

**ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPLEXOS DE METAL DE TRANSIÇÃO ANCORADOS EM SUPORTE POLIMÉRICO PARA CONVERSÃO DA XILOSE**

Delma da G. Rocha<sup>1\*</sup>, Thatiane Veríssimo dos S. Martins<sup>2</sup>, Mario R. Meneghetti<sup>3</sup>, Simoni M. P. Meneghetti<sup>4</sup>

1. Estudante de Química Licenciatura da Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
2. Doutora em Química e Biotecnologia pela Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
3. Professor da Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
4. Professora da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) - Orientadora

**Resumo**

Esse trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores a base de rutênio, ancorados em suporte polimérico, dopados com metais de transição na conversão da xilose, em diferentes tempos reacionais. O uso de carboidratos oriundos da biomassa, como a xilose, visa ampliar a opção de produtos obtidos por rotas de biorrefinaria, minimizando a dependência dos insumos fósseis. Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Fisissorção de nitrogênio (BET e BJH), Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR) e no Ultravioleta Visível (UV-VIS). Os estudos demonstraram que os catalisadores apresentam elevadas áreas superficiais e os espectros na região do UV-Visível fornecem evidências de um perfil promissor para fotocatalise. Ademais, foram observadas conversões moderadas de xilose na temperatura utilizada. Todos os sistemas evidenciaram a presença de xilose, xilulose, ácido fórmico, gliceraldeído, piruvaleído e furfural.

**Palavras-chave:** Conversão de Biomassa; Catálise heterogênea; Rutênio.

**Apoio financeiro:** CNPq, FAPEAL, UFAL.

**Trabalho selecionado para a JNIC:** UFAL.

**Introdução**

A dependência de produtos oriundos dos combustíveis fósseis tem se mostrado preocupante, devido à escassez e questões ambientais associadas, já que esses recursos contribuem para o aumento da poluição atmosférica e do efeito estufa. Diante disso, a biomassa lignocelulósica apresenta-se como uma alternativa econômica e sustentável, dado sua abundância, baixo custo e concebível uso como fonte de energia renovável e limpa. Composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, a valorização da biomassa pode ser feita por inúmeros processos, sejam físicos, químicos, termoquímicos ou bioquímicos. (LUO et al., 2019; HAN et al., 2019; ESTEBAN et al., 2018).

Nesse contexto, a catálise ganha ênfase, compondo o 9º princípio da Química Verde, baseado no uso de reagentes catalíticos que sejam seletivos, biodegradáveis e que não formem subprodutos tóxicos. E, uma fase essencial da catálise consiste na escolha do catalisador, que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático. Dentre esses, os catalisadores heterogêneos se destacam, pelas seguintes características: facilidade na separação do meio reacional, possibilidade de regeneração e reutilização (IVANKOVIĆ et al., 2017; LUO et al., 2019; JAYAKUMAR et al., 2021).

Ademais, alguns metais de transição com potencial catalítico têm se destacado na literatura, à exemplo do Ru, Co, Cu, Zn e Ni, com diferentes propriedades de catalisador, como sítio ácido, interação metal-suporte e, em alguns casos, são direcionados para conversão da xilose em produtos químicos de alto valor agregado, como ácido láctico, 1,2-pentanodiol e furfural (WANG et al., 2018; INSYANI et al., 2021; HAN et al., 2019).

Todavia, ainda há poucos relatos da conversão de açúcares, principalmente xilose (KOSRI et al., 2021), o que instiga a busca por mais estudos, atrelados a necessidade de estabelecer catalisadores promissores e condições adequadas para as reações. Dessa forma, buscou-se estudar a viabilidade de cinco catalisadores a base de rutênio, em alguns casos foram dopados com metais de transição, especificamente, 5%Ru; 3% Ru@0,1% Co; 3% Ru@0,1% Cu; 3% Ru@0,1% Zn e 3% Ru@0,1% Ni, na transformação da xilose, realizando um estudo da eficiência catalítica em diferentes tempos reacionais.

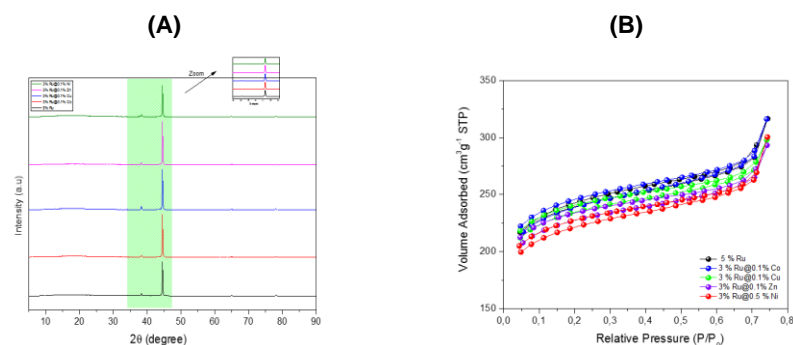
**Metodologia**

Para obtenção de informações morfológicas, texturais e estruturais, os catalisadores foram investigados mediante as seguintes técnicas de caracterização: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-VIS) e análises por fisissorção de nitrogênio (BET e BJH).

