografias do a) HPW, b) CAC-HPW(1:1) e c) CAC-HPW(2:1)

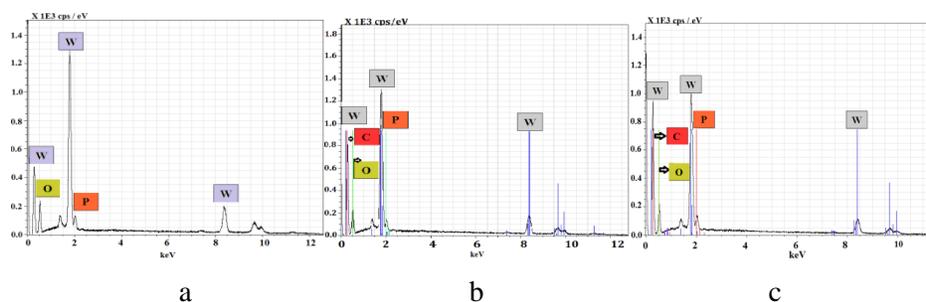


Figura 6 Espectros de EDS do a) HPW, b) CAC-HPW(1:1) e c) CAC-HPW(2:1)

A Tabela 4 fornece a porcentagem dos elementos identificados por EDS em cada amostra. O catalisador CAC-HPW(1:1) apresentou menor quantidade de carbono comparado ao CAC-HPW(2:1), devido à menor proporção de carvão no catalisador. O teor de tungstênio no CAC-HPW(1:1) foi maior que no CAC-HPW(2:1), confirmando a maior presença de HPW no catalisador. Em ambos os catalisadores, o teor de tungstênio foi bem próximo ao valor calculado (%W*), indicando boa impregnação do HPW no suporte e perda não considerável durante o processo de impregnação.

Tabela 4 Quantificação dos elementos presentes nos materiais analisados por EDS

Materiais	%C	%O	%P	%W	%W*	Total
HPW	0	9,1	6,9	84,0	76,6	100
CAC-HPW(1:1)	56,9	3,0	2,3	37,8	38,3	100
CAC-HPW(2:1)	72,0	3,0	0,4	24,6	26,0	100

%W*: calculado

As análises termogravimétricas fornecem a estabilidade térmica dos materiais e a Figura 7 apresenta os resultados para a) celulose e b) CAC. A celulose decompõe-se termicamente em duas fases. Em baixas temperaturas (< 300 °C), ocorre uma degradação gradual com baixa perda de massa referente à

desidratação. Em altas temperaturas ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), a celulose perde massa rapidamente, ocorrendo a degradação efetiva (estabilizando após $530\text{ }^{\circ}\text{C}$) com 98% de perda de massa. A TGA do CAC mostra uma pequena perda de massa, próximo a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, que se deve à perda de água. O CAC apresenta estabilidade térmica até, aproximadamente, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após essa temperatura, ocorre grande perda de massa (90%). A estabilidade de perda de massa é alcançada em, aproximadamente, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

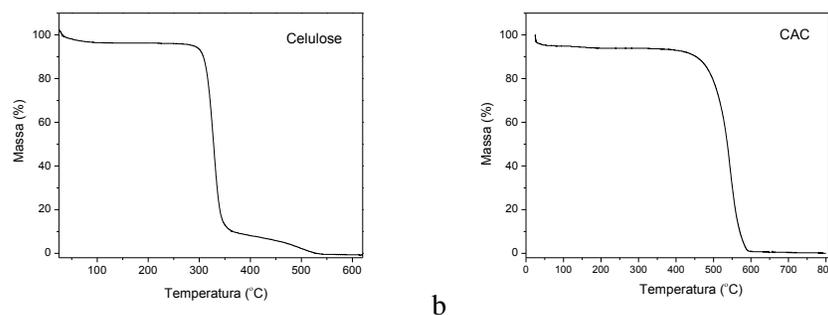


Figura 7 TGA da a) celulose e do b) CAC

Para o HPW, a TGA (Figura 8a) apresenta 5% de perda de massa, relacionada à formação de outros compostos com a modificação da estrutura do HPW. Essa modificação pode ser comprovada pela análise de DSC (Figura 8b), técnica que registra o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. Próximo à temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre uma variação de energia (processo endotérmico), referente à perda de água na primeira camada do HPW. A $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, há uma segunda variação de energia, também um processo endotérmico, referente à água quimicamente adsorvida no material. Em aproximadamente $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre um processo exotérmico, provavelmente uma modificação na estrutura do heteropoliácido, porém, sem perda de massa, a qual não foi observada no TGA.

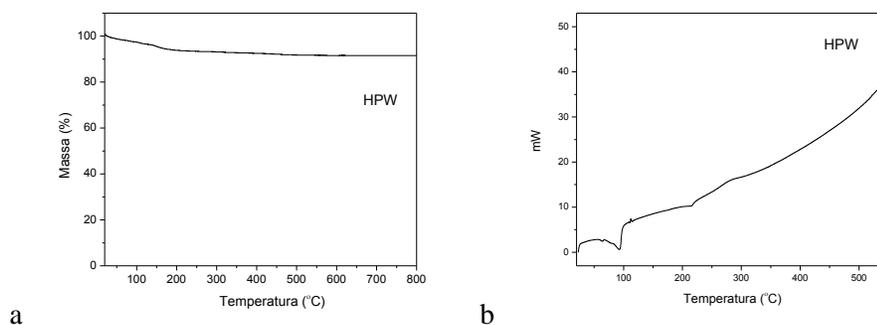


Figura 8 a) TGA e b) DSC do HPW

Ambos os catalisadores (Figura 9) são estáveis termicamente até aproximadamente 420 °C. Após essa temperatura, o CAC-HPW(1:1) apresentou perda de massa de 50% e o CAC-HPW(2:1) de 85%, sendo maior a perda quanto maior o teor de CAC. Os catalisadores apresentaram estabilidade de perda de massa em, aproximadamente, 520 °C.

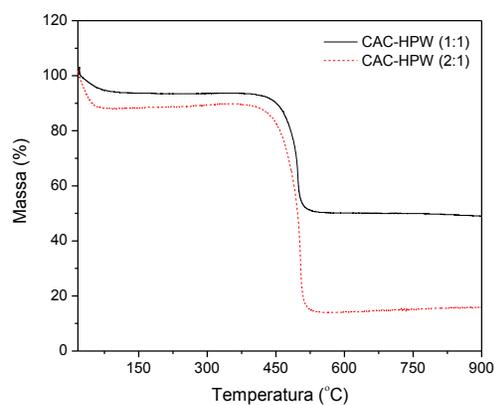


Figura 9 TGA do CAC-HPW(1:1) e CAC-HPW(2:1)

Reações de Hidrólise da Celulose

Os resultados das reações de hidrólise da celulose (referentes à Tabela 1) comprovam a importância das variáveis estudadas (tipo de catalisador, quantidade de catalisador e temperatura). A %ART resultante das reações de hidrólise foi calculada por meio da curva padrão de glicose. Observando-se os resultados da Figura 10 verifica-se que, nas reações sem catalisador (reação 1-120 °C e reação 2-150 °C) e na reação utilizando apenas o CAC sem o HPW suportado (3-120 °C), houve baixa porcentagem de conversão em açúcares redutores, mesmo com a variação da temperatura, demonstrando a necessidade do catalisador ácido no meio. O catalisador irá acessar as regiões cristalinas da celulose, onde os reagentes não conseguem penetrar, devido às várias ligações de hidrogênio entre as cadeias.

