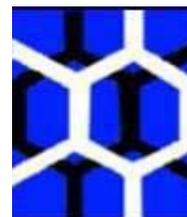




**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA**



DANIELA PADILHA BARBOSA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES MAGNÉTICOS A BASE DE PLATINA E
RÓDIO NO PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO, HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO DA
CELULOSE**

Maceió-AL

2012

DANIELA PADILHA BARBOSA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES MAGNÉTICOS A BASE DE PLATINA E
RÓDIO NO PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO, HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO DA
CELULOSE**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Alagoas, como requisito para
a obtenção parcial do Título de Mestre
em Ciência.

Orientadora: Profa. Dra. Simoni M. Plentz
Meneghetti

Coorientador: Prof. Dr. Mario Roberto
Meneghetti

**Maceió
2012**

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- B238a Barbosa, Daniela Padilha.
 Avaliação de catalisadores magnéticos a base de platina e ródio no processo de solubilização, hidrólise e degradação da celulose / Daniela Padilha Barbosa. – 2012.
 73 f. : il., grafs., tabs.
- Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.
 Co-orientador: Mario Roberto Meneghetti.
 Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2012.
- Bibliografia. f. 69-73.
1. Biomassa. 2. Hidrólise. 3. Celulose. 4. Catalisadores magnéticos.
I. Título.

CDU: 544.47



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



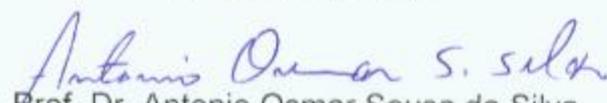
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1364
email: ppgqb.ufal@gmail.com

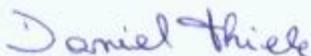
FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Daniela Padilha Barbosa**, intitulada: **“Avaliação de Catalisadores Magnéticos a Base de Platina e Ródio no Processo de Solubilização, Hidrólise e Degradação da Celulose”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 26 de outubro de 2012, às 14h, no Auditório do Renorbio da UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


Prof^ª. Dr^ª. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Orientadora/Presidenta
PPGQB/IQB/UFAL


Prof. Dr. Antonio Osmar Sousa da Silva
CTEC/UFAL


Prof. Dr. Daniel Thiele
PPGQB/IQB/UFAL

AGRADECIMENTOS

Acredito que, em cada momento dessa jornada, o Grande Criador esteve ao meu lado me proporcionando força e coragem. Sou grata a Ele por ter me inspirado a fazer esse mestrado, por ter posto Simoni como minha orientadora e por cada pessoa que ele colocou em meu caminho. Obrigada, Deus!!

Obrigada, pai (Ednilson), mãe (Geilza) e irmãs (Vivianne e Andressa) pelo apoio, incentivo e por serem meu porto seguro.

Minha gratidão à professora Simoni Meneghetti, por aceitar ser minha orientadora, por ser tão profissional e tão humana. Conhecê-la, foi uma honra. MUITÍSSIMO obrigada !!

Ao meu coorientador, professor Mário Meneghetti, pela partilha de conhecimentos e contribuição para com este trabalho.

Jailma Barros, minha amiga, obrigada por me aturar e dividir comigo seus conhecimentos e, ainda, participar de cada etapa deste trabalho.

Minha gratidão à professora Liane Márcia, por ter sintetizado e caracterizado os catalisadores estudados neste trabalho.

Ao professor Josealdo Tonholo que passou uma manhã e parte da tarde fazendo as análises de MEV que tanto contribuíram com este trabalho. Ao Professor Carlos Jacinto e seu grupo, do IF, pela disponibilização do MEV.

Pelo incentivo, acompanhamento e por vibrar com cada conquista minha, obrigada, professora Laura Souza!

Ângladis, Nereu, Jal, Laís, Sheyla, Roberta, Edgar, Jhose, Wanessa, GCAR, aos professores do PPGQB, a todos os meus amigos e colegas que participaram e contribuíram com a minha aprendizagem, muitíssimo OBRIGADA!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Precusores da lignina.....	15
Figura 2 -	Componentes extraídos da lignina.....	16
Figura 3 -	Açúcares que compõem a hemicelulose.....	17
Figura 4 -	Produtos que podem ser obtidos a partir das hemiceluloses.....	18
Figura 5 -	Representação da molécula de glicose.....	18
Figura 6 -	Estrutura de celulose.....	19
Figura 7 -	Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares na estrutura da celulose.....	19
Figura 8 -	Mecanismo de hidrólise ácida.....	23
Figura 9 -	Ação enzimática das celulasas.....	24
Figura 10 -	Produtos obtidos por desidratação de monossacarídeos.....	26
Figura 11 -	Fluxograma de transformações da glicose.....	27
Figura 12 -	Esquema de desidratação de hexoses.....	29
Figura 13 -	Produtos obtidos a partir do furfural.....	30
Figura 14 -	Obtenção dos ácidos levulínico e fórmico a partir do HMF.....	31
Figura 15 -	Produtos obtidos a partir do ácido levulínico.....	31
Figura 16 -	Mecanismo proposto para a dissociação do H ₂ adsorvido na superfície do catalisador	34
Figura 17 -	Funcionalização de uma nanopartícula de magnetita recoberta por sílica.....	37
Figura 18 -	Preparação de um catalisador com platina suportada.....	37
Figura 19 -	Aplicação de campo magnético para separação de um catalisador magnético.....	41
Figura 20 -	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do catalisador Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Pt ⁰ , em diferentes ampliações.....	46
Figura 21 -	Imagem obtida por MET do catalisador Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Rh ⁰	47
Figura 22 -	Mecanismo para a degradação da glicose.....	54
Figura 23 -	Difratogramas da celulose antes e após reações de 8 horas, 190 °C, sem H ₂	58
Figura 24 -	Imagens obtidas por MEV da celulose antes da reação.....	59

Figura 25 -	Imagens obtidas por MEV da celulose após a reação realizada na ausência de catalisador (190 °C, 60 mL de H ₂ O, sem H ₂).....	60
Figura 26 -	Imagens obtidas por MEV da celulose após a reação realizada em presença do catalisador H ₂ SO ₄ (190°C, 60 mL de H ₂ O, sem H ₂).....	60
Figura 27 -	Imagens obtidas por MEV da celulose após a reação realizada em presença do catalisador Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ /Pt ⁰ (190 °C, 60 mL de H ₂ O, sem H ₂).....	60
Figura 28 -	Imagens obtidas por MEV da celulose após a reação realizada em presença do catalisador Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ /Rh ⁰ (190°C, 60 mL de H ₂ O, sem H ₂).....	61
Figura 29 -	Imagens obtidas por MEV da celulose antes (a) e depois da reação (b).....	63
Figura 30 -	Curvas termogravimétricas da celulose antes e após as reações a 190 °C durante 8 horas em presença ou não de catalisador.....	63
Figura 31 -	FTIR das amostras de celulose antes e após as reações de hidrólise a 190°C durante 8 horas de reação, sem H ₂	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Compostos empregados no preparo das soluções-padrão, para construção das curvas de calibração e obtenção dos tempos de retenção no HPLC	42
Tabela 2 -	Conversão de celulose (%) de reações realizadas com diferentes volumes de água e diferentes tempos de reação a 190 °C, sem H ₂	49
Tabela 3 -	Seletividade aos produtos de hidrólise / degradação (%) de reações realizadas a 190 °C, 60 mL de H ₂ O, sem H ₂	51
Tabela 4 -	Produtos de hidrólise / degradação (%) de reações realizadas com os catalisadores Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ /Pt ⁰ e Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ /Rh ⁰ a 190 °C, 30 e 45 mL de H ₂ O, sem H ₂	52
Tabela 5 -	Conversão e seletividade à glicose das reações realizadas sob pressão de H ₂ a 190°C, 60 mL de água durante 4 horas.....	55
Tabela 6 -	Conversão de celulose (%) em reações de reuso do catalisador Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Pt ⁰ e Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Rh ⁰ a 190 °C, 60 mL de H ₂ O, durante 2 horas, sem H ₂	56
Tabela 7 -	Seletividade (%) obtida em reações de hidrólise de celulose com o reuso do catalisador Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Pt ⁰ e Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Rh ⁰ (190 °C, 2 horas, 60 mL de H ₂ O, sem H ₂)......	57
Tabela 8 -	Redução (%) e I _{cr} (%) da celulose após reação e em presença ou não de catalisador em diferentes tempos de reação a 190 °C, sem H ₂	59
Tabela 9 -	Análise das curvas termogravimétricas da celulose, antes e após reações realizadas a 190 °C durante 8 horas de reação, sem H ₂	64
Tabela 10 -	Bandas de absorção observadas nas celulosas estudadas antes e após as reações de 8 horas a 190 °C 60 mL de H ₂ O, sem H ₂	66

RESUMO

O emprego da biomassa vegetal como fonte de insumos para a indústria química e para a obtenção de energias alternativas é considerado um método mais “limpo” e uma “alternativa verde” para a substituição das matérias-primas não renováveis atualmente utilizadas. Os principais processos de hidrólise de material celulósico (principal constituinte da biomassa) fazem uso de ácidos minerais e de enzimas. Contudo, tais processos apresentam inconvenientes, tais como condições reacionais severas, alto custo, dificuldade de separação e recuperação de catalisadores. Assim, esse estudo foi concebido com o objetivo de desenvolver catalisadores que não apresentem tais inconvenientes e que exibam boas atividade e seletividade no processo de conversão da celulose. Para a consecução deste objetivo foram sintetizados os catalisadores magnéticos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Rh}^0$ para avaliação nos processos de hidrólise, solubilização e degradação da celulose. Foi observado, neste estudo, que independente da concentração do meio reacional os catalisadores com Pt e Rh suportados exibiram uma elevada seletividade à formação da glicose. Em uma hora de reação, por exemplo, a seletividade à glicose foi de 48 %, no meio mais concentrado (com 30 mL de H_2O). Nesta pesquisa, ainda, foi realizada reações sob pressão de H_2 e foi observada uma ótima seletividade à formação de glicose, inclusive, tal seletividade foi superior a observada nas reações realizadas na ausência de H_2 . Assim, os catalisadores nanomagnéticos aqui estudados apresentaram um bom desempenho no processo de conversão de celulose e permitiram a obtenção de insumos de interesse industrial, de modo especial no quesito seletividade, com destaque para a glicose.

Palavras-chave: Biomassa. Hidrólise. Cellulose. Catalisadores magnéticos.

ABSTRACT

The employ of biomass as a source of raw materials for the chemical industry or to obtain alternative energy is considered a "clean" and "green" alternative to the replacement of non-renewable resources currently used. Currently, the process of hydrolysis of cellulosic material (major constituent of biomass) are run in the presence of mineral acids and enzymes, as catalysts. However, these processes have drawbacks such as severe reaction conditions, high cost, difficulty in separation and recovery of catalysts. Thus, the goal of this study was to develop catalysts exhibiting good activity and selectivity in the conversion of cellulose, without the drawbacks mentioned. To achieve this objective the magnetic catalysts $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Pt}^0$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Rh}^0$ were synthesized to use on the process of hydrolysis, solubilization and degradation of cellulose. It was observed that, regardless of the concentration of the reaction medium, the catalysts based on Pt and Rh exhibited a high selectivity to the glucose formation. Within one hour of reaction, for example, the selectivity to glucose was 48% in the more concentrated medium (30 mL H_2O). Also, some reactions were run under H_2 pressure and an excellent selectivity to the formation of glucose was observed. Thus, the nanomagnetic catalysts showed a good performance in the conversion of cellulose in chemicals, particularly glucose.

Keywords: Biomass. Hydrolysis. Cellulose. Magnetic catalysts.

SUMÁRIO

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Biomassa Vegetal	14
3.1.1 Composição da Biomassa.....	14
3.1.1.1 Lignina.....	15
3.1.1.2 Hemicelulose.....	16
3.1.1.3 Celulose.....	18
3.2 Pré-Tratamento da Biomassa	21
3.3 Principais Tipos de Hidrólise	22
3.3.1 <i>Hidrólise Ácida (Ácidos de Bronsted)</i>	22
3.3.2 Hidrólise Enzimática.....	24
3.4 Produtos de Hidrólise e Degradação da Celulose	25
3.4.1 Glicose.....	26
3.4.2 Frutose.....	27
3.4.3 Hidroximetilfurfural (HMF).....	28
3.4.4 Furfural.....	29
3.4.5 Ácido Levulínico e Ácido Fórmico.....	30
3.5 Catalisadores Sólidos Ácidos	32
4 METODOLOGIA	35
4.1 – Síntese e Caracterização dos Catalisadores Magnéticos	35
4.1.1 - Síntese das Nanopartículas Magnéticas.....	35
4.1.2 - Síntese do Suporte Catalítico.....	36
4.1.3 - Funcionalização da Superfície da Sílica	36
4.1.4 - Preparação do Catalisador de Platina	37
4.1.5 - Preparação do Catalisador de Ródio.....	38
4.1.6 Caracterização dos Catalisadores.....	38

4.2 - Reações de Hidrólise e Degradação do Material Celulósico e Cálculo do Consumo de Celulose	40
4.3 - Caracterização dos Produtos Solúveis da Reação.....	41
4.4 – Técnicas Usadas no Estudo da Celulose.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 Síntese e Caracterização dos Complexos Catalíticos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$	45
5.2 - Avaliação do consumo de celulose.....	47
5.3 Produtos Formados no Processo de Solubilização, Hidrólise e Degradação de Material Celulósico.....	50
5.4 Reações de hidrólise de celulose realizadas sob pressão de H_2.....	54
5.5 Reuso dos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$	55
5.6 Caracterização do substrato celulose antes e após o processo reacional.....	58
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
REFERÊNCIAS	69

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Nos últimos anos, o desenvolvimento autossustentável e as questões que envolvem o meio ambiente têm sido bastante destacados. Com o intuito de diminuir ou mesmo eliminar os problemas ambientais, tem sido difundido cada vez mais a idéia de “química verde” que busca o desenvolvimento de processos e produtos que minimizem impactos ambientais. (LENARDÃO et al., 2003).

Os princípios envolvidos na química verde são relacionados ao uso de fontes renováveis ou recicláveis de matéria-prima, ao aumento do uso eficiente da energia e a diminuição do uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas. Assim, o uso de matéria-prima renovável (biomassa) deve ser incentivado, sempre que for viável técnica e economicamente (LENARDÃO et al., 2003).

A biomassa vegetal tem sido alvo de intensas pesquisas por ser uma opção promissora como matéria-prima para obtenção de uma variada gama de produtos (SCHUTT e ABRAHAM, 2004). O interesse na biomassa vem aumentando devido à exaustão gradativa das reservas de petróleo e aos problemas ambientais decorrentes de sua utilização. Nesse contexto, a celulose (principal constituinte da biomassa) é uma alternativa para a produção de insumos para a indústria química e uma alternativa para a substituição das matérias-primas não renováveis utilizadas (SUN et al., 2009).

O processo de conversão de material celulósico em insumos de interesse ocorre por meio da reação de hidrólise. Normalmente, ácidos minerais e enzimas são usados como catalisadores para esta reação. Contudo, os ácidos minerais são de difícil recuperação ao término da reação e prejudiciais ao meio ambiente e às instalações industriais, principalmente por serem corrosivos. Por outro lado, o processo enzimático torna-se inviável devido ao alto custo das enzimas. Assim, com base nesses fatos, catalisadores heterogêneos tem sido matéria de estudo e pesquisa no processo de hidrólise e degradação da celulose (YANG et al., 2011).

Catalisadores a base de complexos de metais de transição, sítios ácidos de Lewis, têm apresentado ótima perspectiva em termos de atividade, seletividade e desenvolvimento de “alternativas verdes” (DHEPE et al., 2005). E, quando tais metais são ancorados em um suporte magnético, tem-se boa atividade catalítica aliada à facilidade de separação dos demais produtos e possibilidade de reuso em diversas reações (JACINTO et al., 2008).

Diferentemente dos catalisadores empregados no processo de hidrólise da celulose que são citados na literatura, os catalisadores que são objeto de estudo neste trabalho são nanomagnéticos e podem ser facilmente recuperados ao final da reação, sem o uso de substâncias auxiliares. Quando em escala nanométrica a área superficial dos catalisadores torna-se maior e o processo reacional é favorecido (YOON et al., 2003).

Neste trabalho, foi avaliada a atividade dos catalisadores nanomagnéticos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$ em reações de hidrólise e degradação da celulose. Os resultados obtidos foram comparados aos obtidos em reações realizadas na ausência de catalisador, em presença de ácido sulfúrico e sob pressão de hidrogênio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar sistemas catalíticos a base de metais contendo sítios ácidos de Lewis nos processos de hidrólise, solubilização e degradação da celulose com o intuito de obter açúcares fermentáveis e outros produtos de interesse industrial.

2.2 Objetivos Específicos

- Seleção de catalisadores nanomagnéticos;
- Realização de reações, inclusive sob pressão de hidrogênio, de conversão de material celulósico em presença de catalisadores nanomagnéticos comparativamente a reações realizadas em presença de ácido sulfúrico e na ausência de catalisador;
- Determinação da conversão da celulose;
- Caracterização dos produtos reacionais, com o intuito de determinar a seletividade dos sistemas catalíticos;
- Avaliação da atividade catalítica em reações reuso.
- Análise das características estruturais da celulose antes e após as reações.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomassa Vegetal

3.1.1 Composição da Biomassa

A biomassa vegetal, por vezes denominada de biomassa lignocelulósica, é uma fonte de energia abundante e renovável que pode ser empregada na produção de produtos químicos e combustíveis (ABRIL e ABRIL, 2009). É constituída por cadeias de celulose que formam longas fibras recobertas por hemicelulose e lignina. As porções de hemicelulose e celulose representam 20-30% e 40-50%, respectivamente, do peso seco das plantas e podem ser hidrolisados a açúcares e fermentáveis. A lignina, por sua vez, pode ser convertida a frações de menor massa molar e empregada na produção de espumas de poliuretanas, resinas fenólicas, como fonte de fenol e etileno entre outras aplicações (OGEDA; PETRI, 2010).

A biomassa vegetal é 75% constituída por carboidratos. Trata-se de um recurso que vem despertando grande interesse devido a sua abundância, seu caráter renovável, seu baixo custo e a possibilidade de substituição dos derivados petroquímicos (FERREIRA et al., 2009).

A síntese da biomassa lignocelulósica ocorre durante a fotossíntese, onde carboidratos e oxigênio são sintetizados a partir de dióxido de carbono, água e luz solar (KOBAYASHI et al., 2011b). Assim, a biomassa armazena energia em moléculas de carbono que os vegetais, por meio da fotossíntese, retiram da atmosfera em um tempo considerado curto. A combustão da biomassa libera menos óxido de nitrogênio e dióxido de enxofre que a queima de combustíveis fósseis e, ainda, o CO₂ emitido pela combustão da biomassa, vem da atmosfera e retorna para a mesma não produzindo emissões de CO₂ adicionais, como na queima de combustíveis fósseis (ABRIL; ABRIL, 2009).

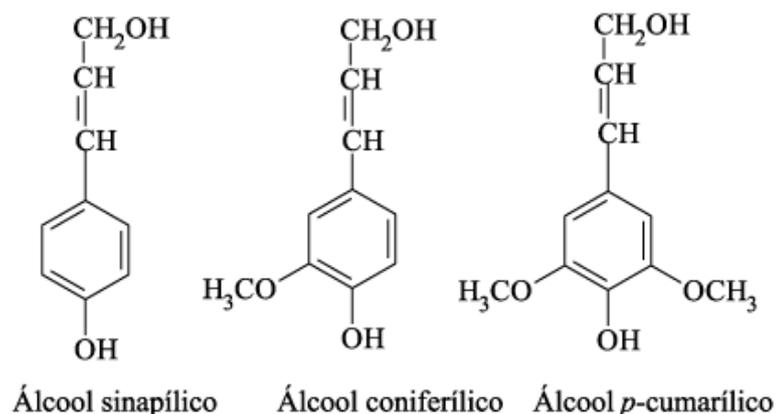
Industrialmente, a biomassa lignocelulósica tem sido considerada um meio promissor na obtenção de produtos valiosos como o bioetanol e vários produtos químicos (WADA et al., 2010). E, com o intuito de evitar que a produção de alimentos seja prejudicada, é consenso que a biomassa não alimentar seja utilizada como um precursor para produtos químicos e combustíveis. Nesse sentido, a celulose apresenta-se como uma opção promissora, uma vez que é parte constituinte da biomassa, é não comestível e muito abundante (KOBAYASHI et al., 2011b).

