

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Jailma Barros dos Santos

**PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO, HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO DE CELULOSE
E DERIVADOS EM PRESENÇA DE CATALISADORES METÁLICOS A BASE DE
Sn(IV)**

Maceió

2010

JAILMA BARROS DOS SANTOS

**PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO, HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO DE CELULOSE
E DERIVADOS EM PRESENÇA DE CATALISADORES METÁLICOS A BASE DE
Sn(IV)**

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

Orientadora: Dr^a. Simoni M. Plentz Meneghetti

Co-orientador : Dr. Mario Roberto Meneghetti

Maceió

2010

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Dilma Maria dos Santos Cunha

S237p Santos, Jailma Barros dos.
Processo de solubilização, hidrólise e degradação de celulose e derivados
em presença de catalisadores metálicos a base de Sn (IV) / Jailma Barros dos Santos
74 f; il.tabs.,grafs.

Orientador: Simoni M. Plentz Meneghetti
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2010.

Bibliografia: f. 68-74.

1. Biomassa. 2. Celulose. 3. Estanho (IV). 4. Lignocelulose. I. Título.

CDU: 66.011

AGRADECIMENTOS

A Deus, por minha vida, por me iluminar com sua força suprema e me fortalecer permitindo superar todos os obstáculos que muitas vezes me amedrontavam, por ser meu mais e fiel amigo de todas as horas, a Ele, minha eterna gratidão.

A toda minha família, em especial aos meus pais José Rogério e Maria Aparecida por sempre ter acreditado em mim; meus irmãos Jacielma e Almir pelo apoio, carinho e compreensão.

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a Simoni M. Plentz Meneghetti pela excelente orientação, paciência e dedicação para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Mario R. Meneghetti pela orientação, paciência e compreensão.

Aos professores da banca examinadora Paulo Anselmo Ziani Suarez e Antônio Osimar Sousa da Silva.

Aos meus amigos Engenheiros Químicos: Amanda, Alysson, Diogo, Felipe, Júnior, Leandro, Nique, PP, Tiago e Dani (Química) que sempre estiveram comigo, principalmente fazendo parte de minha família maceioense, meus sinceros agradecimentos pelas conversas, força, companheirismo, paciência, carinho, amizade e compreensão, enfim obrigada a todos por fazerem parte de minha vida. Em especial ao meu amigo Paulinho, também Engenheiro Químico, que sempre me apoiou e incentivou nos momentos mais difíceis, pela sua disponibilidade em me ajudar nas dúvidas, listas de exercícios e nas disciplinas durante a graduação e durante o mestrado. Que ele continue me ajudando também no doutorado.

Ao Eduardo, Tiago e Filipe, pela amizade, ajuda e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

A Capes, CNPq, FAPEAL e todos que fazem parte do PPGEQ.

A todos do GCAR que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho, em especial a Tati que enfrentou esta jornada comigo.

RESUMO

Atualmente, o petróleo de fácil exploração vem ficando cada vez mais escasso, podendo promover um aumento nos preços de seus derivados e/ou uma possível escassez das matérias-primas, insumos químicos de grande importância para a indústria química. Além disso, a redução da dependência de recursos não renováveis, como os a base de petróleo, estão firmemente atrelados no anseio da sociedade contemporânea, sendo o conceito de química “verde”, intimamente associado à busca de produtos e/ou processos químicos que estejam vinculados ao uso de tecnologias limpas e ao desenvolvimento auto-sustentável. Com isso, muitos esforços têm sido empregados na busca de novas fontes que possam substituir parcial ou plenamente o petróleo como fonte de insumos químicos e energia e, nesse contexto, a biomassa lignocelulósica apresenta-se com grande potencial. Os processos de hidrólise e degradação da biomassa lignocelulósica, especialmente da celulose, podem ocorrer em presença de sistemas catalíticos ácidos, alcalinos ou enzimáticos. Porém, tais processos possuem inconvenientes que constituem gargalos tecnológicos que impedem que os mesmos sejam viáveis economicamente e competitivos. Nesse contexto, a reação de hidrólise da celulose catalisada por metais e compostos derivados tem despertado grande interesse de vários grupos de pesquisa. Estes sistemas catalíticos têm apresentado um enorme potencial em termos de atividade e seletividade ou ainda no desenvolvimento de produtos e/ou processos químicos que estejam associados ao uso de tecnologias limpas (processos catalíticos “verdes”). O objetivo deste trabalho foi o de aplicar e avaliar sistemas catalíticos a base de complexos de Sn(IV) na conversão da celulose cristalina em produtos de hidrólise ou degradação, ou ainda, em materiais mais solúveis que possam conduzir posteriormente a produtos de maior valor agregado. A atividade e a seletividade desses complexos catalíticos foram avaliadas em comparação a reações realizadas em temperaturas de 150°C e 190°C e vários tempos reacionais com ácido sulfúrico como catalisador e sem a presença de catalisador. Os sistemas catalíticos a base de Sn(IV) apresentaram bom desempenho nas reações de hidrólise/degradação e solubilização da celulose e, em todas as reações realizadas a temperatura de 190°C houve formação de glicose e 5-hidroximetilfurfural (HMF), além da formação de grande teor de produtos não identificados, observados no cromatograma obtido por HPLC, os quais não foram detectados em teores significativos nas reações realizadas na presença de ácido sulfúrico ou sem catalisador.

PALAVRAS-CHAVE: biomassa, catalisador, celulose, hidrólise, degradação, estanho(IV), lignocelulose.

ABSTRACT

Nowadays, petrol of easy exploitation is becoming scarcer, which can lead to higher prices of its derivatives and/or a deficiency of petrochemical raw materials on the market. In addition, the dependence reduction of non-renewable sources, based on petrol, is a desired of the contemporaneous society, in which the "green chemistry" concept is closely connected to the search of chemical products and/or processes associated to the use of clean technologies and to the sustainable development. Consequently, many efforts have been employed in order to obtain new renewable source that can replace partial or completely the petrol as input supply of chemicals and energy, and in this context, lignocellulosic biomass has a great potential. The processes of hydrolysis and degradation of lignocellulosic biomass, especially from cellulose, may occur in the presence of acidic, basic or enzymatic catalytic systems. However, these processes have some drawbacks that compromise their economical viability. In this context, the hydrolysis of cellulose catalyzed by metals and derivative compounds has attracted great interest of several research groups. These catalytic systems display an enormous potential in terms of activity and selectivity, as well in the development of chemical products and/or processes that are associated with the use of clean technologies ("green" catalytic processes). The aim of this study was to apply and evaluate catalytic systems based on Sn(IV) complexes in the conversion of crystalline cellulose in to hydrolysis or degradation products, as well, in to more soluble materials that can conduct lately conducted to more valuable product. The activity and selectivity of these catalysts were evaluated in comparison to reactions performed with sulfuric acid as catalyst and without catalyst, at 150°C and 190°C and several reaction times. The catalytic systems based on Sn(IV) exhibit good performance in the process of hydrolysis and degradation of cellulose, and for all reactions carried out at 190 ° C was observed the formation of glucose and 5-hydroxymethylfurfural (HMF). Besides that, a large content of no identified product was detected by HPLC, which were not detected at significant levels in reactions performed in the presence of sulfuric acid or without catalyst.

KEY-WORDS: biomass, catalyst, cellulose, hydrolysis, degradation, tin(IV), lignocelluloses.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Biomassa renovável (180 bilhões de ton/ano).	15
Figura 2 - Estruturas de trioses.	17
Figura 3 - A família das D-aldoses, com três a seis átomos de carbono, mostrada em fórmulas estruturais de cadeia aberta.	17
Figura 4 - A família das D-cetoses, com três a seis átomos de carbono, mostrada em fórmulas estruturais de cadeia aberta.	18
Figura 5 - Sacarose [O-β-D-frutofuranosil-(2→1)-α-D-glucopiranosideo].	19
Figura 6 - Cadeias de glucano que contem milhares de resíduos da glicose.	21
Figura 7 - Estrutura da microfibrila.	21
Figura 8 - Ligações glicosídicas determinam a estrutura do polissacarídeo.	22
Figura 9 - Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses.	23
Figura 10 - Componentes extraídos da hemicelulose.	24
Figura 11 - Estrutura da lignina.	25
Figura 12 - Componentes extraídos da lignina.	26
Figura 13 - Parede celular da planta.	27
Figura 14 - Produtos obtidos por desidratação de monossacarídeos.	31
Figura 15 - Fluxograma de possibilidades de transformações da glicose.	32
Figura 16 - Rotas para a desidratação de hexoses.	34
Figura 17 - Intermediários com alto potencial industrial produzidos a partir do HMF.	35
Figura 18 - Principais caminhos de reações para glicose e frutose.	36
Figura 19 - Produtos primários obtidos por transformação direta do furfural.	37
Figura 20 - Hidratadação do HMF para o ácido levulínico e o ácido fórmico.	38
Figura 21 - Compostos úteis derivados do ácido levulínico.	39
Figura 22 - Espectro do BTA na região do infravermelho médio BTA.	47
Figura 23 - Espectro do DBTO na região do infravermelho médio.	47
Figura 24 - Espectro do DBTDL na região do infravermelho médio.	48
Figura 25 - Consumo de celulose para o catalisador ácido sulfúrico e sem catalisador em diversos tempos reacionais e temperatura de 150°C e 190°C.	51
Figura 26 - Mecanismo de hidrólise ácida em presença de ácidos de Brønsted.	53
Figura 27 - Percentual dos produtos identificados e não identificados, sem adição de catalisador, na temperatura de 190°C em função do tempo reacional.	55

Figura 28 - Percentual dos produtos identificados e não identificados, na presença de ácido sulfúrico, na temperatura de 190°C em função do tempo reacional.	55
Figura 29- Consumo de celulose para todos os catalisadores e tempos reacionais na temperatura de 190°C.	57
Figura 30 - Consumo de celulose para todos os catalisadores e tempos reacionais na temperatura de 150°C.	58
Figura 31 - Mecanismo proposto para a degradação da glicose em presença de CrCl_3	59
Figura 32 - Percentual dos produtos identificados e não identificados, na presença do BTA, na temperatura de 190°C em função do tempo reacional.	62
Figura 33 - Percentual dos produtos identificados e não identificados, na presença de DBTO, na temperatura de 190°C em função do tempo reacional.	62
Figura 34 - Percentual dos produtos identificados e não identificados, na presença de DBTDL, na temperatura de 190°C em função do tempo reacional.	62
Figura 35 – Cromatogramas referentes as reações realizadas em presença dos diferentes catalisadores a base de estanho(IV), no tempo reacional de 8h e temperatura de 190°C.....	64
Figura 36 – Cromatogramas referentes às reações realizadas sem catalisador e em presença do catalisador ácido sulfúrico, no tempo reacional de 8h e temperatura de 190°C.....	64
Figura 37 – Cromatogramas referentes às reações realizadas em presença do catalisador DBTO, sem catalisador e para o catalisador ácido sulfúrico, no tempo reacional de 8h e temperatura de 150°C.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos de pré-tratamentos da biomassa.....	27
Tabela 2- Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.....	42
Tabela 3- Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho(IV) empregados nesse trabalho	46
Tabela 4 - Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 190°C e diferentes tempos reacionais para o catalisador H ₂ SO ₄ e sem catalisador em porcentagem	54
Tabela 5 - Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 150°C e diferentes tempos reacionais para o catalisador H ₂ SO ₄	56
Tabela 6 - Consumo de celulose, por solubilização/hidrólise/degradação, determinado gravimetricamente, para as reações realizadas a 150 e 190°C e diferentes tempos reacionais, sem catalisador e empregando catalisadores	57
Tabela 7 - Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 150°C e diferentes tempos reacionais para os catalisadores a base de estanho(IV)	60
Tabela 8 - Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 190°C e diferentes tempos reacionais, sem catalisador e empregando os catalisadores propostos em percentual formado	61

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	43
Equação 2	45
Equação 3	45
Equação 4	45

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
1.0 OBJETIVOS	14
1.1 GERAL	14
1.2 ESPECÍFICOS	14
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 BIOMASSA	15
2.1.1 Carboidratos	16
2.1.2 Paredes Celulares dos Vegetais	20
2.1.3 Material Lignocelulósico	21
2.1.3.1 Celulose	21
2.1.3.2 Hemicelulose	23
2.1.3.3 Lignina	24
2.1.4 Pré-tratamento da Biomassa Lignocelulósica	26
2.1.5 Hidrólise de Celulose	28
2.1.5.1 Tipos de Hidrólise	28
2.1.5.1.1 Hidrólise Ácida Diluída	28
2.1.5.1.2 Hidrólise Ácida Concentrada	29
2.1.5.1.3 Hidrólise Alcalina	29
2.1.5.1.4 Hidrólise Enzimática	29
2.2 PRODUTOS DE HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO DA CELULOSE	30
2.2.1 Glicose	32
2.2.2 Frutose	33
2.2.3 Hidroximetilfurfural	33
2.2.4 Furfural	35
2.2.5 Ácido Levulínico e Ácido Fórmico	37
2.3 CATALISADORES METÁLICOS	39
3.0 METODOLOGIA	42
3.1 REAGENTES E SOLVENTES	42
3.2 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS (CATALISADORES)	42
3.3 PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO, HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO DO MATERIAL CELULÓSICO E CÁLCULO DO CONSUMO DE CELULOSE	43
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO	44

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE ESTANHO(IV).....	46
4.2 PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO, HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO DE MATERIAL CELULÓSICO: COMPARAÇÃO ENTRE REAÇÕES REALIZADAS NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR E EM PRESENÇA DE ÁCIDO SULFÚRICO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS REACIONAIS	48
4.2.1 Avaliação do Consumo de Celulose (%).....	48
4.2.2 Produtos Formados no Processo de Solubilização, Hidrólise e Degradação de Material Celulósico	52
4.3 PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO, HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO DE MATERIAL CELULÓSICO NA PRESENÇA DE CATALISADORES A BASE DE SN(IV) E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO.....	56
4.3.1 Avaliação do Consumo de Celulose (%).....	56
4.3.2 Produtos Formados no Processo de Solubilização, Hidrólise e Degradação de Material Celulósico	60
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a preocupação por parte da sociedade, principalmente através das autoridades governamentais e do setor industrial, com a dificuldade crescente de acesso às reservas das fontes de petróleo, juntamente com o fato destas fontes serem geradoras de poluentes que agredem o meio ambiente, têm merecido destaque na mídia nacional e internacional. Diante deste contexto, intensificaram-se buscas por produtos que possam substituir total ou parcial estas fontes não renováveis em termos de energia e na geração de uma grande variedade de insumos químicos. Paralelamente, para resolver ou minimizar os problemas ambientais, iniciaram-se buscas no desenvolvimento de tecnologias “verdes” que possibilitem a utilização de produtos de menor impacto ambiental (LYND et al. 2005, p.577).

Segundo Silva et al. (2009, p.661) a “química “verde”, como um todo, implica no desenvolvimento de processos químicos e produtos que levem a um ambiente mais limpo, saudável e sustentável”. No contexto da “química verde” busca-se produzir e utilizar produtos e/ou processos químicos, que minimizem ou eliminem o uso de substâncias que agredam o homem e ao meio ambiente e por isso ela é associada ao uso de tecnologias limpas e ao desenvolvimento auto-sustentável (LENARDÃO et al. 2003, p.123).

Lenardão et al. (2003, p.123) divide os princípios envolvidos na química verde em três grandes categorias: i) uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima; ii) aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto; iii) minimização do uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas.

No âmbito das fontes renováveis ou recicláveis de matéria-prima, a biomassa vegetal constitui uma fonte potencial de carbono e energia que pode ser empregada em vários processos para a produção de diversos produtos de alto valor agregado. O mercado, para os produtos derivados da biomassa vegetal, inclui combustíveis e insumos químicos em geral (CANETTIERI et al. 2002, p.323). Portanto, a utilização da biomassa vegetal como fonte de matéria-prima para a produção de novos materiais vem despertando grande interesse devido a sua abundância e pelo fato de constituírem recursos renováveis (MORAIS e CAMPANA, 1999, p.45).

Nesse contexto, uma das vertentes atuais é a utilização do material celulósico, presente na biomassa, para a obtenção de insumos químicos, através de processos de hidrólise e degradação.

O domínio das etapas de hidrólise e degradação de celulose constitui gargalo tecnológico que impede que esta rota seja viável e competitiva para a produção de vários insumos químicos, tais como açúcares fermentáveis (glicose, etc.), ácido levulínico, 5-hidroximetilfurfural (HMF) (ZHANG e LYND, 2004, p.797) etc. A maior dificuldade reside na robustez química da estrutura tridimensional da celulose. Na sua hidrólise, os principais fatores que controlam a conversão da celulose são sua cristalinidade, grau de polimerização e acesso aos pontos de reatividade química da macromolécula (ZHANG e LYND, 2004, p.797). Estes fatores têm um papel fundamental nas rotas empregadas na reação de hidrólise e nas rotas de degradação da glicose, principalmente no caso destas envolverem catalisadores sólidos ou heterogeneizados.

Usualmente os processos de hidrólise e degradação da celulose têm sido realizados em meio aquoso supercrítico (SASAKI et al. 2000, p.2883) ou empregando enzimas (FAN, 1987; ZHANG e LYND, 2004, p.797), ácidos minerais (FAN, 1987; MOK et al. 1992, p.94) ou bases (ISHIDA et al. 2005, p.281) como catalisadores. Devido a alguns inconvenientes que tais rotas apresentam, o emprego de catalisadores, a base de metais que apresentam sítios ácidos de Lewis, tem despertado grande interesse.

Nesse trabalho, foram empregados catalisadores a base de estanho(IV) no processo de hidrólise e degradação da celulose, comparativamente a reações realizadas sem catalisador e em presença de ácido sulfúrico, a fim de avaliar suas atividades e seletividades aos produtos reacionais detectados.

1.0 OBJETIVOS

1.1 GERAL

Desenvolvimento de sistemas catalíticos a base de metais contendo sítios ácidos de Lewis, que promovam quimicamente a hidrólise/solubilização/degradação de material celulósico, visando obter açúcares fermentáveis e outros insumos químicos de interesse industrial.

1.2 ESPECÍFICOS

- Seleção e caracterização de catalisadores a base de estanho(IV);
- Realização de reações de conversão de material celulósico empregando catalisadores a base de estanho(IV), comparativamente a reações em presença de ácido sulfúrico e sem catalisador;
- Quantificação da conversão da celulose;
- Caracterização dos produtos de reação.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA

A utilização da biomassa vegetal como fonte de matéria-prima para a produção de novos produtos vem despertando grande interesse principalmente por sua abundância e seu caráter renovável (YU et al, 2008, p.47).