Com os parâmetros reacionais otimizados por SANTOS et al. (2021), os experimentos foram realizados em tubos viais de 4 mL sob agitação magnética, aquecimento à 130°C e diferentes tempos reacionais (0,5 a 6 horas). A solução de xilose consistiu em 0,016 g de xilose em 2 mL de água deionizada, nesta foram utilizados os catalisadores (0,4 x 10<sup>-3</sup> g). Quanto a conversão, o rendimento e a seletividade foram calculados por meio dos resultados da quantificação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

## Resultados e Discussão

Objetivando determinar as características estruturais e texturais dos sistemas estudados, foram realizadas diversas caracterizações. Posteriormente, foram realizados os testes catalíticos para avaliar o perfil cinético dos materiais estudados.



**Figura 1** - DRX (A); BET (B); para os catalisadores 5%Ru; 3% Ru@0,1% Co; 3% Ru@0,1% Cu; 3% Ru@0,1% Zn e 3% Ru@0,1% Ni.

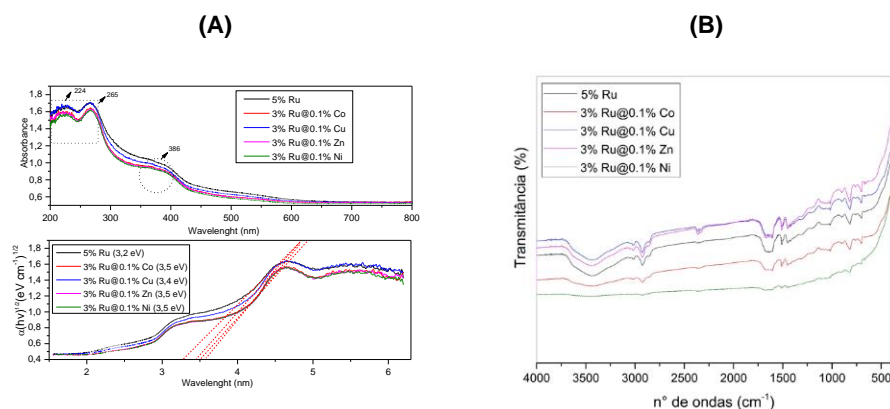
O difratograma de raio-X (Figura 1-A) demonstra que os sistemas estudados apresentam picos de difração em torno de 38,35° e 44,50°, respectivos aos planos (010) e (011) do rutênio metálico, evidenciando a presença desse metal nos materiais estudados (ROJAS, 2016). Já na Figura 1-B são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para os catalisadores, revelando que todos são referentes as isotermas do tipo II, característico de materiais não porosos. (OLIVEIRA et al.; 2015).

**Tabela 1.** Área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volume de poro ( $V$ ) e diâmetro médio de poro ( $D_{BJH}$ )

Amostra	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_{BJH}$ (Å)
5%Ru	726,3	0,125	32,5
3% Ru@0,1% Co	719,4	0,121	32,6
3% Ru@0,1% Cu	712,0	0,098	36,07
3% Ru@0,1% Zn	685,5	0,102	32,59
3% Ru@0,1% Ni	672,3	0,124	32,36

Fonte: Autores, 2021.

A Tabela 1 demonstra que os catalisadores apresentam elevadas áreas superficiais, sendo um aspecto positivo para as conversões de biomassa, pois facilita o acesso do substrato aos sítios ácidos desses materiais.



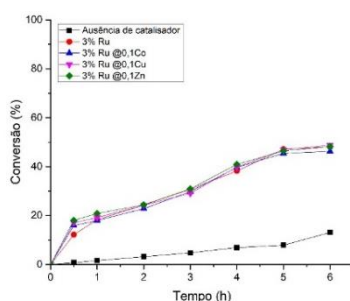
**Figura 2** – Espectros na região do UV-Visível (A) e FTIR (B) para os catalisadores.

Os espectros de UV-Visível (Figura 2-A) dos cinco catalisadores mostraram valores de energia de *bandgap* ( $E_g$ ) = 3,2 eV, 3,5 eV, 3,4 eV, 3,5 eV e 3,5 eV para as amostras de 5%Ru; 3% Ru@0,1% Co; 3% Ru@0,1% Cu; 3% Ru@0,1% Zn e 3% Ru@0,1% Ni, respectivamente, com bandas de absorção em 224, 265 e 386 nm, fornecendo evidências de que esse sistema possui um perfil promissor para fotocatalise, posto que Castelhana et al. (2014) apresenta semicondutores amplamente utilizados na fotocatalise heterogênea e que apresentam valores de  $E_g$  próximos aos das amostras aqui relatadas.