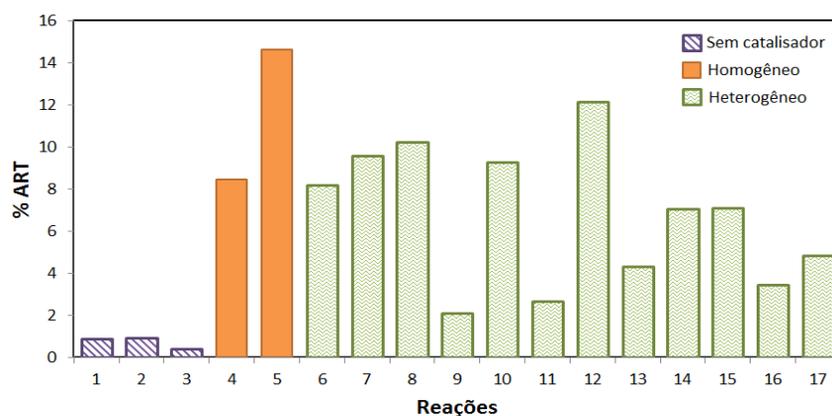


Figura 10 Resultados das reações de hidrólise da celulose

O aumento na %ART nas reações em fase homogênea (4-120 °C e 5-150 °C) e em fase heterogênea (6 a 17) comprova a necessidade do catalisador nas reações (Figura 10). A influência da temperatura também pode ser observada, comparando-se o mesmo catalisador em diferentes temperaturas (6-100 °C, 7-

120 °C e 8-150 °C; 13-100 °C, 14-120 °C e 15-150 °C); quanto maior a temperatura, maior a conversão em ART.

Em temperaturas elevadas, com a mesma quantidade de catalisador (5, 8 e 15), maiores conversões são obtidas em fase homogênea (5) (Figura 11). Já em temperaturas intermediárias (4, 7 e 14) verifica-se que a quantidade de HPW utilizada em 4 é maior do que a utilizada em 7 e 14 (0,30 g, 0,15 g e 0,10 g, respectivamente) e a melhor conversão foi obtida em 7, mostrando a vantagem em suportar o catalisador, onde os sítios catalíticos estarão mais disponíveis. Além disso, a maior acidez dos catalisadores CAC-HPW(1:1) (1,64 mmol de H^+ g^{-1}) e CACHPW(2:1) (1,24 mmol de H^+ g^{-1}), comparado ao HPW não suportado (1,00 mmol de H^+ g^{-1}), contribui para a conversão.

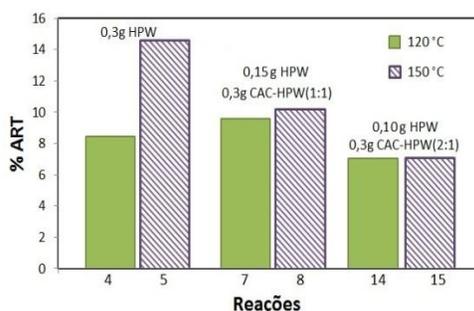


Figura 11 Relação entre temperatura e fase dos catalisadores

A quantidade de catalisador é outra variável importante na hidrólise em fase heterogênea. Na mesma temperatura, comparando-se as reações utilizando o CAC-HPW(1:1) (7, 9 e 11), percebe-se que o aumento da quantidade de catalisador (9 e 7) resulta em um aumento na conversão em %ART, porém, o aumento excessivo (11) não favorece a reação (Figura 12). Isso indica que há uma fração ótima da quantidade de catalisador e não uma relação direta de quanto mais catalisador maior a conversão. Isso também ocorre para o CAC-HPW(2:1) (14, 16 e 17).

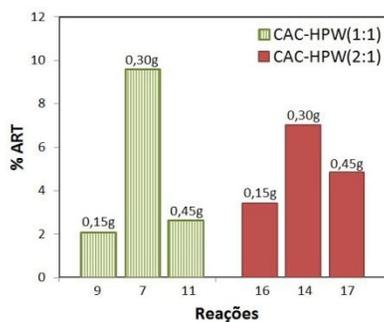


Figura 12 Relação entre a quantidade de catalisador em reações a 120 °C

Já em temperaturas mais elevadas (150 °C), utilizando o CAC-HPW(1:1) (8, 10 e 12), quanto maior a quantidade de catalisador, maior é a conversão, independente das quantidades utilizadas (Figura 13). Além disso, as conversões são relativamente próximas, indicando que, em temperaturas elevadas, a mobilidade dos reagentes deve ser maior.

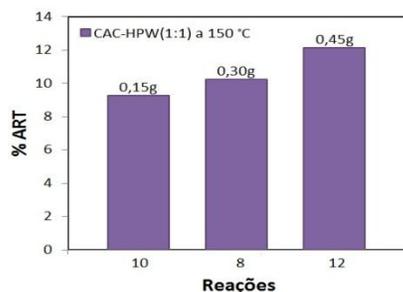


Figura 13 Conversão em temperaturas elevadas

Conclusões

Os resultados das análises de caracterização dos materiais confirmam a impregnação do HPW no CAC, bem como o aumento da acidez do catalisador, quando a concentração de HPW suportado é maior. Foi verificada não somente a

presença de HPW nos catalisadores, como também o teor esperado do mesmo, indicando que a impregnação foi eficiente.

Os resultados obtidos para a %ART indicam que o HPW suportado no CAC teve um bom desempenho, devido ao aumento da acidez do material. Comparando-se a quantidade de HPW nas reações, constata-se que os catalisadores produzidos resultaram em uma melhor conversão em %ART.

A utilização do catalisador preparado neste trabalho pretende oferecer alternativas para as etapas de produção de combustíveis por fontes renováveis de energia. Com a continuação dos estudos, o grupo irá realizar novos testes catalíticos para otimizar o processo e conduzir o trabalho para a síntese do etanol de segunda geração.

Referências

AMORIM, H. V. et al. Scientific challenges of bioethanol production in Brazil. **Applied microbiology and biotechnology**, p. 1267-1275, 7 jul. 2011.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 858-875, fev. 2011.

BOEHM, H.-P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994.

BROWN, G. M. et al. Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$. The true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data. **Acta Cryst. B**, v. 33, .4, p.1038-1046, abr. 1977.

BURTON, R. A.; GIDLEY, M. J.; FINCHER, G. B. Heterogeneity in the chemistry, structure and function of plant cell walls. **Nature chemical biology**, v. 6, n. 10, p. 724-32, out. 2010.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, n. 1, p. 17-28, jan. 2011.