A natureza produz cerca de 180 bilhões de toneladas anuais de biomassa através da fotossíntese, dos quais 75% podem ser atribuídos à classe dos carboidratos (Figura 1). Destes, somente cerca de 4% é utilizado pelo homem (CORMA et al. 2007, p.2412; LICHTENTHALER, 2007, p.24). Nesta classe, destacam-se a celulose, a hemicelulose, o amido e a sacarose, dentre outros carboidratos de massas moleculares menores. Estes carboidratos já são utilizados industrialmente em larga escala para diversos fins, mas alguns são utilizados principalmente para fins alimentares, tendo poucas aplicações nas indústrias químicas (FERREIRA et al. 2009, p.624).

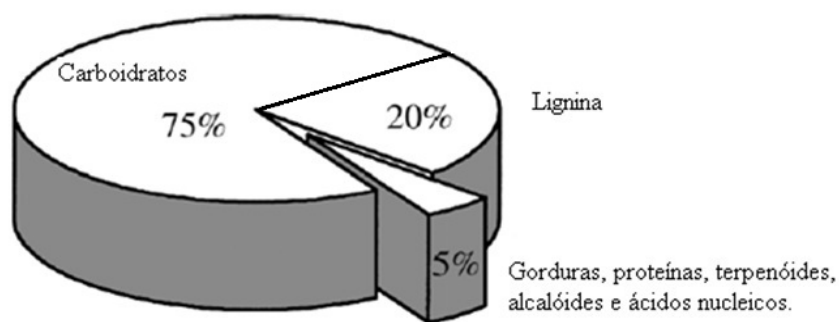


Figura 1 - Biomassa renovável (180 bilhões de ton/ano). Fonte: LICHTENTHALER, 2007.

Dentre os carboidratos da biomassa, de massas moleculares menores, destacam-se dois tipos de açúcares: (i) hexoses (açúcares de seis carbonos), dos quais a glicose é a mais comum e, (ii) pentoses (açúcares de cinco carbonos), dos quais xilose é mais comum. Esses são atualmente considerados como uma matéria-prima para a “química verde” do futuro por seu caráter abundante e renovável (CORMA et al. 2007, p.2412).

Assim, os carboidratos, além de seus tradicionais usos na área alimentícia e na indústria da madeira e papel, são as principais matérias-primas para o desenvolvimento

industrial de produtos químicos orgânicos, economicamente viáveis para substituir os derivados das fontes petróleo (LICHTENTHALER, 2002, p.728).

2.1.1 Carboidratos

Os carboidratos, ou sacarídeos, são definidos como poliidroxi aldeídos ou cetonas e seus derivados. Muitos possuem a fórmula empírica $[\text{CH}_2\text{O}]_n$, que originalmente sugere “hidratos” de carbono e são classificados como monossacarídeos, dissacarídeos e polissacarídeos (LEHNINGER, 1976, p.169).

Os carboidratos têm sido largamente estudados pelos químicos orgânicos nos seus vários aspectos estereoquímicos, mecanísticos, sintéticos e analíticos, apesar, do seu principal papel estar relacionado às várias funções na bioquímica dos seres vivos. A biomassa renovável de carboidratos é constituída principalmente de polissacarídeos como a celulose, o amido, a inulina e a hemicelulose que, por sua vez, são constituídos de unidades de menores massas moleculares, tais como os monossacarídeos (uma única unidade de açúcar sem ligações glicosídicas com outras unidades), dissacarídeos, etc. (FERREIRA et al. 2009, p.624).

Os monossacarídeos, também chamados de açúcares simples, consistem numa só unidade poliidroxi aldeídica ou cetônica. O monossacarídeo mais abundante é o açúcar de seis carbonos D-glicose, considerado o monossacarídeo fundamental. A D-glicose é o principal combustível para a maioria dos organismos e o monômero primário básico dos polissacarídeos mais abundantes, tais como amido e a celulose (LEHNINGER, 1976, p.169).

Os monossacarídeos possuem uma fórmula empírica $[\text{CH}_2\text{O}]_n$, onde $n=3$ ou um número maior. O esqueleto de carbono dos monossacarídeos comuns é não-ramificado, e cada átomo de carbono, exceto um, possui um grupo hidroxílico. No átomo de carbono remanescente, há um oxigênio carbonílico o qual, como veremos, está freqüentemente combinado em ligação acetal ou cetal (LEHNINGER, 1976, p.169).

Se o grupo carbonílico está no final da cadeia, o monossacarídeo é um aldeído, denominado *aldose*; se está em qualquer posição, o monossacarídeo é uma cetona denominada *cetose*. Os monossacarídeos mais simples são as trioses de três carbonos, gliceraldeído e diidroxiacetona (Figura 2).

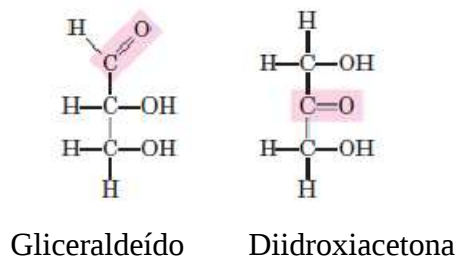


Figura 2 - Estruturas de trioses. Fonte: LEHNINGER,1976.

O gliceraldeído é uma aldotriose e a diidroxiacetona é uma cetotriose. Entre os monossacarídeos também estão as tetroses (quatro carbonos), as pentoses (cinco carbonos), as hexoses (seis carbonos), as heptoses (sete carbonos) e as octoses (oito carbonos). Cada uma ocorre em duas séries, isto é, aldotetroses e cetotetroses, aldopentoses e cetopentoses, aldohexoses e cetohexoses, etc. As estruturas das D-aldoses e das D-cetoses são mostradas nas Figuras 3 e 4 (LEHNINGER, 1976, p.169).

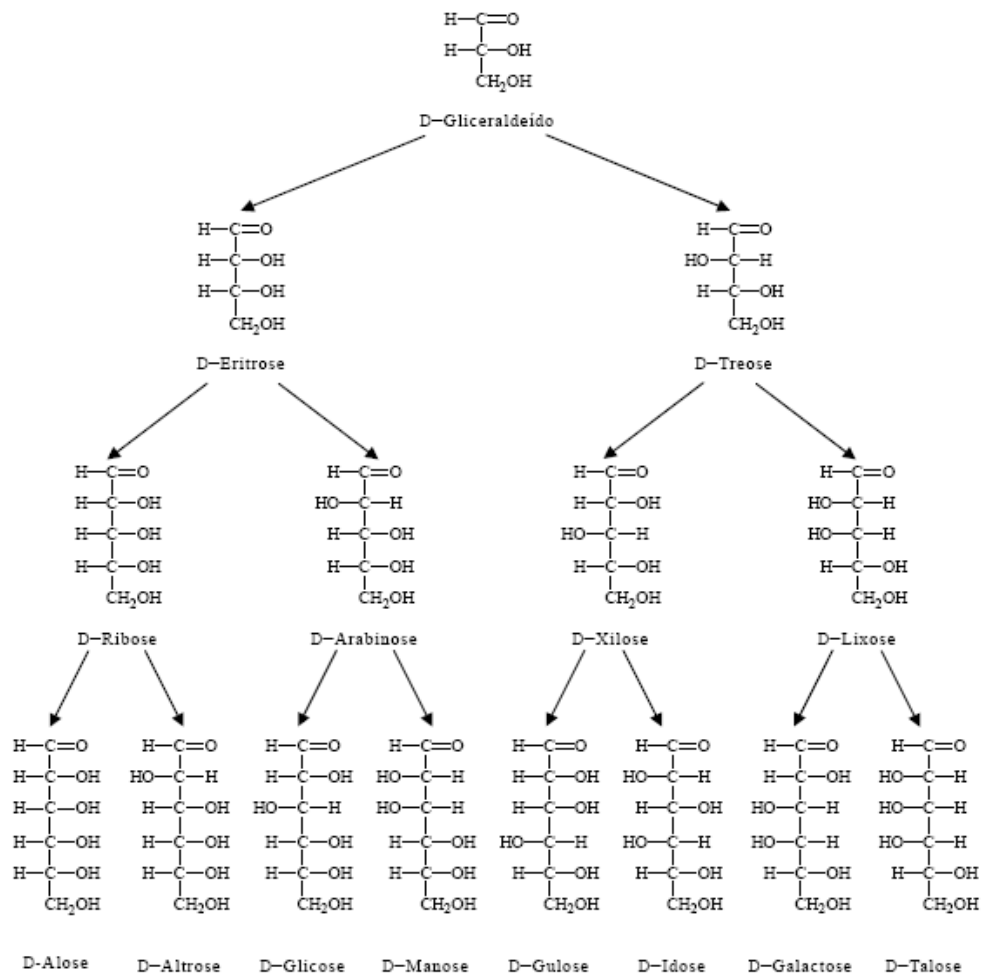


Figura 3 - A família das D-aldoses, com três a seis átomos de carbono, mostrada em fórmulas estruturais de cadeia aberta. Fonte: LEHNINGER,1976.

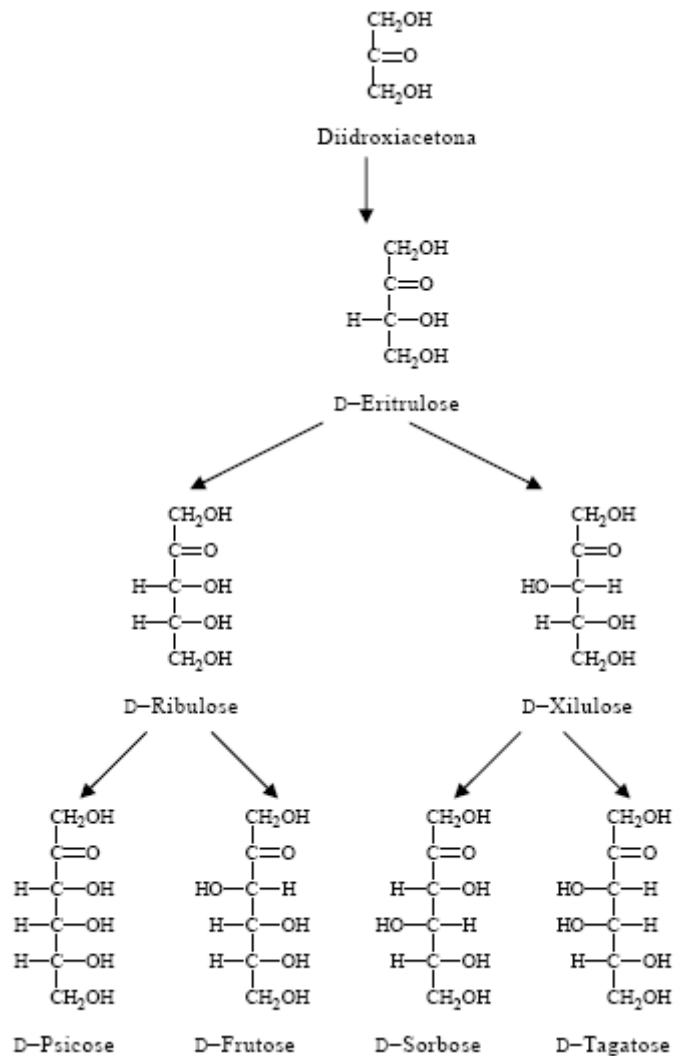


Figura 4 - A família das D-cetoses, com três a seis átomos de carbono, mostrada em fórmulas estruturais de cadeia aberta. Fonte: LEHNINGER, 1976.

Todos os monossacarídeos simples são sólidos, cristalinos, brancos e solúveis em água, mas insolúveis em solventes não-polares e a maioria possui sabor adocicado (LEHNINGER, 1976, p.169).

Os oligossacarídeos são carboidratos que, por hidrólise, formam de três a seis unidades monossacarídicas unidas por ligação glicosídica (LEHNINGER, 1976, p.169; MURRAY et al. 1994, p.131).

Os dissacarídeos consistem em dois monossacarídeos unidos por uma ligação glicosídica. Os dissacarídeos mais comuns são a maltose, a lactose e a sacarose. A sacarose, ou o açúcar de cana (Figura 5), é um dissacarídeo formado pela glicose e frutose [O-β-D-frutofuranosil-(2→1)-α-D-glucopiranosídeo], sendo extremamente abundante no reino vegetal

e familiar é conhecido como açúcar de mesa. Em contraste com a maioria dos dissacarídeos e oligossacarídeos, a sacarose não possui átomos de carbono anomérico livre (os átomos anoméricos de carbono das duas hexoses estão ligados entre si e por essa razão não age como açúcar redutor (LEHNINGER, 1976, p.178).

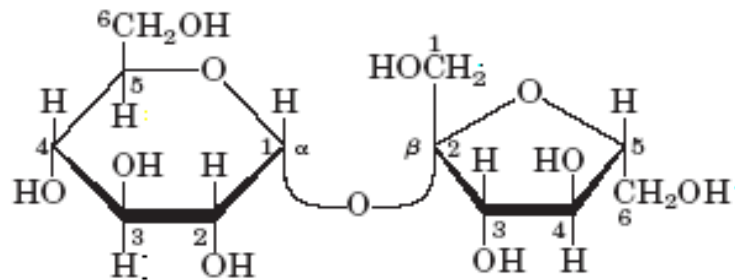


Figura 5 - Sacarose [O-β-D-frutofuranosil-(2→1)-α-D-glucopiranosideo]. Fonte: LEHNINGER, 1976.

Dois outros dissacarídeos comuns que contêm duas unidades de D-glicose são a celobiose e a gentiobiose. A celobiose, a unidade dissacarídica repetitiva da celulose, possui uma ligação glicosídica β(1→4) e seu nome completo é O-β-D-glucopiranosil-(1→4)-β-D-glucopiranosio (LEHNINGER, 1976, p.179).

Polissacarídeos são carboidratos que, por hidrólise, formam mais de seis moléculas de monossacarídeos, nestes compostos, as moléculas dos monossacarídeos estão unidas em longas cadeias lineares ou ramificadas. A maioria dos polissacarídeos possui unidades monossacarídicas repetitivas de uma única espécie ou de duas espécies alternadas (LEHNINGER, 1976, p.169; MURRAY et al, 1994, p.131).

A maioria dos carboidratos encontrados na natureza compõe-se de polissacarídeos de alto peso molecular. Na hidrólise completa com ácido ou enzimas específicas, esses polissacarídeos produzem monossacarídeos e/ou derivados monossacarídicos simples. Nos polissacarídeos, a unidade monossacarídica predominante é a D-glicose, mas também são comuns os polissacarídeos de D-manose, D-frutose, D e L-galactose, D-xilose e D-arabinose (LEHNINGER, 1976, p.179).

Os polissacarídeos podem ser utilizados *in natura* na alimentação, na fabricação de produtos têxteis, papel, madeira para construção, revestimentos industriais, cosméticos etc. Também podem sofrer modificações nas cadeias poliméricas, de maneira que possam ser adaptados para usos específicos, por exemplo, o rayon e a quitosana, obtidos respectivamente

da celulose e da quitina, mantêm as estruturas gerais dos polissacarídeos correspondentes (FERREIRA et al. 2009, p.624).

2.1.2 Paredes Celulares dos Vegetais

Uma vez que as células dos vegetais devem ser capazes de resistir à grande diferença de pressão osmótica entre os compartimentos dos fluidos extracelular e intracelular, elas necessitam de paredes celulares rígidas, para impedir o intumescimento. Nos vegetais e nas árvores de grande porte, as paredes celulares precisam não apenas contribuir para a força física ou rigidez dos tecidos do caule, das folhas e da raiz, mas também precisam ser capazes de sustentar grandes pesos (LEHNINGER, 1976, p.182).

O polissacarídeo mais abundante, responsável pela estrutura e pela parede celular no reino vegetal, é a celulose, um polímero linear de D-glicose em ligação $\beta(1\rightarrow4)$. A celulose é o principal constituinte da madeira e, por conseguinte, do papel. O algodão é constituído basicamente de celulose pura (LEHNINGER, 1976, p.182).

Na hidrólise completa com ácidos fortes, a celulose produz apenas D-glicose, mas a hidrólise parcial produz o dissacarídeo redutor celobiose, no qual a ligação entre as unidades de D-glicose são do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. Quando a celulose é exaustivamente metilada e, posteriormente, hidrolisada, ela produz somente 2,3,6-tri-O-metilglicose, mostrando não apenas que todas as suas ligações glicosídicas são do tipo $1\rightarrow4$, mas também que não há pontos de ramificação. A única diferença química entre o amido e a celulose, ambos homopolissacarídeos de D-glicose, é que o amido possui ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ e a celulose, $\beta(1\rightarrow4)$. Esta não é atacada nem pela α nem pela β -amilase. Na realidade, as enzimas capazes de hidrolisar as ligações $\beta(1\rightarrow4)$ não são secretadas no trato digestivo da maioria dos mamíferos, e eles não podem utilizar a celulose como nutriente (LEHNINGER, 1976, p.182).

O peso molecular mínimo da celulose, obtida a partir de diversas fontes, foi estimado na faixa de 50 mil a 2,5 milhões nas diferentes espécies, equivalendo de 300 a 15 mil resíduos de glicose. A análise de difração de raios X indica que as moléculas de celulose estão organizadas em feixes de cadeias paralelas formando fibrilas (Figuras 6 e 7). A celulose é completamente insolúvel na água embora tenha por esta uma afinidade (LEHNINGER, 1976, p.182).

Nas paredes celulares dos vegetais, as fibrilas de celulose, densamente empacotadas, envolvem a célula em arranjos paralelos regulares dispostos, com frequência, em camadas entrecruzadas. Essas fibrilas são cementadas, umas às outras, por uma matriz de três outros materiais poliméricos: hemicelulose, pectina e extensina. As hemiceluloses não estão

relacionadas estruturalmente com a celulose, mas são polímeros de pentoses, em especial as D-xilanas, que são polímeros das D-xilose em ligação $\beta(1\rightarrow4)$ com as cadeias laterais de arabinose e de outros açúcares. A pectina é um polímero de metil-D-galacturanato. A extensina, uma glicoproteína complexa, está ligada covalentemente às fibrilas de celulose (LEHNINGER, 1976, p.182).

As paredes celulares dos vegetais podem ser comparadas a caixas de concreto reforçado, correspondendo às fibrilas de celulose a barras de aço, e o material da matriz ao concreto. Essas paredes são capazes de resistir a enormes pesos e pressões. A madeira possui outra substância polimérica, a lignina, que constitui cerca de 25% de seu peso seco. A lignina é um polímero formado por alcoóis aromáticos (LEHNINGER, 1976, p.182).