3.1.1.1 Lignina

A lignina é um composto amorfo e ramificado, cuja função é dar rigidez à parede celular, agindo como um agente de endurecimento no interior das fibras. Trata-se de um material hidrofóbico encontrado juntamente com a celulose e a hemicelulose na biomassa. Por ser um polímero formado por unidades de fenilpropano interligadas por ligações éteres, ela é classificada como um polifenol que possui um arranjo irregular de unidades de fenilpropano. Este pode apresentar, como substituintes no grupo fenil, os grupos hidroxila e metoxila. O conhecimento da estrutura química da lignina é algo difícil devido à ausência de um método bem estabelecido que a isole em sua forma nativa e não cause nenhuma modificação estrutural e, assim, não afete suas propriedades. (SILVA et al., 2009).

A estrutura principal da lignina provém da polimerização de radicais livres, iniciada por enzimas, dos seguintes precursores primários: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool *p*-cumarílico (Figura 1). Essa reação é iniciada por transferência de elétrons, que resulta na formação de radicais fenóxidos, estabilizados por ressonância. Tais radicais se ligam de diferentes modos, assim, a estrutura resultante é bastante complexa (HUBER et al., 2006).

Figura 1 – Precursores da lignina.

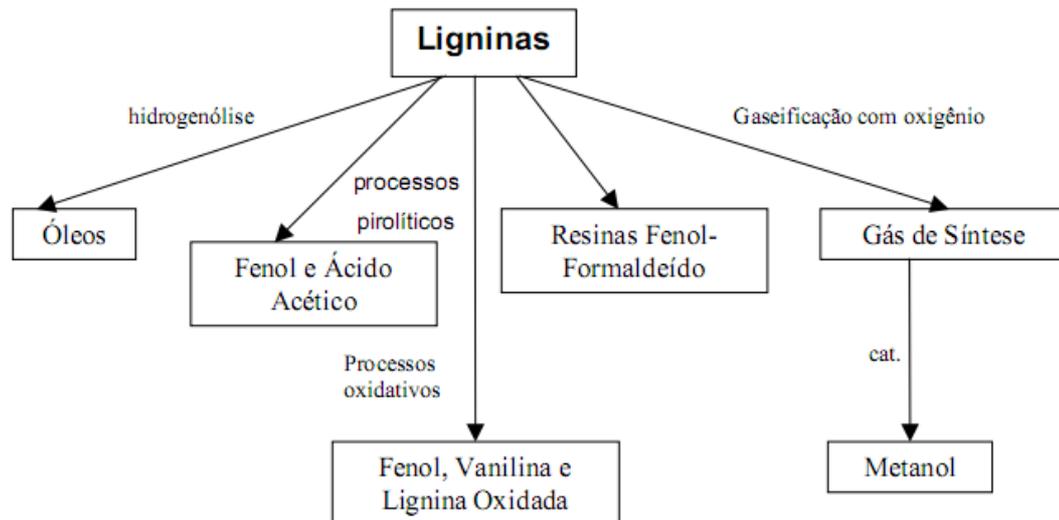


Fonte: BUDZIAK et al., 2004.

As ligninas podem ser empregadas como matéria-prima na obtenção de: óleos (com características semelhantes ao petróleo), fenol, ácido acético, vanilina, resinas fenol-formaldeído, gás de síntese (essencial na produção de metanol, que pode ser empregado na

síntese de uma grande variedade de produtos químicos). A Figura 2 esquematiza o processo de obtenção dos referidos produtos (SCHUCHARDT et al., 2001).

Figura 2 – Componentes extraídos da lignina.



Fonte: SCHUCHARDT et al., 2001

3.1.1.2 Hemicelulose

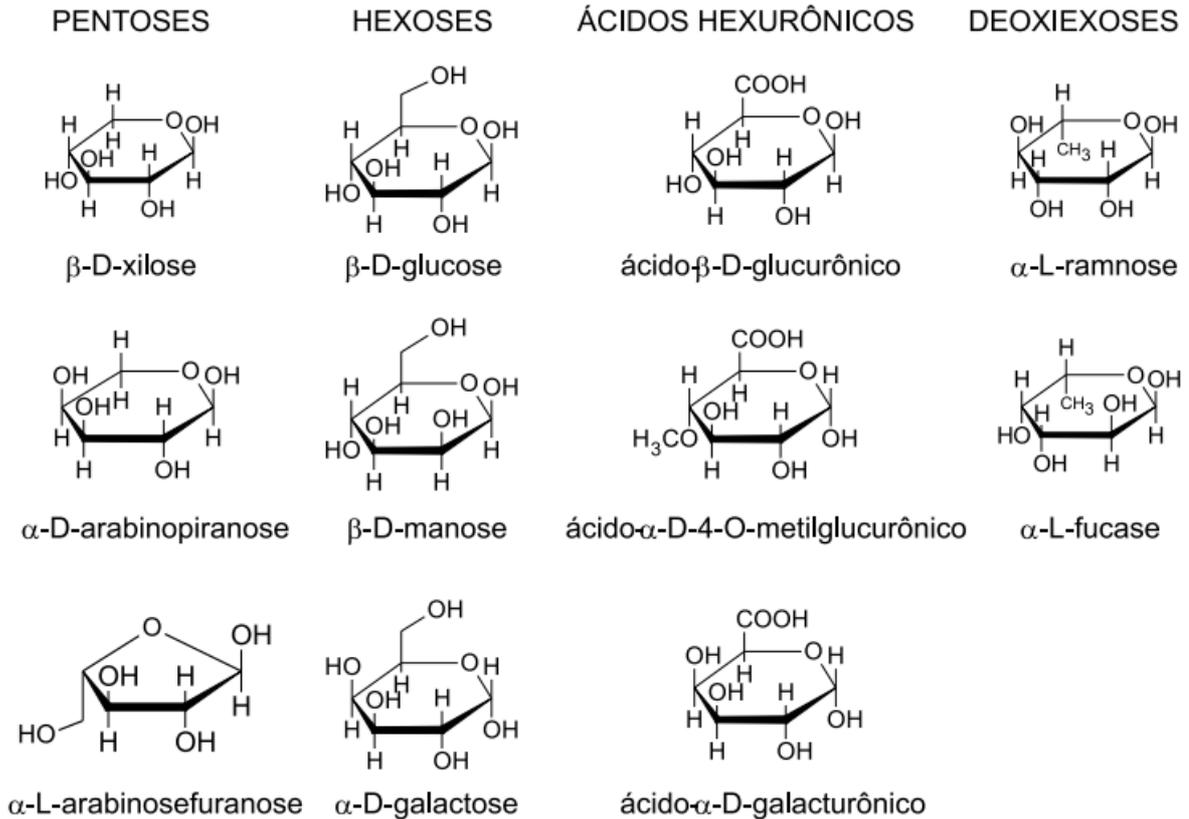
O termo hemicelulose é empregado na denominação dos polissacarídeos que, geralmente, são encontrados junto da celulose nas paredes celulares vegetais e cujas massas moleculares são relativamente pequenas. A composição das hemiceluloses, diferentemente da celulose, apresenta proporções variadas de monômeros de açúcares. Trata-se de uma mistura complexa de polissacarídeos que estão presentes nas fibras vegetais possuindo, cada componente, propriedades particulares (MORAIS et al., 2005).

A hemicelulose é bastante hidrofílica e apresenta um nível considerável de ramificações entre suas cadeias. Além disso, sua estrutura é bastante amorfa e seu grau de polimerização se encontra numa faixa menor que 100 até, no máximo, 200. Nos vegetais lenhosos, a unidade mais encontrada é a xilose (SILVA et al., 2009).

Enquanto a celulose contém somente a D-glucose como unidade fundamental, nas hemiceluloses podem aparecer, em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcares: β -

D-xilose, β -D-manose, β -D-glucose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glucourônico, ácido β -D-galactourônico e ácido α -D-4-metilglucourônico (Figura 3) (OGEDA; PETRI, 2010).

Figura 3 – Açúcares que compõem a hemicelulose



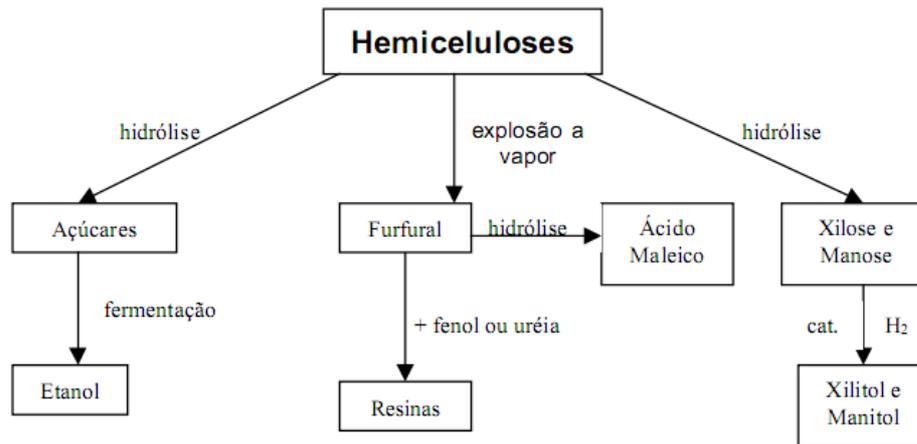
Fonte: MORAIS et al., 2005.

Como observado na Figura 3, enquanto algumas unidades de açúcares que constituem a hemicelulose possuem cinco átomos de carbono (pentoses), outras possuem seis átomos de carbono (hexoses). Os polímeros formados pela condensação de pentoses são denominados de pentosanas, enquanto aqueles formados dor hexoses são chamados de hexosanas. As hemiceluloses não são, portanto, um composto de constituição definida, mas sim uma classe de compostos poliméricos presentes em vegetais fibrosos, sendo que cada componente possui propriedades peculiares (MORAIS et al., 2005).

Por apresentar característica amorfa, o processo de hidrólise nas hemiceluloses ocorre mais facilmente que em celuloses não sendo necessário, portanto, o emprego de condições reacionais tão severas como as que são empregadas na hidrólise da celulose (HUBER et al., 2006).

É possível a obtenção de vários produtos a partir das hemiceluloses (Figura 4), inclusive de etanol que pode ser obtido através de um processo de hidrólise, onde a hemicelulose é convertida em açúcares que, posteriormente, serão fermentados (SCHUCHARDT et al., 2001).

Figura 4 – Produtos que podem ser obtidos a partir das hemiceluloses.

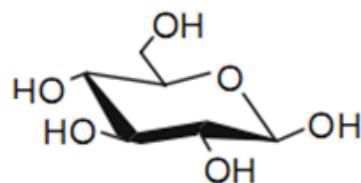


Fonte: SCHUCHARDT et al., 2001.

3.1.1.3 Celulose

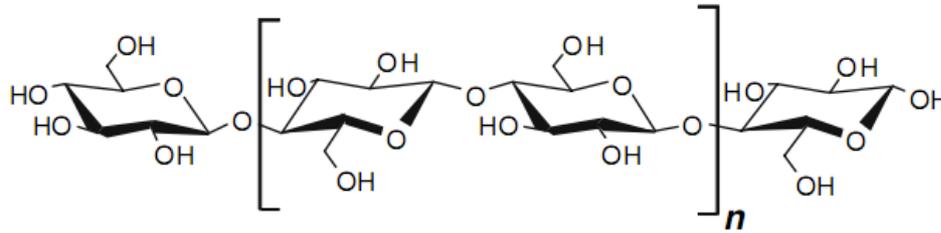
A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais. Sua principal função nos vegetais é formar a base da parede celular, agindo como suporte estrutural. É um polissacarídeo linear, formado por duas unidades repetitivas do monossacarídeo β -D-glucose (Figura 5) unidas entre si por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$. Estas unidades repetitivas são denominadas de celobiose. A Figura 6 apresenta a estrutura da celulose (SILVA et al., 2009).

Figura 5 - Representação da molécula de glicose



Fonte: DHEPE; FUKUOKA, 2007.

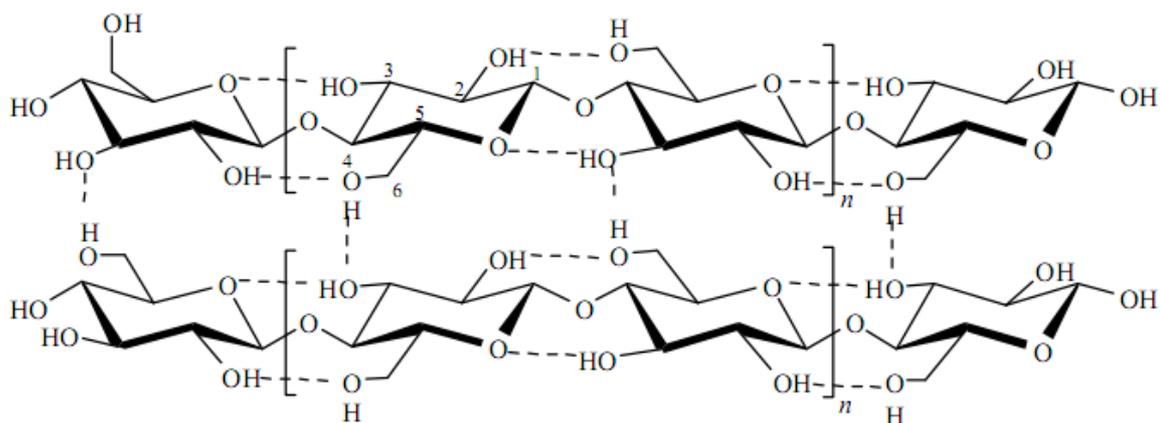
Figura 6 – Estrutura da celulose.



Fonte: DHEPE; FUKUOKA, 2007.

Em temperatura ambiente, os anéis rígidos da glicose, que compõem a celulose, são encontrados na conformação mais estável, ou seja, de menor energia, com o C4 na conformação cadeira. Nesta conformação os prótons hidrofóbicos alifáticos estão posicionados axialmente. Já os grupos hidroxila e os substituintes hidroximetilas dos anéis pirano são encontrados na posição equatorial, apontando para a periferia do anel. Cada glicose, na estrutura da celulose, encontra-se “girada” em 180° em relação às subunidades vizinhas. A conformação cadeira da celulose não sofre alteração nem para a outra conformação cadeira, nem para as conformações de barco ou barco torcido (OGEDA; PETRI, 2010).

Figura 7 – Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares na estrutura da celulose.



Fonte: YANG et al., 2011.

As moléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma cadeia) e intermoleculares (entre unidades de glicose de cadeias adjacentes) (Figura 7). Por conta das ligações de hidrogênio, a celulose possui regiões ordenadas (cristalinas) alternadas com regiões menos ordenadas (amorfas) (YANG et al.,

2011). Tais ligações tornam a celulose insolúvel em solventes convencionais, como a água, e conferem resistência a parede celular vegetal (CABIAC et al., 2011).

Para o entendimento do processo de degradação da celulose, suas propriedades precisam ser melhor entendidas. Tais propriedades são: índice de cristalinidade, teor de extremidades redutoras e grau de polimerização. Há um significativo número de estudos envolvendo tais propriedades. Contudo, ainda não se sabe qual delas têm maior influência sobre a reatividade da celulose (DHEPE; FUKUOKA, 2007).

O grau de polimerização está relacionado com o número de unidades de glicose que estão unidas formando a estrutura da celulose. É calculado através do número médio das ligações β -1,4 glicosídicas internas e final (CABIAC et al., 2011). O grau de polimerização médio para a celulose Avicel é de 300, o algodão apresenta um valor entre 1.000 e 3.000, já a polpa da madeira valores de 500 a 1.500 (DHEPE; FUKUOKA, 2007). O grau de polimerização da celulose depende de sua origem e processamento (SILVA et al., 2009).

Processos físicos de pré-tratamento, como a moagem, podem diminuir o grau de polimerização da celulose e, conseqüentemente, aumentar a área superficial tornando a celulose mais reativa (SOUZA, et al., 2009).

O percentual de grupos redutores disponíveis CHO na estrutura da celulose determina o teor de extremidades redutoras. Trata-se do número de hemiacetais disponíveis para a abertura do anel glicopiranosose. Assim, quanto maior esse percentual mais favorável é o processo reacional. O teor de extremidades redutoras para a celulose Avicel é de 0,33, para o algodão 0,033-0,1 e para a polpa da madeira de 0,06-0,2 (DHEPE; FUKUOKA, 2007).

A cristalinidade é um indicador da reatividade do substrato. O índice de cristalinidade da celulose Avicel (objeto deste estudo) está entre 0,5 a 0,7, para a fibra de algodão de 0,81 a 0,95 e para polpa da madeira de 0,5 a 0,7. Tal estudo indica que a celulose Avicel apresenta uma significativa quantidade de estrutura amorfa (entre 30 e 50%) (DHEPE; FUKUOKA, 2007). A estrutura cristalina dificulta a penetração das moléculas de água diminuindo, assim, a reatividade da celulose (YANG et al., 2011).

3.2 Pré-Tratamento da Biomassa

Processos de pré-tratamento do material lignocelulósico são necessários para a separação das partes constituintes da biomassa e também para a obtenção de melhores rendimentos de glicose. Tais processos modificam a estrutura da biomassa, reduzem a cristalinidade da celulose e eliminam a hemicelulose e a lignina (HUBER et al., 2006). Numa hidrólise enzimática, por exemplo, quando a biomassa não passa por um pré-tratamento, o rendimento em açúcares fermentáveis pode ser de até 20%. Contudo, com o emprego de um pré-tratamento tal rendimento pode ser superior a 90%. Atualmente, dispõe-se de uma série de pré-tratamentos que podem ser químicos, biológicos, físicos ou de fracionamento por solventes (OGEDA; PETRI, 2010).

Operações físicas (moagem) reduzem o tamanho da partícula e tornam a área superficial maior, permitindo uma melhor atividade catalítica e a redução do grau de polimerização e da cristalinidade da celulose (FAN et al., 1980).

Os pré-tratamentos biológicos, geralmente, empregam fungos e algumas bactérias (actinomicetes) que, durante o processo, secretam enzimas extracelulares (lignina peroxidases e lacases) que colaboram na remoção de uma quantidade apreciável de lignina da biomassa vegetal (SOUZA et al., 2009).

Os processos de pré-tratamento de fracionamento por solvente fazem uso do conceito da solubilização diferencial e do fracionamento dos vários componentes da parede celular vegetal, pela quebra das ligações de hidrogênio entre as microfibras. Solventes como os líquidos iônicos, solventes orgânicos e o ácido fosfórico têm sido empregados nesse processo. (SOUZA et al., 2009). Poucos solventes são capazes de alterar a estrutura cristalina e dissolver a celulose por completo, por isso que o método de dissolução da celulose por solvente não é simplificado (DADI et al., 2006).

Os pré-tratamentos químicos podem ser do tipo ácido ou alcalino. Eles atuam por diferentes mecanismos e são responsáveis por modificações estruturais que tornam os sítios ativos mais acessíveis promovendo, assim, maiores rendimentos em açúcares (SOUZA et al., 2009).

3.3 Principais Tipos de Hidrólise

Vem sendo realizadas intensas pesquisas sobre celulose, uma vez que se trata de um polímero renovável, biodegradável, muito abundante e que possibilita a obtenção de vários produtos (SCHURZ, 1999). A obtenção de insumos químicos a partir da celulose se dá por meio da reação de hidrólise, através da qual se obtém glicose e, a partir desta, outros produtos como hidroximetilfurfural, ácido levulínico, ácido fórmico entre outros (SCHUCHARDT et al., 2001). A celulose vem sendo usada nas indústrias farmacêutica e alimentícia e, além disso, a celulose tem demonstrado ser um material estável, fisiologicamente inerte e com alto potencial para as mais variadas aplicações (SILVA et al., 2009).