DIAS, J. A. et al. Preparation and characterization of supported $H_3PW_{12}O_{40}$ on silica gel: a potential catalyst for green chemistry processes. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 85, n. 1, p. 39-40, Sept. 2003.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood and cellulosic chemistry**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613p.

HAYES, D. J. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. **Catalysis Today**, v. 145, n. 1-2, p. 138-151, 15 jul. 2009.

MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous Catalysis. **Chemical reviews**, v. 98, n. 1, p. 199-218, 5 fev. 1998.

POPE, M.T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. Berlin: Springer, 1983. 180p.

SARKAR, N. et al. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, v. 37, p. 19-27, jul. 2011.

SERRANO-RUIZ, J. C.; WEST, R. M.; DUMESIC, J. A. Catalytic Conversion of Renewable Biomass Resources to Fuels and Chemicals. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 1, n. 1, p. 79-100, 15 jun. 2010.

SHIMIZU, K. et al. Effects of Brønsted and Lewis acidities on activity and selectivity of heteropolyacid-based catalysts for hydrolysis of cellobiose and cellulose. **Green Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 1627, 2009.

SRIRANGAN, K. et al. Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources. **Applied Energy**, v. 100, p. 172-186, jun. 2012.

TANEDA, D. et al. Characteristics of enzyme hydrolysis of cellulose under static condition. **Bioresource technology**, v. 121, p. 154-60, out. 2012.

TIAN, J. et al. Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 587-594, 5 jan. 2010.

TIMOFEEVA, M. . Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1-2, p. 19-35, dez. 2003.

ARTIGO 3

**HIDRÓLISE DE CELULOSE UTILIZANDO DIFERENTES
HETEROPOLIÁCIDOS COMO CATALISADORES**

Artigo redigido conforme norma da revista *Inorganic Chemistry* “Versão Preliminar”

Ana Carolina Cunha Arantes, Anna Cláudia Santos de Oliveira, Maria Lucia Bianchi*.

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química. Caixa Postal 3037.
CEP 37200-000, Lavras, MG, Brasil

* e-mail: bianchi@dqi.ufla.br

Abstract

The heteropolyacids are employed in a wide variety of chemical reactions since they have acidic and redox catalytic properties, are thermally stable and show high solubility in water and organic solvents. They can be used as a catalyst in the hydrolysis of cellulose to produce various products such as glucose and hydroxymethylfurfural (HMF), products of great interest to the chemical industry. In this work, heteropoly salts containing different numbers of vanadium atoms ($K_4[PVW_{11}O_{40}]$ - KPWW₁ and $K_6[PV_3W_9O_{40}]$ - KPWW₃) were synthesized (from the heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$ -HPW) and characterized. The HPW and heteropoly salts were used as a catalyst in the hydrolysis of cellulose. The characterizations of heteropoly salts showed the effectiveness of the synthesis process. Best results in the hydrolysis reactions were obtained with the use of HPW. The principal products found in the reactions were glucose and HMF.

Keywords: Heteropolyacids. Cellulose. Glucose. HMF.

Introdução

Os heteropoliácidos são empregados como catalisadores em uma grande variedade de reações químicas (GUO et al., 2012; KOZHEVNIKOV, 2007; TIMOFEEVA, 2003). Eles fazem parte da classe dos polioxometalatos ou heteropolícompostos que, por definição, são clusters iônicos de forma geral $[M_mO_y]^{p-}$ ou $[X_xM_mO_y]^{q-}$, em que o M é um metal de transição (geralmente V, Mo e/ou W) e o X é um heteroátomo (geralmente Si, B, P). Quando os heteropoliânions estão na forma protônica, são chamados de heteropoliácidos (HPAs) (POPE, 1983).

Os HPAs têm propriedades catalíticas ácida e de oxirredução, são estáveis termicamente e extremamente solúveis em água e em solventes orgânicos. Essas propriedades são dependentes do metal e não têm muita influência do heteroátomo. Os HPAs mais importantes em catálise são os de estrutura de Keggin, sendo o ácido 12-tungstofosfórico (HPW) o mais utilizado (KOZHEVNIKOV, 1998).

A estrutura primária dos polioxometalatos consiste no poliânion composto de um tetraedro central (XO_4) rodeado por 12 octaedros (MO_6). A estrutura secundária diz respeito ao arranjo tridimensional do poliânion e contraíons. Já a estrutura terciária representa a maneira como a estrutura secundária se agrupa em partículas sólidas e é responsável pelo volume de poros, área superficial, tamanho das partículas e dispersão. (Figura 1) Por estar relacionada a estes fatores, a estrutura terciária é a que tem maior influência sobre a atividade catalítica dos HPAs (MIZUNO; MISONO, 1998).

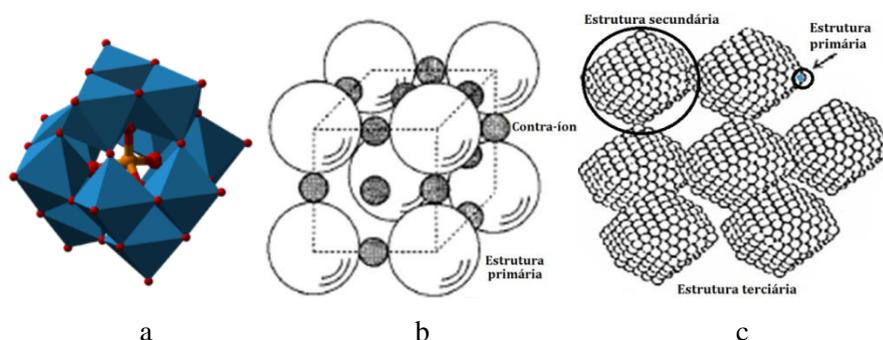


Figura 1 a) Estrutura primária, b) estrutura secundária e c) estrutura terciária propostas para os heteropolímeros (adaptado de Mizuno e Misono, 1998)

Os HPAs podem ser utilizados como catalisadores na hidrólise ácida de celulose (CHAMBON et al., 2011; TIAN et al., 2010, 2011). A celulose é um dos principais componentes da biomassa vegetal, matéria-prima renovável para produção de etanol e outros combustíveis, além de inúmeros produtos de interesse na química (SRIRANGAN et al., 2012). A celulose extraída da biomassa vegetal é composta de unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas que, quando hidrolisadas, podem liberar monômeros de glicose (FENGEL; WEGENER, 1984) que são passíveis de fermentação para a produção de etanol. O etanol, de primeira ou segunda geração, pode ser utilizado como substituto da gasolina (origem não renovável) e apresenta vantagens ambientais por emitir menos gases poluentes para a atmosfera (SARKAR et al., 2011).

O processo de hidrólise da celulose utilizando ácidos minerais apresenta bons rendimentos, porém, caracteriza-se pela geração de efluentes ácidos, risco de corrosão de equipamentos e dificuldades para interromper a reação (HAYES, 2009). Já a hidrólise com micro-organismos é bastante seletiva, porém, tem alto custo e necessidade de condições reacionais (pH, temperatura, etc.) estáveis e controladas (TANEDA et al., 2012).