A força mecânica da parede celular primária é devida principalmente ao esqueleto da microfibrila. As microfibrilas cristalinas (Figura 6) e o núcleo paracristalino (amorfo) da celulose são cercados pela hemicelulose. A cristalinidade da celulose e sua associação com hemicelulose e lignina são dois principais desafios que impedem a eficiente conversão da celulose em moléculas menores (INFORMATIVO DA OFFICE OF SCIENCE, 2007).

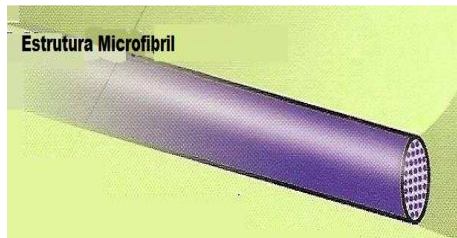


Figura 6- Estrutura da microfibrila.

Fonte: INFORMATIVO DA OFFICE OF SCIENCE, 2007.

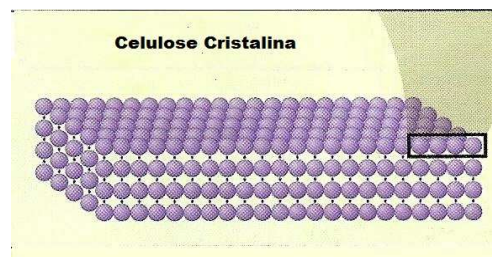


Figura 7- Cadeias de glucano que contêm milhares de resíduos da glicose.

Fonte: INFORMATIVO DA OFFICE OF SCIENCE, 2007.

2.1.3 Material Lignocelulósico

2.1.3.1 Celulose

É o principal constituinte das plantas, sendo o material orgânico mais abundante na natureza, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas. Insolúvel nos solventes comuns, como já mencionado, consiste de unidades de β -D-glicopirranose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ que formam cadeias lineares reforçadas por ligações de hidrogênio

cruzadas. A celulose não é digerida por animais, inclusive o homem devido à ausência de hidrolase que possa atacar a ligação β (MURRAY et al. 1994, p.138).

A celulose é composta por unidades repetitivas de duas moléculas de glicose esterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas. Esta unidade repetitiva é conhecida como celobiose, a qual contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA et al. 2009, p.663).

O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento. A celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade ao redor de 40% (SILVA et al. 2009, p.663).

A celulose é um polímero não ramificado de glicoses unidas por ligações β -1,4 e essa configuração β permite à celulose formar cadeias retilíneas muito grandes. As fibrilas são formadas por cadeias paralelas que interagem umas com as outras por pontes de hidrogênio.

As ligações α -1,4 de glicogênio e amido produzem uma arquitetura muito diferente da celulose. Formam-se uma hélice oca em vez de uma cadeia contínua (Figura 8).

Estas seqüências diferentes das ligações α e β são biologicamente importantes. A cadeia reta formada pelas ligações β é ótima para a construção de fibras, tendo grande força tênsil. Ao contrário, a hélice aberta formada pelas ligações α é bem adaptada para formar uma reserva acessível do glicídio (BERG et al. 2004, p.317).

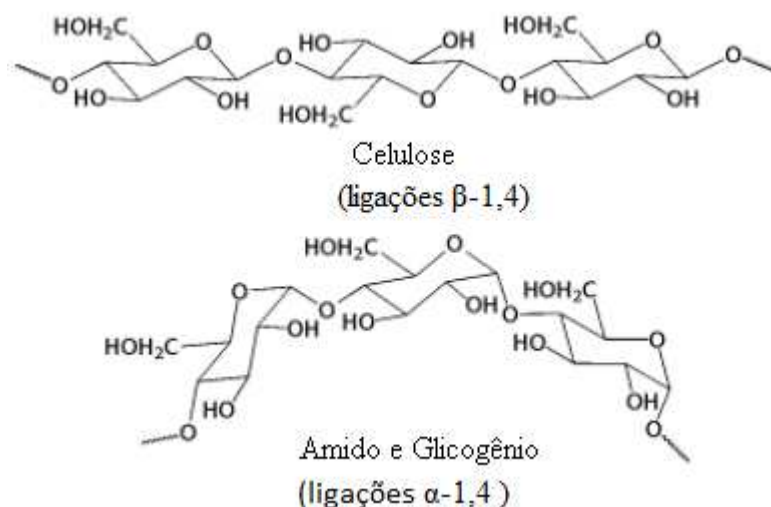


Figura 8 - Ligações glicosídicas determinam a estrutura do polissacarídeo. Fonte: BERG et al. 2004.

2.1.3.2 Hemicelulose

O termo hemicelulose, que se refere aos polissacarídeos de massas moleculares relativamente baixas os quais estão intimamente associados à celulose nos tecidos das plantas, é um polímero do açúcar que constitui normalmente 20-40% em peso da biomassa vegetal, cuja composição pode aparecer condensada em proporções variadas. Diversas unidades de açúcar que compõem as hemiceluloses são apresentadas na Figura 9 (HUBER et al. 2006, p.4049; MORAIS et al. 2005, p.462).

Em contraste com a celulose, que é um polímero somente formado pela glicose, a hemicelulose é um polímero de cinco açúcares diferentes. (HUBER et al. 2006, p.4049; MORAIS et al. 2005, p.462).

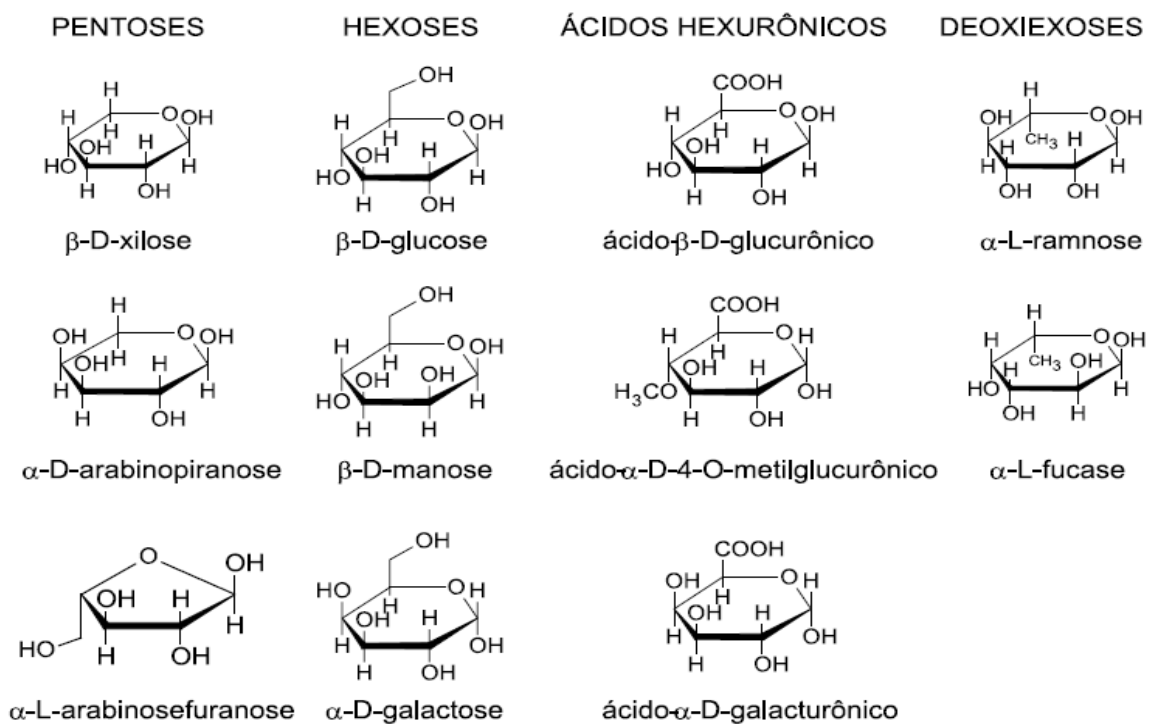


Figura 9 - Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses. Fonte: MORAIS et al. 2005.

Observa-se, na Figura 9, que algumas unidades monoméricas possuem apenas cinco átomos de carbono, sendo denominadas pentoses, enquanto outras contam com seis deles, sendo, então, denominadas hexoses, gerando, assim, pentosanas (polímeros formados pela condensação de pentoses) e hexosanas (polímeros formados pela condensação de hexoses), respectivamente. O mais abundante polímero da hemicelulose é o xilano (um polímero da xilose ligada nas posições 1 e 4). A hemicelulose é amorfa devido à sua natureza ramificada e

encontram-se intercaladas às microfibrilas da celulose dando elasticidade e impedindo que elas se toquem. Ela sofre hidrólise em condições mais amenas, se comparado com a celulose. As hemiceluloses variam em suas estruturas e nas composições dependendo da fonte natural (FERREIRA et al. 2009, p.625; HUBER et al. 2006, p.4049; MORAIS et al. 2005, p.463).

Isoladas das madeiras, as hemiceluloses apresentam-se como misturas complexas de polissacarídeos, sendo os mais importantes as glucoxilanas, arabinoglucoxilanas, glucomananas, arabinogalactanas e galactoglucomananas. Portanto, o termo hemicelulose não designa um composto químico, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo propriedades peculiares. O teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses da madeira variam com a espécie e, provavelmente, também de árvore para árvore (MORAIS et al. 2005, p.463).

As hemiceluloses quando hidrolisadas em açúcares (principalmente pentoses) podem ser fermentados para obtenção de etanol. Se as hemiceluloses forem separadas por explosão a vapor (tratamento com vapor superaquecido e despressurização rápida), obtém-se furfural como produto principal, que forma resinas com fenol ou uréia, ou pode ser hidrolisado para ácido malêico (Figura 10). Pode-se ainda produzir, por hidrogenação catalítica, xilitol (umectante, adoçante, plastificante, aditivo de alimentos) a partir de xilose, manitol (adoçante, plastificante, secante) (SCHUCHARDT e RIBEIRO, 2001, p.248).

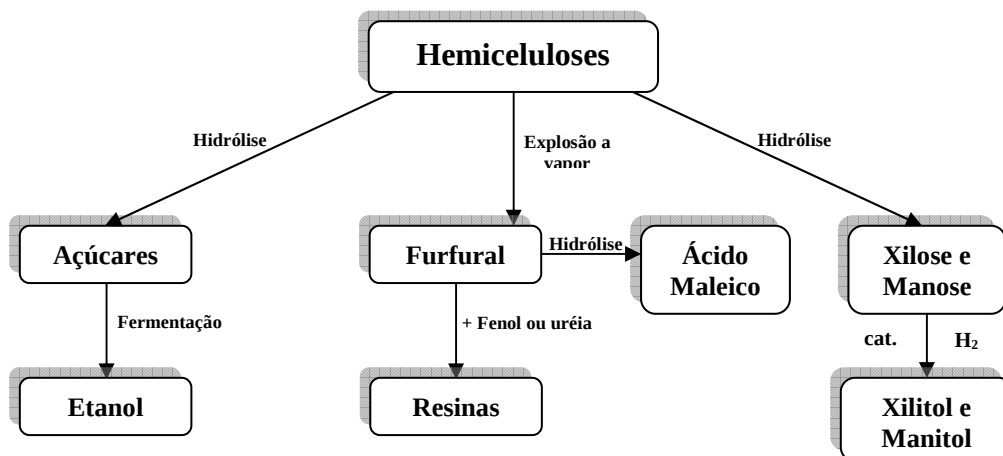


Figura 10 - Componentes extraídos da hemicelulose. Fonte: SCHUCHARDT e RIBEIRO, 2001.

2.1.3.3 Lignina

A lignina está associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos. A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo

irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil (SILVA et al. 2009, p.663).

As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente de enrijecimento no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose. A estrutura química da lignina é complexa devido ao fato de não haver um método bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma natural (SILVA et al. 2009, p.663).

A Figura 11 ilustra apenas as principais ligações dominantes na formação da lignina, que são do tipo β -O-4 (maior que 50%), observadas entre as unidades 1 e 2, 2 e 3, 4 e 5, 6 e 7, 7 e 8, 13 e 14, e do tipo β -1 observadas entre as unidades 9 e 10 (LEE, 1997, p.4).

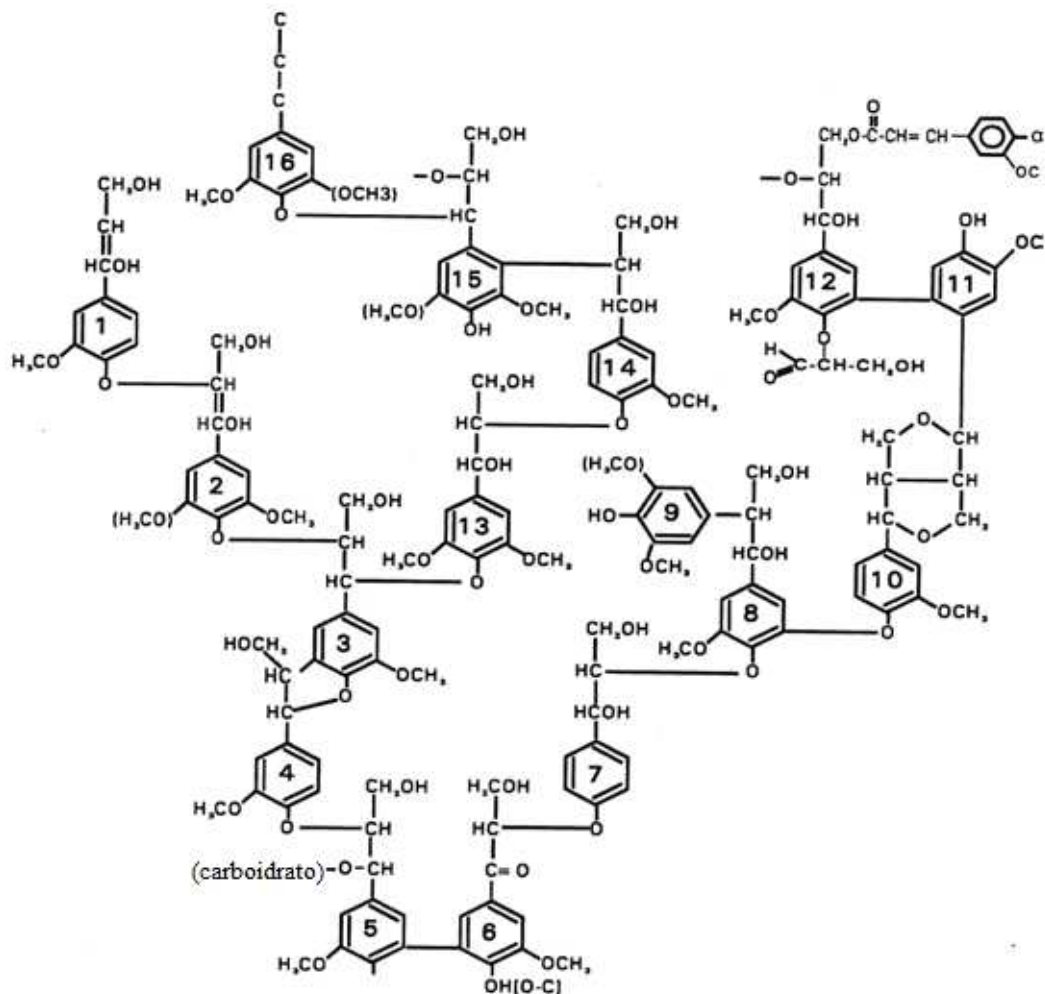


Figura 11 - Estrutura da lignina. Fonte: LEE, 1997.

As ligninas, por serem hidrofóbicas podem ser transformadas em óleos com características semelhantes ao petróleo através da hidrogenólise, por processos pirolíticos, fornecendo fenol e ácido acético como principais produtos, todos os produtos atraentes para a indústria química (Figura 12). Por processos oxidativos também fornecem fenol, vanilina e lignina oxidada como principais produtos. Ligninas podem ainda ser empregadas na produção de resinas fenol-formaldeído ou podem sofrer gaseificação com oxigênio, fornecendo gás de síntese, que é essencial na produção de metanol, que pode ser utilizado como importante composto na produção de uma ampla variedade de produtos químicos (SCHUCHARDT e RIBEIRO, 2001, p.248).

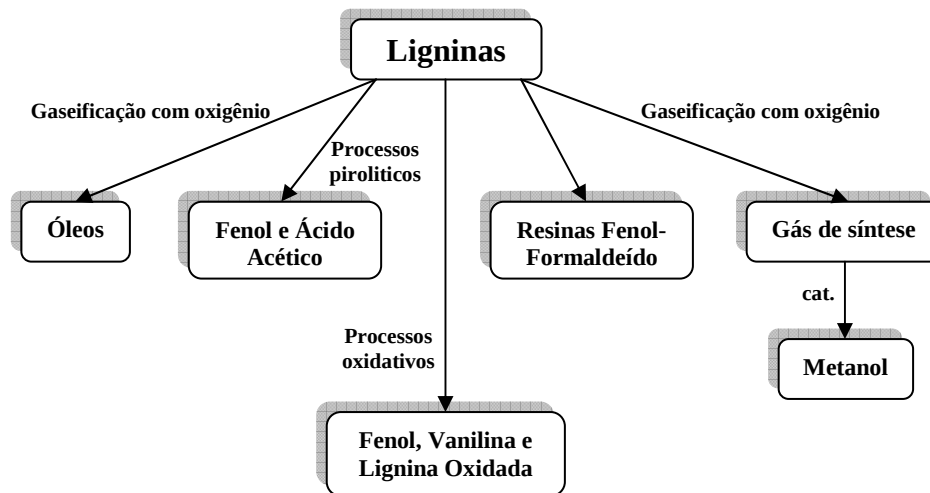


Figura 12 - Componentes extraídos da lignina. Fonte: SCHUCHARDT e RIBEIRO, 2001.

2.1.4 Pré-tratamento da Biomassa Lignocelulósica

O material celulósico presente na biomassa deve passar por uma etapa de pré-tratamento, para que os vários componentes já mencionados possam ser separados e empregados como matéria-prima em outros processos.

Como já mencionado, o complexo lignocelulósico é composto de uma matriz de celulose e lignina vinculadas por cadeias de hemicelulose (Figura 13). Durante o pré-tratamento, essa matriz deve ser quebrada, a fim de reduzir o grau de cristalinidade da celulose e aumentar a fração de celulose amorfa. Além disso, a parte principal da hemicelulose deve ser hidrolisada e a lignina deve ser liberada ou mesmo degradada. O fato é que a hidrólise da celulose é afetada pela porosidade (área superfície acessível) do material

lignocelulósico (SÁNCHEZ e CARDONA, 2008, p.5279). Na Tabela 01 estão apresentados os principais processos de pré-tratamentos da biomassa.