O processo de hidrólise de celulose tem se mostrado viável e promissor na obtenção de açúcares fermentáveis e outros produtos de interesse industrial (SUN et al., 2009). Entretanto, tal processo só apresenta viabilidade econômica quando catalisadores são utilizados. Geralmente, o processo de hidrólise da celulose faz uso de enzimas e ácidos como catalisadores (OROZCO et al., 2007).

Devido às desvantagens (como corrosão e custo operacional) dos processos hidrolíticos que envolvem os referidos catalisadores, muitos estudos têm sido realizados com o intuito de desenvolver sistemas catalíticos ácidos sólidos que reduzam ou mesmo eliminem tais desvantagens (KOBAYASHI et al., 2011b).

3.3.1 Hidrólise Ácida (Ácidos de Bronsted)

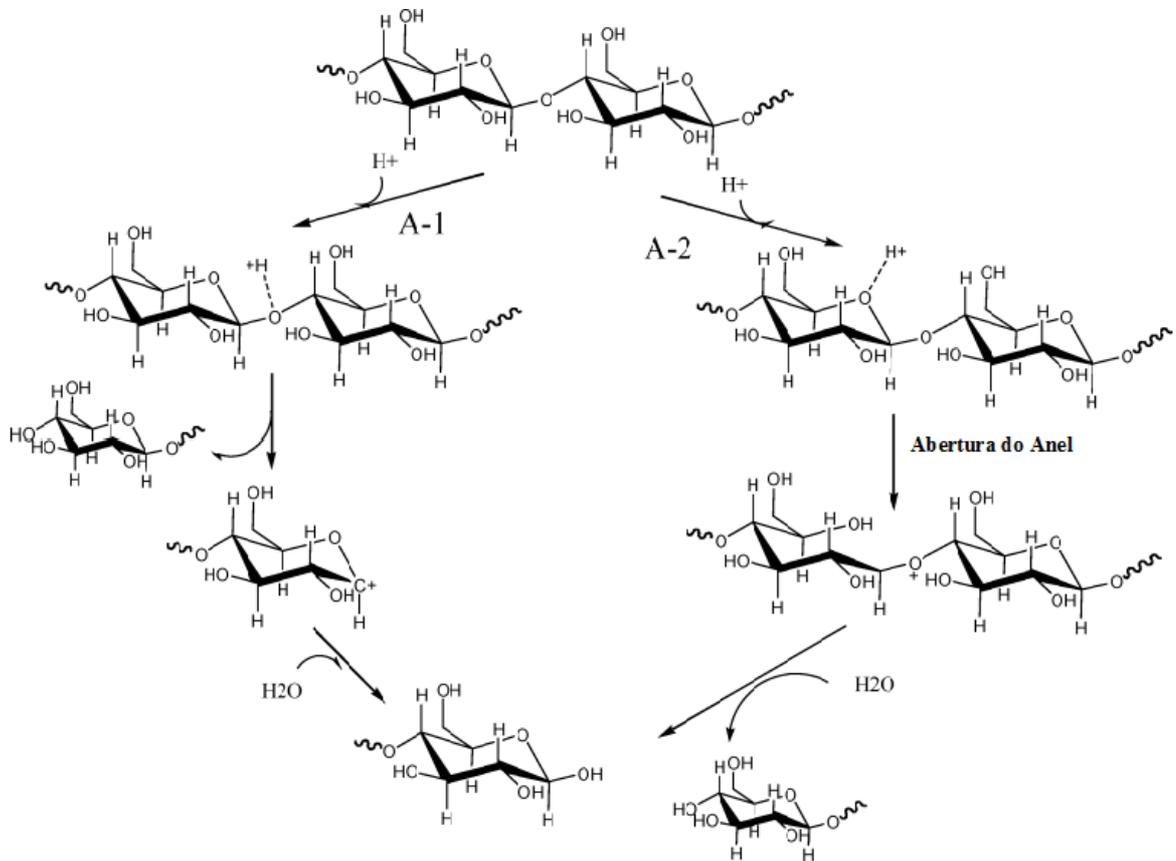
Em se tratando de hidrólise ácida, tem-se a concentrada e a diluída. A hidrólise ácida diluída faz uso de altas temperatura e pressão. Nesse processo, é possível obter até 50% de glicose. Um rendimento maior pode ser conseguido com um tempo de reação menor, pois isso evita a degradação da glicose em outros produtos (TANKSALE et al., 2010).

A hidrólise ácida concentrada, com ácido sulfúrico, faz uso de temperatura e pressão mais amenas o que favorece a não degradação da glicose. A celulose passa do estado cristalino para o estado amorfo, devido o rompimento das ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose. O estado amorfo favorece a formação da glicose (OROZCO et al., 2007).

O mecanismo da hidrólise ácida da celulose envolve o rompimento da ligação C-O-C, devido à ação das espécies H^+ . Como mostra a Figura 8, tais espécies provenientes do

catalisador ácido interagem rapidamente com o oxigênio glicosídico que une as unidades de β -D-glicose ou com o oxigênio cíclico da glicose. No caminho A₁, tem-se a formação de um intermediário ácido conjugado e a posterior quebra da ligação glicosídica com a formação de um carbocátion e liberação de uma molécula de glicose. A adição de outra molécula de água conduz a formação de outra molécula de glicose e a liberação do próton. No caminho A₂, a protonação do oxigênio do anel promove a abertura do anel e, a adição de uma molécula de água, leva a liberação de glicose. A velocidade da reação é diretamente proporcional a concentração de prótons no meio reacional (TANKSALE et al., 2010).

Figura 8 - Mecanismo de hidrólise ácida.



Fonte: CABIAC et al., 2011.

3.3.2 Hidrólise Enzimática

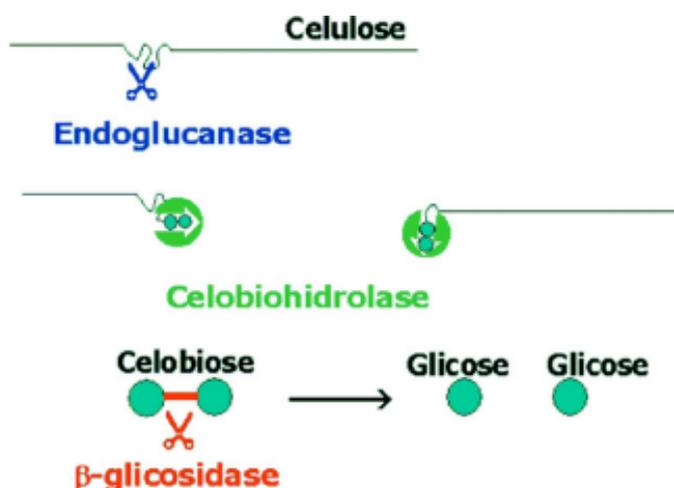
O processo de hidrólise enzimática faz uso das enzimas celulasas que podem ser obtidas de fungos e de bactérias aeróbicas ou anaeróbicas. As celulasas (biocatalisadores bastante específicos) agem de modo conjunto promovendo a liberação de açúcares, sendo a

glicose o produto reacional que mais tem despertado o interesse industrial, pois o referido açúcar pode ser convertido em etanol (CASTRO; PEREIRA JÚNIOR, 2010).

Estudos mostram que, normalmente, a atividade destas enzimas é melhor em pH situado na faixa entre 4,5 e 5 e temperatura entre 60 e 70 °C. Tais enzimas se subdividem em três classes: endo-1,4- β -D-glucanases, exo-1,4- β -D-glucanases ou celobiohidrolases e as 1,4- β -D-glicosidades. As endo-1,4- β -D-glucanases hidrolisam as ligações glicosídicas beta (1,4) das regiões amorfas originando novos terminais e promovendo a diminuição da massa molar média da celulose, isso pode ser observado por meio da redução da viscosidade do meio (OGEDA; PETRI, 2010).

As exo-1,4- β -D-glucanases ou celobiohidrolases agem nos terminais redutores da cadeia de celulose produzem a D-celobiose, que pode ser identificada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) ou por cromatografia gasosa (CG). Por último, tem-se as 1,4- β -D-glicosidades que hidrolisam a celobiose para que se obtenha a glicose. Esta pode ser identificada por cromatografia, HPLC ou cromatografia gasosa, por exemplo. A Figura 9 ilustra a ação das referidas classes enzimáticas (OGEDA; PETRI, 2010).

Figura 9 – Ação enzimática das celulases.



Fonte: OGEDA; PETRI, 2010.

O uso de enzimas é bastante vantajoso, pois é possível utilizar uma quantidade pequena e obter um alto rendimento devido à alta especificidade que elas apresentam e, além disso, elas não provocam danos ao meio ambiente e as condições reacionais empregadas são suaves (OROZCO et al., 2007). Zhao e colaboradores (2010) investigaram o processo de

hidrólise envolvendo enzimas. Neste, a celulose passou por um pré-tratamento com líquido iônico e foi obtido 96% de rendimento em glicose durante 24 horas

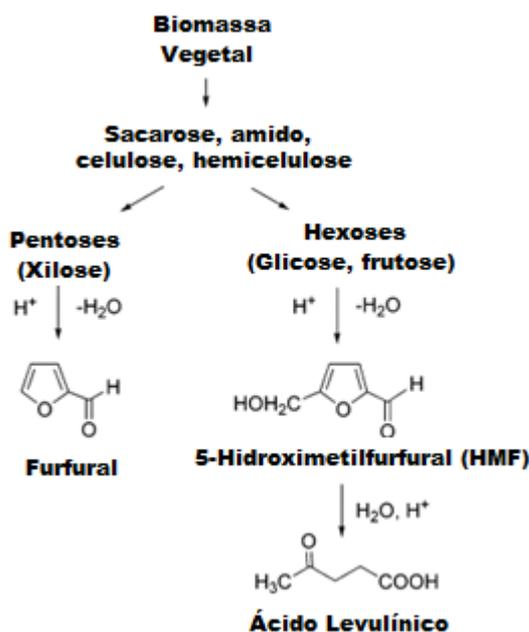
Este processo, contudo, também tem suas desvantagens como longo tempo de reação, o uso de grandes reatores, alto custo das enzimas e se faz necessário que o substrato passe por um pré-tratamento para que a enzima tenha acesso ao sítio ativo. A lignina precisa ser totalmente removida, uma vez que ela pode inibir a ação enzimática (OROZCO et al., 2007).

Na produção de etanol, a partir da biomassa, as celulases podem gerar um custo operacional de uma planta em até 18%. Apesar do custo destas enzimas ser alto, o processo é econômico no ponto de vista energético e na construção dos equipamentos que não necessita de materiais tão nobres. Para que o processo de hidrólise seja viável, sob o ponto de vista econômico, é importante uma investigação profunda sobre operações, que visem à separação e recuperação destes biocatalisadores para o seu uso posterior (CASTRO; PEREIRA JÚNIOR, 2010).

3.4 Produtos de Hidrólise e Degradação da Celulose

Os carboidratos (açúcares) presentes na biomassa vegetal são uma fonte abundante de matéria-prima considerada uma “alternativa verde” para obtenção de diversos compostos. Estes, podem ser obtidos por meio de desidratação. As hexoses (açúcares de 6 carbonos) e as pentoses (açúcares de 5 carbonos), presentes na biomassa, podem formar vários produtos. Para ilustrar, na Figura 10 são apresentados os produtos que podem ser obtidos por meio da biomassa vegetal. As hexoses, ao serem desidratadas, podem servir de matéria-prima para a formação de 5-hidroxiacetilfurfural (HMF). Já os açúcares com cinco carbonos podem ser usados para a produção do furfural. O 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) pode sofrer hidratação e formar os ácidos levulínico e fórmico (CORMA et al., 2007). Nesta seção, será tratado dos principais produtos obtidos por meio da reação de hidrólise e degradação da celulose.

Figura 10 – Produtos obtidos por desidratação de monossacarídeos.



Fonte: CORMA et al., 2007.

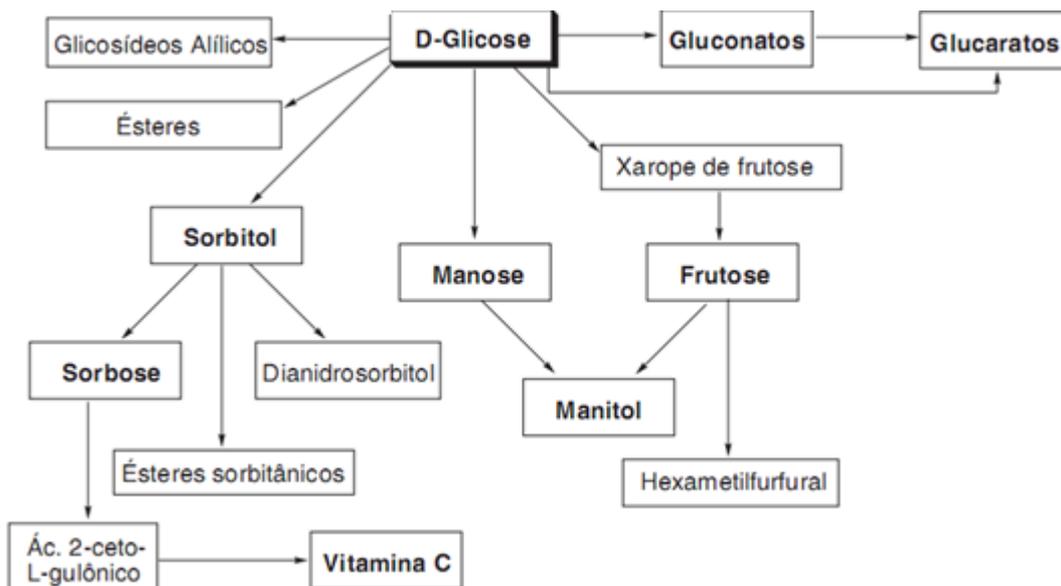
3.4.1 Glicose

A D-glicose é um açúcar, carboidrato, redutor que em meio aquoso apresenta estruturas cíclicas furanosídicas e piranosídicas. Apesar de ser uma das unidades da sacarose, o amido é sua principal fonte de produção. Cada estrutura apresenta seus respectivos estereoisômeros α e β (epímeros) formados no carbono anomérico. No total são quatro estruturas cíclicas, sendo a forma β -D-glicopiranosose a mais encontrada em solução (FERREIRA et al., 2009).

É possível obter, a partir da glicose uma gama de insumos industriais. Muitos deles são usados na sua forma final, como é o caso do glicerol e do glicol, e de certos carboidratos, como por exemplo, sorbitol, manose, sorbose, frutose, dextrinas. Ainda, tais insumos podem ser usados como intermediários na síntese de: alcoóis (etanol), polialcoóis, aminoácidos, ácidos carboxílicos e até a vitamina C. A Figura 11, representa um fluxograma dos produtos obtidos por processos químicos ou fermentativos (FERREIRA et al., 2009).

No processo de síntese a partir da D-glicose e por meio de reações de oxidação, redução, aminação, cianidação, eterificação, glicosidação, esterificação, isomerização e epimerização é possível a obtenção de uma variedade de compostos acíclicos, furanosídicos ou piranosídicos (FERREIRA et al., 2009).

Figura 11 – Fluxograma de transformações da glicose



Fonte: Adaptado de FERREIRA et al., 2009.

3.4.2 Frutose

A D-frutose é um carboidrato que em meio aquoso consiste em uma mistura de quatro formas tautoméricas cíclicas. Destas, apenas a β -D-piranoose apresenta sabor adocicado quando em temperatura ambiente. O processo de obtenção da D-frutose pode ser realizado por meio da isomerização da glicose oriunda do amido e, uma vez que o processo de obtenção vem melhorando, seu custo vem sendo gradualmente reduzido (FERREIRA et al., 2009).

O referido carboidrato é amplamente usado em produtos com finalidade alimentícia como geléias, doces em pasta, bolos, pudins, tabletes, pó para bebidas e, ainda, como adoçante em bebidas por ser 1,5 vezes mais doce que a sacarose. No contexto não alimentar seu uso é pequeno e está relacionado à síntese do hidroximetilfurfural (HMF) e do ácido levulínico (FERREIRA et al., 2009).

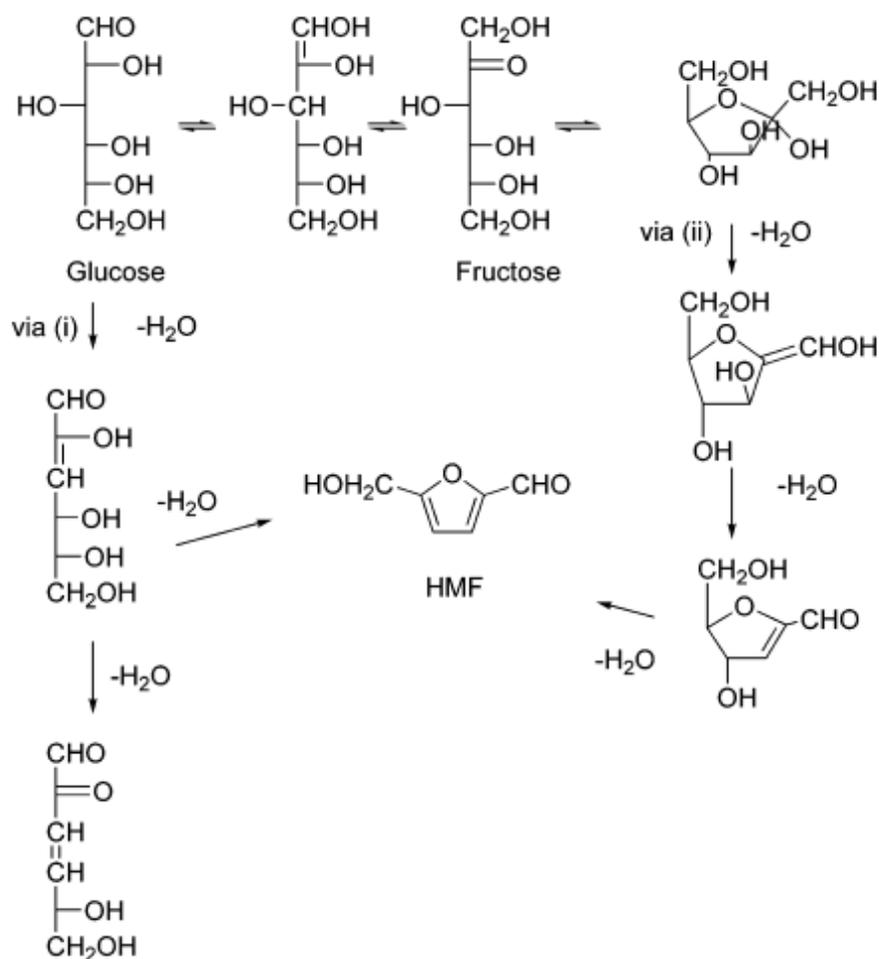
A exploração da D-frutose para obtenção de produtos de interesse industrial pode ser feita por meio de reações que mantenham o anel pirânico intacto e pela obtenção de produtos que contenham o anel pirânico (FERREIRA et al., 2009).

3.4.3 Hidroximetilfurfural (HMF)

Ultimamente, um grande número de trabalhos tem tratado da química do HMF e de seus derivados (CORMA et al., 2007). Tal composto pode servir de matéria-prima para síntese de precursores de produtos farmacêuticos, polímeros termoresistentes, síntese de dialdeídos, glicóis, éteres e intermediários orgânicos que podem conduzir à produção de numerosos produtos químicos, tais como solventes, agentes tensoativos, produtos fitosanitários, resinas entre outros (ASGHARI; YOSHIDA, 2006).