Além da produção de monômeros de glicose por meio da hidrólise, outros produtos de interesse podem ser produzidos (Figura 2) por desidratação da glicose e da celulose, que é o caso do hidroximetilfurfural (HMF), classificado, pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos, como uma das dez mais importantes moléculas base em uma plataforma química oriunda de biorrefinarias (BOZELL; PETERSEN, 2010).

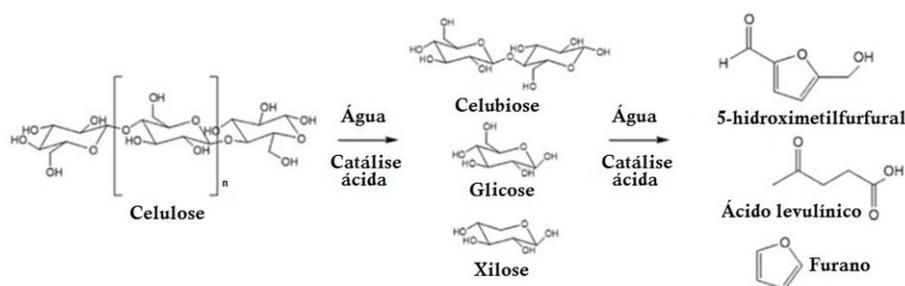


Figura 2 Produtos de degradação da celulose (adaptado de Tian et al., 2010)

A partir do HMF, diversas moléculas podem ser produzidas, como apresentado na Figura 3. Essas moléculas são produtos de diferentes rotas catalíticas, em que se têm variáveis como temperatura, tempo, meio reacional, pH, catalisadores, etc. (WETTSTEIN et al., 2012). A utilização de HPAs para a produção de HMF tem sido reportada em alguns estudos (LANZAFAME et al., 2012; ZHAO et al., 2011).

Nesse contexto, esse trabalho foi realizado com o objetivo de sintetizar (a partir do HPW) e caracterizar heteropolissais contendo diferentes números de átomos de vanádio: $K_4[PVW_{11}O_{40}]$ (KPWV₁) e $K_6[PV_3W_9O_{40}]$ (KPWV₃), e aplicá-los como catalisadores na hidrólise da celulose.

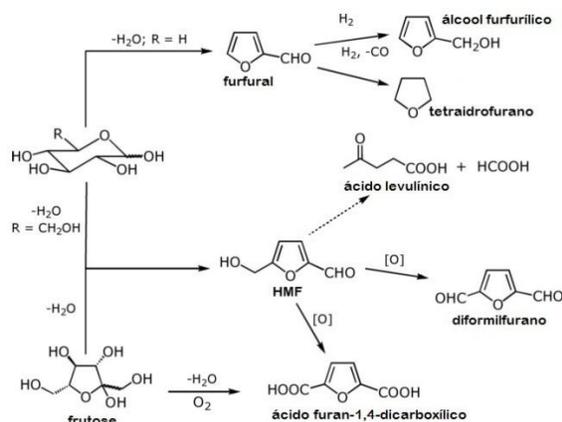


Figura 3 Síntese e transformações de furanos (adaptado de Bozell e Petersen, 2010)

Material e métodos

Caracterização da celulose

A celulose microcristalina (Synth) foi caracterizada pelos seguintes métodos: espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um aparelho IR Affinity utilizando pastilhas de KBr; difratometria de raios X (DRX) em um equipamento Shimadzu XRD-6000, radiação de Cu-K α com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e um passo de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$, e análise termogravimétrica (TGA), utilizando um equipamento Shimadzu DTG - 60 AH, na faixa de 40 a 900 °C.

Preparo e caracterização dos catalisadores

Como precursor, foi utilizado o HPW da Fluka nas reações e síntese. Os heteropolissais, KPWW₁ e KPWW₃, foram sintetizados seguindo metodologia

descrita por Domaille (1984). Para o KPWV₁ foram misturadas soluções de HPW e NaVO₃ (Vetec) e o sal foi precipitado adicionando KCl (Vetec). Para o KPWV₃, NaVO₃ foi adicionado a uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio, seguido da adição de Na₈H[PW₉O₃₄] (sintetizado seguindo metodologia Massart et al., 1977). O sal foi precipitado adicionando-se KCl. Os heteropolissais foram analisados por FTIR em um aparelho IR Affinity, utilizando-se pastilhas de KBr; energia dispersiva de raios X (EDS) realizada em um equipamento MEV acoplado com o EDS/INCA 350 e ressonância magnética nuclear (RMN) de ⁵¹V, frequência de 105,19 MHz, em que as amostras foram dissolvidas em água deuterada (D₂O) e filtradas antes da aquisição dos espectros.

Reações de hidrólise

As reações de hidrólise foram realizadas em sistema fechado, seguindo um planejamento fatorial completo 2³, com as seguintes variáveis: razão mássica (catalisador: substrato), tempo e temperatura de reação. O planejamento fatorial, descrito na Tabela 1, foi analisado no software Chemoface (versão 1.4) e ajustado de acordo com as condições experimentais encontradas. Os catalisadores utilizados foram o HPW, KPWV₁ e KPWV₃.

Os produtos das reações foram analisados em um espectrofotômetro UV/Vis Shimadzu-UV-1800 e quantificados em teor de açúcares redutores totais (%ART) pelo método do ácido dinitrossalicílico (DNS) (MILLER, 1959), no comprimento de onda de 540 nm. Foram realizadas análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um cromatógrafo Shimadzu UFLC Prominence equipado com detector RID-10A, bomba LC-20AT e coluna Shim-Pack Amino-Na (6 mmø x 100 mm e tamanho de partícula 5 µm), que foi mantida a 80 °C. A injeção isocrática utilizou água como fase móvel e um

volume de injeção de 20 μL em um fluxo de 0,4 mL min^{-1} . Nas duas análises, foi utilizada a glicose (Merck) como padrão. A fim de identificar outros produtos da reação, foram realizadas análises utilizando espectrometria de massas com ionização por electrospray em um equipamento ESI-MS Agilent-1100. Os produtos foram analisados por infusão direta, com um fluxo de injeção 15 $\mu\text{L min}^{-1}$. As condições de injeção foram: temperatura de 320 $^{\circ}\text{C}$, voltagem do capilar de 3,5 kV e massa ajustada para 300 e 30.000 ICC, com um acúmulo máximo de 300 ms. Foi utilizado nitrogênio como gás secante em um fluxo de 6 L min^{-1} . Para o ESI-MS/MS, o pico de interesse foi isolado por captura de elétrons em um íon trap e excitado por meio de dissociação induzida por colisão (CID), utilizando hélio.