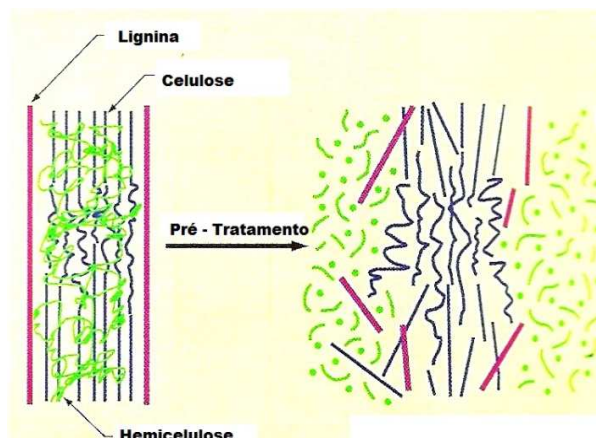


Figura 13 - Parede celular da planta. Fonte:
INFORMATIVO DA OFFICE OF SCIENCE,
2007.

Tabela 1 - Processos de pré-tratamentos da biomassa

PROCESSO	DESCRIÇÃO
Físicos	
Explosão de vapor	A biomassa triturada é tratada com vapor (saturado, 160°-260° C) seguido de uma rápida descompressão.
Termoidrólise	Utiliza água quente a alta pressão (pressões acima do ponto de saturação) para hidrolisar a hemicelulose.
Químicos	
Hidrólise ácida	Por meio do uso de ácidos sulfúrico, clorídrico, ou nítrico, concentrados ou diluídos.
Hidrólise alcalina	Pelo uso de bases, como hidróxidos de sódio ou cálcio.
Organosolv	Uma mistura de um solvente orgânico (metanol, bioetanol e acetona, por exemplo) com um catalisador ácido (H ₂ SO ₄ , HCl) é usada para quebrar as ligações internas da lignina e da hemicelulose.
Biológicos	Utilização de fungos para solubilizar a lignina. Geralmente, é utilizado em combinação com outros processos.
Combinados	
Explosão de vapor Catalisada	Adição de H ₂ SO ₄ (ou SO ₄) ou CO ₂ na explosão de vapor pode aumentar a eficiência da hidrólise enzimática, diminuir a produção de compostos inibidores e promover uma remoção mais completa da hemicelulose
Afex (<i>ammonia fiber explosion</i>)	Exposição à amônia líquida a alta temperatura e pressão por um certo período de tempo, seguida de uma rápida descompressão
Explosão de CO ₂	Similar à explosão de vapor

Fonte: BNDS e CGEE, 2008.

Por exemplo, o rendimento teórico da hidrólise da celulose é inferior a 20% quando o pré-tratamento não é realizado, enquanto que o rendimento após o pré-tratamento muitas vezes ultrapassa 90% (SÁNCHEZ e CARDONA, 2008, p.5279). Portanto, o objetivo do pré-tratamento é remover e separar hemicelulose da celulose, romper e remover a lignina, reduzir a cristalinidade e aumentar a área superficial da celulose, aumentando assim o tamanho do poro para facilitar a penetração dos agentes de hidrólise (MANI et al. 2002, p.4). Além disso, o pré-tratamento deve melhorar a formação de açúcares ou a capacidade de formá-los durante a subsequente hidrólise e evitar a formação de inibidores, caso deseje-se utilizar tal matéria-prima em processos de fermentação. (SÁNCHEZ e CARDONA, 2008, p.5279).

2.1.5 Hidrólise de Celulose

A hidrólise da celulose permite a conversão da mesma em açúcares e a partir daí a produção de etanol ou geração de outros produtos de grande interesse industrial (MACEDO, 2007, p.161). Para fermentação de materiais lignocelulósicos, a celulose deve ser degradada em glicose (sacarificação) usando ácidos ou enzimas (SÁNCHEZ e CARDONA, 2008, p.5284). Tanto a hidrólise ácida diluída como a concentrada são comumente utilizadas. O processo ácido diluído é conduzido sob altas temperaturas e pressões tendo um tempo de reação numa escala de até minutos, facilitando o processo contínuo. O processo ácido concentrado usa condições relativamente mais suaves, com tempos de reações mais longos (YU et al. 2008, p.57).

2.1.5.1 Tipos de Hidrólise

2.1.5.1.1 Hidrólise Ácida Diluída

O processo de hidrólise ácida diluída é um dos mais antigos (SAEMAN, 1945, p.43), mais simples e mais eficientes métodos de produção de açúcares e demais produtos de degradação, a partir da biomassa (SAXENA et al. 2009, p.175). Durante a hidrólise ácida diluída, a celulose é convertida em açúcares, que pode ainda ser degradada para outros produtos, normalmente o furfuraldeído. Os açúcares derivados de celulose (açúcares de seis carbonos) levam mais tempo para se degradar do que os açúcares derivados da hidrólise quando o material é a hemicelulose (açúcares de cinco carbonos) (YU et al. 2008, p.57).

2.1.5.1.2 Hidrólise Ácida Concentrada

Este método usa ácido sulfúrico concentrado para romper as ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose, convertendo-a para um estado totalmente amorfo (YU et al. 2008, p.57). Uma vez que a celulose é descristalizada, ela forma uma gelatina homogênea com o ácido, no entanto, a celulose é extremamente suscetível a hidrólise neste momento (MANI et al. 2002, p.8). Com isso, obtém-se um rendimento mais alto de glicose (90%) e é relativamente rápido (10-12h), mas a quantidade de ácido usado é um fator economicamente crítico (SÁNCHEZ e CARDONA, 2008, p.5284).

Em comparação com a hidrólise ácida diluída, a hidrólise ácida concentrada conduz pouca à degradação do açúcar e produz rendimentos de aproximadamente 100%. No entanto, os problemas ambientais, corrosão e o elevado custo de recuperação do ácido consumido apresentam grandes barreiras devido ao balanço econômico (YU et al. 2008, p.57).

2.1.5.1.3 Hidrólise Alcalina

Durante a hidrólise alcalina, o íon OH^- ataca o átomo de carbono anomérico, assim quebrando as ligações de hidrogênio. Com a captação da água e liberação do íon OH^- a glicose é formada. Resultados experimentais para a quebra das ligações glicosídicas de carboidratos solúveis em água, provam que hidrólise alcalina tem taxas de reações mais elevadas, seguidas por hidrólise ácida e finalmente ligação hidroterminal. No entanto, é difícil obter um alto rendimento de açúcar por hidrólise alcalina porque monossacarídeos e dissacarídeos, tais como glicose, frutose, ou celobiose, são severamente atacados por álcalis a temperaturas inferiores a 100°C . Ácidos orgânicos também são formados durante a hidrólise, portanto, o consumo de álcalis pelos ácidos formados também constituem um problema (YU et al. 2008, p.57).

2.1.5.1.4 Hidrólise Enzimática

Para a produção de etanol a partir da biomassa vegetal é empregada a hidrólise enzimática da celulose a açúcares fermentáveis utilizando microorganismos (ORABY et al. 2007, p.740). A degradação microbiana dos produtos resultantes dos resíduos lignocelulósicos são realizados por uma ação concentrada de várias enzimas, com destaque para as celulasas.

Para hidrolisar os microrganismos e metabolizar a celulose insolúvel, celulasas extracelulares devem ser produzidas (SAXENA et al. 2009, p.174).

A maioria das celulasas comerciais é obtida aerobicamente a partir de *Trichoderma reesei*, embora uma pequena porção seja obtida de *A. niger*. *T. reesei* (SÁNCHEZ e CARDONA, 2008, p.5284). Celulasas é um complexo de três enzimas: endoglucanase, exoglucanase ou celobiohidrolases, e β -glicosidase, e estas catalisam a dissociação intermolecular das ligações de hidrogênio: primeiro há uma hidrólise parcial da celulose para celobiose ou celotetrose e em seguida uma completa hidrólise para glicose (DHEPE e FUKUOKA, 2007, p.187).

A ação das exoglucanases ou celobiohidrolases causa uma diminuição progressiva do grau de polimerização, enquanto endoglucanases causa o rompimento da celulose em cadeias menores reduzindo rapidamente o grau de polimerização agindo especialmente em celulose amorfa. As celobiohidrolases podem ainda agir bem sobre a celulose cristalina. Embora *T. reesei* produza alguns β -glicosidases, que são responsáveis pela hidrólise formando celobiose em duas moléculas de glicose, as suas atividades não são muito elevadas. Infelizmente, celobiohidrolases são inibidas pela celobiose. Por esta razão, a partir de β -glicosidase outra fonte deve ser acrescentada, a fim de complementar a ação das celulasas deste fungo (SÁNCHEZ e CARDONA, 2008, p.5284).

As celulasas devem ser adsorvidas sobre a superfície das partículas do substrato antes de acontecer à hidrólise da celulose insolúvel. A estrutura tridimensional destas partículas em combinação com o seu tamanho e forma determina se as ligações β -glicosídicas serão ou não acessíveis ao ataque por enzimas.

Isto faz a hidrólise da celulose ser mais lenta em comparação à degradação enzimática de outros biopolímeros. Por exemplo, a taxa de hidrólise do amido por amilases é 100 vezes mais rápida da que a taxa de hidrólise da celulose por celulasas sob condições industriais de processamento (SÁNCHEZ e CARDONA, 2008, p.5285).

2.2 PRODUTOS DE HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO DA CELULOSE

Ultimamente, a busca por tecnologias limpas e renováveis vem crescendo com bastante intensidade, e, neste contexto, os carboidratos da biomassa lignocelulósica tem se mostrado fortes candidatos como matérias-primas de origem renovável.

Especificamente, os carboidratos de baixo peso molecular como, por exemplo a glicose, se destacam como importantes intermediários para a síntese de vários produtos de

grande interesse para a indústria química, e que ao mesmo tempo atende as exigências das tecnologias “verdes”. Portanto, é de suma importância conhecer como tais produtos podem ser formados a partir da glicose.

Após a hidrólise do material celulósico, presente na biomassa vegetal, para obtenção de pentoses e xiloses, a desidratação térmica dessas últimas, em meio ácido, leva à formação de três importantes produtos químicos básicos: furfural (2-furfuraldeído) decorrente da desidratação de pentoses, 5-hidroximetilfurfural (HMF) originário da desidratação de hexoses, e ácido levulínico, formado pela desidratação do HMF (Figura 14) (CORMA et al. 2007, p.2424). Estudos recentes (QI et al. 2008, p.2247), mostraram que as hexoses também podem dar origem ao furfural, porém isso será discutido no item 2.2.4.

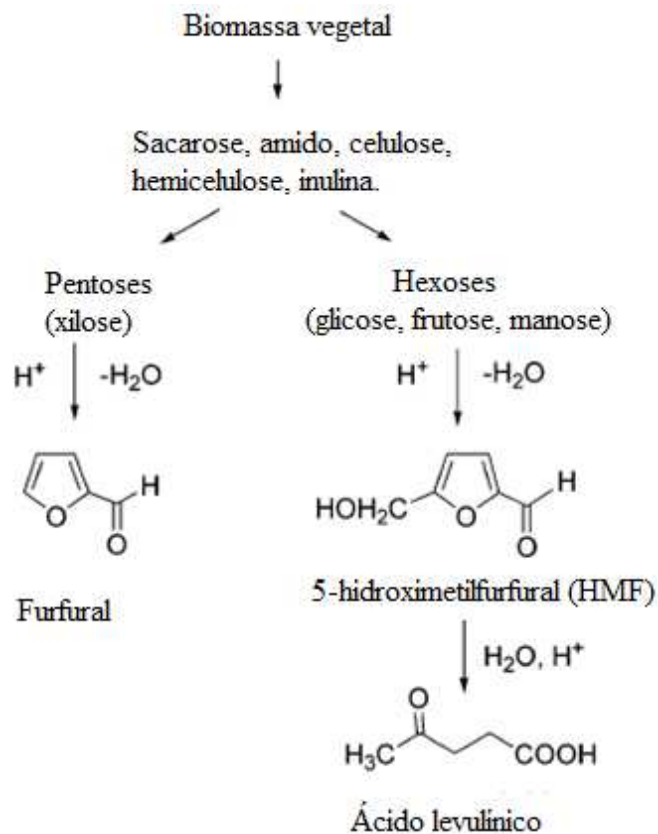


Figura 14 - Produtos obtidos por desidratação de monossacarídeos. Fonte: CORMA et al. 2007.

A seguir, esses produtos de hidrólise e degradação serão apresentados em maior detalhe.

2.2.1 Glicose

A D-glicose é um dos carboidratos mais abundantes, é um açúcar redutor e em solução aquosa apresenta quatro estruturas cíclicas, furanosídicas e piranosídicas cada uma com dois estereoisômeros α e β (epímeros) gerados no carbono hemiacetalico, também conhecido como carbono anomérico. A forma β -D-glicopiranoose é a mais abundante em solução (LICHTENTHALER, 2007, p.23).

Existe uma variedade de insumos industriais que podem ser obtidos a partir da glicose e muitos deles são utilizados já na sua forma final como, por exemplo, alguns carboidratos (sorbitol, manose, sorbose, frutose, dextrinas, entre outros), o glicerol e o glicol ou como intermediários para obtenção de outros como alcoóis (como etanol), poliálcoois, aminoácidos, ácidos carboxílicos (como ácido cítrico, láctico e acético) e até mesmo a vitamina C. A Figura 15 apresenta um fluxograma de alguns desses produtos químicos obtidos em escala industrial por processos químicos ou fermentativos (FERREIRA et al. 2009, p.631; LICHTENTHALER, 2007, p.23).

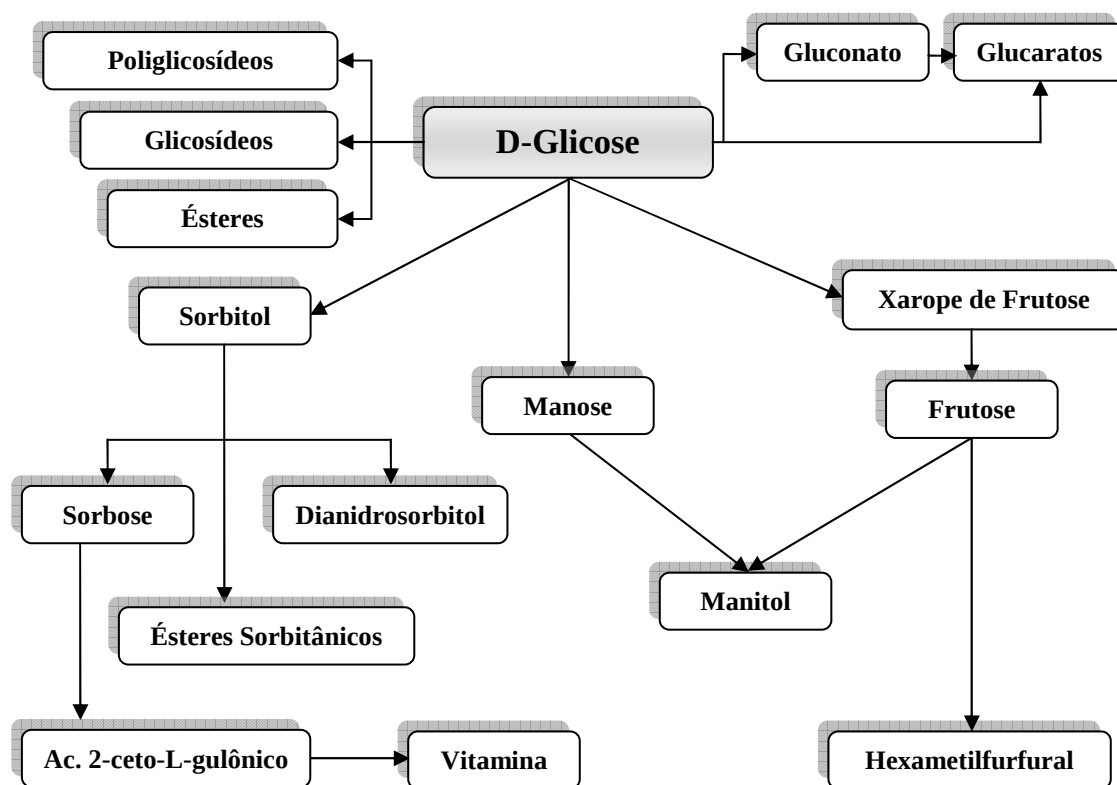


Figura 15 - Fluxograma de possibilidades de transformações da glicose. Fonte: FERREIRA et al. 2009.

2.2.2. Frutose

A D-frutose é um carboidrato largamente usado como adoçante em bebidas, uma vez que é 1,5 vezes mais doce do que a sacarose. Este carboidrato pode ser preparado em grandes quantidades, e o principal método se constitui na isomerização da glicose derivada de amido, empregando catálise básica. Outro método consiste também da hidrólise da inulina. Uma solução aquosa de D-frutose consiste de uma mistura de quatro tautômeros cíclicos, dos quais apenas a β -D-piranosose apresenta sabor doce à temperatura ambiente (LICHTENTHALER, 2007, p.42).

A frutose tem sido incorporada com sucesso a formulações no preparo de frutas enlatadas, geléias, doces em pasta, bolos, pudins, tabletes, pó para bebidas, refrigerantes etc. A sua utilização em produtos que não tenham aplicação alimentar é muito pequena, o que não chega a ser uma surpresa já que a química básica relacionada a este carboidrato é muito pouco desenvolvida quando comparada à D-glicose, o que está associado com o equilíbrio tautomérico entre as duas formas piranosídicas e as duas furanosídicas, em torno de 50%. (FERREIRA et al. 2009, p.632).

As principais aplicações da D-frutose, fora do contexto alimentar, correspondem à produção de hidroximetilfurfural (HMF) e ácido levulínico (FERREIRA et al. 2009, p.632).

2.2.3 Hidroximetilfurfural

Muitos estudos vêm sendo realizados para catalisar a degradação de carboidratos (celulose, celobiose, sacarose, frutose, glicose e amido em HMF. Asghari e Yoshida (2006, p.2163) relataram aplicação da água subcrítica para obter HMF da D-frutose na presença ou não de catalisadores ácidos. Qi et al. (2008, p.2244) apresentaram a produção de HMF a partir de glicose e frutose catalisada por TiO_2 e ZrO_2 sob irradiação de microondas. Mais tarde, Li et al. (2009, p.5402) estudaram a conversão celulose e glicose e, em seguida, Zhang e Zhao (2010, p.1111) estudaram a conversão da biomassa lignocelulósica, ambos os grupos, em líquidos iônicos, na presença de CrCl_3 também sob irradiação de microondas e obtiveram rendimentos promissores em HMF e furfural. Ilgen et al. (2009, p.1948) apresentaram a conversão de carboidratos em HMF na presença de líquidos iônicos concentrados e catalisadores. Binder et al. (2010, p.765) também estudou a conversão de açúcares como manose, glicose, lactose e etc, em HMF com diversos solventes e catalisadores, obtendo portanto, resultados promissores.