Os espectros de FTIR (Figura 2-B) dos catalisadores são semelhantes entre si, apresentando bandas em torno de 3100 e 2900  $\text{cm}^{-1}$ , 1600 e 1400  $\text{cm}^{-1}$ , típicas da vibração de estiramento em grupos C–H, ligações C–C e vibração de flexão em grupos C–H, respectivamente. Já as bandas entre 700  $\text{cm}^{-1}$  e 1200  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de flexão e alongamento simétrico da ligação Si–O–Si (PAVIA et al.; 2013; HUANG et al.; 2018).

### Conversão da xilose

Analisando os resultados de conversão (Figura 3), é possível observar que os sistemas obtiveram perfis cinéticos semelhantes, e apresentaram maior atividade em comparação à reação sem catalisador. A conversão da xilose tende ao equilíbrio em 5 horas de reação, para todos os catalisadores.

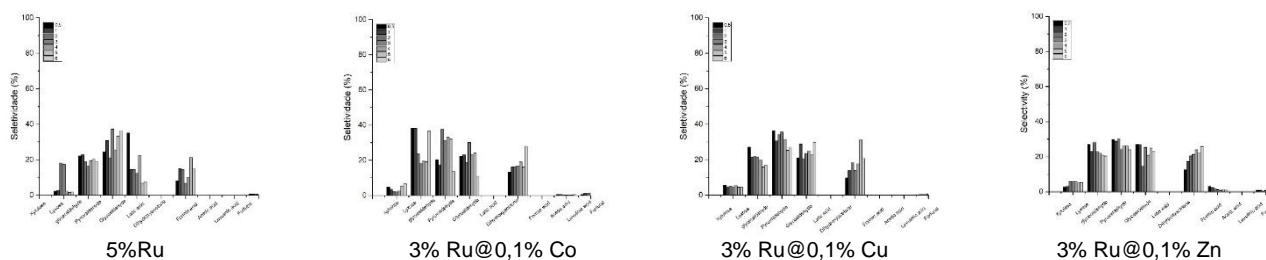


**Figura 3** – Conversão da xilose para os materiais estudados.

Os principais produtos observados são xilose, xilulose, furfural e os ácidos orgânicos. Alguns autores relatam que a atividade catalítica está intrinsecamente associada com o aumento da área superficial e da acidez desses sistemas (YANG et al., 2016; KOSRI et al., 2020).

Mecanicamente a xilose pode-se isomerizar para xilulose na presença de sítios ácidos de Lewis e na sequência sofrer epimerização e formar xilose. Além disso, a xilose pode sofrer condensação retro-aldol para formar espécies de triose (C3) e (C2). No entanto, o gliceraldeído pode sofrer isomerização em dihidroxiacetona (DHA), ser desidratado em 2-hidroxiacetaldeído, em seguida em piruvato por tautomerização e finalmente formando o ácido láctico através da reação intramolecular de Cannizzaro (KOSRI et al., 2020; LIN et al., 2017).

Vale destacar que os sítios ácidos de Lewis e Bronsted são responsáveis pela desidratação da xilose para formar furfural e a sua degradação para produzir huminas. ZHANG et al. (2013) em seus estudos associa que temperaturas e tempos longos provocam a diminuição do rendimento e seletividade do furfural, levando a degradação do mesmo e formação de huminas (ZHANG et al., 2013). Outros autores, também associam essa diminuição do rendimento em furfural a huminas (LIMA et al.; 2010).



**Figura 4** – Seletividade dos produtos solúveis identificados.

Para todos os sistemas foi observada a presença de xilose e xilulose sendo esse um forte indicativo da presença de sítios ácidos de Lewis. Outros produtos em maiores quantidades foram quantificados, tais como: ácido fórmico, gliceraldeído, dihidroxiacetona e piruvato. A presença de dihidroxiacetona é um indicativo da

presença de sítios ácidos de Bronsted no catalisador, já que essa rota é direcionada por essas espécies a partir da quebra do piruvaleído. Também foram observados traços de furfural (Figura 4).

## Conclusões

As técnicas de caracterizações contribuíram para um estudo detalhado do material. Uma vez que, através do FTIR foi possível determinar os grupos funcionais presentes nos sistemas, o DRX corroborou para elucidação das fases presentes em cada sistema e o UV-Visível forneceu evidências da alta disponibilidade de elétrons. Além disso, foram observadas conversões moderadas de xilose na temperatura utilizada. Sendo que, para todos os sistemas foi observado a presença de xilose, xilulose, ácido fórmico, gliceraldeído, piruvaleído e traços de furfural.

Diante disso, pode-se inferir que um dos fatores que influenciam para o aperfeiçoamento dos resultados, são os sítios ácidos e as elevadas áreas superficiais.