Tabela 1 Planejamento fatorial das reações de hidrólise

Limites	Variáveis		
	Razão mássica (catalisador/ substrato)	Tempo (h)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Limite inferior (-)	0,33	2	100
Ponto central (0)	1,66	4	125
Limite superior (+)	3,00	6	150
Experimento	Valores assumidos pelas variáveis do sistema		
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+
Ponto central	0	0	0

Resultados e discussão

Caracterização da celulose

A celulose foi analisada com a finalidade de verificar suas características estruturais, cristalinidade e estabilidade térmica. A análise de FTIR (Figura 4) mostra os principais grupos presentes na celulose: grupos OH, entre 3.600 e 3.200 cm^{-1} ; estiramento dos grupos metilênicos (C-H) em 2.900 cm^{-1} ; deformação dos grupos hidroxilas primários e secundários em 1.640 cm^{-1} e região de 1.400 cm^{-1} ; estiramento de grupos C-O em 1.100 cm^{-1} e, abaixo de 1.000 cm^{-1} , bandas referentes a grupos alcoólicos (SILVERTEIN; WEBSTER, 1991).

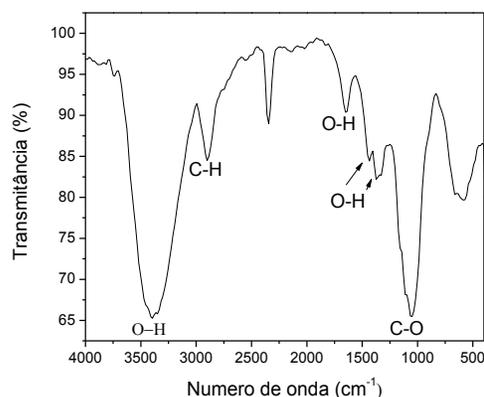


Figura 4 Espectro de FTIR da celulose

As análises termogravimétricas fornecem a estabilidade térmica dos materiais e na Figura 5a apresenta-se o resultado para a celulose. A celulose decompõe-se termicamente em duas fases. Em baixas temperaturas ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), ocorre degradação gradual com baixa perda de massa referente à desidratação. Em altas temperaturas ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), a celulose perde massa rapidamente,

ocorrendo a degradação efetiva (estabilizando após 530 °C), com 98% de perda de massa. Os dados obtidos na análise de DRX estão apresentados na Figura 5b. Ao comparar com a biblioteca de dados JCPDS, a amostra de celulose confere com a ficha 3-289, referente à celulose nativa.

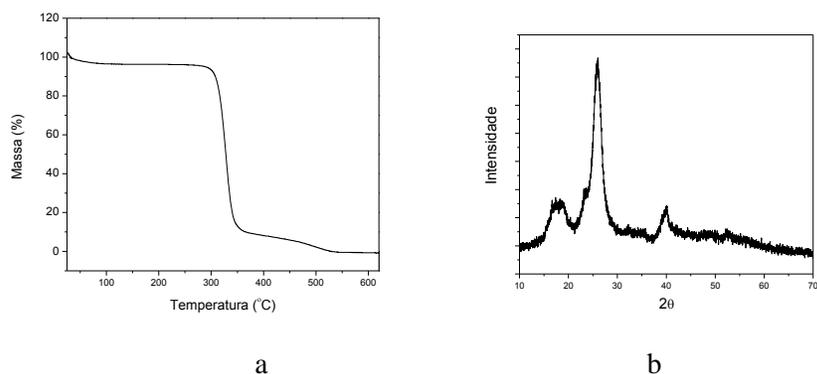


Figura 5 a) TGA e b) RX da celulose

Preparo e caracterização dos catalisadores

Os heteropolissais sintetizados, trocando átomos de tungstênio do HPW por átomos de vanádio, foram caracterizados para verificar semelhanças e diferenças estruturais com o HPW. A técnica de FTIR é muito utilizada para a caracterização de HPAs, pois o ânion de Keggin apresenta bandas características na região entre 700 e 1.200 cm^{-1} (POPE, 1983) referente aos quatro tipos de oxigênio da estrutura (Figura 6). Além disso, pode-se verificar a manutenção da estrutura primária nos heteropolissais sintetizados (DIAS; CALIMAN; DIAS, 2004).

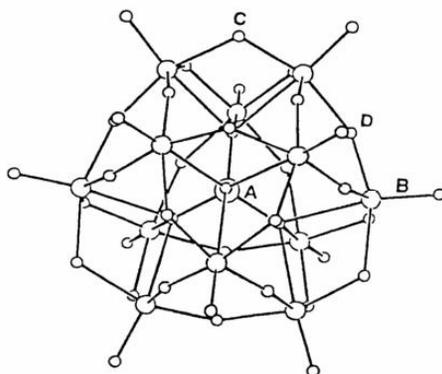


Figura 6 Representação dos quatro tipos de oxigênio no ânion de Keggin (A, B, C e D) (POPE, 1983)

Na Figura 7 apresentam-se os espectros de FTIR para o HPW, KPWV₁ e KPWV₃. Pode-se observar a presença dos picos característicos da estrutura de Keggin: em 798 cm⁻¹, referente ao estiramento W-O-W com oxigênio das arestas (O_D); em 890 cm⁻¹, banda referente ao estiramento W-O-W dos oxigênios de vértice (O_C); em 983 cm⁻¹, referente ao estiramento assimétrico dos átomos de tungstênio com os oxigênios terminais (O_B) e, em 1.080 cm⁻¹, o estiramento assimétrico P-O (O_A). Há também, em 1.620 cm⁻¹, uma banda correspondente ao íon hidroxônio (H₃O₂⁺) que corresponde à água de hidratação na estrutura secundária (DIAS; CALIMAN; DIAS, 2004). Pela semelhança nos espectros, verifica-se a manutenção da estrutura primária nos heteropolissais.

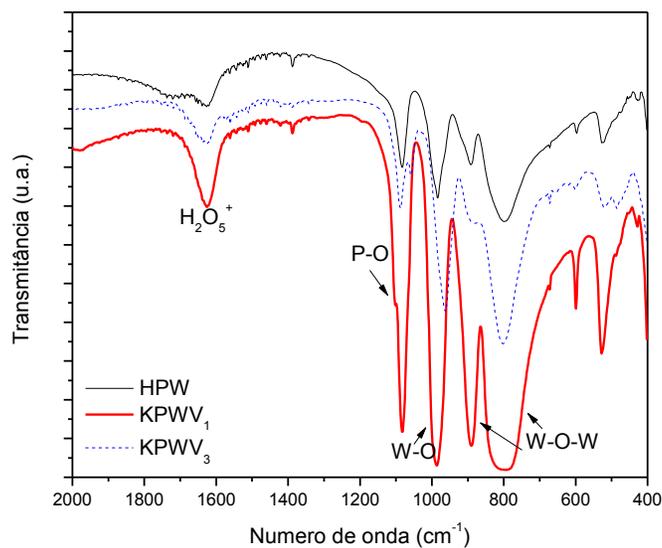
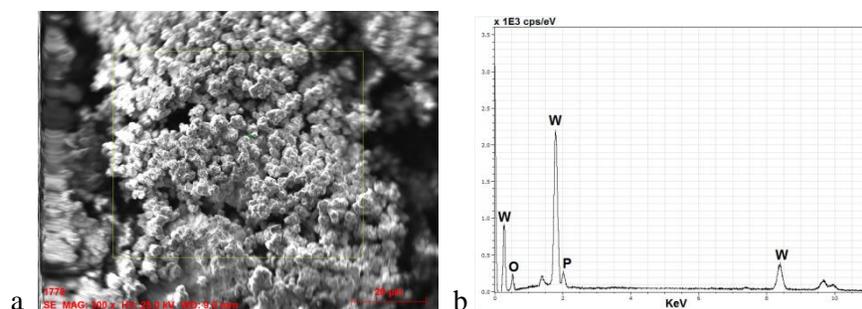