A síntese do HMF é baseada na tripla desidratação de hexoses (principalmente glicose e frutose, Figura 16), sendo que oligo e polissacarídeos podem ser utilizados como fonte desse produto. A desidratação, via catalise ácida, pode gerar, além do HMF, outros produtos tais como o ácido levulínico e produtos secundários poliméricos como os ácidos húmicos (LEWKOWSKI, 2001, p.20; CORMA et al. 2007, p.2424).

A Figura 16 mostra os mecanismos de desidratação das hexoses (frutose e glicose) que podem conduzir a formação de HMF. São dois os mecanismos possíveis: (i) via compostos acíclicos e (ii) via transformação dos sistemas em anéis (LEWKOWSKI, 2001, p.20; CORMA, et al. 2007, p.2424).

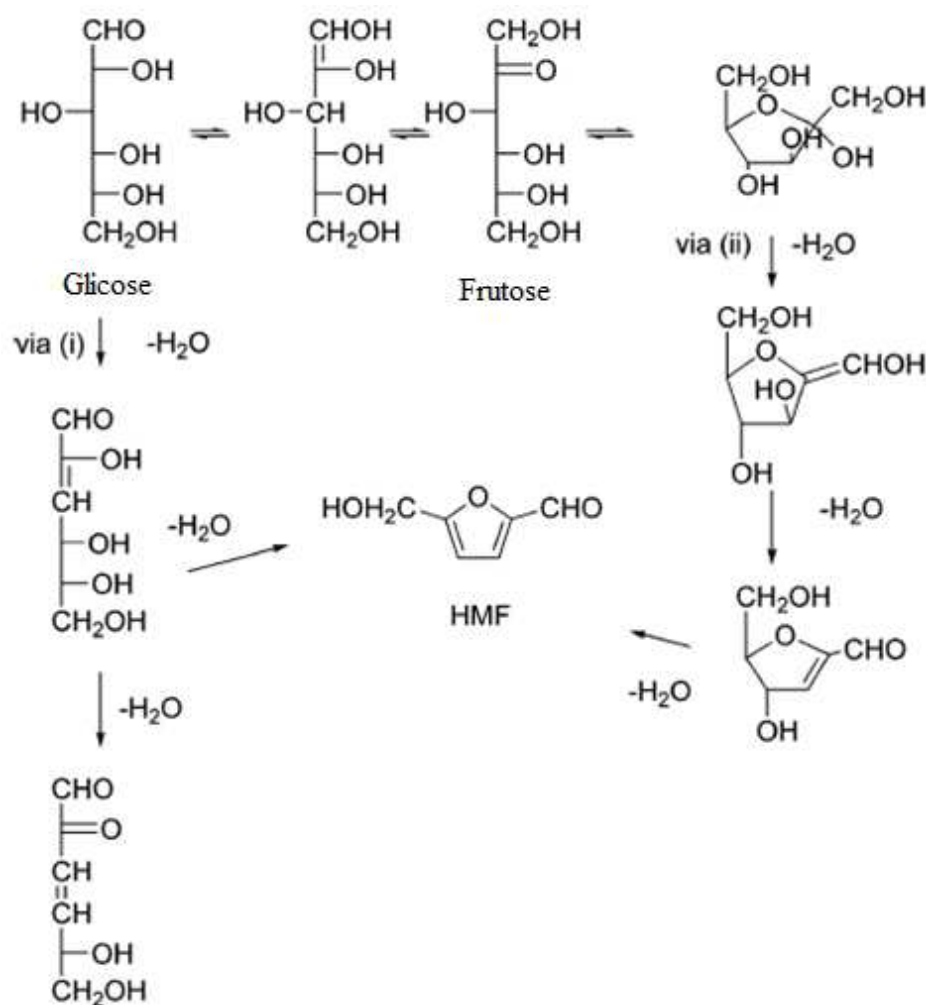


Figura 16 - Rotas para a desidratação de hexoses. Fonte: CORMA et al. 2007.

Os derivados do HMF são intermediários de elevado potencial industrial, os quais podem ser sintetizados industrialmente em larga escala. Destes, o ácido 5-hidroximetilfuranóico, ácido 2,5-dicarboxílico, ácido 2,5-furano dicarboxílico, 2,5-

bis(hidroximetil)furano e 2,5-furano dicarboxaldeído (Figura 17), são os intermediários mais versáteis e de elevado potencial industrial uma vez que são monômeros de seis carbonos que podem substituir outros produtos petroquímicos baseados nestes monômeros. Por exemplo, o ácido 5-hidroximetilfuranóico é capaz de substituir os ácidos teraftálico, isoftálico e adípico, na produção de poliamidas, poliésteres e poliuretanos. O 2,5-furano dicarboxaldeído é um material de partida para preparação de Bases de Schiff, o 2,5-bis(aminometil)furano é capaz de substituir a hexametenodiamina na preparação de poliamidas, o 2,5-bis(hidroximetil)furano é usado na fabricação de espumas de poliuretano e o 2,5-bis(hidroximetil)tetrahydrofurano pode ser usado como polioli na preparação de poliésteres. (FERREIRA et al. 2009, p.632; CORMA et al. 2007, p.2426).

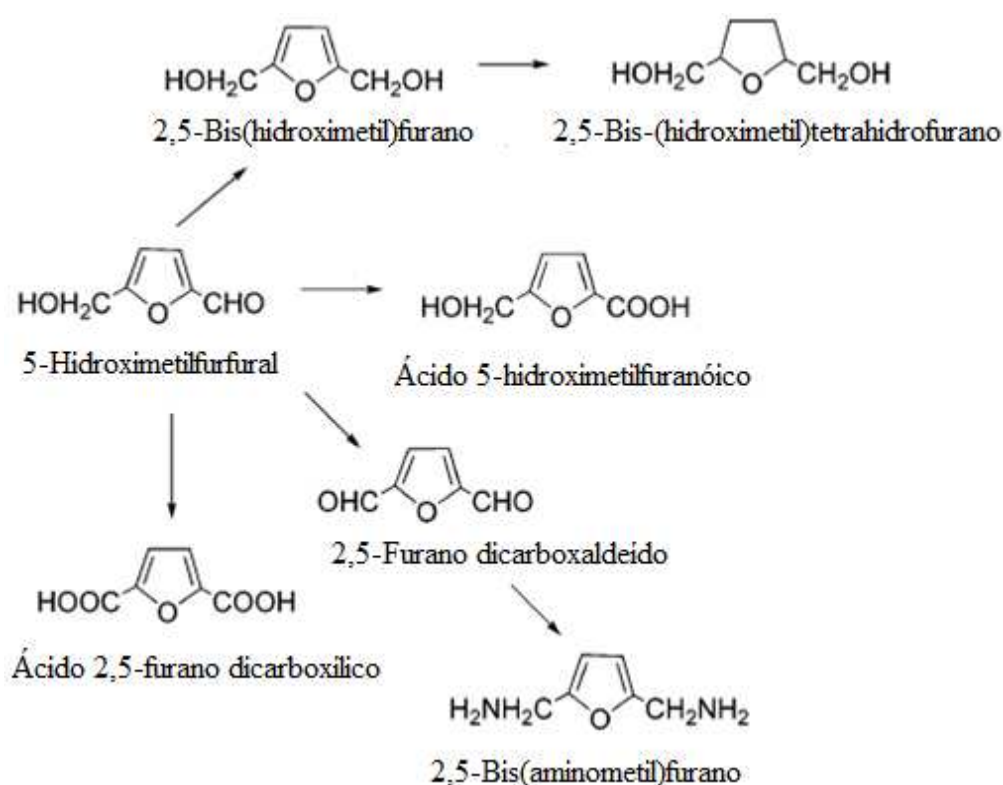


Figura 17 - Intermediários com alto potencial industrial produzidos a partir do HMF.

Fonte: CORMA et al. 2007.

2.2.4 Furfural

O furfural é o único produto químico orgânico produzido em larga escala, a partir de fontes de carboidratos. O processo envolve técnicas de exposição de materiais lignocelulósicos, resíduos agrícolas ou florestais (pentose-polissacarídeos em palha, casca de

aveia, sabugo de milho, etc) a soluções aquosas ácidas e temperaturas bastante elevadas, a pentosana primeiro é hidrolisada a pentoses e, em seguida, submetida à ciclodesidratação (LICHTENTHALER e PETERS, 2004, p.78; LICHTENTHALER, 2002, p.730).

Estudos mais recentes mostraram que o furfural também pode ser obtido a partir da desidratação de hexoses (frutose e glicose) catalisada por ácido sulfúrico e óxidos metálicos (TiO_2 , ZrO_2). A Figura 18 ilustra as rotas envolvidas, mas cabe salientar que os mecanismos dessas reações ainda não estão elucidados (QI et al. 2008, p.2247).

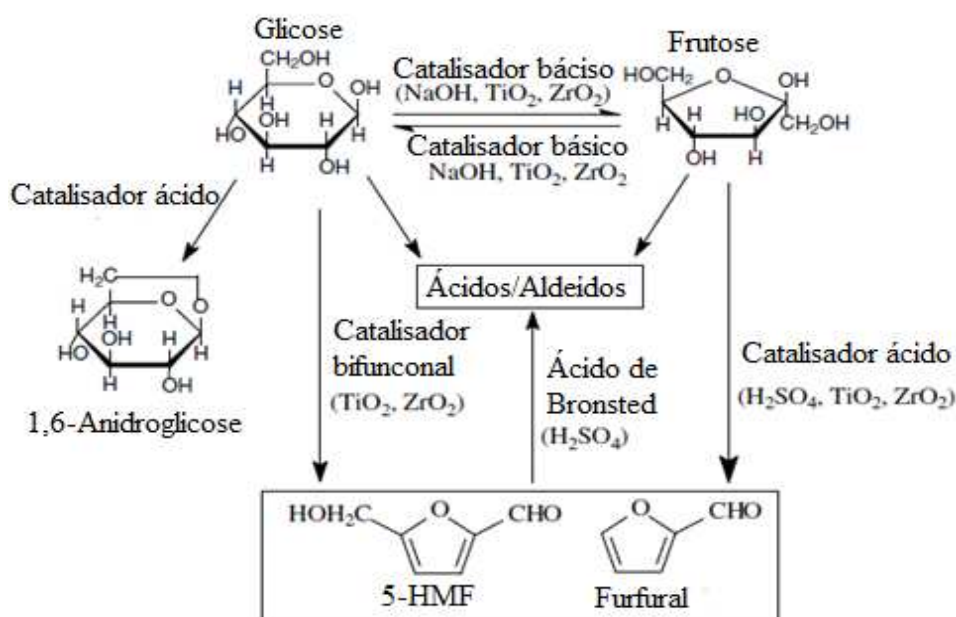


Figura 18 - Principais caminhos de reações para glicose e frutose. Fonte: QI et al. 2008.

A química do furfural é bem desenvolvida, fornecendo uma série de produtos químicos industriais (Figura 19): álcool furfurílico e os seus tetrahydro derivados (por hidrogenação), furfurilamina (por aminação redutora), ácido furóico (por oxidação) e ácido furanacrílico (pela reação de Perkin) ou cetonas (por condensação aldólica) (LICHTENTHALER e PETERS 2004, p.78; LICHTENTHALER, 2002, p.730).

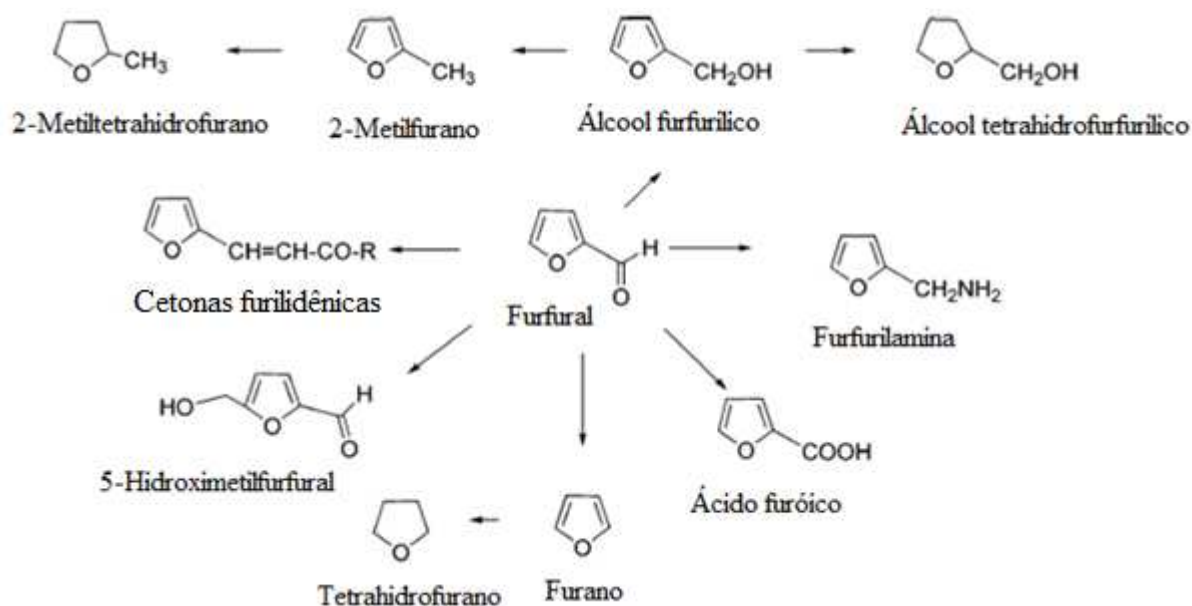


Figura 19 - Produtos primários obtidos por transformação direta do furfural. Fonte: CORMA et al. 2007.

A maior parte do furfural produzido é utilizada no refino de óleos lubrificantes e na condensação de formaldeído, fenol, acetona ou uréia para produção de resinas de estruturas complexas mal definidas, porém com excelentes propriedades termofixas, alta resistência à corrosão e baixo risco de incêndio (CHHEDA et al. 2007, p.343).

2.2.5 Ácido Levulínico e Ácido Fórmico

Uma variedade de produtos químicos pode ser obtida a partir da hidrólise e degradação da celulose, via catalise ácida. Um exemplo interessante é o ácido levulínico, um precursor versátil como aditivos para combustíveis, polímeros e resinas (GIRISUTA et al. 2007, p.1696).

A Figura 20 mostra o mecanismo para a hidratação, no 5-hidroximetilfurfural (HMF, 1) é convertido em ácido levulínico (2) e ácido fórmico (3), via catálise ácida (GIRISUTA et al. 2007, p.1698).

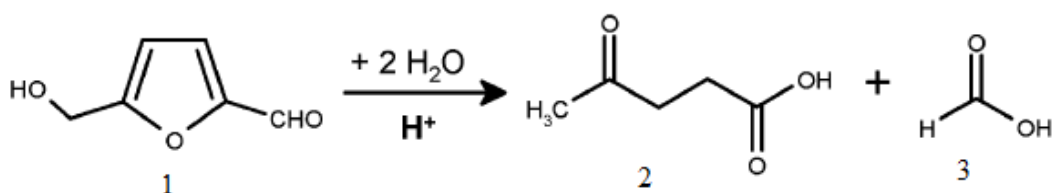


Figura 20 - Hidratadação do HMF para o ácido levulínico e o ácido fórmico. Fonte: GIRISUTA et al. 2007.

O ácido levulínico, o HMF e o ácido fórmico podem ser obtidos através de hidrólise e degradação de celulose (GIRISUTA et al. 2007, p.1696), como também diretamente por desidratação da frutose para HMF e reidratação do HMF em ácido levulínico e ácido fórmico (ASGHARI e YOSHIDA, 2007, p.7703), por processos conduzidos via catálise ácida. Nesta reação, grandes quantidades de ácidos húmicos são formadas como produtos secundários (CORMA et al. 2007, p.2430).

Girisuta et al. (2006, p.339; 2007, p.1696) estudaram a conversão da glicose a ácido levulínico, além da cinética da hidrólise e degradação da celulose, nas temperaturas de 140-200°C e 150-200°C, respectivamente, em presença de ácido sulfúrico, obtendo resultados promissores.

Chang et al. (2007, p.1448) realizaram estudos de variáveis na produção de ácido levulínico a partir da palha de trigo, e obtiveram rendimento máximo de 19,86%, nas condições de 209,3°C, concentração de ácido 3,5%, relação líquido:sólido 15,6 e 37,6 min de reação.

O ácido levulínico pode ser convertido em combustíveis por desidratação/hidrogenação e esterificação. O metiltetraidrofurano (MTHF) tem um índice de octano de 87 e pode ser misturado com gasolina até 70%, podendo ser produzido por desidratação/hidrogenação de ácido levulínico. Uma mistura dos ácidos levulínico e fórmico pode produzir ésteres levulínico e fórmico pela reação com olefinas, os quais podem ser usados como aditivos para combustíveis (HUBER et al. 2006, p.4084). Existe ainda uma série de outros compostos úteis, que são derivados do ácido levulínico. Os mais importantes são apresentadas na Figura 21.