## Referências bibliográficas

- LUO, Y.; LI, Z.; LI, X.; LIU, X.; FAN, J.; CLARK, J. H.; HU, C. **Catalysis Today**, v. 319, p. 14-24, 2019.
- HAN, X.; GUO, Y.; LIU, X.; XIA, Q.; WANG, Y. **Catalysis Today**, v. 319, p. 2-13, 2019.
- ESTEBAN, J.; YUSTOS, P.; LADERO, M. **Catalysts**, v. 8, 637, 2018.
- IVANKOVIĆ, A.; DRONJIĆ, A.; BEVANDA, A. M.; TALIĆ, S. **International Journal of Sustainable and Green Energy**, v. 6, n. 3, p. 39-48, 2017.
- JAYAKUMAR, M.; KARMEGAM, N.; GUNDUPALLI, M. P.; GEBEYEHU, K. B.; ASFAW, B. T.; CHANG, S. W.; RAVINDRAN, B.; AWASTHI, M. K. **Bioresource Technology**, v. 331, 125054, 2021.
- KOSRI, C.; KIATPHUENGPORN, S.; BUTBUREE, T.; YOUNGJUN, S.; THONGRATKAEW, S.; FAUNGNAWAKIJ, K.; YIMSUKANAN, C.; CHANLEK, N.; KIDKHUNTHOD, P.; WITTAYAKUN, J.; KHEMTHONG, P. **Catalysis Today**, v. 367, p. 205-212, 2021.
- DU, H.; DENG, F.; KOMMALAPATI, R. R.; AMARASEKARA, A. S. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, 110292, 2020.
- WANG, N.; CHEN, Z.; LIU, L. **Applied Catalysis A: General**, v. 561, p. 41–48, 2018.
- INSYANI, R.; BARUS, A. F.; GUNAWAN, R.; PARK, J.; JAYA, G. T.; CAHYADI, H. S.; SIBI, M. G.; KWAK, S. K.; VERMA, D.; KIM, J. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 291, 120120, 2021.
- SANTOS, T. V.; AVELINO, D.O.S.; PRYSTON, D.B.A.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P. **Catalysis Today**, v. 379, p. 62-69, 2021.
- ROJAS, J.; TORO-GONZALEZ, M.; MOLINA-HIGGINS, M.; CASTANO, C. **Materials Science and Engineering: B**, v. 205, p. 28 – 35, 2016.
- SALLA, C. A. M. **Complexos de rutênio aplicados em oleds: síntese e caracterização**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- OLIVEIRA, H. S.; ALMEIDA, L. D.; FREITAS, V. A. A. de; MOURA, F. C. C.; MOURA, P. P.; OLIVEIRA, L. C. A. **Catalysis Today**, v. 240, p. 176–181, 2015.
- CASTELHANO, D. I.; BERTAZZOLI, R.; RODRIGUES, C. de A. **Eletródese de RU em nanotubos de TiO<sub>2</sub>: aumento da atividade fotocatalítica e identificação da rota de deposição**. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá – MT, 2014.
- PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; ENGEL, VIVIAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning 4ª ed., 2013.
- HUANG, Q.; YU, W.; LU, F.; LU, R.; SI, X.; GAO, J.; XU, J. **Catalysis Today**, v. 319, p. 197-205, 2019.
- YANG, L.; YANG, X.; TIAN, E.; VATTIPALLI, V.; FAN, W.; LIN, H. **Journal of Catalysis**, v. 333, p. 207–216, 2016.
- KOSRI, C.; KIATPHUENGPORN, S.; BUTBUREE, T.; YOUNGJUN, S.; THONGRATKAEW, S.; FAUNGNAWAKIJ, K.; YIMSUKANAN, C.; CHANLEK, N.; KIDKHUNTHOD, P.; WITTAYAKUN, J.; KHEMTHONG, P. **Catalysis Today**, v. 367, p. 205-212, 2020.
- XIA, M.; DONG, W.; GU, M.; CHANG, C.; SHEN, Z.; ZHANG, Y. **RSC Advances**, v. 8, 8965–8975, 2018.
- Lin, Q.; Li, H.; Wang, X.; Jian, L.; Ren, J.; Liu, C.; Sun, R. **Catalysts**, v. 7, n. 4, 118, 2017.
- YANG, L.; SU, J.; CARL, S.; LYNAM, J. G.; YANG, X.; LIN, H. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.162, p. 149–157, 2015.
- ZHANG, L.; YU, H.; WANG, P. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 515–521, 2013.
- LIMA, S.; ANTUNES, M. M.; FERNANDES, A.; PILLINGER, M.; RIBEIRO, M. F.; VALENTE, A. A. **Applied Catalysis A: General**, v. 388, p. 141–148, 2010.