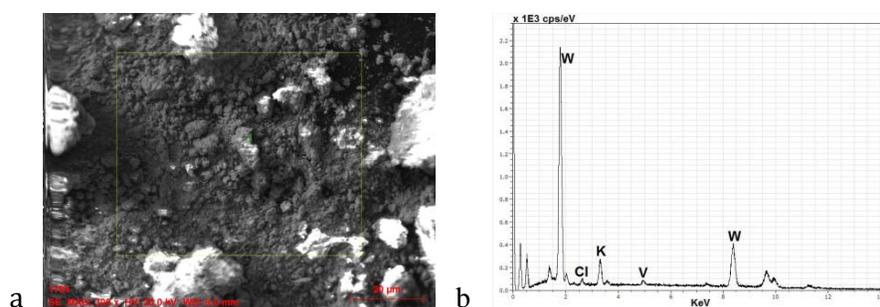
Figura 7 Espectros de FTIR para o HPW, KPWV₁ e KPWV₃

O EDS é uma análise semiquantitativa dos elementos presentes na superfície da amostra e a identificação ocorre por meio de emissões de energia específica de cada elemento. A partir das imagens geradas por MEV, delimita-se uma área e realiza-se a quantificação com o EDS. Na análise para o HPW (Figura 8), estão presentes os principais elementos do composto: fósforo, tungstênio e oxigênio. Para o KPWV₁ (Figura 9) e o KPWV₃ (Figura 10), verifica-se a incorporação do vanádio (em maior quantidade no KPWV₃) e de outros elementos presentes na síntese (DOMAILLE, 1984), além dos elementos presentes no precursor HPW.



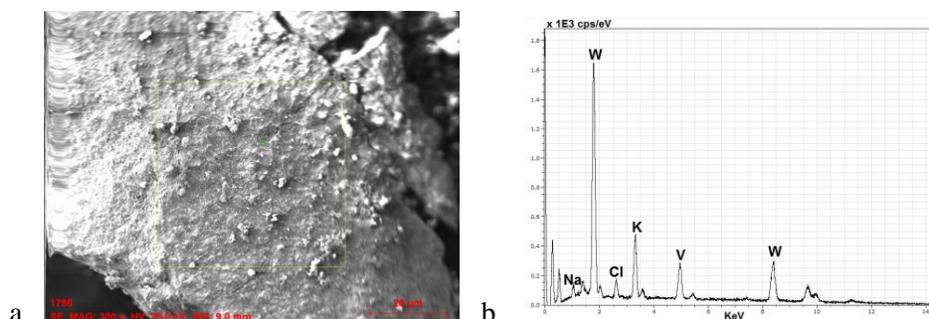
Elemento	% Massa	% Atômica
Oxigênio	9,1	45,4
Fósforo	7,0	18,0
Tungstênio	83,9	36,6

Figura 8 a) Imagem obtida por MEV para HPW, b) espectro EDS da área demarcada na imagem (a) e tabela com a análise química dos principais elementos encontrados no HPW



Elemento	% Massa	% Atômica
Oxigênio	2,0	13,5
Potássio	9,3	26,1
Vanádio	1,6	3,4
Tungstênio	85,5	51,5

Figura 9 a) Imagem obtida por MEV para KPWV₁, b) espectro EDS da área demarcada na imagem (a) e tabela com a análise química dos principais elementos encontrados no KPWV₁



Elemento	% Massa	% Atômica
Oxigênio	4,2	18,5
Potássio	16,2	29,0
Vanádio	10,7	14,6
Tungstênio	63,1	23,9

Figura 10 a) Imagem obtida por MEV para $KPWV_3$, b) espectro EDS da área demarcada na imagem (a) e tabela com a análise química dos principais elementos encontrados no $KPWV_3$

A técnica de RMN apresenta-se como uma ferramenta importante na caracterização de heteropolícompostos (POPE, 1983). O RMN de ^{51}V apresenta informações sobre a presença de vanádio na estrutura. Na Figura 11a observam-se os espectros de RMN para HPW, $KPWV_1$ e $KPWV_3$. O HPW não apresenta nenhum sinal por não ter núcleos de vanádio na sua estrutura. Já para o $KPWV_1$ há a presença de um sinal, significando a incorporação de um átomo de vanádio na estrutura, pois a incorporação de um segundo átomo de vanádio provavelmente resultaria em um ambiente químico diferente dos demais. No caso do $KPWV_3$, pode-se confirmar a presença de mais de um átomo de vanádio pela presença de mais de um sinal, porém, não se pode afirmar que são três, mas, possivelmente, dois átomos estarão em posições simétricas na estrutura. Essas posições simétricas foram descritas em Domaille (1984) e uma das possibilidades está representada na Figura 11b.

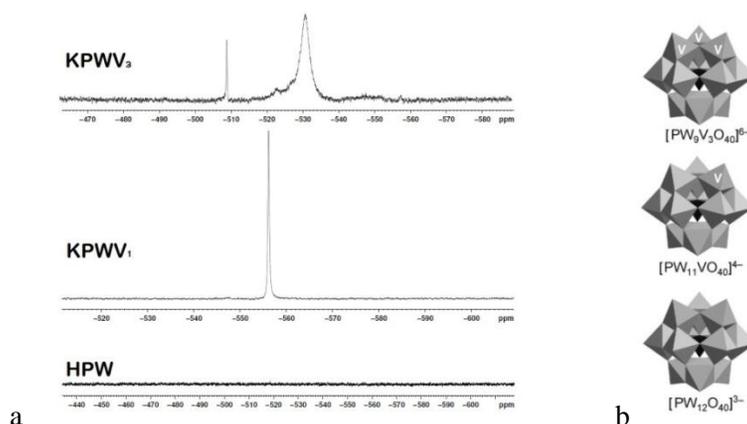


Figura 11 a) Espectros de RMN ^{51}V e b) possíveis posições para os átomos de V na estrutura (adaptado de Mizuno e Kamata, 2011)

Reações de hidrólise

As reações de hidrólise da celulose seguiram o planejamento fatorial apresentado na Tabela 1. Um planejamento fatorial permite avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais. As variáveis estudadas e os níveis definidos em um planejamento dependem do estudo do sistema e do meio reacional (BRUNS; BARROS NETO; SCARMINIO, 2001). As variáveis avaliadas [razão mássica (catalisador: substrato), tempo e temperatura de reação] foram significativas, em um nível de confiança de 90%, inclusive em interações de segunda e terceira ordem, como está representado no gráfico de pareto (Figura 12a) utilizando a celulose como substrato e o HPW como catalisador.