O processo de síntese do HMF ocorre via catálise ácida pela tripla desidratação de hexoses (principalmente glicose e frutose). Oligo e polissacarídeos podem ser utilizados como fonte para produção de HMF. O mecanismo de síntese do HMF, a partir da frutose, é mostrado na Figura 12 (CORMA et al., 2007).

Figura 12 – Esquema de desidratação de hexoses



Fonte: CORMA et al., 2007.

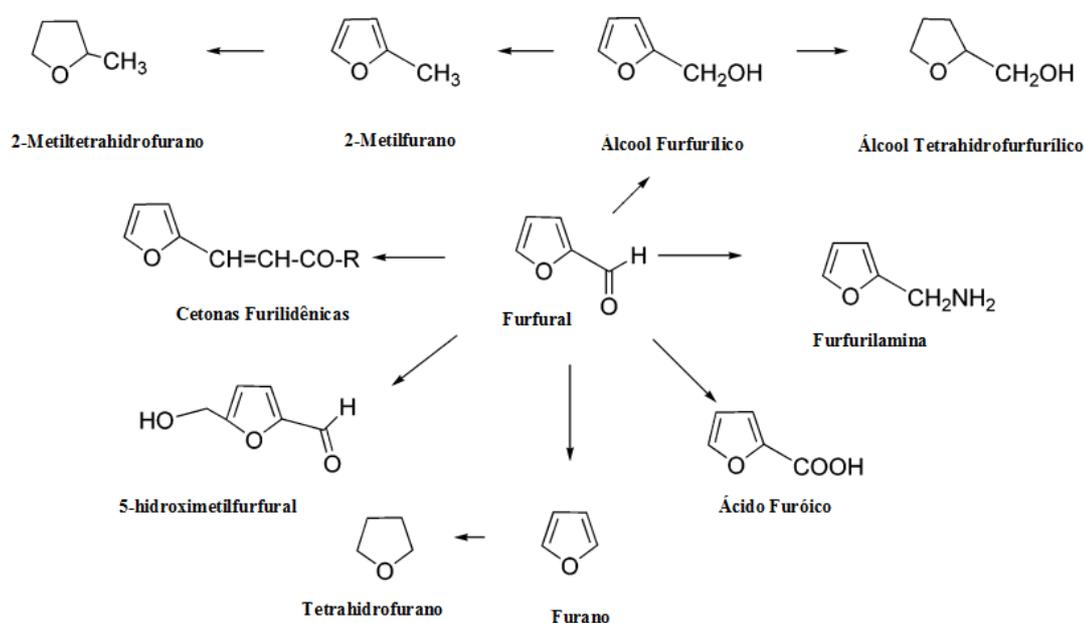
Derivados do HMF como: ácido 5-hidroximetilfuróico, ácido 2,5-dicarboxílico, 1,6-diamina e o 1,6-diol são de um alto potencial para a indústria, pois eles podem substituir o ácido adípico, ou alquidíóis, ou hexametilenodiamina na fabricação de poliamidas e poliésteres (FERREIRA et al., 2009).

3.4.4 Furfural

O furfural é um composto orgânico que pode ser obtido a partir de carboidratos. A produção de furfural requer matérias-primas ricas em pentosana, como sabugo de milho, casca de aveia, bagaço de cana, e certas madeiras (CHHEDA et al., 2007). A pentosana, em solução ácida e a altas temperaturas, é hidrolisada a pentoses e, em seguida, submetida à ciclodesidratação (LICHTENTHALER; PETERS, 2004).

Os processos de obtenção de diversos produtos a partir do furfural são bem desenvolvidos, Figura 13. Por exemplo, é possível a obtenção de álcool furfurílico e os seus tetrahydro derivados (por hidrogenação), da furfurilamina (por aminação redutora), do ácido furóico (por oxidação) ou das cetonas (por condensação aldólica) (LICHTENTHALER; PETERS, 2004).

Figura 13 – Produtos obtidos a partir do furfural.



Fonte: CORMA et al., 2009.

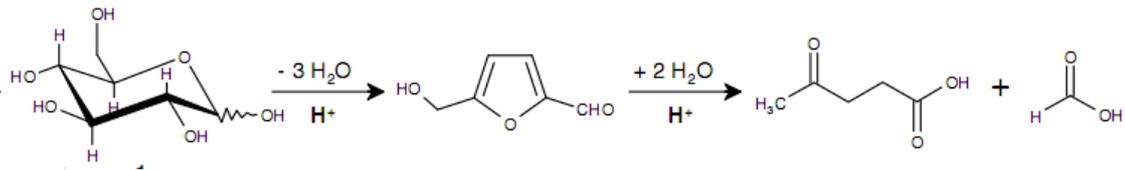
Normalmente, a maior parte do furfural produzido é empregada para refinar óleos lubrificantes e para a condensação de formaldeído, fenol, acetona ou ureia e também na fabricação de resinas de estruturas complexas com ótimas propriedades termofixas e de alta resistência à corrosão e de baixo risco de incêndio (CHHEDA et al., 2007)

3.4.5 Ácido Levulínico e Ácido Fórmico

Os ácidos fórmico e levulínico são formados pela desidratação, em meio ácido, de hexoses para a formação do HMF e pela subsequente hidratação do HMF. (GIRISUTA et al., 2006). Estudos têm mostrado que, se a hidratação ocorrer sob condições normais,

quantidades equimolares dos ácidos levulínico e fórmico serão formadas. A Figura 14 ilustra o referido processo (ASGHARI; YOSHIDA, 2006).

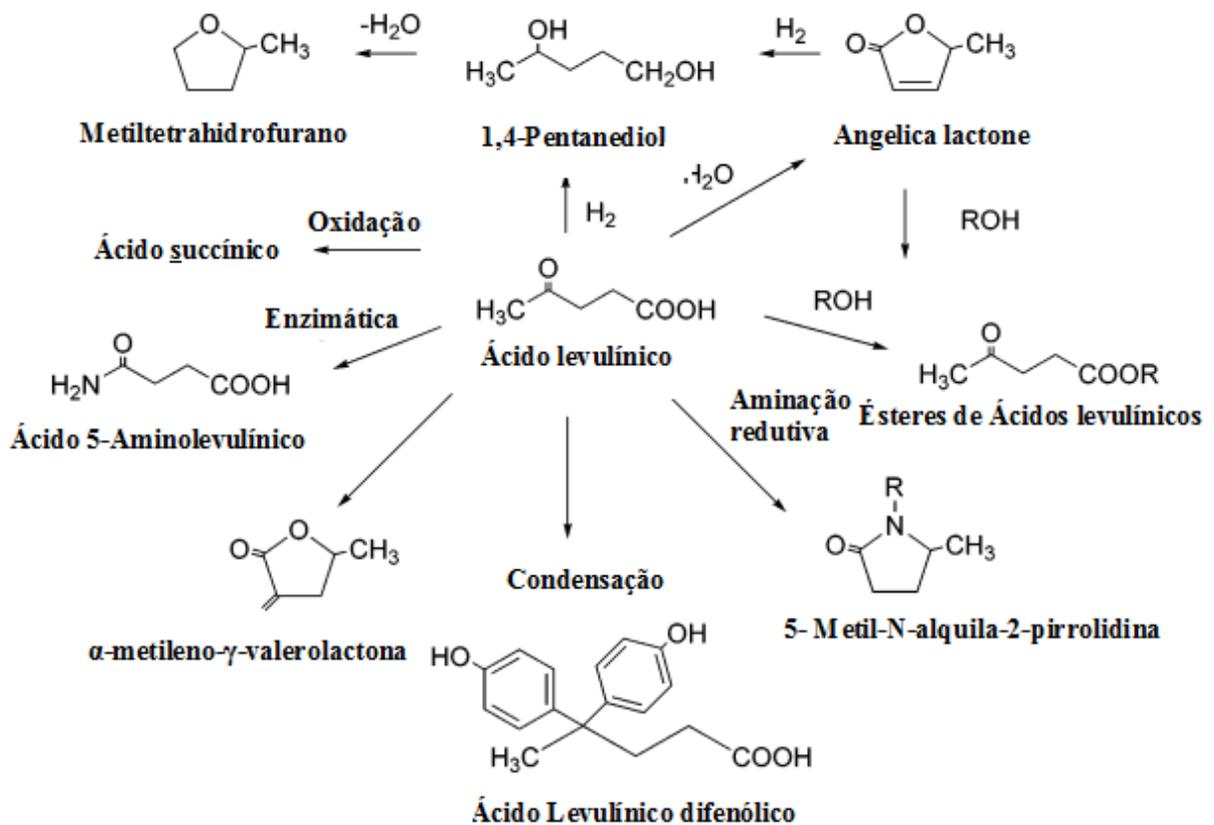
Figura 14 – Obtenção dos ácidos levulínico e fórmico a partir do HMF.



Fonte: adaptado de GIRISUTA et al., 2008.

Ácido levulínico é útil como solvente, agente aromatizante, e de material de partida para a produção de diversos compostos industriais e farmacêuticos. Há uma variedade de compostos que podem ser obtidos a partir do ácido levulínico. Alguns desses compostos estão representados no esquema da Figura 15 (CORMA et al., 2007).

Figura 15 – Produtos obtidos a partir do ácido levulínico.



Fonte: CORMA et al., 2007.

3.5 Catalisadores Sólidos Ácidos

Os ácidos minerais são bastante ativos como catalisadores no processo de hidrólise da celulose, mesmo sob condições reacionais suaves. Entretanto, como dito anteriormente, a dificuldade de separação, reciclo e o dispendioso pós-tratamento dos processos de neutralização e tratamento dos efluentes tornam o processo desfavorável. Catalisadores sólidos ácidos têm apresentado alta atividade e estabilidade e são bastante interessantes, inclusive no ponto de vista da “química verde” (YANG et al., 2011).

Catalisadores, cujo suporte sólido contém nanopartículas magnéticas, podem ser facilmente separados dos demais produtos reacionais com a aplicação de um campo magnético externo. Devido à possibilidade de reuso de tais catalisadores, por diversas vezes em outras reações, aliada à facilidade de recuperação e ainda o não uso de substâncias auxiliares durante a reação e na recuperação do catalisador o processo se torna econômico e benéfico ao meio ambiente (JACINTO et al., 2008).

Em estudos desenvolvidos por Onda e colaboradores (2012) o processo de hidrólise de celulose com carbono ativado sulfonado (AC-SO₃H) exibiu um bom rendimento em glicose (41,4%) durante 24 horas a 423 K. Nesse mesmo estudo, observou-se que o aumento da temperatura para 450 K promoveu a formação de subprodutos e a diminuição do rendimento em glicose.

You et al. (2011) investigaram o processo reacional com material celulósico em presença de catalisador com Pt suportada em zeólita (Pt/H-ZSM-5) a 518 K, 60 bar de H₂ durante 2 horas e obtiveram uma conversão de 93% de celulose e rendimentos em sorbitol (1,3%), manitol (0,8%), etileno glicol (7,2 %) e propileno glicol (21%). XU e colaboradores (2011) investigaram o catalisador com Pt suportada em nanocompósitos de carbono alumina (Pt/OMCA) e observaram uma conversão de 99% de celulose e rendimento de 35,6% de manitol e 11,9% em sorbitol. Tal processo foi realizado a 245°C, 60 bar H₂ durante 30 minutos.

A reação promovida por Deng et al. (2009) com celulose em presença do catalisador com Ru suportado em nanotubos de carbono (50 bar de H₂; 185 °C, 24 horas) mostrou um rendimento em sorbitol de 69%. Tal celulose passou por processo de pré-tratamento para redução da cristalinidade.

O catalisador Co/MgO apresentou uma conversão de 84% da celulose e, inclusive, foi observado que quanto maior o percentual de Co no catalisador maior a atividade do mesmo na conversão da celulose (TASAKA et al., 2007). Catalisadores com Ni suportado (Ni/SiO₂, Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂, Ni/Ce/H-ZSM-5) foram investigados na produção de gases a partir da celulose a 500 e 600 °C. Neste estudo foi obtido ótimos rendimentos nos gases H₂, CO, CO₂, CH₄ (INABA et al., 2006).

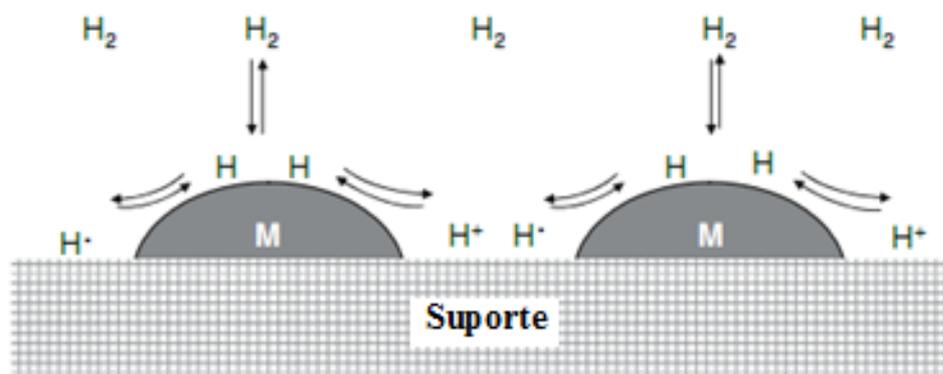
O processo de conversão de material celulósico em gás de síntese, a altas temperaturas, tem sido alvo de pesquisas. Os catalisadores Rh/CeO₂/SiO₂ e Rh/CeO₂ têm apresentado ótima atividade na conversão de celulose em gases como CO, H₂, CH₄, e CO₂ a 773K (KOBAYASHI et al., 2011b). MIYAZAWA et al., (2005) obtiveram uma conversão de 66% de celulose a 823K em produtos gasosos em presença do catalisador Rh/CeO₂/SiO₂. Já a conversão observada por TOMISHIGE et al.,(3003) em presença do catalisador Rh/Al₂O₃ foi de 98% a 823K também em produtos gasosos.

Catalisadores que possam atuar no processo de hidrólise da celulose para a produção de etileno glicol têm sido bastante estudados. Pesquisas com o catalisador Ni-W₂C/AC levou a formação de etilenoglicol a partir de celulose com rendimento de 61%. Já o catalisador Ni-W/SBA-15 exibiu um rendimento de 75% também em etilenoglicol. Os papéis de Ni e W são catalisar a hidrogenação e a clivagem C-C, respectivamente. (KOBAYASHI et al., 2011b).

Pesquisas utilizando Ru suportado como catalisador permitiram a obtenção de 30% de rendimento em sorbitol e 10% em manitol na reação de hidrólise de celulose a 245 °C e 60 bar de H₂ (YANG et al, 2011).

Dhepe e Fukuoka (2007) ao empregarem o catalisador Pt/Al₂O₃, com platina suportada, obtiveram 31% de rendimento em açúcares fermentáveis (25% de sorbitol e 6% de manitol) a 190 °C, 24 h e 50 bar de H₂. Os autores postulam que o sistema H₂/Pt aumenta a acidez do catalisador sólido devido a dissociação do hidrogênio sobre a superfície do metal, gerando sítios ácidos essenciais, na superfície do suporte, para a hidrólise de celulose (Figura 16) (DHEPE; FUKUOKA, 2007).

Figura 16 – Mecanismo proposto para a dissociação do H_2 adsorvido na superfície do catalisador.



Fonte: DHEPE; FUKUOKA, 2007.

4 METODOLOGIA

Os catalisadores empregados neste estudo foram sintetizados e caracterizados pelo Grupo de Estudos em Nanomateriais para Catálise, Aplicações Ambientais e Biomédicas, do Instituto de Química da USP. A metodologia empregada na síntese dos catalisadores estudados está descrita na literatura em: ROSSI et al, 2007, JACINTO et al., 2008, JACINTO et al., 2009. O processo de síntese seguiu as seguintes etapas: síntese das nanopartículas magnéticas, síntese do suporte catalítico, funcionalização do suporte e preparação do catalisador de platina e ródio.

4.1 Síntese e Caracterização dos Catalisadores Magnéticos

4.1.1 Síntese das Nanopartículas Magnéticas

A síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foi realizada pelo método de coprecipitação. Para isto, misturou-se, sob atmosfera de N_2 , 10 mL de uma solução aquosa de FeCl_3 (1 mol/L) com 2,5 mL de FeCl_2 (2 mol/L) dissolvido em uma solução aquosa ácida (HCl , 2 mol/L). As duas soluções foram preparadas em água deoxigenada. Posteriormente, a mistura foi transferida, sob atmosfera de N_2 , para um balão de fundo redondo contendo 125 mL de uma solução de hidróxido de amônio de concentração 0,7 mol/L e mantida sob agitação mecânica (10000 rpm, Ultra-Turrax T18 Homogenizer, IKA Works). Observou-se a formação de um precipitado escuro que, decorridos 30 minutos, foi separado magneticamente da solução e lavado três vezes com 250 mL de água. O precipitado obtido foi disperso em 125 mL de água (ROSSI et al., 2007).

As nanopartículas magnéticas foram transferidas para um solvente apolar pelo tratamento com ácido oléico: uma solução de ácido oléico (2,23 mL de ácido em 5 mL de acetona) foi adicionada gota a gota a suspensão contendo as nanopartículas magnéticas em água. A suspensão foi aquecida a 80 °C sob agitação mecânica (10000 rpm, Ultra-Turrax T18 Homogenizer, Ika Works) por 30 minutos. As partículas foram precipitadas com acetona e separadas magneticamente. O material foi lavado três vezes com acetona em seguida disperso em ciclo-hexano e centrifugado por 30 minutos a 2000 rpm para a remoção de agregados, resultando em uma solução estoque de Fe_3O_4 em ciclo-hexano de aproximadamente 20 mg/mL (ROSSI et al., 2007).

4.1.2 Síntese do Suporte Catalítico

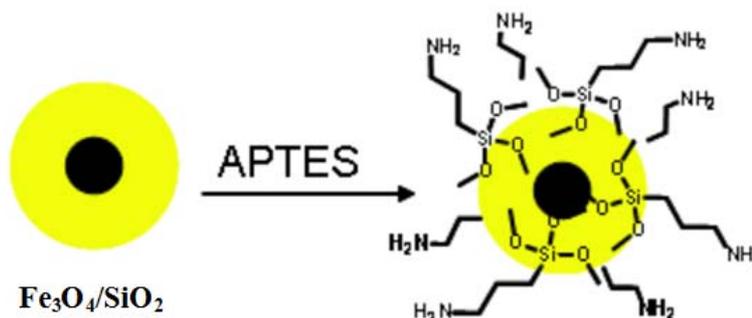
O suporte catalítico empregado nesse estudo é composto por nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4) revestidas por uma camada de sílica. O revestimento foi feito pelo método de microemulsão. Adicionou-se 44,6 g do surfactante polioxietileno-5- isooctilfenil éter a 700 mL de ciclo-hexano. Em seguida, adicionou-se 200 mg de Fe_3O_4 , disperso em ciclo-hexano. A mistura foi agitada até se tornar transparente. Para realizar a microemulsão reversa, adicionou-se 9,44 mL de uma solução aquosa de hidróxido de amônio (29%). Posteriormente, adicionou-se 7,7mL de tetraetilortosilicato (TEOS). A mistura foi mantida sob agitação suave por 16 horas. O sólido foi recolhido após ser precipitado com metanol e centrifugado a 700 rpm de rotação. Por último, o precipitado foi lavado com etanol e seco a vácuo (JACINTO et al., 2008).

4.1.3 Funcionalização da Superfície da Sílica

A sílica apresenta grupos silanóis que podem ser funcionalizados por organossilanos produzindo, assim, superfícies modificadas por grupos funcionais como os grupos amina ou tiol. Tais grupos podem ser coordenados a metais (ROSSI et al., 2007). Por exemplo, nos catalisadores aqui estudados, tem-se os metais platina e ródio suportados na superfície da sílica que foi funcionalizada por grupos amina.