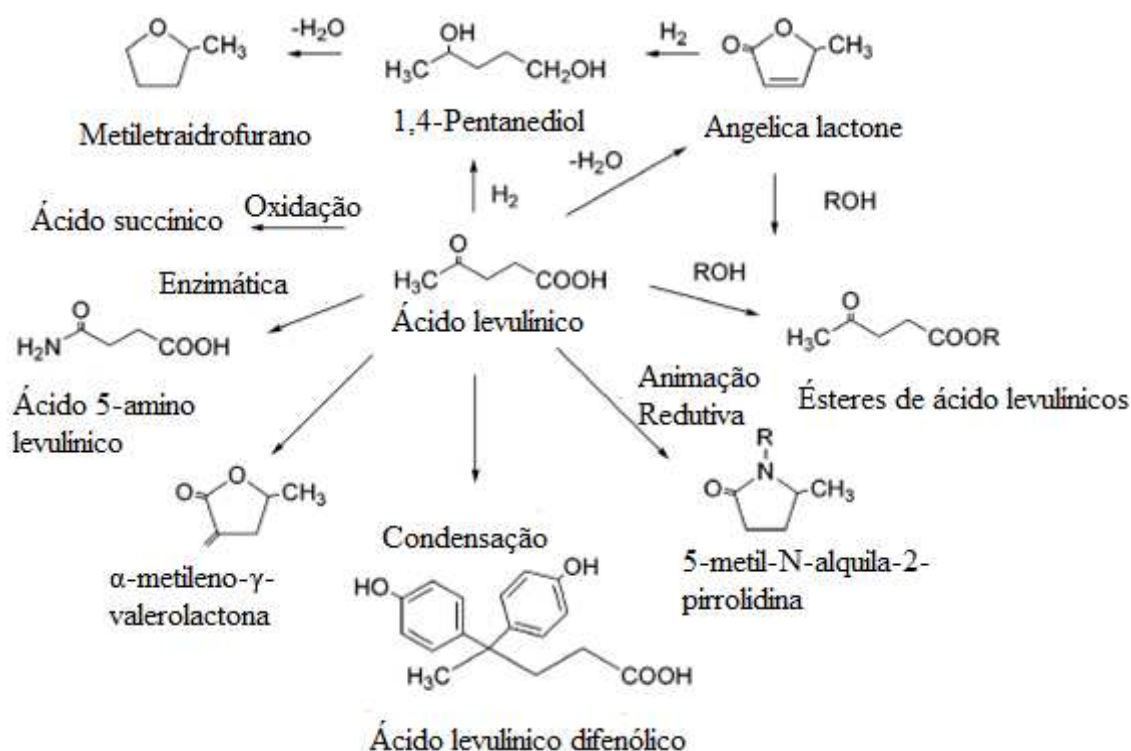


Figura 21 - Compostos úteis derivados do ácido levulínico. Fonte: CORMA et al. 2007.

2.3 CATALISADORES METÁLICOS

A obtenção de insumos químicos a partir da dissolução e conversão de material celulósico, presente na biomassa, pode se constituir numa plataforma química de vital importância. Se esse conjunto de processos e reações for conduzido em presença de catalisadores que não sejam ou não dependam de reagentes corrosivos e que possam ser recuperados ou reutilizados, vários dos requisitos da química “verde” aliada à viabilidade econômica são atendidos.

Vários estudos têm mostrado que a hidrólise da celulose tem sido conduzida em presença de enzimas (FAN, 1987; ZHANG e LYND, 2004, p.797), ácidos minerais (FAN, 1987; MOK et al. 1992, p.94; SAEMAN, 1945, p.43; ZHAO et al. 2006, p.807), bases (ISHIDA et al. 2005, p.281) e em meio aquoso supercrítico (SASAKI et al. 2000, p.2883; SAKAKI et al. 1996, p.684; OGIHARA et al. 2005, p.595; SASAKI et al. 1998, p.261). Entretanto, o emprego destes processos tem apresentado várias dificuldades, como a baixa seletividade e atividade, a difícil separação dos produtos e do catalisador, problemas de corrosão, além do grande volume de águas de neutralização gerado e o emprego de condições severas de reação.

Ainda, o processo de hidrólise ácida, que emprega normalmente ácido sulfúrico como catalisador, podendo gerar vários outros subprodutos indesejáveis (inibidores da fermentação, caso se queira utilizar os produtos nessa rota) devido à degradação parcial da glicose e ainda exigem o uso de equipamentos que resistam à corrosão e as altas temperaturas e pressões.

A realização desses processos e reações, envolvendo a conversão da celulose, em presença de catalisadores a base de metais, tem despertado grande interesse, devido ao grande potencial, seja em termos de atividade e seletividade ou da possibilidade de desenvolvimento de tecnologias limpas (processos catalíticos “verdes”) (DHEPE et al. 2005, p.163).

Dhepe e Fukuoka (2007, p.186) estudaram reações de hidrólise de celulose com uma série de catalisadores sólidos, usados como suporte catalíticos para metais, em temperaturas de 150- 250 °C, no tempo de 24 horas. Os rendimentos da conversão de celulose em glicose, considerando como base a unidade inicial de celulose ($C_6H_{10}O_5$), apresentaram-se abaixo de 5%. Ainda neste trabalho os autores analisaram a conversão da celulose quando metais eram agregados aos suportes catalíticos. A agregação de platina e rutênio, frente a reações com hidrogênio sob pressão em altas temperaturas, resultou na formação de açúcares fermentáveis como, por exemplo, sorbitol e manitol.

Jollet et al. (2009, p.2052) estudaram a conversão e a dissolução da celulose na presença de catalisador de Pt suportado e na ausência do catalisador em temperaturas entre 150-190°C em tempos de reação entre 24 e 100 h, sob atmosfera de H_2 e He. Obtiveram como produtos de reação glicose, sorbitol e HMF, com conversão de 35%, obtida após 24h de reação.

Qi et al. (2008, p.2244) utilizaram os catalisadores metálicos dióxido de zircônio (ZrO_2) e titânio (TiO_2) para produzir HMF a partir de glicose e frutose. Foram obtidos rendimentos de 38% de HMF a partir da glicose com o dióxido de titânio, e 30% a partir da frutose com o dióxido de zircônio.

Zhang e Zhao (2010, p.1111) estudaram a produção de HMF e furfural da biomassa lignocelulósica (caule de milho, palha de arroz e madeira de pinheiro) em líquidos iônicos na presença do catalisador metálico de tricloreto de cromo ($CrCl_3$) sob irradiação de microondas. Os rendimentos obtidos foram de 45-52% em HMF e 23-31% em furfural, em apenas 3 minutos de reação.

Compostos a base de estanho (IV) são empregados, industrialmente, como precursores catalíticos em reações de esterificação, transesterificação e policondensação, (OTERA et al. 199, p.5307; HABIB e MALEK 1976, p.2724; BAJAJ et al, 1979, p.1083; MAYHAN et al. 1977, p.231) para obtenção de polímeros e intermediários. Recentemente, os catalisadores: ácido butilestanóico $[(C_4H_9)SnO(OH)]$, óxido de dibutil estanho $[(C_4H_9)_2SnO]$, dibutil

dilaurato de estanho $[(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2]$ e dibutil diacetato de estanho $[(C_4H_9)_2Sn(C_2H_3O_2)_2]$ (MENDONÇA, 2008, p.14), e o complexo $[Sn(C_6H_5O_3)_2(H_2O)_2]$ (ABREU et al. 2004, p.29) foram empregados em reações de transesterificação para obtenção de biodiesel.

Devido a sua importante atividade catalítica, os complexos de metais contendo sítios ácidos de Lewis, como o estanho (IV), pode-se vislumbrar a ampliação de seu uso em catálise, como a reação de hidrólise de materiais lignocelulósicos para obtenção de açúcares fermentáveis e outros produtos de grande interesse para a indústria química.

Recentemente, Hu et al. (2009, p.1749) usou $SnCl_4$ em líquido iônico ([EMim] BF_4 – tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazol), para catalisar reações de carboidratos como glicose, frutose, sacarose, celobiose, inulina e amido em 5-hidroximetilfurfural. O processo se mostrou bastante eficiente, principalmente quando a matéria-prima empregada foi a glicose.

Complexos organometálicos a base de estanho(IV) tem-se apresentado promissores, quando empregados como catalisadores. Portanto, a proposta desse trabalho foi investigar a atividade catalítica dos compostos ácido butilestanóico(IV) (BTA), óxido de dibutilestanho(IV) (DBTO) e dibutil dilaurato de estanho(IV) (DBTDL) em reações de hidrólise e degradação de celulose de modo que seus comportamentos possam ser comparados com o catalisador H_2SO_4 e também sem a presença de catalisador.

3.0 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza

Reagentes	Pureza	Fornecedor
Celulose microcristalina AVICEL TM	100%	Sigma-Aldrich
D – Frutose	100%	Vetec
D(+) Sacarose P.A	> 99%	Vetec
D(+) Glicose anidra P.A ACS	> 99%	Vetec
D(+)Xilose	100%	Vetec
Celobiose	> 99%	Vetec
2-Furfuraldeido	99%	Acros
5(hidroximetil)furfural	98%	Acros
Ácido levulínico	>98%	Acros
Ácido Fórmico P.A ACS	>98%	Vetec
Ácido Sulfúrico P.A ACS	95-99%	Dinâmica
Dibutildilaurato de estanho (IV)	>95 %, mínimo 18 % Sn	Miracema - Nuodex
Ácido butilestanóico	>95%, mínimo 55% Sn	Atochem
Óxido de dibutil estanho	>98%, mínimo 47% Sn	Atochem
Água Deionizada	-	-

3.2 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS (CATALISADORES)

Os complexos de estanho empregados foram selecionados de acordo com seu potencial em catalisar reações de hidrólise. A caracterização das amostras foi efetuada empregando espectroscopia na região do infravermelho médio (IV).

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR, utilizando o método de transmissão com um porta amostra da PIKE e janela de KBr. Os espectros são resultado da média de 32 varreduras numa resolução de 4 cm⁻¹.

3.3 PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO, HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO DO MATERIAL CELULÓSICO E CÁLCULO DO CONSUMO DE CELULOSE

No processo de solubilização, hidrólise e degradação, a celulose empregada foi a microcristalina (AVICELTM PH 101 – Fluka) com diâmetro de partícula de 50 µm. Para a reação foram empregadas 0,48 g de celulose e 60 mL de água deionizada na presença ou não de catalisador. As reações foram realizadas em diferentes tempos reacionais (1, 2, 4 e 8 horas) nas temperaturas de 150°C e 190°C. Os catalisadores empregados neste trabalho, foram utilizados nas reações com iguais quantidades molares ($2,69 \times 10^{-5}$ mol). A escolha da temperatura de 190°C bem como os teores de catalisador usados neste trabalho foi baseada no artigo do Dhepe e Fukuoka, para fins comparativos (2007).

As reações foram realizadas em batelada, num reator de aço inoxidável de 200 mL, acoplado a um manômetro, que permitiu o controle da pressão no interior do reator. O reator foi colocado diretamente sobre um sistema de agitação magnética e o aquecimento foi realizado por um sistema com controlador de temperatura da marca Novus, o qual controla o tempo e a programação de temperatura.

Ao término do processo, a mistura foi filtrada em papel de filtro. A celulose não convertida (sólido) foi seca em estufa a temperatura de 90°C, por um período mínimo de 24 horas e a avaliação gravimétrica do consumo de celulose foi realizada pela diferença de massa de celulose antes da reação e da massa de celulose não convertida, conforme 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).

Com o filtrado foi preparada uma solução de volume final de 70 mL, que foi levado à análise em HPLC, para determinação dos produtos de solubilização/hidrólise/degradação da celulose.

As reações foram realizadas em duplicata e, em muitos casos, em triplicata e admite-se um erro de $\pm 1,0\%$ entre o consumo de celulose, determinado para as mesmas.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

A solução líquida (água mais produtos solúveis) foi submetido à filtração em filtros de membrana com porosidade de 0,45 μm (Millipore), para em seguida ser injetado em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) com detecção por índice de refração (RI). O cromatógrafo em questão estava equipado com uma bomba modelo ProStar 210 (Varian), injetor manual modelo 80765 (HAMILTON) com *loop* de 20 μL , detector de índice de refração modelo 356 LC. A coluna cromatográfica empregada para determinação dos produtos foi a de aço inox 87H (300 mm x 7,8 mm d.i.; MetaCarb), operando nas seguintes condições: temperatura da coluna: 35°C; fase móvel (eluente): solução de ácido sulfúrico e água (0,1517g/L) com fluxo de 0,47 mL/min.

Para a devida quantificação dos produtos reacionais por cromatografia líquida de alta eficiência, foram preparadas soluções-padrão, nas concentrações de 100, 500, 1000 e 5000 ppm, de cada composto, para construção das curvas de calibração e detecção do tempo de retenção (foram injetados soluções contendo glicose, frutose, celobiose, sacarose, HMF).

Uma vez determinado o tempo de retenção de cada amostra, então as soluções obtidas após reação foram injetadas e analisadas em uma corrida de 50 minutos.

Ao término das análises, foram realizados os cálculos dos percentuais de cada produto detectados pelo HPLC, bem como o percentual total de produtos identificados e os não identificados para cada reação. De posse dos valores expressos em ppm (partes por milhão), obtidos a partir das curvas de calibração, foi obtida a massa (g) de cada produto. Com base nestes valores e com os dados da massa de celulose consumida para cada reação, foi calculado o percentual detectado do produto conforme Equação (2), que ilustra o cálculo realizado para a determinação da massa de glicose obtida em uma reação qualquer. Para os demais produtos detectados, o mesmo raciocínio foi seguido.

$$(\%)_{Glucose} = \left(\frac{m_G}{m_{TCC}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

m_G = massa da glicose na reação;

m_{TCC} = massa total de celulose consumida na reação.

O percentual total dos produtos identificados por HPLC foi determinado através do somatório dos percentuais de todos os produtos identificados em cada reação (Equação 3). Já o percentual de produtos não identificados foi calculado por diferença, segundo Equação 4.

$$P_I = \sum (\%)_P \quad (3)$$

Onde:

P_I = Produtos identificados (% em massa);

$(\%)_P$ = Percentual de cada produto.

$$P_{NI} = 100 - P_I \quad (4)$$

Onde:

P_{NI} = Produtos não identificados (% em massa);

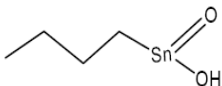
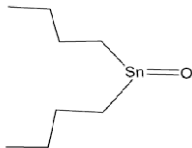
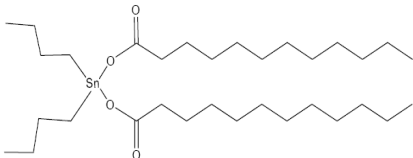
P_I = Produtos identificados (% em massa).

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE ESTANHO(IV)

No âmbito desse estudo investigou-se o processo de solubilização, hidrólise e degradação da celulose, sem adição de catalisador e na presença dos catalisadores ácido sulfúrico e dos complexos ácido butilestanóico(IV) (BTA), óxido de dibutilestanho(IV) (DBTO) e dibutildilaurato de estanho(IV) (DBTDL), apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Composição química, nomenclatura e estrutura molecular dos catalisadores a base de estanho(IV) empregados nesse trabalho

Catalisador	Fórmula Química	Nomenclatura	Estrutura Molecular
BTA	$(C_4H_9)SnO(OH)$	Ácido butilestanóico	
DBTO	$(C_4H_9)_2SnO$	Óxido de dibutil estanho	
DBTDL	$(C_4H_9)_2SnO(C_{12}H_{23}O_2)_2$	Dibutil dilaurato de estanho	

Inicialmente, os compostos a base de estanho(IV), utilizados como catalisadores, foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio, a fim de confirmar a presença dos principais grupamentos presentes em suas estruturas.

A análise do espectro (Figura 22) evidenciou que o BTA possui carbonos primários (sp^3) e a presença de ligação OH. As principais bandas de absorção observadas e suas atribuições são: 3253 cm^{-1} [v O-H] que estabelece ligação de hidrogênio, 2960 cm^{-1} [ν_{as} CH_3], 2930 cm^{-1} [ν_{as} CH_2], 2870 cm^{-1} [ν_s CH_3], 2853 cm^{-1} [ν_s CH_2], 1594 cm^{-1} [$\nu C-C$], 1466 cm^{-1} [δ_s CH_2], 1377 cm^{-1} [δ_s CH_3] e 550 cm^{-1} [ν_s O-Sn-O] (BARBOSA, 2007; NAKAMOTO, 1997).

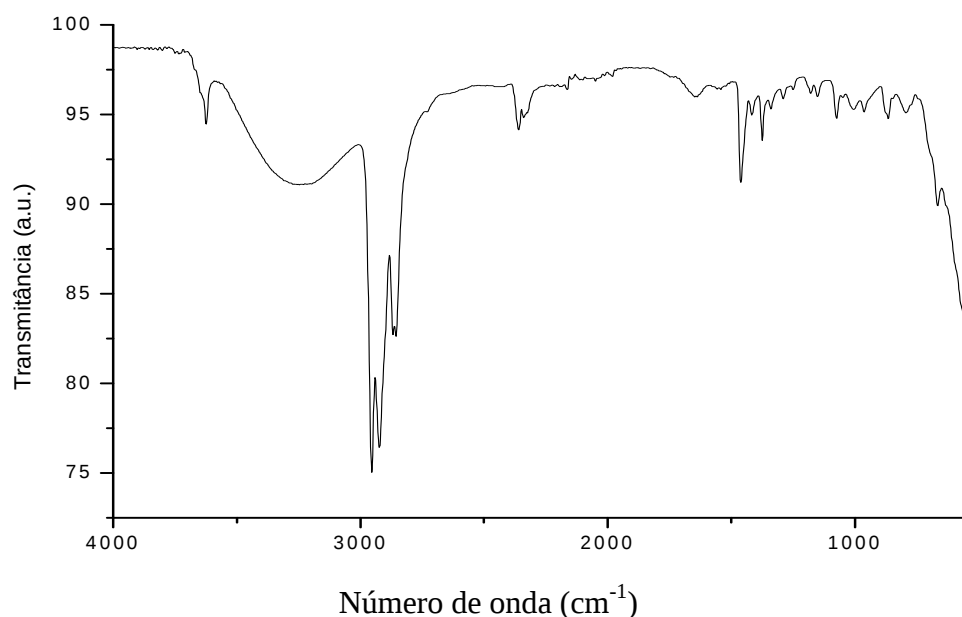


Figura 22 - Espectro do BTA na região do infravermelho médio BTA.

Analisando-se o espectro do DBTO (Figura 23) comparativamente ao espectro do BTA, observa-se que devido ao fato do DBTO possuir uma cadeia alquílica a mais e, da mesma forma, coordenada ao estanho, as bandas de vibração referentes à deformação angular aparecem mais intensas, e a ausência da hidroxila, causa o desaparecimento da banda de estiramento O-H. As principais bandas de absorção observadas e suas atribuições são: 2960 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}\text{ CH}_3$], 2930 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2$], 2870 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}\text{ CH}_3$], 2853 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}\text{ CH}_2$], 1594 cm^{-1} [$\nu\text{C-C}$], 1466 cm^{-1} [$\delta_{\text{s}}\text{ CH}_2$], 1377 cm^{-1} [$\delta_{\text{s}}\text{ CH}_3$] e 553 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}\text{ O-Sn-O}$] (BARBOSA, 2007; NAKAMOTO, 1997).