Em uma análise de primeira ordem, a temperatura apresenta maior influência nos resultados em %ART, seguida da razão mássica e, por último, o tempo. As interações de segunda e terceira ordem são significativas, porém, em menor grau, quando comparadas com a temperatura e a razão mássica. Como a variável tempo é a de menor influência, a superfície de resposta (Figura 12b) foi

plotada considerando o tempo no nível 0 (4 horas) e apresentando as variáveis temperatura, razão mássica e %ART nos eixos x, y e z, respectivamente.

Pela superfície de resposta pode-se perceber que as reações tendem ao melhor resultado aos níveis máximos do planejamento, ou seja, quanto maior a temperatura e quanto maior a quantidade de catalisador, maior será a %ART. Em uma segunda análise, um tempo maior, também promoverá uma maior conversão. Essa tendência também é observada quando se utiliza o KPWV₁ como catalisador e a celulose como substrato e pode-se observar no gráfico de pareto da Figura 13a e na superfície de resposta da Figura 13b.

Apesar de a tendência de primeira ordem das variáveis ser a mesma, ocorre grande diminuição na conversão em ART quando se utiliza o KPWV₁. Essa diminuição também ocorre utilizando o KPWV₃, como pode ser observado na superfície de resposta (Figura 14b). Os resultados em %ART são menores do que utilizando o KPWV₁ e apresentam uma tendência diferente na conversão, como apresentado no gráfico de pareto (Figura 14a). Os melhores resultados foram obtidos em menor temperatura, mas mantêm a tendência da razão mássica de quanto mais catalisador, maior a %ART.

Essa diminuição na conversão em ART pode ser explicada pela acidez dos catalisadores, sendo o HPW o mais ácido entre os utilizados (TIMOFEEVA, 2003). Essa informação foi confirmada ao medir o pH do meio reacional, sendo encontrado, para o HPW, um pH de 2,5; com o KPWV₁, um pH de 3,7 e, para o KPWV₃, um pH de 7,2. A intenção ao realizar a troca de átomos de W por V na estrutura do heteropoliânion era variar as propriedades de oxirredução do mesmo e verificar se o mecanismo de reação da hidrólise ocorria somente pela presença dos hidrogênios no meio ou se havia alguma característica do heteropoliânion envolvida. Como a acidez diminuiu significativamente, não se pode concluir se o *cluster* está envolvido no mecanismo de hidrólise, sendo necessário fazer uma reação ou com o sal de potássio do HPW, o K₃[PW₁₂O₄₀], ou com os ácidos dos

heteropolissais: o $H_4[PVW_{11}O_{40}]$ para o $KPWV_1$ e $H_6[PV_3W_9O_{40}]$ para o $KPWV_3$.

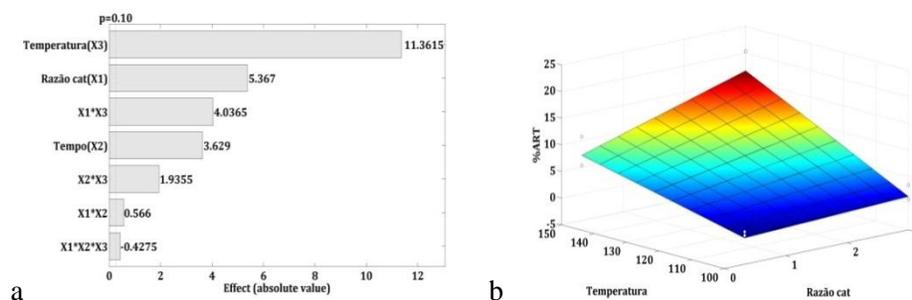


Figura 12 a) Gráfico de Pareto e b) superfície de resposta para o planejamento fatorial utilizando celulose como substrato e o HPW como catalisador

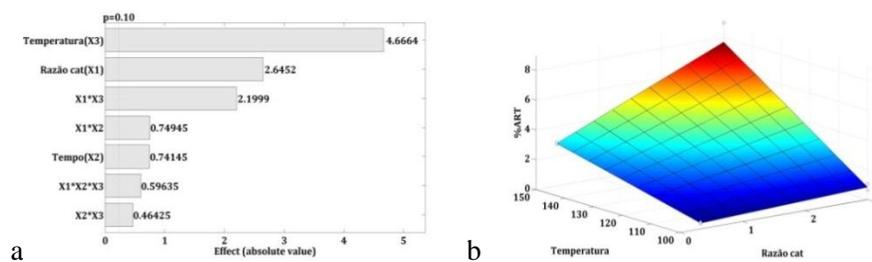


Figura 13 a) Gráfico de Pareto e b) superfície de resposta para o planejamento fatorial utilizando celulose como substrato e o $KPWV_1$ como catalisador

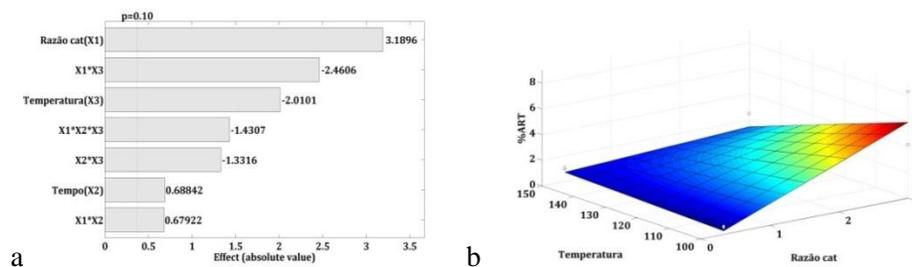


Figura 14 a) Gráfico de Pareto e b) superfície de resposta para o planejamento fatorial utilizando celulose como substrato e o $KPWV_3$ como catalisador

A análise para quantificar a %ART abrange todos os açúcares redutores, incluindo a glicose, que é um produto de interesse (MILLER, 1959). A fim de verificar se houve a formação da glicose, foi realizada a análise por HPLC e os resultados dos rendimentos das reações do planejamento fatorial com diferentes catalisadores encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 Rendimento em glicose dos experimentos do planejamento fatorial utilizando diferentes catalisadores

Experimento	Rendimento em glicose (%)		
	HPW	KPWV ₁	KPWV ₃
1	0,05	0,00	0,05
2	1,85	1,34	0,09
3	0,26	0,00	0,05
4	12,98	1,44	0,03
5	0,88	0,00	0,00
6	12,71	7,24	0,10
7	18,76	0,00	0,00
8	37,95	8,23	0,05
Ponto Central	4,68	1,45	0,03

Pode-se observar baixa conversão em glicose, principalmente utilizando os heteropolissais. Porém, além da glicose, houve a formação de outro composto em maior quantidade. Esse composto foi identificado por espectrometria de massas como sendo o HMF, considerado de grande importância na indústria química. Essa análise foi realizada nos produtos da reação de hidrólise correspondente ao ponto central do planejamento fatorial utilizando o HPW como catalisador e pode ser observada na Figura 15.