Neste trabalho, a funcionalização da superfície da sílica por grupos amina, foi feita pela dissolução de 900 μL de 3-aminopropil- trietoxisilano (APTES) em 100 mL de tolueno seco e, em seguida, foram misturados a 600 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Manteve-se a suspensão em temperatura ambiente e sob agitação por duas horas. Por último, lavou-se o sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ com tolueno. Em seguida, o sólido foi separado por centrifugação e seco em estufa por 20 horas em uma temperatura de 100 °C (JACINTO et al., 2008). A Figura 17 esquematiza o referido processo de funcionalização da superfície da sílica.

Figura 17 – Funcionalização de uma nanopartícula de magnetita recoberta por sílica.

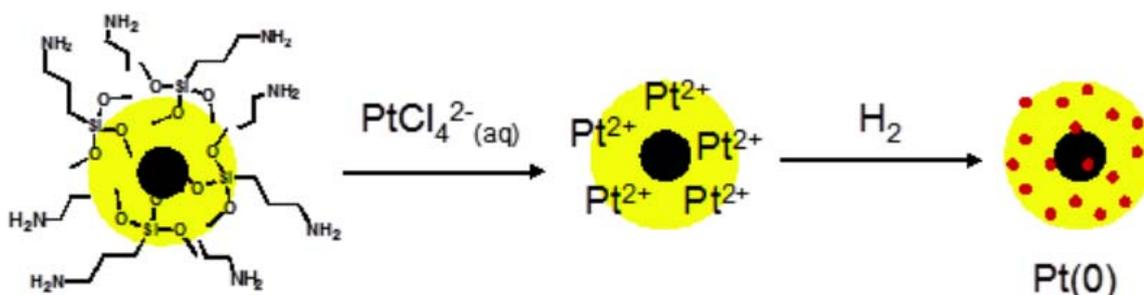


Fonte: SANTOS, L. 2010.

4.1.4 Preparação do Catalisador de Platina

A síntese do catalisador com platina suportada foi feita por impregnação da magnetita (Fe_3O_4) com o metal, platina, seguida de redução como ilustra a Figura 18 (JACINTO et al., 2009).

Figura 18 – Preparação de um catalisador com platina suportada.



Fonte: SANTOS, L. 2010.

Na formação do precursor catalítico ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^{2+}$), adicionou-se 600 mg do suporte catalítico ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) a 60 mL de uma solução aquosa de K_2PtBr_4 de concentração 1 mg/mL a 25 °C sob agitação mecânica por 2 horas. Em seguida, o sólido foi separado magneticamente, lavado com água, acetona e seco em estufa (100 °C) durante 3 horas (JACINTO et al., 2009).

O processo de redução de íons Pt^{2+} a Pt^0 foi conduzido em um reator do tipo Fisher-Porter a uma pressão de hidrogênio (6 atm) e aquecimento em banho de óleo (75 °C), sob agitação magnética. Neste processo, 100 mg do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^{2+}$ foi disperso em ciclo-hexano. Decorrido o tempo necessário, o sólido foi recolhido da solução magneticamente, lavado com acetona e seco a 100 °C (JACINTO et al., 2009).

4.1.5 Preparação do Catalisador de Ródio

Como no catalisador de platina, a síntese do catalisador com ródio suportado foi feita por impregnação da magnetita (Fe_3O_4) com o metal, ródio, seguida de redução (JACINTO et al., 2008).

O precursor catalítico, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^{3+}$, foi obtido pela adição de 50 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ a 10 mL de uma solução RhCl_3 (2,1 mg). A mistura foi mantida sob agitação por duas horas a 25 °C. O sólido foi separado magneticamente da solução, lavado três vezes com acetona. Por último, ele foi seco durante três horas em estufa a uma temperatura de 100 °C.

A redução dos íons Rh^{3+} a Rh^0 , foi realizada em um reator Fisher-Porter a uma pressão de 6 atm de H_2 sob aquecimento (75 °C) e agitação magnética (700 rpm). Nesta etapa, 50 mg do sólido magnético, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^{3+}$, foi disperso em ciclo-hexano. Decorrido o tempo necessário, o sólido foi recolhido da solução magneticamente, lavado com acetona e seco a 100 °C. (JACINTO et al., 2008).

4.1.6 Caracterização dos Catalisadores

O conhecimento das propriedades texturais e morfológicas dos materiais nanoestruturados é bastante importante e, além disso, suas propriedades são dependentes de suas dimensões físicas. Técnicas como a microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia dispersiva em energia de raios-X (EDS) tem sido empregadas na caracterização (composição, morfologia e tamanho) dos materiais nanoestruturados (JACINTO et al., 2009).

Os catalisadores estudados foram analisados por diferentes técnicas. As análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no Instituto de Física (IFUSP)

em um microscópio Philips CM200 operando a 200 kV. Para a análise da amostra, uma gota da solução aquosa contendo a nanopartícula do metal, foi posta em uma base de cobre recoberta por carbono (JACINTO et al., 2008).

As análises de espectroscopia dispersiva em energia de raios X (EDS) e as imagens de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM), dos catalisadores estudados, foram realizadas em um aparelho de marca Jeol 3010 ARP no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) (JACINTO et al., 2008; JACINTO et al., 2009).

Um analisador esférico (VSW HA -100), usando um ânodo de alumínio como fonte de raio-X, forneceu o espectro fotoelétrico de raio-X. O espectro de alta resolução foi obtido pela passagem constante de um feixe de energia de 44 eV. A amostra a ser analisada foi prensada em peletes fixados em um suporte de aço inoxidável por uma fita de dupla face e submetida ao feixe de energia. Para a determinação dos tipos de átomos e de seus estados de oxidação, foi empregada a espectrometria de fotoelétrons excitados por raio-X (JACINTO et al., 2009).

A capacidade do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ em fixar Pt^{2+} ou Rh^{3+} foi avaliada por análise de absorção atômica (ICP-OES) (JACINTO et al., 2009; JACINTO et al., 2008).

O cálculo da magnetização foi feito pela relação entre o campo magnético e a temperatura. Neste cálculo, utilizou-se um supercondutor de interferência quântica da Quantum Design. O campo magnético aplicado, no estudo, esteve entre -70 a 70 kOe em diferentes temperaturas. Os dados do campo magnético foram obtidos em um campo zero onde a amostra era resfriada a uma temperatura de -268 °C e aquecida a 27° C. E, em um segundo momento, os dados do campo magnético obtidos durante o processo de coleta de campo e, neste caso, a amostra estava em uma temperatura inicial de 27 °C e foi resfriada a -268 °C. Nessa histerese, a magnetização foi calculada ($-70 \text{ kOe} \leq H \leq 70 \text{ kOe}$). (JACINTO et al., 2008).

4.2 - Reações de Hidrólise e Degradação do Material Celulósico e Cálculo do Consumo de Celulose

No processo estudado de hidrólise e degradação da celulose, empregou-se a celulose microcristalina (AVICELTM PH 101 – Fluka) com diâmetro de partícula de 50 µm. Nas reações, em presença ou não de catalisador, utilizou-se 0,48 g de celulose e 60 mL de água deionizada. Também foram investigadas reações de hidrólise em meio mais concentrado com

30 e 45 mL de água. Os catalisadores estudados, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$, foram utilizados nas reações em iguais quantidades, 0,024g. A temperatura empregada foi de 190 °C e os tempos reacionais foram de 1, 2, 4, e 8 horas.

As reações de hidrólise foram realizadas em um reator de aço inoxidável de 200 mL, acoplado a um manômetro, para o controle da pressão interna do reator. As reações foram realizadas em batelada. O reator foi acoplado a um sistema de aquecimento e agitação magnética. Para o processo de aquecimento foi utilizado um sistema com controlador de temperatura da marca Novus, que controla o tempo e a temperatura.

Ainda, foi avaliada a atividade catalítica do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Pt}^0$ nas reações de hidrólise sob pressão de H_2 . Nestas reações, empregou-se pressões estáticas de 10, 15 e 50 bar de H_2 durante 4 horas e com 60 mL de H_2O .

Ao término de cada reação, foi aproximado do copo do reator um ímã de neodímio pastilha 50 x 30 mm-N35 de alto poder de arraste para a separação do catalisador, como mostra a Figura 19, e, em seguida, foi realizada uma filtração em papel de filtro. No copo do reator o catalisador ficou retido e a celulose não convertida, retida no papel filtro, foi seca em estufa em uma temperatura de 100 °C durante 48 horas. Decorrido este tempo, procedeu-se à análise gravimétrica do consumo de celulose pela diferença de massa de celulose antes da reação e depois da reação (celulose que não converteu), de acordo com a equação 1.

$$R = \left(\frac{m_o - m_f}{m_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

R = consumo de celulose (% em massa);

m_o = massa de celulose inicial (g);

m_f = massa de celulose não convertida (g).

Figura 19 - Aplicação de campo magnético para separação de um catalisador magnético .



Fonte: JACINTO et al., 2008

Preparou-se, com o filtrado, uma nova solução de volume final igual a 70 mL que foi analisada em HPLC para a determinação dos produtos reacionais. As reações foram realizadas em duplicada e em alguns casos em triplicata.

Ainda, a atividade dos catalisadores com Pt e Rh ancorados, foi avaliada em reações envolvendo o reciclo do catalisador. Nestas reações, o catalisador foi separado por magnetização dos demais produtos (ficando retido no copo do reator) e submetido a três lavagens. Em seguida, efetuou-se recarga com celulose e água.

4.3 Caracterização dos Produtos Solúveis da Reação

A solução líquida, de água mais produtos solúveis, foi submetida a uma segunda filtração em filtros de membrana de porosidade 0,45 μ m (Milipore) e, em seguida, foi injetada em um cromatógrafo (HPLC) composto por uma bomba modelo ProStar 210 (Varian), injetor manual modelo 80765 (HAMILTON) com loop de 20 μ l e detector de índice de refração modelo 356 LC. A coluna cromatográfica empregada na determinação dos produtos foi a de aço inox 87H (300 mm x 7,8 mm d.i.; MetaCarb). As condições operacionais foram as seguintes: temperatura da coluna 55 °C; fase móvel (eluente), solução de ácido sulfúrico (280 μ L/L); fluxo de 0,7 mL/min.

Para a quantificação dos produtos reacionais por HPLC, preparou-se soluções-padrão nas concentrações de 10, 50, 100, 200, 400, 600 e 800 ppm para a construção das curvas de calibração e determinação dos tempos de retenção. Os compostos usados no preparo das soluções-padrão estão listados na Tabela 1. Após a determinação dos tempos de retenção de

cada composto, as soluções, obtidas após cada reação de hidrólise/degradação, foram analisadas em corridas de 50 minutos.

Tabela 1 – Compostos empregados no preparo das soluções-padrão, para construção das curvas de calibração e obtenção dos tempos de retenção no HPLC

Reagentes	Pureza (%)	Fornecedor
D – Frutose	100	Vetec
D(+) Sacarose P.A	> 99	Vetec
D(+)Xilose	100	Vetec
Celobiose	> 99	Vetec
2-Furfuraldeido	99	Acros
5(hidroximetil)furfural	98	Acros
Ácido levulínico	>98	Vetec
Galactose	99	Vetec
Ácido láctico	85,5	Vetec
Ácido fórmico	98	Vetec
Ácido acético	99,7	Acros
Ácido levulínico	>98	Acros
Glicose	100	Vetec

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Ao término das análises, foram realizados os cálculos dos percentuais de cada produto detectado por HPLC. O percentual de rendimento de cada produto foi calculado pela relação entre a quantidade em mol de carbono do produto e a quantidade em mol de carbono na celulose hidrolisada, multiplicado por 100. Tais valores foram empregados no cálculo da seletividade (%), conforme equação 2.

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{Rendimento de Cada Produto}}{\text{Conversão de Celulose}} \times 100 \quad (2)$$

4.4 Técnicas Usadas no Estudo da Celulose

Amostras de celulose antes e depois da reação de hidrólise foram analisadas com o intuito de observar e avaliar possíveis mudanças ocorridas na celulose após a reação de hidrólise. Para tal análise, as seguintes técnicas foram empregadas: microscopia eletrônica de

varredura (MEV), difração de raios-X, análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

As análises por MEV foram realizadas num microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi modelo TM3000. Em todas as análises, a amostra foi posta sobre uma fita adesiva de carbono e esta foi fixada sobre um porta-amostra de alumínio.

Para a avaliação da estrutura cristalina da celulose, antes e após a reação, as amostras foram postas em um porta-amostra de vidro e analisadas por difração de raios-X em um difratômetro da marca Shimadzu e modelo XRD-7000, operando com uma fonte geradora de raios-X de cobre na potência de 30 kV e corrente de 30 mA. A varredura foi realizada de 3 a 60° a uma velocidade de 2°/min.

O índice de cristalinidade foi calculado por meio da equação proposta em Terinte e colaboradores (2011), equação 3.

$$I_{cr} = \left(\frac{I_a - I_b}{I_a} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

I_{cr} = Índice de Cristalinidade

I_a = intensidade em um mínimo 2θ igual a 18°.

I_b = intensidade em um máximo 2θ igual a 22,5°.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um porta-amostra de alumina num equipamento da marca Shimadzu modelo 00412 com uma taxa de aquecimento de 10°/min sob fluxo de ar de 20mL/min num intervalo de 25 a 900 °C. A análise espectroscópica na região do infravermelho médio (FTIR) foi realizada em um espectrômetro Varian 660-IR com acessório de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram coletados nas seguintes condições: região de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese e Caracterização dos Complexos Catalíticos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$

O desenvolvimento de nanocatalisadores magnéticos tem impulsionado a catálise heterogênea por serem bastante ativos, comparado aos catalisadores tradicionais, devido à maximização de sítios ativos. Ainda, o interesse no estudo desses catalisadores está relacionado à possibilidade de seu uso em diversas reações aliada à facilidade de sua separação dos demais produtos reacionais (separação magnética) e reutilização (JACINTO et al., 2008).

Como mencionado anteriormente, os catalisadores nanomagnéticos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$, empregados nesse estudo, foram sintetizados e caracterizados pelo Grupo de Estudos em Nanomateriais para Catálise, Aplicações Ambientais e Biomédicas, do Instituto de Química da USP.

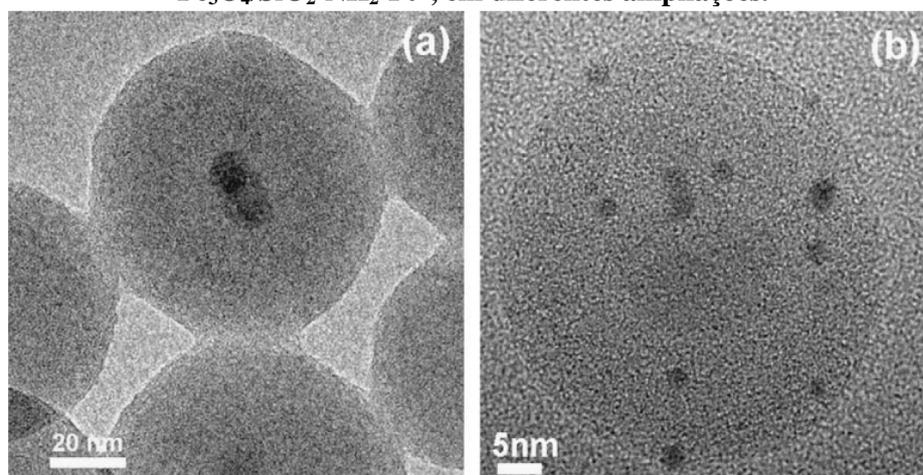
As esferas do suporte magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) exibiram diâmetros de 60 nm e área superficial BET de 62 m^2/g . As propriedades superparamagnéticas (magnetização de saturação elevada, coercividade negligenciável e remanência) da magnetita (Fe_3O_4), não sofreram alterações com o revestimento de sílica. Isso é importante, uma vez que estas propriedades fazem com que o catalisador responda a um campo magnético externo, mas não permaneça magnetizado após a remoção do campo. Além disso, estas propriedades permitem que o catalisador seja removido do meio reacional magneticamente e reutilizado em outras reações (JACINTO et al., 2008; JACINTO et al., 2009).

A presença dos átomos constituintes dos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$ foi confirmada por espectrometria de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) (JACINTO et al., 2008; JACINTO et al., 2009).

Para a obtenção do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$, a sílica foi funcionalizada com 3-aminopropil trietóxissilano. A funcionalização da sílica permitiu uma maior quantidade de platina em massa (1,95%) na superfície da nanopartícula. A não funcionalização da sílica apresentou uma deposição de apenas 0,03% em massa de platina. Tal determinação foi feita por análise de absorção atômica (ICP-OES) (JACINTO et al., 2009).

O catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ foi obtido por redução do precursor catalítico ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^{2+}$) em presença de H_2 a uma pressão de 6 atm a 75 °C. Na Figura 20, são apresentadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$. As imagens mostram o núcleo Fe_3O_4 revestido por sílica (a). Na imagem (b) é possível observar a platina (pontos mais escuros) sobre a sílica (JACINTO et al., 2009).

Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$, em diferentes ampliações.

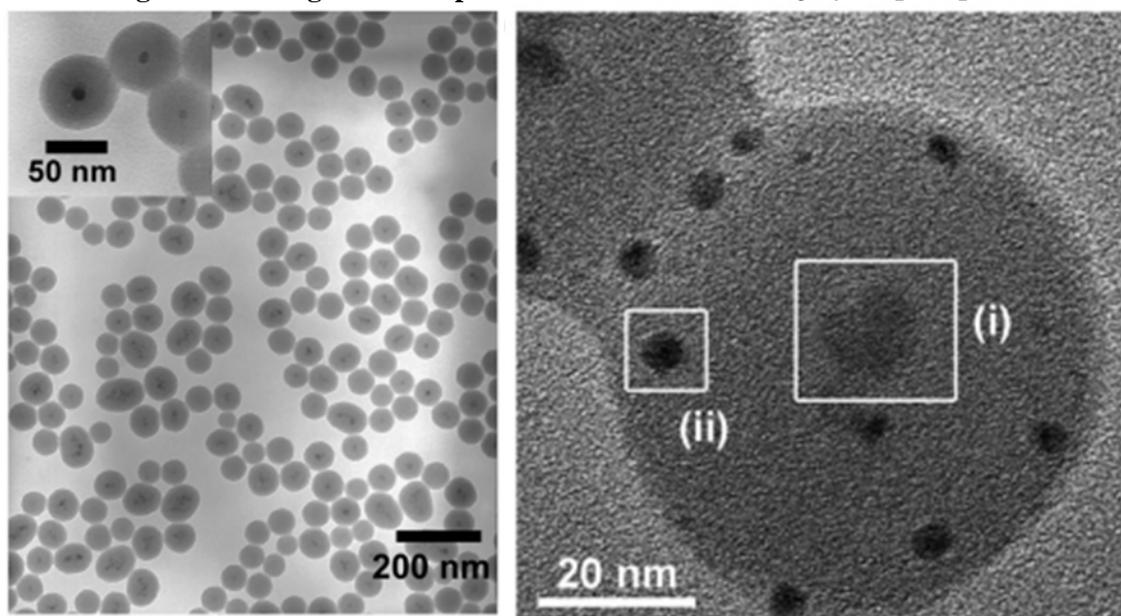


Fonte: JACINTO et al., 2009.

Na síntese do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$, a superfície da sílica foi funcionalizada com 3-aminopropil trietóxissilano com o intuito de melhorar a absorção dos íons Rh^{3+} . De fato, a funcionalização com os grupos NH_2 permitiu uma absorção de 1,55% em massa de Rh, enquanto que no suporte não funcionalizado a absorção foi de apenas 0,14% em massa. A referida análise foi realizada por análise de absorção atômica (ICP-AES) (JACINTO et al., 2008).

Para o catalisador de ródio, o precursor $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^{3+}$ sofreu redução sob pressão de hidrogênio (6 atm e 75 °C). Nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, Figura 21, é possível observar, na primeira imagem, as esferas de sílica e uns pontos mais escuros (magnetita). Da segunda imagem, realizou-se uma análise de EDS e foi confirmada a presença de átomos de Fe (caixa i) e a presença de Rh(0), que são os pontos em maior contraste (caixa ii) (JACINTO et al., 2008).