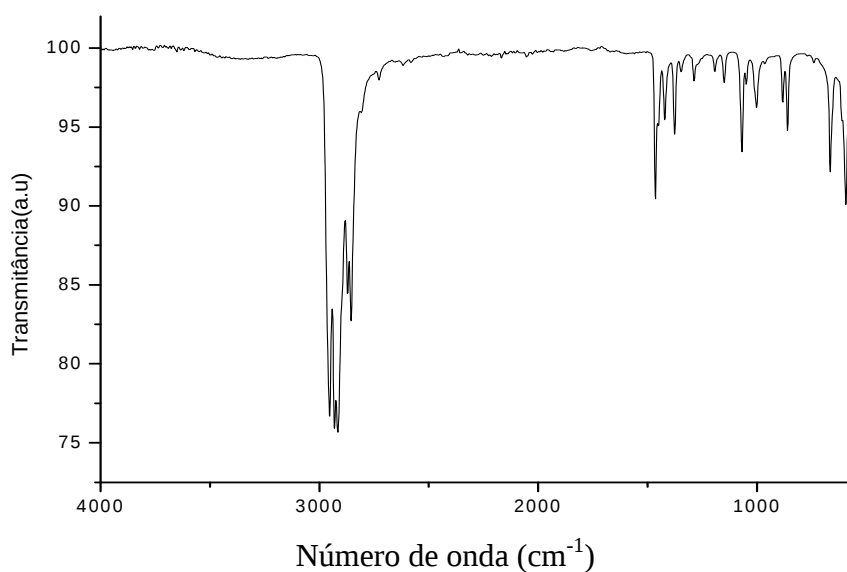


Figura 23 - Espectro do DBTO na região do infravermelho médio.

Analisando o espectro do DBTDL (Figura 24) observa-se que devido ao fato do DBTDL possuir cadeias alquílicas longas, as bandas de vibração referente à deformação angular assimétrica do CH_2 [$\delta_{\text{as}} \text{CH}_2$], normalmente observada em cadeias lineares acima de sete carbonos, aparecem no seu espectro a 719 cm^{-1} . As principais bandas de absorção observadas e suas atribuições, para os dois catalisadores são: 2960 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$], 2930 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$], 2870 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$], 2853 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$], 1594 cm^{-1} [$\nu \text{ C-C}$], 1733 cm^{-1} [$\nu \text{ C=O}$], 1466 cm^{-1} [$\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$], 1377 cm^{-1} [$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$], 1069 cm^{-1} [$\nu \text{ C-O}$], 911 cm^{-1} [$\nu \text{ C-O}$] e 719 cm^{-1} [$\rho_{\text{as}} \text{CH}_2$],] (BARBOSA, 2007; NAKAMOTO, 1997).

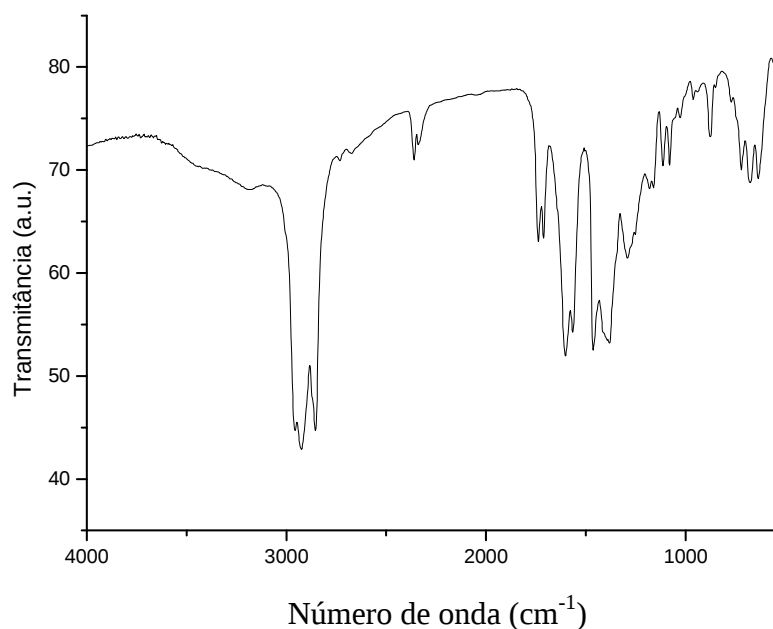


Figura 24 - Espectro do DBTDL na região do infravermelho médio.

4.2 PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO, HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO DE MATERIAL CELULÓSICO: COMPARAÇÃO ENTRE REAÇÕES REALIZADAS NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR E EM PRESENÇA DE ÁCIDO SULFÚRICO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS REACIONAIS

4.2.1 Avaliação do Consumo de Celulose (%)

De maneira geral, nas condições reacionais de hidrólise e degradação da celulose, ocorre também uma série de processos que consistem, basicamente, 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.

A celulose é um homopolímero, no qual 100 a 3000 moléculas de glicose são combinados diretamente. Cada fragmento de glicose possui em sua estrutura três grupos hidroxila, que têm alta afinidade com a água. Assim, basicamente, moléculas de celulose podem ser dissolvidas em água, desde que as ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares sejam rompidas (SASAKI et al. 2000, p.2883; YU e WU, 2010, p.1963).

Além disso, quando se analisa o comportamento químico da celulose nos processo de solubilização, hidrólise e degradação, é importante primeiramente compreender as propriedades que caracterizam a mesma, tais como índice de cristalinidade, grau de polimerização (DP) e teor de extremidades redutoras (FRE). (DHEPE e FUKOOKA, 2007, p. 190).

A cristalinidade, que pode ser determinada por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman ou por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C), é utilizado como um indicador da reatividade do substrato. Por exemplo, no caso da celulose Avicel (empregada nesse estudo) o grau de cristalinidade é de 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. Esse valor indica que a celulose Avicel possui uma quantidade substancial (de 30 a 50%) de celulose amorfa. (ZHANG e LYND, 2004, p.800).

Os valores de DP são calculados através do número médio das ligações β -1,4 glicosídicas internas e final, indicando quantas unidades de glicose são unidas para formar uma cadeia. O grau de polimerização médio (DP_N) é de 300 para Avicel, 1.000 a 3.000 para o algodão e de 500 a 1.500 para a polpa da madeira (ZHANG e LYND, 2004, p.800; DHEPE e FUKOOKA, 2007, p.191).

O FRE especifica a porcentagem de grupos redutores disponíveis (CHO), que em outras palavras, representa a série de hemiacetais disponíveis para a abertura do anel de glicopirranose. O FRE para Avicel é 0,33, para o algodão de 0,033 a 0,1 e para a polpa da madeira de 0,06 a 0,2. (ZHANG e LYND, 2004, p.800; DHEPE e FUKOOKA, 2007, p.191).

Apesar do número significativo de estudos envolvendo todos esses fatores, ainda não está definido qual desses parâmetros têm maior influência sobre a reatividade da celulose frente aos processos de solubilização, hidrólise e degradação (DHEPE e FUKOOKA, 2007, p.191).

Como mencionado anteriormente, o processo de solubilização, hidrólise e degradação da celulose pode ser realizada na ausência de catalisador ou na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos. Esses já são processos amadurecidos e tem destaque a reação realizada em presença do catalisador ácido sulfúrico, seja ele concentrado ou diluído (SAEMAN, 1945, p.43).

A catálise química da reação de hidrólise da celulose e de sua degradação, a base de metais, tem despertado grande interesse, devido ao grande potencial, seja em termos de atividade e seletividade ou da possibilidade de desenvolvimento de tecnologias limpas (processos catalíticos “verdes”) (DHEPE et al. 2005, p.163).

Na primeira etapa desse estudo, o processo de solubilização, hidrólise e degradação da celulose foi investigado na ausência de catalisador e na presença de ácido sulfúrico.

Existe relato na literatura de que tal processo, conduzido na ausência de catalisador, conduz à conversão de celulose (JOLLET et al. 2009, p.2054) e vale salientar que a maior parte dos trabalhos, disponíveis na literatura, não considera essa possibilidade e nem fazem referência comparativa a essa condição reacional.

Os testes na presença de ácido sulfúrico, um catalisador já conhecido e utilizado há longo tempo nessa área, se justificam, pois tais resultados serão utilizados para fins comparativos da eficiência nos catalisadores alternativos em estudo (SAEMAN, 1945, p.43).

As reações foram realizadas em duas temperaturas distintas, 150 e 190°C, e em diferentes tempos reacionais (1, 2, 4 e 8 h). Inicialmente, foi realizada uma análise gravimétrica do consumo de celulose durante as reações, e posteriormente a fase líquida foi submetida à análise em HPLC para detecção e quantificação dos produtos formados.

A Figura 25 mostra o consumo de celulose, determinado gravimetricamente, na ausência de catalisador e na presença do catalisador ácido sulfúrico, nas condições comentadas no parágrafo anterior.

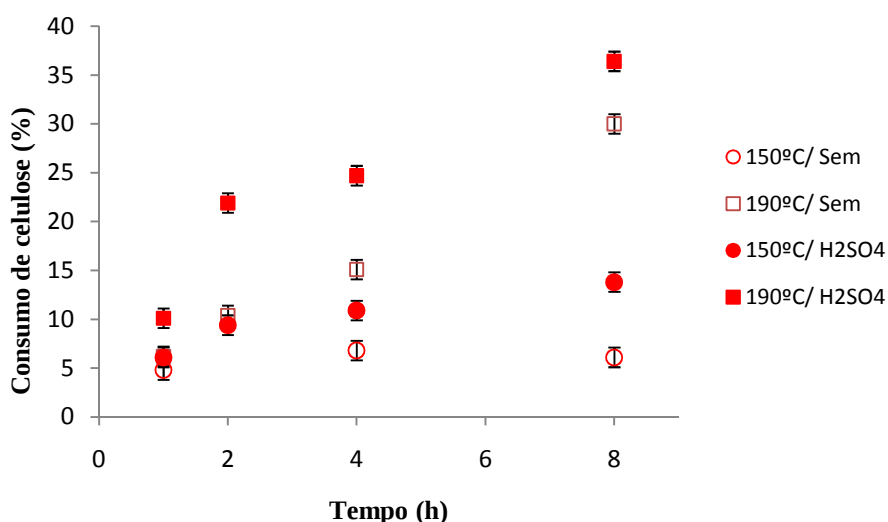


Figura 25 - Consumo de celulose para o catalisador ácido sulfúrico e sem Catalisador em diversos tempos reacionais e temperatura de 150°C e 190°C.

Observa-se na Figura 25 que, a 150°C, à medida que o tempo reacional aumenta, há também um aumento no consumo de celulose, com ou sem catalisador ácido sulfúrico. Porém, nas reações conduzidas a 190°C este aumento além de ter sido mais intenso, se comparado à temperatura de 150°C, foi também bastante considerável à medida que o tempo reacional cresce. Por exemplo, na presença de ácido sulfúrico, no tempo reacional de 8 h houve um maior consumo (36,4%) para a reação realizada na temperatura de 190°C, enquanto que a 150°C o consumo foi de apenas 13,8%.

Nesse contexto, o maior consumo da celulose a 190°C pode estar relacionado à maior facilidade de rompimento das ligações de hidrogênio da celulose, favorável a temperaturas elevadas, com conseqüente incremento dos processos de solubilização, facilitando a hidrólise e degradação (XIANG et al. 2003, p.513).

A reatividade observada na ausência de catalisador pode ser justificada pelo fato de que a água, nas condições empregadas no nosso estudo, pode ser considerada como estando no estado subcrítico, pois se encontra sob pressão e em temperatura acima de seu ponto de ebulição normal e abaixo do ponto crítico ($T_c = 374, 15^\circ\text{C}$; $P_c = 22,1 \text{ MPa}$, $\rho_c = 320 \text{ kg/m}^3$). A água subcrítica tem propriedades diferentes da água à temperatura ambiente e, devido a sua auto-dissociação, pode atuar como catalisador ácido e/ou básico em muitas reações, tais como a hidrólise de ligações éter ou éster, e também como um solvente para extração de produtos de baixo peso molecular (YU et al. 2008, p.50).

A quebra da macromolécula de celulose, em presença de água e temperatura elevada tem um mecanismo de reação que pode ser comparável à hidrólise em presença de ácidos de Brønsted (ácido sulfúrico). Inicialmente tem-se o rompimento das ligações de hidrogênio intermoleculares com conseqüente acessibilidade ao sítio reativo, como será discutido posteriormente quando será apresentada a formação da glicose (YU e WU, 2010, p.1963; (DHEPE e FUKUOKA, 2007, p.187).

Como esperado, os maiores rendimentos foram observados com o emprego do catalisador utilizado (H_2SO_4) e esse comportamento está relacionado ao fato do mesmo ser um ácido mais forte que a água, nas condições empregadas nesse estudo (DEGUCHI et al. 2008 p.623).

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

A natureza dos produtos formados durante as reações de hidrólise e degradação podem sofrer influência de uma série de fatores como o tempo de reação, temperatura, grau de solubilização da celulose, etc.

Os produtos detectados e identificados, por HPLC, a partir dos testes reacionais aqui apresentados, foram: glicose, frutose, celobiose, sacarose e HMF.

A formação de glicose ocorre via hidrólise e o mecanismo proposto, no caso dessa reação ocorrer em presença de ácidos de Brønsted (como o H_2SO_4) está apresentado na Figura 26 (HUBER et al. 2006, p.4074). Este envolve a clivagem da ligação C-O-C, após protonação da mesma. O próton pode tanto atacar a ligação do oxigênio entre duas unidades de glicose (caminho A-1) ou atacar o oxigênio do ciclo (caminho A-2). Nesse último caso, ocorre uma rápida formação de um complexo intermediário entre o oxigênio e o próton, seguidos pelo rompimento da ligação glicosídica pela adição de uma molécula de água (HUBER et al. 2006, p.4074).

Conforme já mostrado na revisão bibliográfica, após o processo de hidrólise e obtenção da glicose, é comum essa última sofrer outras transformações químicas (conhecidas como degradação da glicose) e formar hidroximetilfurfural, que pode ser convertido em ácido fórmico e ácido levulínico. Salienta-se que a glicose também pode ser transformada em frutose por isomerização.

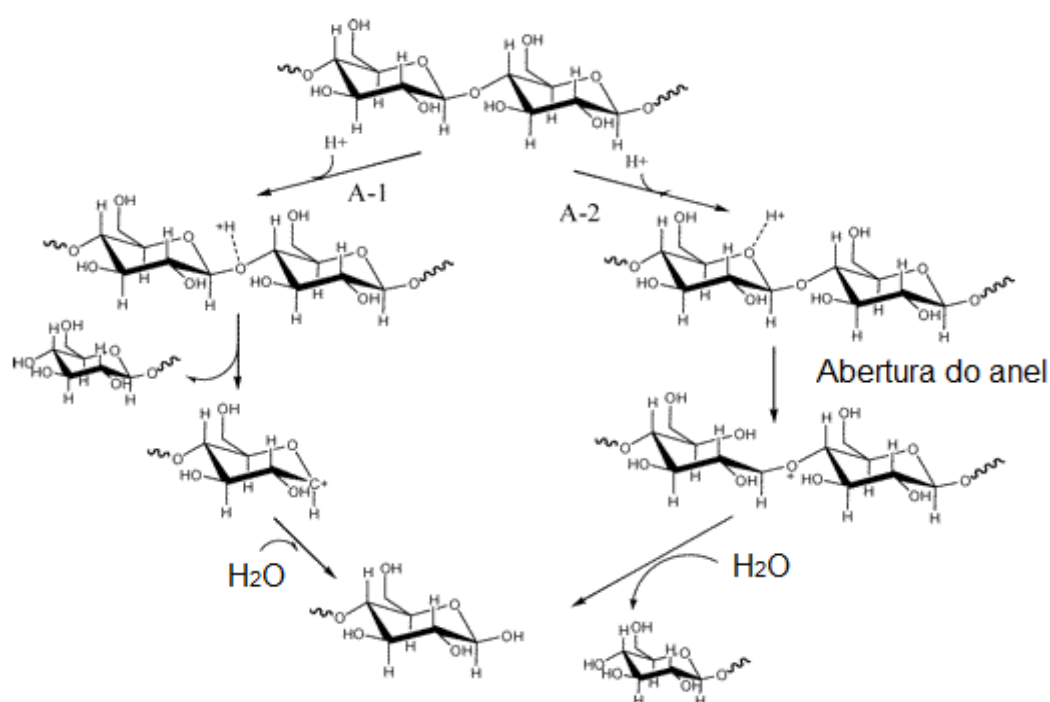


Figura 26 - Mecanismo de hidrólise ácida em presença de ácidos de Brønsted. Fonte: HUBER et al. 2006.

Outros produtos que podem ser observados após hidrólise/degradação são a celobiose e a sacarose. A celobiose, que é considerada a unidade básica da celulose, é um oligômero contendo duas moléculas de D-glicose esterificadas por ligações glicosídicas β (1 $\rightarrow$ 4). A sacarose é um dissacarídeo formado pela glicose e frutose e pode ser formado pela isomerização de uma molécula da celobiose (CAMPBELL, 1999, p.426).

A Tabela 4 apresenta os rendimentos (%) dos produtos identificados ou não, para as reações realizadas a 190°C em diferentes tempos reacionais empregando o catalisador H₂SO₄, assim como o total (%) de produtos detectados por HPLC, considerando o percentual de celulose consumida nos diferentes testes reacionais.

Inicialmente é importante salientar que pela metodologia empregada nesse estudo, para determinação dos produtos de hidrólise/degradação, não foi possível observar a separação, nos cromatogramas, dos componentes sacarose e celobiose. Assim, a concentração desses componentes foi expressa como uma média dos valores observados, utilizando a curva de calibração obtida para os componentes individualmente.

Tabela 4 - Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 190°C e diferentes tempos reacionais para o catalisador H₂SO₄ e sem catalisador.

Catalisador	Tempo (h)	Glicose (%)	Frutose (%)	Sacarose + Celobiose (%)	HMF (%)	Total produtos identificados (%)	Produtos não identificados (%)
Sem	1	8,7	2,9	11,4	ND	23,0	77,0
	2	5,4	1,8	ND	8,9	16,1	83,9
	4	11,4	ND	8,3	11,3	31,0	69,0
	8	5,7	ND	ND	6,3	12,0	88,0
H₂SO₄	1	58,2	8,8	9,9	7,3	84,2	15,8
	2	31,2	0,2	5,7	7,8	44,9	55,1
	4	25,8	0,8	1,1	13,9	41,6	58,4
	8	13,0	ND	3,4	14,2	30,6	69,4

ND = não detectado.

De acordo com a Tabela 4, que apresenta os percentuais formados dos produtos da hidrólise/degradação da celulose identificados ou não, para as reações realizadas a 190°C e diferentes tempos reacionais em presença do catalisador H₂SO₄, observa-se que à medida que o tempo reacional aumenta, ocorre uma diminuição do percentual do total de produtos detectados por HPLC (ver gráfico da Figura 25). Esse incremento no teor de produtos não identificados pode estar relacionado à formação de oligômeros e outros produtos de degradação, que é aumentada pelo avanço do tempo reacional.