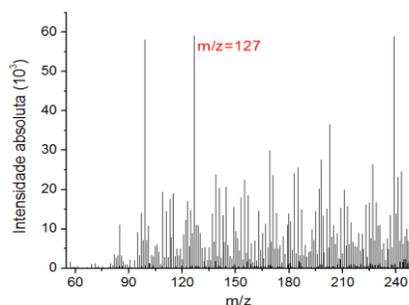


Figura 15 Espectro de massas dos produtos da reação de hidrólise

Dentre os picos apresentados pode-se observar a presença do sinal em $m/z=127$, referente ao HMF. Esse composto foi isolado e na Figura 16 apresenta-se o espectro de MS/MS. Podem-se observar os fragmentos em $m/z=98$, referente à perda de CO e em $m/z=108$, relativo à perda de água.

De acordo com essas análises, os catalisadores HPW, KPWV₁ e KPWV₃ se apresentam como uma boa opção para a produção de HMF.

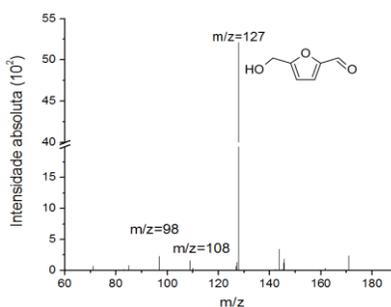


Figura 16 Espectro MS/MS do íon $m/z = 127$

Conclusões

As análises da celulose apresentaram resultados sobre características estruturais e estabilidade térmica. Os heteropolissais foram sintetizados a partir

do HPW e as caracterizações apresentaram a eficácia da síntese. Na análise de FTIR, os materiais apresentaram bandas características do ânion de Keggin. Pelo EDS, verificou-se a incorporação do vanádio nos heteropolissais e o RMN comprova a presença desses átomos.

As reações de hidrólise da celulose seguiram um planejamento fatorial avaliando razão mássica (catalisador: substrato), tempo e temperatura de reação. As variáveis foram significativas, em um nível de confiança de 90%, inclusive em interações de segunda e de terceira ordem. Em uma análise de primeira ordem, a temperatura apresenta maior influência nos resultados em %ART, seguido da razão mássica e por último o tempo.

Analisando-se os resultados utilizando o HPW e o KPWV₁, todas as reações tendem ao melhor resultado aos níveis máximos do planejamento. Para o KPWV₃, melhores resultados foram obtidos em uma menor temperatura, mas mantendo a tendência da razão mássica de quanto maior a quantidade de catalisador, maior a %ART. Apesar de a hidrólise ocorrer quando da utilização dos heteropolissais, ocorre também uma grande diminuição na conversão em ART (quando comparado ao catalisador HPW), em função da diferença de acidez entre os catalisadores.

Os catalisadores se apresentaram ativos para a produção de glicose e HMF.

Referências

BRUNS, R. E.; BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Campinas: Editora da Unicamp, 2001. 401p.

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates — the US Department of Energy's "Top 10" revisited. **Green Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 539-554, 2010.

CHAMBON, F. et al. Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 1-2, p. 171-181, jun. 2011.

DIAS, J. A.; CALIMAN, E.; DIAS, S. C. L. Effects of cesium ion exchange on acidity of 12-tungstophosphoric acid. **Microporous and mesoporous materials**, v. 76, p. 221-232, 2004.

DOMAILLE, P. J. 1 - and 2-Dimensional Tungsten- 183 and Vanadium-51 NMR Characterization of Isopolymetalates and Heteropolymetalates. **Journal of the American Chemical Society**, n. 13, p. 7677-7687, 1984.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood and cellulosic chemistry**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613p.

GUO, F. et al. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 5, p. 672-690, out. 2012.

HAYES, D. J. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. **Catalysis Today**, v. 145, n. 1-2, p. 138-151, 15 jul. 2009.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. **Chemical reviews**, v. 98, n. 1, p. 171-198, 5 fev. 1998.

KOZHEVNIKOV, I. V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 262, n. 1-2, p. 86-92, 1 fev. 2007.

LANZAFAME, P. et al. Direct conversion of cellulose to glucose and valuable intermediates in mild reaction conditions over solid acid catalysts. **Catalysis Today**, v. 179, n. 1, p. 178-184, 2012.

MASSART, R. et al. NMR Studies on Molybdic and Tungstic Heteropolyanions. Correlation between Structure and Chemical Shift. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 2916-2921, 1977.

MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

MIZUNO, N.; KAMATA, K. Catalytic oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide by vanadium-based polyoxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 19-20, p. 2358-2370, 2011.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous Catalysis. **Chemical reviews**, v. 98, n. 1, p. 199-218, 5 fev. 1998.

POPE, M.T. **Heteropoly and Isopoly Oxometalates**. Berlin: Springer, 1983. 180p

SARKAR, N. et al. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, v. 37, p. 19-27, jul. 2011.

SILVERTEIN, R.M., WEBSTER, F.X. **Spectrometric Identification Organic Compounds**. London: Wiley, 1991.

SRIRANGAN, K. et al. Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources. **Applied Energy**, v. 100, p. 172-186, jun. 2012.

TANEDA, D. et al. Characteristics of enzyme hydrolysis of cellulose under static condition. **Bioresource technology**, v. 121, p. 154-60, out. 2012.

TIAN, J. et al. Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 587-594, 5 jan. 2010.

TIAN, J. et al. Hydrolysis of Cellulose over Cs_xH₃-xPW₁₂O₄₀ (X = 1-3) Heteropoly Acid Catalysts. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 3, p. 482-486, 8 mar. 2011.

TIMOFEEVA, M. . Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1-2, p. 19-35, dez. 2003.

WETTSTEIN, S. G. et al. A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. **Current Opinion in Chemical Engineering**, n. 1, p. 218-224, 2012.

ZHAO, Q. et al. High selective production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose by a solid heteropolyacid catalyst. **Fuel**, v. 90, n. 6, p. 2289-2293, jun. 2011.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de heteropoliácidos em reações de transformação de celulose e biomassa tem sido muito estudada, como apresentado na revisão bibliográfica no primeiro artigo. Na produção de bioetanol (a partir da celulose), de biodiesel e na transformação de coprodutos da indústria de biomassa, a utilização de heteropoliácidos, além de mostrar vantagens ambientais, apresentou resultados promissores, quando comparados aos dos processos tradicionais.

Os heteropoliácidos podem ser utilizados em catálise de fase heterogênea e homogênea, como apresentado no segundo e no terceiro artigos, respectivamente. As variáveis estudadas para as reações de hidrólise de celulose foram temperatura, tempo e quantidade de catalisador, tanto em meio homogêneo, quanto suportado em carvão ativado comercial.

No segundo artigo, as análises de caracterização dos catalisadores produzidos demonstraram a eficácia do processo de impregnação do heteropoliácido no carvão ativado. Já no terceiro artigo, foi estudada a mudança nas propriedades dos heteropolicompostos variando sua composição, o que acarretou alterações nos rendimentos das reações de hidrólise e na formação de diferentes produtos.

O desenvolvimento de tecnologias associadas aos heteropoliácidos requer mais estudos para que, em breve, catalisadores preparados a partir desses compostos sejam utilizados nos processos industriais.