Figura 21 - Imagem obtida por MET do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$



Fonte: JACINTO et al., 2008.

5.2 Avaliação do consumo de celulose

Durante a reação de hidrólise e degradação da celulose ocorrem processos que, basicamente, consistem em modificação estrutural da celulose (mudança de fase cristalina para amorfa, através do rompimento das ligações de hidrogênio) e solubilização de parte da celulose amorfa formada, o que permitirá de fato o acesso aos sítios reativos da molécula de celulose (ZHAO et al., 2006).

A atividade, seletividade e a separação magnética dos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$, sob diferentes condições reacionais, foram investigadas neste trabalho. Os resultados são apresentados de modo comparativo com as reações realizadas em presença de ácido sulfúrico e na ausência de catalisador.

O presente estudo, no que tange ao catalisador contendo o metal Pt, visa complementar trabalhos já realizados em nosso grupo de pesquisa, sob outras condições experimentais, que se encontram na dissertação de mestrado de SANTOS, L. (2010). No referido trabalho, a reação de hidrólise foi investigada em um meio mais concentrado a 150 e 180 °C. A 180 °C a conversão de celulose é superior à observada a 150 °C e a maior

conversão obtida (24%) foi observada durante 4 horas de reação a 180 °C. A pesquisa envolvendo o processo de hidrólise de celulose vem sendo, inclusive, desenvolvida por nosso grupo de pesquisa também com catalisadores a base de estanho(IV), e tais catalisadores têm apresentado um bom desempenho catalítico (SANTOS, B. 2010).

A comparação das reações, na presença dos catalisadores propostos, com aquelas realizadas na presença de ácido sulfúrico, se justifica pelo fato de o referido ácido ser comumente usado pelos pesquisadores nos processos de hidrólise e degradação da celulose. (SAEMAN, 1945).

Outro fator a destacar é que a elevada temperatura (190 °C) favorece o rompimento das ligações de hidrogênio da celulose e, conseqüentemente, há um incremento dos processos de solubilização, facilitando a hidrólise e degradação (XIANG et al., 2003).

A Tabela 2 apresenta a conversão da celulose calculada pela análise gravimétrica das reações realizadas em diferentes tempos de reação (1, 2, 4 e 8 horas) a uma temperatura de 190 °C, com exceção dos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ que foram investigados a 1, 2 e 4 horas, na mesma temperatura. Essas duas últimas espécies foram avaliadas com o objetivo de verificar uma possível ação catalítica antes da adição do metal a sua superfície.

Os catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$ foram também avaliados em condições reacionais mais concentradas (30 e 45 mL de água) a fim de avaliar a influência desse fator sobre a eficiência reacional.

Observa-se que, à medida que o tempo de reação aumenta, há um maior consumo de celulose. Como já mencionado, o aumento do tempo reacional favorece a redução do grau de cristalinidade da celulose, ou seja, há um aumento da porção amorfa e, conseqüentemente, os sítios ativos tornam-se expostos favorecendo a atuação das espécies ativas (ZHAO et al., 2006). Entre os catalisadores estudados, o ácido sulfúrico apresentou uma maior conversão de celulose, provavelmente, devido ao fato do mesmo ser um ácido forte.

As reações realizadas sem catalisador apresentaram uma boa conversão de celulose, provavelmente, devido à água se encontrar em um estado subcrítico. A conversão de celulose na ausência de catalisador ocorre devido a água, nas condições empregadas no nosso estudo, se encontrar em um estado subcrítico, ou seja, sob pressão e temperatura acima de seu ponto de ebulição normal e abaixo do ponto crítico ($T_c = 374 \text{ °C}$; $p_c = 22,10 \text{ bar}$, $\rho_c = 320 \text{ kg/m}^3$).

Nestas condições, as propriedades da água são diferentes das propriedades quando em temperatura ambiente e, devido a sua autodissociação, ela pode atuar como catalisador ácido ou básico em reações (YU et al., 2008).

Tabela 2 – Conversão de celulose (%) de reações realizadas com diferentes volumes de água e diferentes tempos de reação a 190 °C, sem H₂.

Volume de água (mL)	Catalisador	Tempo reacional (horas)			
		1	2	4	8
30	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Pt ⁰	6	7	9	15
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Rh ⁰	7	10	15	13
45	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Pt ⁰	6	11	12	13
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Rh ⁰	7	9	10	13
60	Sem	12	13	15	20
	H ₂ SO ₄	18	21	27	36
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	9	11	12	-
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂	10	11	12	-
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Pt ⁰	10	12	15	18
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Rh ⁰	9	10	11	13

Fonte: Autora desta dissertação, 2012

Quando se avalia os resultados obtidos para os catalisadores Fe₃O₄/SiO₂, Fe₃O₄/SiO₂-NH₂, Fe₃O₄/SiO₂-NH₂-Pt⁰ e Fe₃O₄/SiO₂-NH₂-Rh⁰, em comparação àqueles obtidos em presença de H₂SO₄ ou sem catalisador (empregando 60 mL de água), observa-se que o consumo de celulose foi praticamente o mesmo observado na ausência de catalisador e inferior ao observado com o emprego de ácido inorgânico. Tal fato sugere não haver um efeito catalítico da presença dessas espécies no meio reacional, porém considerações mais definitivas somente poderão ser feitas quando o perfil dos produtos obtidos do processo de hidrólise e degradação da celulose for avaliado, logo a seguir.

Como pode ser observado, as conversões de celulose no meio mais diluído (60 mL) com os catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$ foram levemente maiores que aquelas nos meios mais concentrados, provavelmente pela maior disponibilidade das moléculas de água que atuam na reação de hidrólise.

5.3 Produtos Formados no Processo de Solubilização, Hidrólise e Degradação de Material Celulósico

A análise dos produtos obtidos no processo em estudo foi realizada por HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência). Os produtos detectados e identificados, quando foram empregados os catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$, foram os seguintes: glicose, frutose, HMF, celobiose, 1,6 anidroglicose e ácido láctico. Nas reações realizadas na ausência de catalisador e em presença de ácido sulfúrico foram detectados e identificados, além dos referidos anteriormente, os produtos ácido fórmico, ácido levulínico, ácido acético e furfural.

O processo de formação da glicose ocorre por meio da reação de hidrólise. (HUBER et al., 2006). A glicose no meio reacional pode, então, sofrer isomerização e formar a frutose. Além disso, pode sofrer reações de degradação, com a formação de 5-hidroximetilfurfural (HMF). Este pode degradar-se aos ácidos levulínico e acético (SASAKI, 2000). A Tabela 3 apresenta as seletividades aos diferentes produtos detectados por HPLC para as reações realizadas com 60 mL de H_2O a 190 °C em diferentes tempos reacionais empregando os catalisadores nanomagnéticos, H_2SO_4 e para as realizadas sem catalisador. Já a Tabela 4 apresenta as seletividades obtidas nas reações realizadas com os catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Rh}^0$ a 190 °C, durante 1, 2, 4 e 8 horas em de 30 e 45mL de água.

Tabela 3 – Seletividade aos produtos de hidrólise / degradação (%) de reações realizadas a 190 °C, 60 mL de H₂O, sem H₂.

Catalisador	Tempo (h)	Glicose	Frutose	Celobiose	HMF	1,6- Anidroglicose	Ácido Lático	Ácido Fórmico	Ácido Levulínico	Furfural	Ácido Acético
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ /Pt ⁰	1	31	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2	25	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	4	19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	8	17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ /Rh ⁰	1	31	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2	32	4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	4	25	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	8	26	3	3	6	4	3	nd	nd	nd	nd
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂	1	25	3	nd	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2	34	4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	4	33	4	3	4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	1	32	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2	35	4	4	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	4	32	3	4	4	5	nd	nd	nd	nd	nd
H ₂ SO ₄	1	43	nd	1	2	0,5	nd	nd	nd	nd	nd
	2	42	7	1	4	1	0,5	nd	nd	nd	nd
	4	35	6	1	7	1	1	2	1	1	0,5
	8	22	nd	0,5	7	1	1	2	3	0,5	0,5
Sem	1	5	nd	3	0,5	0,5	nd	nd	nd	nd	nd
	2	8	3	nd	3	1	1	nd	nd	nd	nd
	4	12	4	4	5	1	1	nd	nd	nd	nd
	8	13	2	nd	7	3	4	nd	nd	nd	nd

nd= Não detectado

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Tabela 4 - Produtos de hidrólise / degradação (%) de reações realizadas com os catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Rh}^0$ a 190 °C, 30 e 45 mL de H_2O , sem H_2

	Volume de água (mL)	Tempo (h)	Glicose	Frutose	Celobiose	HMF	1,6- Anidroglicose	Ácido Lático	Ácido Fórmico	Ácido Levulinico	Furfural	Ácido Acético	
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Pt}^0$	30	1	48	4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		2	27	3	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		4	26	2	3	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		8	25	1	2	1	2	2	nd	nd	nd	nd	
	45	1	48	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		2	27	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		4	26	2	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		8	25	2	3	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Rh}^0$	30	1	47	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		2	27	2	2	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		4	27	nd	2	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		8	35	nd	nd	7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	45	1	28	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		2	42	4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		4	37	3	4	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		8	24	2	2	6	3	2	nd	nd	nd	nd	nd

nd= Não detectado

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Observa-se que, em termos de produtos reacionais detectados, as reações realizadas sem catalisador apresentaram baixa seletividade à glicose. As reações realizadas em presença dos quatro catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$ exibiram uma seletividade à glicose bastante significativa e apenas pequenos teores de frutose, celobiose e HMF foram detectados e determinados, em alguns casos. As reações realizadas com 30 e 45 mL de água, semelhantemente as realizada com 60 mL, apresentaram uma alta seletividade à formação de glicose. Inclusive, a expressiva seletividade à glicose que os nanocatalisadores apresentaram chegou a ser superior, em alguns casos, à apresentada pelo H_2SO_4 .

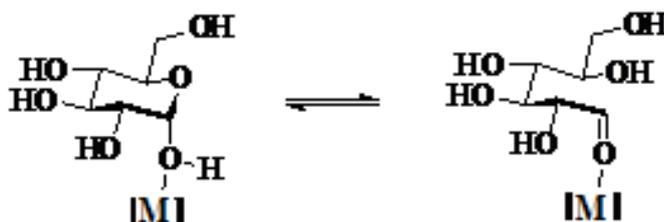
É importante lembrar que quando se avaliou os resultados de consumo gravimétrico de celulose para os catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$, em comparação àqueles obtidos em presença de H_2SO_4 ou sem catalisador (empregando 60 mL de água), observou-se que o consumo de celulose foi praticamente o mesmo observado na ausência de catalisador e inferior ao observado com o emprego de ácido inorgânico. Tal fato parecia indicar não haver um efeito catalítico da presença dessas espécies no meio reacional, porém o perfil dos produtos obtidos do processo de hidrólise e degradação da celulose é diferente daquele observado na ausência de catalisador ou na presença do ácido inorgânico, indicando que os sistemas contendo Pt e Rh atuam de forma seletiva à formação de glicose, via reação de hidrólise.

Adicionalmente, observa-se que para as reações realizadas com o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ a seletividade à glicose é maior que a apresentada com os sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$ quando se empregou 60 mL de H_2O , pois praticamente não foram observados formação de outros produtos, como por exemplo a frutose.

Tanto o substrato (celulose) quanto os catalisadores estudados são insolúveis no meio reacional aquoso. Para uma melhor compreensão dos mecanismos de atuação dos catalisadores estudados, é interessante o estudo do processo de degradação da glicose ou frutose (substratos menos complexos) com o emprego dos referidos catalisadores.

Pode-se sugerir, como possível mecanismo, que ocorra a coordenação das espécies oxigenadas presentes na celulose ao centro metálico, com a consequente ativação das ligações e o posterior processo de hidrólise e degradação, Figura 22.

Figura 22 – Mecanismo para a degradação da glicose.



Fonte: SANTOS et al., 2012.

5.4 Reações de hidrólise de celulose realizadas sob pressão de H₂

Como já mencionado anteriormente, Fukuoka e seus colaboradores acreditam que sob atmosfera de hidrogênio há um aumento da acidez do catalisador, devido à quantidade de hidrogênio sobre o suporte com a consequente quebra da ligação H-H (CHAMBON et al., 2011).

Várias pesquisas sobre a atuação de catalisadores metálicos a base de metais nobres, como a platina, em reações de hidrólise e degradação da celulose vêm sendo desenvolvidas por vários grupos. E, quando as referidas reações são realizadas sob atmosfera de hidrogênio, a mistura de produtos é composta principalmente por sorbitol e manitol (YANG et al., 2011).

De acordo com a literatura, tem sido observado uma boa atividade catalítica de catalisadores com platina suportada. Por exemplo, Kobayashi et al., (2011a) obtiveram uma boa conversão de celulose (72,3%) e rendimentos em manitol (4,8%) e sorbitol (46 %), nas seguintes condições: 50 bar de H₂, 463K e 24 horas de reação.

Neste nosso trabalho, foram realizadas reações de hidrólise em presença de hidrogênio, com o catalisador Fe₃O₄/SiO₂/NH₂/Pt⁰ a 10 e 15 e 50 bar de pressão durante 4 horas. Tais reações não apresentaram uma maior conversão de celulose, em comparação com as reações realizadas com o mesmo catalisador e sem catalisador no mesmo tempo reacional, sem o emprego desse gás, Tabela 5.

É importante salientar que, de acordo com a literatura, nas reações de hidrólise que apresentaram uma ótima conversão de celulose, sob pressão de hidrogênio, a celulose passou

por um processo de pré-tratamento (moagem) que promoveu a redução do tamanho da partícula e um aumento da área superficial, com a consequente diminuição da cristalinidade. Ainda, observaram-se ótimos rendimentos em açúcares (CABIAC et al., 2011; KOBAYASHI et al., 2011a). Por exemplo, Cabiac et al., (2011) obteve 92% de conversão de celulose e bons rendimentos em açúcares, utilizando catalisador com níquel suportado a 190 °C e 60 bar de H₂. Kobayashi et al., (2011a), observou uma conversão de 66% para a celulose que não passou por pré-tratamento e 82% para a celulose tratada e o rendimento em açúcares foi de 58%, com o uso de catalisador de platina suportada (200 °C e 50 bar).

Neste trabalho, as reações conduzidas a 10, 15 e 50 bar de hidrogênio, a 190 °C e 4 horas de reação com o catalisador Fe₃O₄/SiO₂/NH₂/Pt⁰, levaram a formação de glicose em teores superiores ao observado para a reação conduzida na ausência de hidrogênio (Tabela 5). Como pode ser observado, existe uma tendência a menor formação de glicose a níveis mais elevados de pressão (50 bar). Além da glicose, na análise cromatográfica foram detectados outros produtos, contudo estes ainda não foram identificados, pois não são os produtos convencionalmente detectados até o momento em nosso estudo.

Tabela 5 – Conversão e seletividade à glicose das reações realizadas sob pressão de H₂ a 190°C, 60 mL de água durante 4 horas

Pressão	Conversão	Seletividade Glicose (%)
0 bar	15	19
10 bar	13	33
15 bar	15	26
50 bar	13	23

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

De acordo com a literatura, nas reações de hidrólise de celulose em presença de hidrogênio é comum se observar a formação dos produtos manitol e sorbitol (DHEPE; FUKUOKA, 2007; YANG et al., 2009). Nas condições investigadas nesta pesquisa, sorbitol não foi identificado experimentalmente. Quanto ao manitol, mais estudos são necessários para averiguação da presença ou não deste produto nas reações estudadas.

5.5 Reuso dos catalisadores Fe₃O₄/SiO₂-NH₂-Pt⁰ e Fe₃O₄/SiO₂-NH₂-Rh⁰

Como citado, o interesse no desenvolvimento de catalisadores que possam ser recuperados e usados por diversas vezes em outras reações tem sido bastante pesquisados.

Assim, investigamos a atividade catalítica em reações de reuso dos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$.

O processo de reuso como mencionado na metodologia, se dá com a separação do catalisador do meio reacional através por separação magnética e em seguida da adição de uma nova carga de celulose e água. Nesta pesquisa, tal processo, foi investigado a 190 °C em reações de 2 horas, empregando 60 mL de água.

Deng et al., (2009), em seus trabalhos com o catalisador com Ru suportado em nanotubos de carbono (Ru/CNT) realizou 4 ciclos e observaram que o rendimento em sorbitol diminuiu ligeiramente após a primeira execução de 69 para 61% e, no terceiro e quarto reusos o rendimento se manteve em 61%. Tais reações foram realizadas a 50 bar de H_2 a 185°C.

Dhepe e Fukuoka (2007), realizaram três ciclos com o catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sob pressão de H_2 (50 bar) a 190 °C durante 24 horas e observaram que no primeiro ciclo o rendimento em açúcares fermentáveis foi de 18%, no terceiro reuso o percentual foi de 14%.

Os resultados de conversão obtidos no reuso dos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Conversão de celulose (%) em reações de reuso do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$ a 190 °C, 60 mL de H_2O , durante 2 horas, sem H_2 .

	Reação / Reuso	Conversão (%)
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$	1ª Reação	13
	1º Reuso	10
	2º Reuso	9
	3º Reuso	10
	4º Reuso	11
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$	1ª Reação	9
	1º Reuso	9
	2º Reuso	10
	3º Reuso	11
	4º Reuso	10

Fonte: autora desta dissertação, 2012.

A reação de hidrólise de celulose realizada sem catalisador durante 2 horas exibiu conversão de 13% e as realizadas com os catalisadores contendo Pt e Rh suportados exibiram, respectivamente, 12 e 10 % de conversão. Comparando esses dados com os da Tabela 6 se observa que, aparentemente, os catalisadores estudados não estão atuando no processo de conversão de celulose, uma vez que os resultados são semelhantes aos obtidos nas reações realizadas na ausência de catalisador.

A Tabela 7 mostra os percentuais em seletividade dos produtos identificados no processo de hidrólise de material celulósico.

Tabela 7 – Seletividade (%) obtida em reações de hidrólise de celulose com o reuso do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$ (190 °C, 2 horas, 60 mL de H_2O , sem H_2).

	Reação/ Reuso	Glicose	Celobiose	Frutose	HMF
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$	1ª Reação	23	nd	nd	nd
	1º Reuso	3	nd	4	nd
	2º Reuso	5	5	4	1
	3º Reuso	3	3	3	2
	4º Reuso	4	4	6	2
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Rh}^0$	1ª Reação	32	nd	4	nd
	1º Reuso	5	nd	4	1
	2º Reuso	4	4	3	1
	3º Reuso	7	3	5	3
	4º Reuso	9	3	6	2

nd= não detectado

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Aparentemente, ambos os catalisadores estão atuando na seletividade à formação de glicose, uma vez que nas reações realizadas com os catalisadores com Pt, e Rh a seletividade à glicose foram, respectivamente, 23 e 32 %. Como observado na Tabela 7, a partir do 1º reuso essa seletividade à glicose diminui, sendo semelhante à observada na reação realizada na ausência de catalisador (8 %), sugerindo assim que os catalisadores nanomagnéticos estejam sofrendo modificações e perdendo sua atividade catalítica, já no primeiro reuso. Tais modificações podem estar relacionadas à lixiviação do catalisador, já que o meio reacional é aquoso ou pela desativação dos sítios catalíticos, pela adsorção substâncias formadas durante

a reação. Ainda, os sistemas podem ser termicamente instáveis, levando a modificações estruturais e, conseqüentemente, perda de atividade catalítica.

Ao término do quarto reuso dos catalisadores, foi observado, durante o processo de separação do catalisador do meio reacional por magnetismo, a ausência de catalisador no fundo do copo do reator.

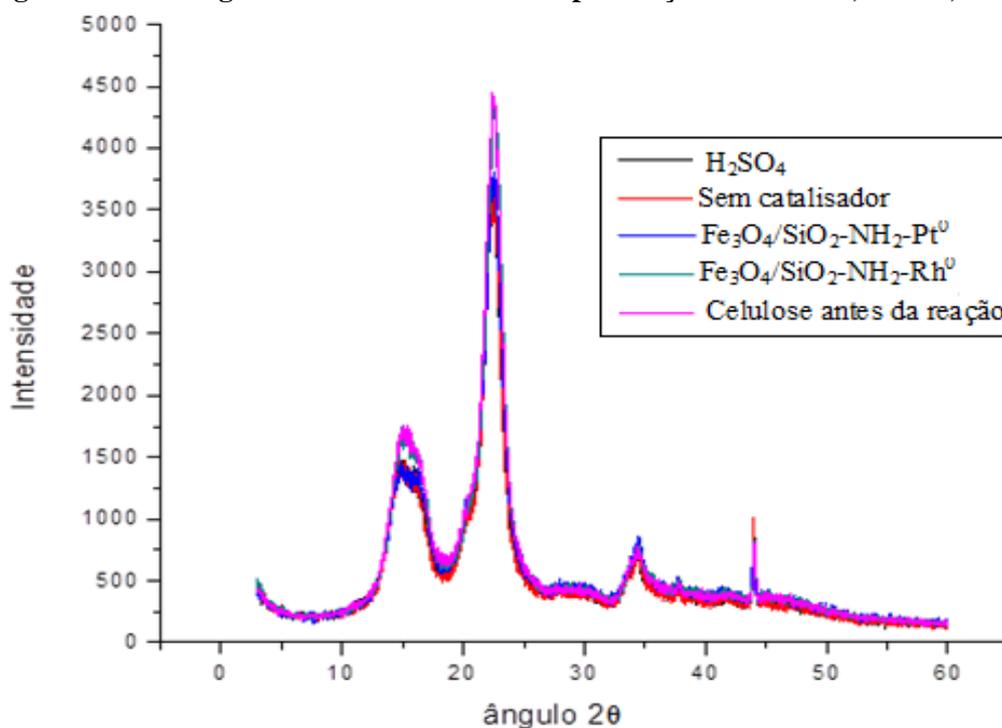
É importante salientar que caracterizações dos catalisadores após sua utilização não foi possível, devido à dificuldade operacional de recuperação do catalisador para esse fim.

5.6 Caracterização do substrato celulose antes e após o processo reacional

Possíveis alterações estruturais bem como a presença de produtos de decomposição produzidos durante a hidrólise a 190 °C foram investigados no presente trabalho por meio das técnicas de difração de raio-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho médio.

A caracterização por difração de raio-X permite que sejam avaliadas as modificações ocorridas na estrutura da celulose em relação à cristalinidade. Na Figura 23, são apresentados os difratogramas de resíduos de celulose antes e depois de reações realizadas em 8 horas, sem H₂ e a 190 °C, na presença ou não de catalisadores.

Figura 23- Difratomogramas da celulose antes e após reações de 8 horas, 190 °C, sem H₂ .



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Como pode ser observado nos difratogramas, não houve uma alteração significativa dos perfis das amostras analisadas após as reações de hidrólise. Além disso, o índice de cristalinidade das referidas celuloses mostraram apenas uma discreta redução, se considerado que tal índice para a celulose antes da reação é de 45,0 %. Ainda, os resultados obtidos através das análises de raio-X mostraram uma pequena redução no índice de cristalinidade, de até 2,3%, Tabela 8.

Tabela 8 – Redução (%) e I_{cr} (%) da celulose após reação e em presença ou não de catalisador em diferentes tempos de reação a 190 °C, sem H₂

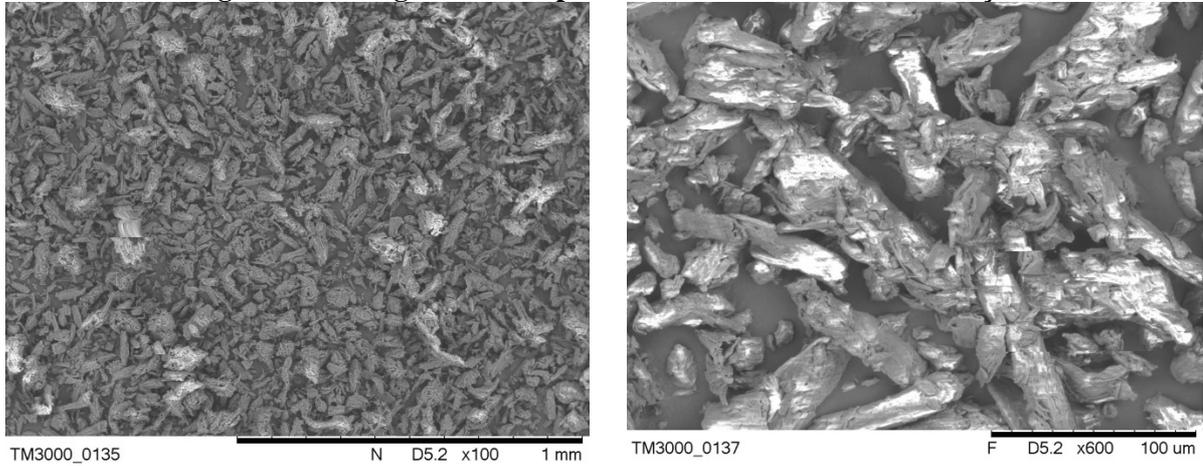
	I _{cr} em 1 hora	I _{cr} em 2 horas	I _{cr} em 4 horas	I _{cr} em 8 horas	Máxima redução % observada
H ₂ SO ₄	44,6	43,7	43,7	43,0	2,0
Sem catalisador	43,6	43,3	43,3	42,7	2,3
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Pt ⁰	44,5	44,5	43,8	43,3	1,7
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -NH ₂ -Rh ⁰	44,5	44,0	43,7	43,8	1,2

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

As Figuras 24 a 28 mostram as micrografias da celulose, obtidas por MEV, antes e após as reações que foram realizadas em presença dos catalisadores Fe₃O₄/SiO₂/NH₂/Pt⁰ ,

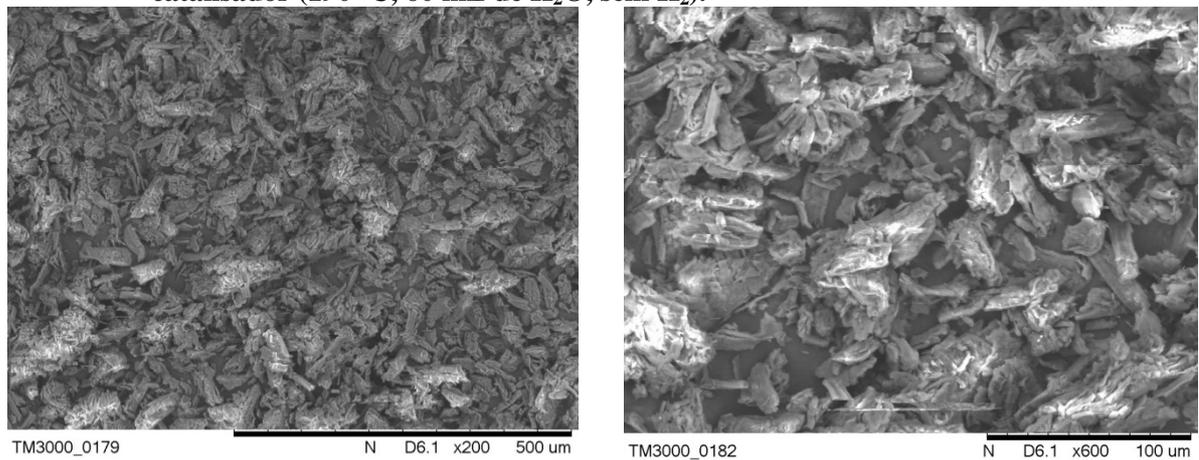
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Rh}^0$, H_2SO_4 e da reação realizada na ausência de catalisador, empregando 60 mL de H_2O a 190°C , durante 8 horas de reação, sem H_2 .

Figura 24 – Imagens obtidas por MEV da celulose antes da reação.



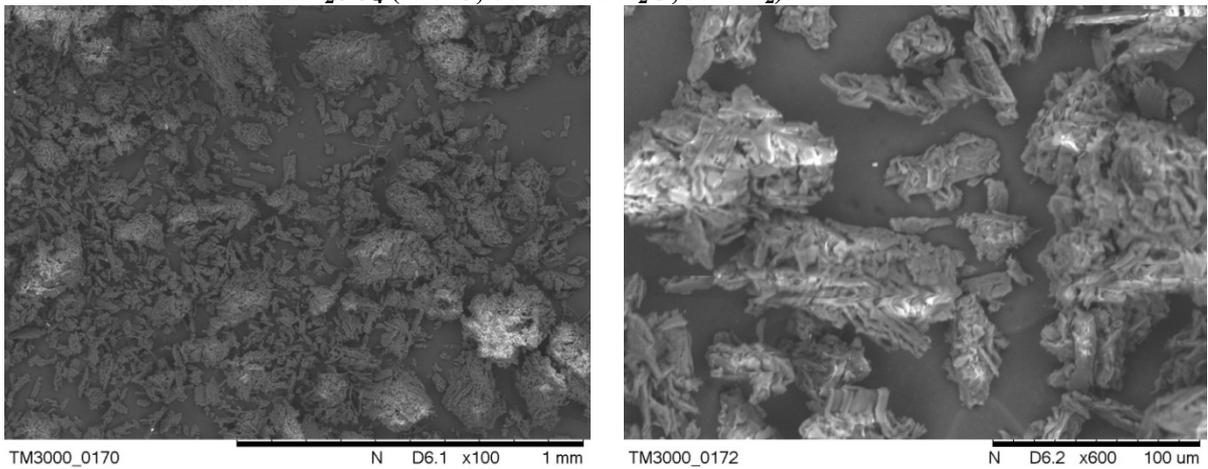
Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Figura 25 – Imagens obtidas por MEV da celulose após a reação realizada na ausência de catalisador (190°C , 60 mL de H_2O , sem H_2).



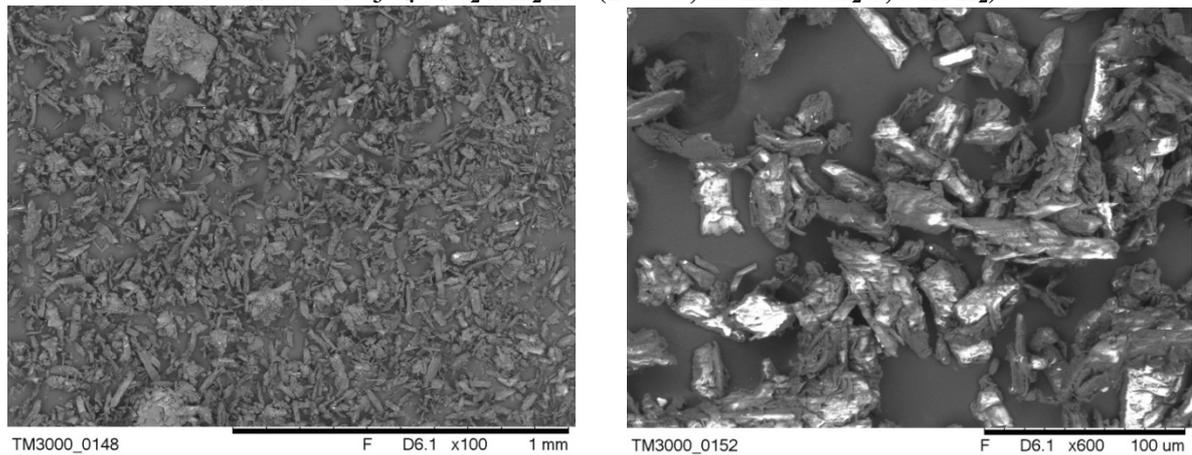
Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Figura 26 – Imagens obtidas por MEV da celulose após a reação realizada em presença do catalisador H_2SO_4 (190°C, 60 mL de H_2O , sem H_2).



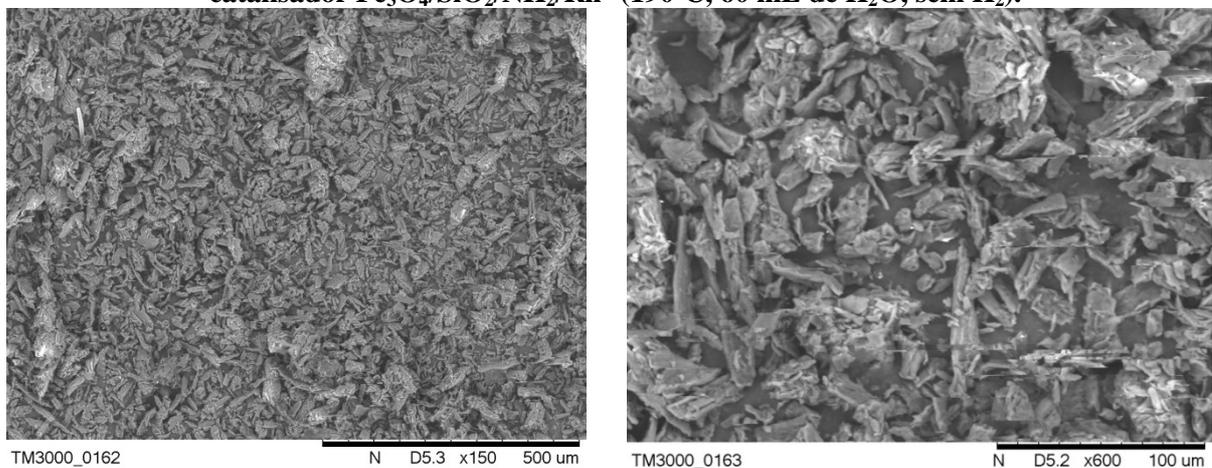
Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Figura 27 - Imagens obtidas por MEV da celulose após a reação realizada em presença do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Pt}^0$ (190 °C, 60 mL de H_2O , sem H_2).



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Figura 28 – Imagens obtidas por MEV da celulose após a reação realizada em presença do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Rh}^0$ (190°C, 60 mL de H_2O , sem H_2).



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Pela análise das imagens obtidas, algumas observações sobre a evolução da morfologia da celulose antes da reação e do resíduo sólido obtido na ausência ou na presença dos diferentes catalisadores testados merecem destaque:

- (i) a celulose antes da reação exhibe predominantemente partículas com tamanho entre 50 e 100 μm ;
- (ii) para a reação realizada apenas na presença de água observa-se a predominância de pequenos aglomerados; indicando um leve processo de modificação morfológica;
- (iii) na presença de ácido sulfúrico ocorreu uma nítida aglomeração das partículas, provavelmente, resultado do processo de aglomeração dos cristais primários de celulose (JOLLET et al., 2009) e não de porções amorfas da cadeia, uma vez que as análises de DRX não mostraram uma modificação significativa no índice de cristalinidade das amostras analisadas;
- (iv) o tamanho das partículas de celulose das reações realizadas na presença de Pt e com Rh suportados é menor que os exibidos pela celulose antes da reação. Nas micrografias, a celulose da reação com Rh suportado foi a que exibiu os menores tamanhos de partícula.

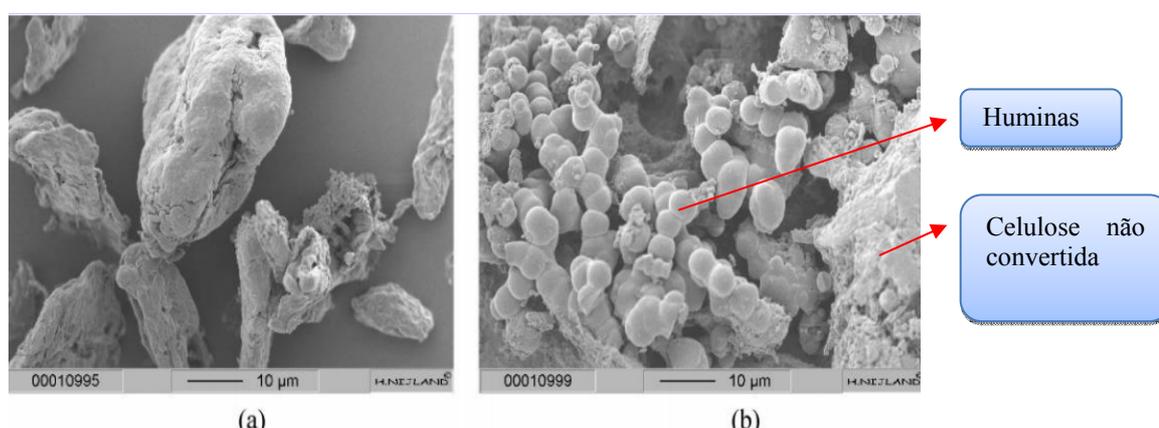
Quando se analisa o aspecto das partículas de celulose, observado nas micrografias, juntamente com o perfil de produtos solúveis em água, formados após o processo reacional, pode-se inferir que o processo de aglomeração das partículas pode estar relacionado à maior extensão dos processos de solubilização e hidrólise, visto que estes são mais intensos em presença de ácido sulfúrico, seguido das reações realizadas sem adição de catalisador, nas quais se observa formação de aglomerados. Quando se compara as imagens obtidas por MEV, para as reações realizadas em presença dos catalisadores de Pt e Rh, observa-se que não houve aglomeração, mas sim diminuição do tamanho das mesmas; pequena para o caso da Pt e significativa no caso com Rh. Assim, a presença desses metais provocam uma hidrólise controlada da celulose, com formação de glicose majoritariamente, o que conduz a pouca modificação estrutural da celulose e ao mesmo tempo sem levar a produtos de decomposição da mesma.

Vale salientar que a não observação de partículas arredondadas de celulose (aglomerados) após a reação, indica a ausência da formação de huminas, substância castanho-escura, geralmente formada durante a decomposição da glicose. De fato, de acordo com a

literatura, o processo de degradação da glicose e hidroximetilfurfural (HMF) na presença de catalisadores ácidos leva à formação de produtos insolúveis denominados huminas (GIRISUTA, 2007). Sabe-se que huminas são compostos poliméricos de coloração castanho-escuro, porém sua composição e formação ainda não está bem esclarecida. (GIRISUTA et al., 2006). Girisuta et al., (2007), por meio da análise de MEV, comparando o material celulósico antes e após uma reação de hidrólise, observaram a formação de quantidades consideráveis de huminas junto com partículas de celulose após reação (Figura 29). Além disso, verificaram a formação de produtos gasosos durante a reação de hidrólise da celulose, devido à degradação térmica dos reagentes ou produtos. Particularmente, através de análises por CG e CG-MS, eles detectaram a presença de monóxido de carbono (CO) e de dióxido de carbono (CO₂) (GIRISUTA et al., 2007). Ainda, o mesmo grupo, em estudos envolvendo ácido levulínico em presença de ácido sulfúrico (1,0 mol/L, 150 °C, 6 horas) mostrou que os huminas não são obtidas a partir desse ácido (GIRISUTA et al., 2006).

A energia de ativação para a decomposição da celulose é alta (174,7 kJ mol⁻¹), logo a temperatura exerce um papel fundamental nessas reações. Particularmente, a energia de ativação de 164,7 kJ/mol foi observada para a reação de decomposição de glicose em huminas. Por isso, em transformações a altas temperaturas, observa-se a ocorrência de reações laterais, e como resultado, diversos produtos de decomposição, ou seja, huminas, etc. (GIRISUTA et al., 2007).

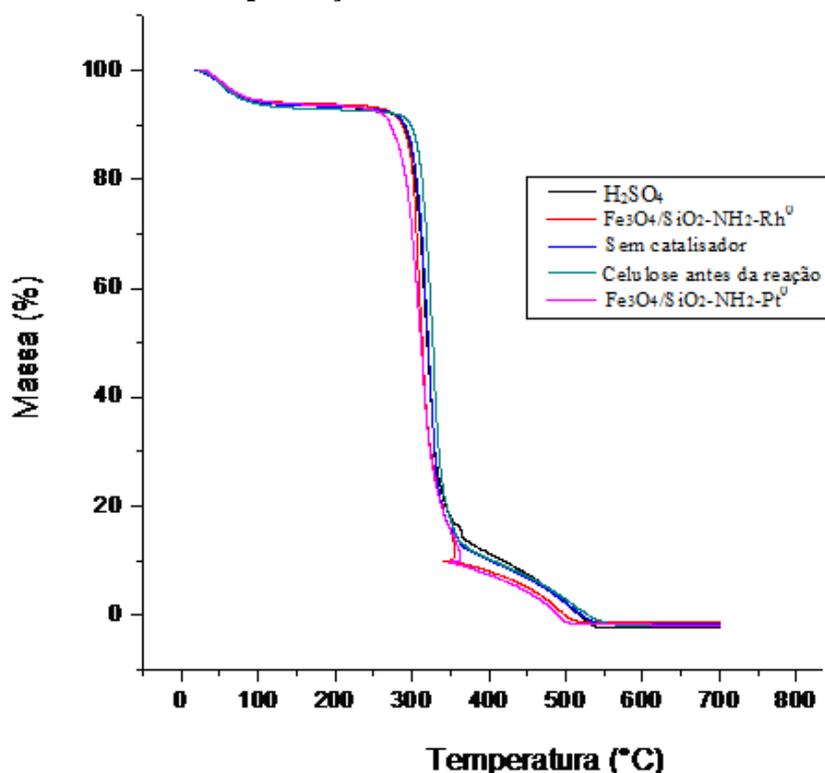
Figura 29 – Imagens obtidas por MEV da celulose antes (a) e depois da reação (b).



Fonte: GIRISUTA, 2007.

Com o intuito de comparar o comportamento térmico do resíduo sólido obtido, após processos de hidrólise, solubilização e degradação das amostras de celulose, foi realizada a análise termogravimétrica do referido material. As curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 30, correspondem a celulose antes da reação e após as reações de hidrólise a 8 horas, sem H_2 a $190\text{ }^\circ\text{C}$ realizadas na presença ou não de catalisadores.

Figura 30 – Curvas termogravimétricas da celulose antes e após as reações a $190\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas em presença ou não de catalisador.



Fonte: autora desta dissertação, 2012.

Como é possível observar, todas as curvas termogravimétricas apresentaram três regiões de perda de massa, conforme Tabela 9.

Tabela 9 – Análise das curvas termogravimétricas da celulose, antes e após reações realizadas a 190 °C durante 8 horas de reação, sem H₂.

Região (°C)	Reação	% perda de massa	Fenômeno associado
25 e 120	Celulose antes da reação	6	
	Sem catalisador	6	
	H ₂ SO ₄	6	Evaporação de moléculas de água
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ /Pt ⁰	6	
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ /Rh ⁰	6	
250 e 360	Celulose antes da reação	79	
	Sem catalisador	79	Depolimerização da celulose a vários produtos e possível volatilização dos mesmos (GURGEL et al., 2012).
	H ₂ SO ₄	75	
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ /Pt ⁰	80	
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ /Rh ⁰	84	
360 e 550	Celulose antes da reação	15	
	Sem catalisador	15	Carbonização lenta (GURGEL et al., 2012).
	H ₂ SO ₄	19	
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ /Pt ⁰	14	
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ /Rh ⁰	10	

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

De um ponto de vista estrutural, é razoável supor que as ligações glicosídicas localizadas na superfície dos cristais de celulose apresentem uma maior reatividade por questão de acessibilidade aos sítios envolvidos no processo de depolimerização. Tal acessibilidade é diferente, se considerarmos as ligações glicosídicas internas. Assim, as curvas de TG podem revelar as diferentes contribuições de tais ligações. Ainda, a menor perda de massa para os materiais cujas partículas são de maiores dimensões, no evento térmico mais importante (entre 250 e 360 °C para as amostras aqui estudadas), é justificável devido a redução da área superficial e menor número de ligações glicosídicas superficiais (JOLLET et al., 2009).

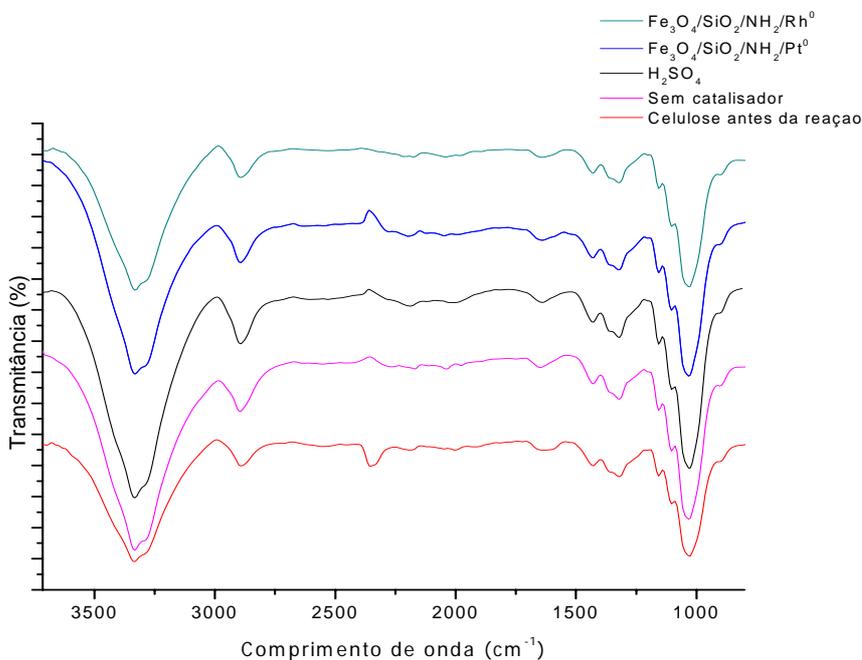
As imagens de MEV são, portanto, corroboradas pela análise termogravimétrica apresentada. Por exemplo, as imagens obtidas da celulose após reação na presença de H₂SO₄ apresentaram aglomerados de celulose de dimensão significativa e, nas curvas de TG, tal celulose foi a que apresentou a menor perda de massa por depolimerização (75%, indicando ligações glicosídicas menos expostas). Ainda de acordo com as imagens de MEV, a celulose

obtida após reação processada com o catalisador de Rh aparece mais fragmentada que as demais e, nas curvas de TG, a referida amostra foi a que apresentou uma maior perda de massa por depolimerização (84%).

A combustão completa da celulose é observada a partir de 500 °C para as celuloses cujo processo de hidrólise/degradação se deu em presença dos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Rh}^0$, amostras cuja depolimerização se deu em maior extensão e a temperatura final mais baixa, corroborando a maior exposição das ligações glicosídicas. Para as demais amostras a combustão completa é observada a partir de 530 °C.

De forma complementar, foi empregada a espectroscopia na região do infravermelho médio para a avaliação de possíveis modificações nos grupos presentes na estrutura da celulose após reações. Os espectros para a celulose antes da reação, para a reação realizada sem catalisador e na presença de H_2SO_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{Rh}^0$ estão apresentados na Figura 31.

Figura 31 – FTIR das amostras de celulose antes e após as reações de hidrólise a 190°C durante 8 horas de reação, sem H_2 .



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Na Tabela 10 são apresentadas as principais bandas de absorção observadas para as amostras aqui estudadas e sua atribuição, segundo dados da literatura (GURGEL et al., 2012; TASKER et al., 1994; OH et al., 2005).

Tabela 10 – Bandas de absorção observadas nas celulosas estudadas antes e após as reações de 8 horas a 190 °C 60 mL de H₂O, sem H₂.

Atribuição	Comprimento de onda (cm-1)
δ OH de H ₂ O adsorvida	1635
δ CH e/ou δ CH ₂	1434, 1365, 1315 e 894
δ C-OH	1455, 1334 e 1203
δ C-OH	671
γ C-O-C ou γ C-O-R	1159, 1115 e 1033
γ OH livre e em ligação de hidrogênio)	3301

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

literatura descreve alteração na intensidade ou surgimento de novas bandas, associado a modificações estruturais da celulose. Em estudo de Gurgel e colaboradores foi observado surgimento de banda de absorção a 1708 cm⁻¹ relacionada à formação de grupo carbonila devido à intensa depolimerização, em reações realizadas a temperaturas de 210 e 225 °C. Em temperaturas acima de 190 °C, bandas de absorção atribuídas às vibrações CH e CH₂ sofreram diminuição de intensidade, indicando processos de oxidação. No mesmo estudo as bandas de absorção da ligação éter permaneceram praticamente inalteradas, indicando que a estrutura dos anéis que compõem a molécula da celulose permanece inalterada.

A análise dos nossos espectros de absorção no infravermelho médio, para as várias amostras, indica não ocorrer alterações significativas na intensidade das bandas de absorção ou aparecimento de novas bandas em relação à celulose antes da reação, provavelmente por que nosso estudo envolve a temperatura de 190 °C e curtos tempos reacionais. Nessas condições, o processo envolve de fato a solubilização, hidrólise da celulose e degradação da glicose ou frutose, pelas rotas já discutidas anteriormente, sem observação de processos de oxidação ou outros que conduzam a uma alteração química significativa do resíduo sólido remanescente das reações.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os catalisadores nanomagnéticos, a base de metais de transição, estudados, apresentaram uma boa atividade catalítica no processo de conversão da celulose a produtos de interesse industrial, com elevada seletividade à formação de glicose. Aparentemente, os catalisadores com Pt e Rh suportados não atuam no processo de conversão de celulose, pois os resultados obtidos neste processo são semelhantes aos observados nas reações realizadas na ausência de catalisador.

As reações de hidrólise, realizadas sob pressão de H_2 , mostraram uma ótima seletividade à glicose, porém no processo de conversão da celulose sua eficiência é semelhante aos processos que não envolveram hidrogenação.

As reações realizadas na ausência de catalisador apresentaram uma boa conversão de celulose. Contudo, apresentaram baixos rendimento e seletividade. Os catalisadores estudados, além de permitirem a obtenção de insumos de interesse industrial sem o inconveniente da corrosividade associada ao emprego do catalisador clássico, o ácido sulfúrico.

Os resultados das reações sugerem que as reações em meio mais diluído (60 mL) favorecem a conversão de material celulósico. Com relação aos rendimentos, foi observado que as reações em meio mais concentrado (30 e 45 mL de água) exibem, semelhantemente a reação com 60 mL de água, alta seletividade à glicose. Inclusive, tal seletividade chega, em alguns casos a ser superior à observada na reação mais diluída (60 mL de água).

Os resultados das reações com o reuso dos nanocatalisadores magnéticos sugerem que tais catalisadores estão sofrendo modificações, acarretando em perda da atividade catalítica e na impossibilidade de seu reuso.

Com o intuito de elucidar o mecanismo reacional envolvido no processo de hidrólise da celulose é interessante a realização de reações com substratos menos complexos, tais como glicose, frutose entre outros.

Os catalisadores apresentados, portanto, mostraram-se capazes de converter a celulose em insumos químicos importantes, com destaque para a glicose. O tempo de reação mostrou ser uma variável importante. Contudo, é interessante, ainda que para efeito comparativo, que

o comportamento dos catalisadores seja avaliado diante de condições mais enérgicas, uma vez que na literatura há uma vasta pesquisa com o emprego de maiores temperaturas e tempo reacional, além do uso de reator acoplado à agitação mecânica.

REFERÊNCIAS

- ABRIL, D.; ABRIL, A. Ethanol from lignocellulosic biomass. **Cien. Inv. Agr.**, v. 36, n. 2, p. 177-190, 2009.
- ASADULLAH, M.; FUJIMOTO, K.; TOMISHIGE, K. Catalytic performance of Rh/CeO₂ in the gasification of cellulose to synthesis gas at low temperature. **Ind. Eng. Chem.**, v. 40, p. 5894-5900, 2001.
- ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Acid-catalyzed production of 5-hydroxymethyl furfural from d-fructose in subcritical water. **Ind. Eng. Chem.**, v. 45, p. 2163-2173, 2006.
- BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Quim. Nova.**, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.
- CABIAC et al. Cellulose reactivity and glycosidic bond cleavage in aqueous phase by catalytic and non catalytic transformations. **Applied Catalysis A: General**, v. 402, p. 1-10, 2011.
- CASTRO, A. M. de; PEREIRA JÚNIOR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Quim. Nova.**, v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010.
- CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. **Chem. Rev.**, v. 107, p. 2411-2502, 2007.
- CHAMBON, L 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, p. 171-181, 2011.
- CHHEDA, J. N.; LESHKOV, Y. R.; DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. **Green Chem.** v. 9, p. 342-350, 2007.
- DADI, A. P.; VARANASI, S.; SCHALL, C. A. Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 95, n. 5, p. 904-910, 2006.
- DENG, W. et al. Conversion of cellulose into sorbitol over carbon nanotube-supported ruthenium catalyst. **Catalysis Letters**, v. 133, p. 67-174, 2009.
- DHEPE, P. L.; FUKUOKA, A. Cracking of cellulose over supported metal catalysts. **Catal Surv. Asia.**, v. 11, p. 186-191, 2007.
- DHEPE, P. L. et al. Hydrolysis of sugars catalyzed by water-tolerant sulfonated mesoporous Sílicas, **Catalysis Letters**, v. 102, n. 3-4, p. 163-169, 2005.

FAN, L. T.; LEE, Y. H.; BEARDMOR, D. R. The influence of major structural features of cellulose on rate of enzymatic hydrolysis. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 23, p. 419-424, 1981.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. da; SILVA, F. de C. da. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Quim. Nova.**, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. Green chemicals a kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 84, p. 339-349, 2006.

_____. Kinetic study on the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, p. 1696-1708, 2007.

_____. et al. Experimental and kinetic modelling studies on the acid-catalysed hydrolysis of the water hyacinth plant to levulinic acid. **Bioresource Technology**, v. 99, 8367-8375, 2008.

GURGEL, L. V. A. et al. Characterization of depolymerized residues from extremely low acid hydrolysis (ELA) of sugarcane bagasse cellulose: effects of degree of polymerization, crystallinity and crystallite size on thermal decomposition. **Industrial Crops and Products**, v. 36, p. 60-571, 2012.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chem. Rev.**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

INABA, M. et al. Hydrogen production by gasification of cellulose over ni catalysts supported on zeolites. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 2, p. 432-438, 2006.

JACINTO, M. J.; LANDERS, R.; ROSSI, L. M. Preparation of supported Pt(0) nanoparticles as efficient recyclable catalysts for hydrogenation of alkenes and ketones. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1971-1974, 2009.

_____. et al. Recoverable rhodium nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 338, p. 52-57, 2008.

JOLLET, V. et al. Non-catalyzed and Pt/ γ -Al₂O₃-catalyzed hydrothermal cellulose dissolution-conversion: influence of the reaction parameters and analysis of the unreacted cellulose. **Green Chem**, v. 11, p. 2052-2060, 2009.

KOBAYASHI, H. et al. Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 409-410, p. 13-20, 2011b.

_____. et al. Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts. **Green Chem**, v. 13, p. 326-333, 2011a.

LENARDÃO, E. J. et al. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Quim. Nova.**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

LICHTENTHALER, F. W.; PETERS, S. Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. **C. R. Chimie.**, v. 7, p. 65-90, 2004.

MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A. do; MELO, D. C. de. Análise da madeira de pinus oocarpa: parte 1 – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis, Sociedade de Investigações Florestais, **Rev. Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 3, p. 461-470, abr. 2005.

MIYAZAWA, T. et al. Catalytic properties of Rh/CeO₂/SiO₂ for synthesis gas production from biomass by catalytic partial oxidation of tar. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, p. 604-614, 2005.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Quim. Nova.**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OH, S. Y. et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 2376-2391, 2005.

ONDA, A. Selective hydrolysis of cellulose and polysaccharides into sugars by catalytic hydrothermal method using sulfonated activated-carbon. **J. Jpn. Petrol. Inst.**, v. 55, n. 2, p. 73-86, 2012.

OROZCO, A. et al. Dilute acid hydrolysis of cellulose and cellulosic bio-waste using a microwave reactor system. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, p. 446-449, 2007.

ROSSI, L. M. et al. Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions. **Green Chem**, v. 9, p. 379-385, 2007.

SAEMAN, J. F. Kinetics of wood saccharification: hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. **Ind. Eng. Chem.**, v. 37, n. 1, p. 43-52, 1945.

SANTOS, E. L. dos. **Hidrólise e degradação química da celulose empregando catalisadores magnéticos**. 2010. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, UFAL, 2010.

SANTOS, J. B. **Processo de solubilização, hidrólise e degradação de celulose e derivados em presença de catalisadores metálicos a base de Sn(IV)**. 2010. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, 2010.

SANTOS, J. B. dos. et al. Cellulose conversion in the presence of catalysts based on Sn(IV). **Catalysis Science & Technology**, 2012. No prelo.

SASAKI, M. et al. Thermochemical transformation of glucose to 1,6-anhydroglucose in high-temperature steam. **Carbohydrate Research**, v. 343, p. 848-854, 2008.

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

SCHUTT, B. D.; ABRAHAM, M. A. Evaluation of a monolith reactor for the catalytic wet oxidation of cellulose. **Chemical Engineering Journal.**, v. 103, p. 77-88, 2004.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Quim. Nova.**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SOUSA, L. C. et al. 'Cradle-to-grave' assessment of existing lignocellulos pretreatment technologies. **Current Opinion in Biotechnology.** v. 20, p. 339-347, 2009.

SUN, Y. et al. Clean conversion of cellulose into fermentable Glucose. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 625-632, 2009.

TANKSALE, A.; BELTRAMINI, J. N.; LU, G. Q. M. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 166-182, 2010.

TASAKA, K.; FURUSAWA, T.; TSUTSUMI, A. Steam gasification of cellulose with cobalt catalysts in a fluidized bed reactor. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 2, p. 590-595, 2007.

TASKER, S. et al. Hydroxyl accessibility in celluloses. **Polymer**, v. 35, n. 22, p. 4717-4721, 1994.

TERINTE, N.; IBBETT, R.; S. SCHUSTER, K. C.; Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose i structure studied by x-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques. **Lenzinger Berichte.** v. 89, p. 118-131, 2011.

TOMISHIGE, K.; ASADULLAH, M.; KUNIMORI, K. Novel catalysts for gasification of biomass with high conversion. **Catal Surv Asia.** v. 7, n. 4, p. 219-233, 2003.

WADA, M.; IKE, M.; TOKUYASU, K. Enzymatic hydrolysis of cellulose I is greatly accelerated via its conversion to the cellulose II hydrate form. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 543-548, 2010.

XIANG, Q. et al. Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of α -cellulose. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 107, n.1-3, p. 505-514, 2003.

XU, I. et al. Synthesis, characterization, and catalytic application of highly ordered mesoporous alumina-carbon nanocomposites. **Nano Res.**, v. 4, n. 1, p. 50-60, 2011.

YANG, P.; KOBAYASHI, H; FUKUOKA, A. Recent developments in the catalytic conversion of cellulose into valuable chemicals. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, p. 716-722, 2011.

YOON, T. J. et al. Magnetic nanoparticles as a catalyst vehicle for simple and easy recycling. **New J. Chem.**, v. 27, p. 227-229, 2003.

YOU, S. J. et al. Direct conversion of cellulose into polyols or H₂ over Pt/Na(H)-ZSM-5. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 28, n. 3, p. 744-750, 2011.

YU, Y.; LOU, X.; WU, H. Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods. **Energy & Fuel.**, v. 22, p. 46-60, 2008.

ZHANG, Z.; ZHAO, Z. K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid. **Bioresource Technology.**, v. 101, p. 1111-1114, 2010.

ZHAO, H.; BAKER, G. A.; COWINS, J. V. Fast enzymatic saccharification of switchgrass after pretreatment with ionic liquids. **Biotechnol Progress.**, v. 26, p. 127-133, 2010.

_____. et al. Effects of crystallinity on dilute acid hydrolysis of cellulose by cellulose ball-milling study. **Energy & Fuels.**, v. 20, p. 807-811, 2006.