No caso das reações realizadas sem adição de catalisador o teor de produtos não identificados foi bastante alto e não foi possível estabelecer uma tendência clara desse teor com o tempo reacional (Figura 27).

Na presença de ácido sulfúrico a 190°C (Figura 28), de uma maneira geral, houve maior seletividade para a formação da glicose, em todos os tempos reacionais. À medida que o tempo reacional evolui, observa-se um incremento na formação do HMF, que é produto de degradação da glicose e de seu produto de isomerização (frutose). Não podemos descartar que durante o processo reacional, a celobiose e sacarose possam também gerar HMF, como produto de sua degradação, pois dados da literatura indicam que essa rota também pode ocorrer (ILGEN et al. 2009, p.1950; CHHEDA et al. 2007, p.343; SU et al. 2009, p.117; CARLINIA et al. 1999, p.295).

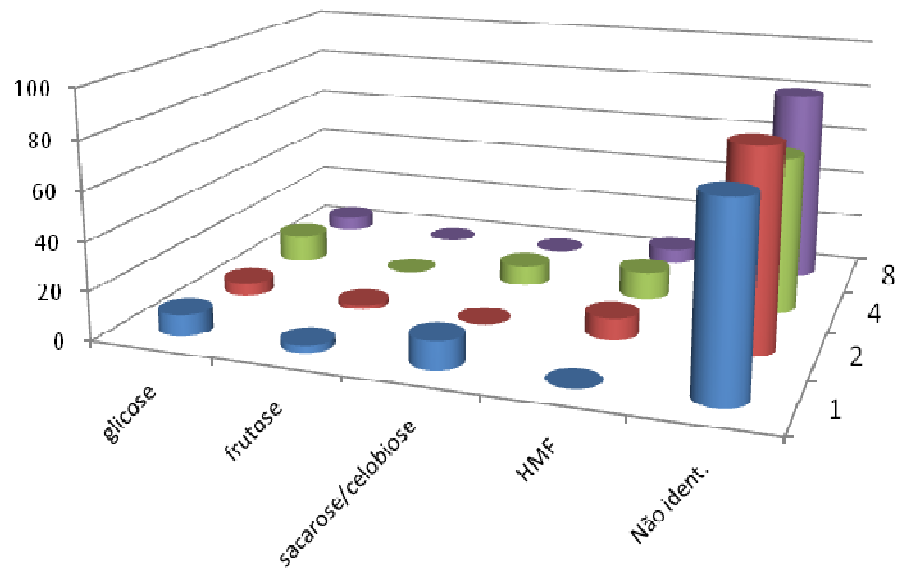


Figura 27 - Percentual dos produtos identificados e não identificados, sem adição de catalisador, na temperatura de 190°C em função do tempo reacional.

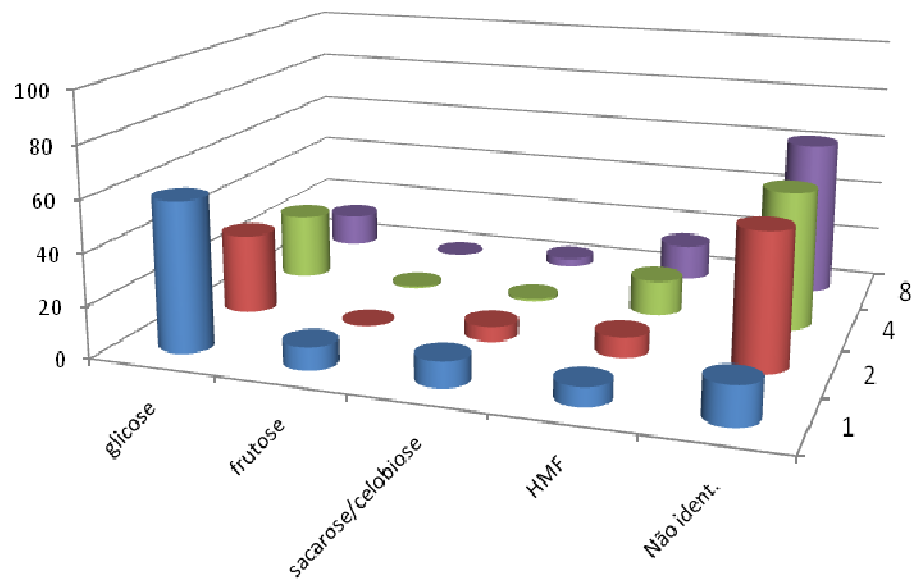


Figura 28 - Percentual dos produtos identificados e não identificados, na presença de ácido sulfúrico, na temperatura de 190°C em função do tempo reacional.

Já na temperatura de 150°C (Tabela 5), além das conversões inferiores de celulose, já discutidas anteriormente, somente foram identificados produtos reacionais em presença de ácido sulfúrico, num teor bastante baixo, indicando que essa temperatura não é satisfatória

para a condução desse processo reacional. Dados da literatura corroboram essa observação, pois normalmente temperaturas mais elevadas são empregadas nesse processo (XIANG et al. 2003, p.513; DEGUCHI et al. 2008 p.623). Quando se emprega somente água, provavelmente sejam formados somente oligômeros não detectados em nossas condições de análise.

Tabela 5 - Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 150°C e diferentes tempos reacionais para o catalisador H_2SO_4

Tempo (h)	Glicose (%)	Frutose (%)	Sacarose		Total produtos identificados (%)	Produtos não identificados (%)
			+	HMF		
			Celobiose (%)	(%)		
1	1,7	ND	ND	ND	1,7	98,3
2	1,1	0,6	ND	ND	1,7	98,3
4	3,1	1,7	4,5	ND	9,3	90,7
8	5,8	1,4	3,6	ND	10,8	89,2

ND = não detectado

4.3 PROCESSO DE SOLUBILIZAÇÃO, HIDRÓLISE E DEGRADAÇÃO DE MATERIAL CELULÓSICO NA PRESENÇA DE CATALISADORES A BASE DE $Sn(IV)$ E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

4.3.1 Avaliação do Consumo de Celulose (%)

O objetivo desse estudo foi utilizar sistemas catalíticos a base de complexos de metais contendo sítios com moderada acidez de Lewis. Os resultados obtidos empregando os catalisadores a base de $Sn(IV)$ na conversão da celulose, serão apresentados comparativamente a algumas reações realizadas na presença de ácido sulfúrico e sem catalisador. Na Tabela 6 e Figuras 29 e 30, estão apresentados os resultados de consumo da celulose, determinados gravimetricamente.

Tabela 6 - Consumo de celulose, por solubilização/hidrólise/degradação, determinado gravimetricamente, para as reações realizadas a 150 e 190°C e diferentes tempos reacionais, sem catalisador e empregando catalisadores

Temperatura	Catalisador	Tempo reacional (h)			
		1	2	4	8
150°C	Sem	4,8	-	6,8	6,10
	H ₂ SO ₄	6,1	9,4	10,9	13,8
	BTA	10,5	9,7	9,7	9,9
	DBTO	7,0	5,9	5,2	7,1
	DBTDL	7,1	7,7	7,3	10,9
190°C	Sem	6,20	10,4	15,1	30
	H ₂ SO ₄	10,1	21,9	24,7	36,4
	BTA	13,1	17,4	21,6	31,9
	DBTO	13,7	18,0	23,8	25,9
	DBTDL	13,5	12,7	22,4	23,2

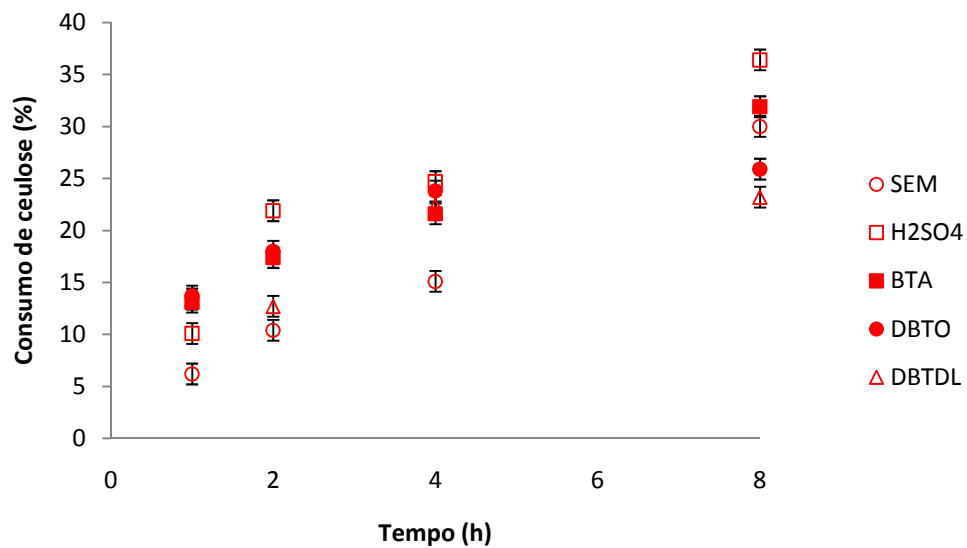


Figura 29 - Consumo de celulose para todos os catalisadores e tempos reacionais na temperatura de 190°C.

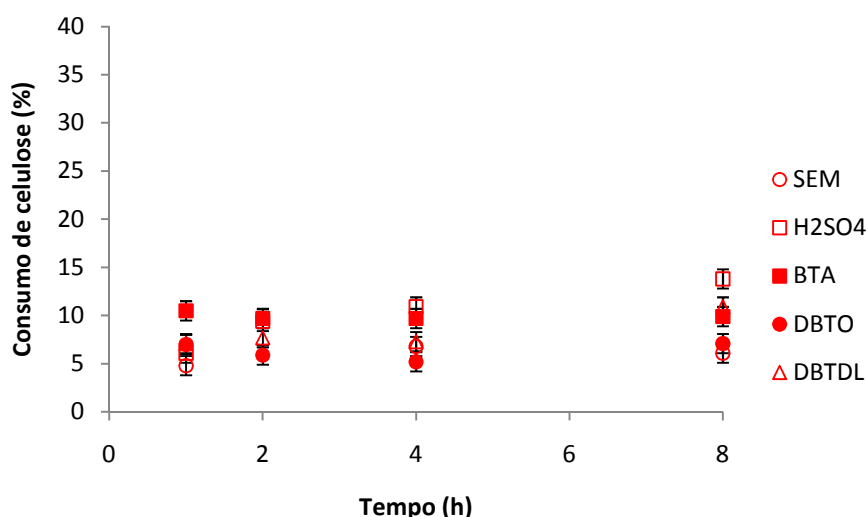


Figura 30 - Consumo de celulose para todos os catalisadores e tempo reacionais na temperatura de 150°C.

Nas duas temperaturas investigadas e nos diversos tempos reacionais, os rendimentos observados nas reações realizadas na presença de ácido sulfúrico apresentaram uma leve tendência a maior consumo de celulose, comparativamente aos rendimentos observados nas reações nas quais os catalisadores de Sn(IV) foram empregados.

Já no caso das reações sem catalisador os rendimentos obtidos foram, de uma maneira geral, inferiores às reações conduzidas em presença de catalisadores.

Quando se compara os três catalisadores de estanho(IV) empregados, observa-se que na temperatura de 150°C, é bastante difícil estabelecer uma tendência. Como já mencionado anteriormente, essa temperatura não é satisfatória para a condução desse processo reacional e rendimentos baixos foram obtidos (entre 4,8 e 13,8%), dificultando assim uma discussão mais aprofundada.

Na temperatura de 190°C rendimentos mais significativos foram obtidos e é possível levar em consideração alguns fatores:

- i) Numa temperatura mais elevada, independente da presença ou não de catalisador, os processos de solubilização/hidrólise/degradação são incrementados (SASAKI et al. 2000, p.2883; DEGUCHI et al. 2008 p.624);
- ii) É sabido que, no caso dos complexos metálicos de estanho(IV), os mesmos se organizam numa forma oligomérica bastante estável (ELSCHENBROICH, 2006). Com o aumento de temperatura é provável que essa estrutura se

desestabilize, disponibilizando as espécies moleculares que atuarão como catalisadores.

- iii) Os catalisadores a base de estanho(IV) investigados nesse trabalho são insolúveis no meio reacional aquoso. Porém, em temperaturas elevadas sua solubilidade pode ser incrementada, propiciando uma ação catalítica mais efetiva dos mesmos.

Nessa temperatura (190°C), os rendimentos dos três sistemas catalíticos são comparáveis, sugerindo que a mesma espécie ativa esteja se formando no meio reacional nos três casos. Porém, é importante salientar que os mesmos conduziram a rendimentos reacionais superiores ao observados nas reações realizadas na ausência de catalisador, mostrando a eficácia da estratégia de utilização de espécies contendo sítios ácidos de Lewis, nesse tipo de processo. Cabe salientar que a reação de 8 h conduzida na ausência de catalisador, a 190°C e 8 h, constitui uma exceção, pois apresentou um percentual de consumo de celulose bastante elevado, sugerindo que nesse tempo reacional o processo de solubilização seja o majoritário.

Cabe destacar que os catalisadores a base de metais de transição não apresentam os inconvenientes associados à manipulação de ácidos inorgânicos líquidos, tais como a corrosão de equipamentos e tubulações.

Um possível mecanismo envolvendo espécies contendo sítios ácidos de Lewis, nesse tipo de processo reacional, envolve a coordenação de espécies oxigenadas presentes na estrutura do material celulósico ao centro metálico, ativando assim as ligações para reações subseqüentes, como as de hidrólise e degradação (HU et al. 2009, p.1749; ZHANG e ZHAO, 2010, p.1113). Para ilustrar, na Figura 31 é apresentado mecanismo proposto no caso do emprego de catalisador a base de cromo(III), no qual a interação oxigênio-centro metálico é sugerida, no caso da degradação da glicose (ZHANG e ZHAO, 2010, p.1113).

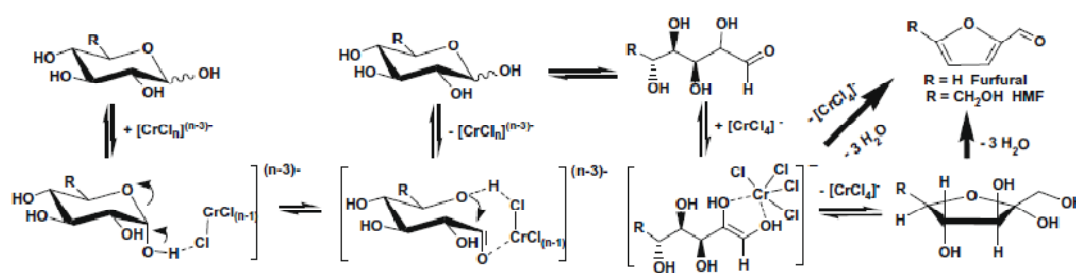


Figura 31 - Mecanismo proposto para a degradação da glicose em presença de CrCl_3 .

Fonte: ZHANG e ZHAO 2010.

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

Na temperatura de 150°C, no caso do emprego dos catalisadores metálicos a base de estanho(IV), apenas uma pequena quantidade de glicose foi detectada, no tempo de 8h para cada catalisador, conforme Tabela 7.

Tabela 7 - Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 150°C e diferentes tempos reacionais para os catalisadores a base de estanho(IV)

Catalisador	Tempo (h)	Glicose (%)	Frutose (%)	Sacarose + Celobiose (%)	HMF (%)	Total produtos identificados (%)	Produtos não identificados (%)
BTA	8	0,7	ND	ND	ND	0,7	99,3
BDTO	8	1,5	ND	ND	ND	1,5	98,5
DBTDL	8	1,0	ND	ND	ND	1,0	99

ND = não detectado

Como anteriormente discutido, nessa temperatura é possível que esteja ocorrendo, principalmente, a solubilização da celulose em água e os catalisadores metálicos a base de estanho(IV) não sejam ativos ou tenham baixa solubilidade no meio reacional.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos para os produtos de hidrólise e degradação da celulose, identificados ou não, para as reações conduzidas a 190°C, conforme descrito na metodologia. Nessas condições, observa-se, nos produtos reacionais, a presença de glicose, frutose, sacarose/celobiose e HMF.

A 190°C (Tabela 8), em todas as reações, há uma aparente seletividade para a formação de glicose, que é mais significativa quando o catalisador ácido inorgânico é usado. Na presença de H₂SO₄ observa-se também a formação mais significativa de frutose, celobiose/sacarose e de HMF, e em nenhum caso foi detectada a presença de ácido fórmico, ácido levulínico e furfural.

Cabe ressaltar, como já comentado anteriormente, que os rendimentos de conversão de celulose observados nas reações nas quais os catalisadores de Sn(IV) foram empregados são levemente inferiores aos obtidos nas reações realizadas com ácido sulfúrico (ver Tabela 6, para a avaliação do consumo gravimétrico de celulose). Porém, os teores de produtos reacionais identificados (por HPLC) não são proporcionais a essa conversão (gráficos das Figuras 32, 33 e 34), indicando provavelmente, que na presença desses catalisadores estejam

sendo formados outros produtos, como por exemplo, alguns oligômeros de maior massa molecular.

Tabela 8 - Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 190°C e diferentes tempos reacionais, sem catalisador e empregando os catalisadores propostos em percentual formado

Catalisador	Tempo (h)	Glicose (%)	Frutose (%)	Sacarose + Celobiose (%)	HMF (%)	Total produtos identificados (%)	Produtos não identificados (%)
Sem	1	8,7	2,9	11,4	ND	23,0	77,0
	2	5,4	1,8	ND	8,9	16,1	83,9
	4	11,4	ND	8,3	11,3	31,0	69,0
	8	5,7	ND	ND	6,3	12,0	88,0
H₂SO₄	1	58,2	8,8	9,9	7,3	84,2	15,8
	2	31,2	0,2	5,7	7,8	44,9	55,1
	4	25,8	0,8	1,1	13,9	41,6	58,4
	8	13,0	ND	3,4	14,2	30,6	69,4
BTA	1	2,6	ND	5,7	ND	8,3	91,7
	2	3,3	ND	2,8	ND	6,1	93,9
	4	4,8	0,2	2,3	3,4	10,7	89,3
	8	4,7	ND	1,6	1,1	7,4	92,6
DBTO	1	4,2	0,3	7,5	1,3	13,3	86,7
	2	4,5	0,2	5,6	3,1	13,4	86,6
	4	2,4	ND	3,2	3,9	9,5	90,5
	8	2,2	0,2	1,9	3,6	7,9	92,1
DBTDL	1	0,8	ND	3,7	ND	4,5	95,5
	2	4,5	ND	7,9	4,4	16,8	83,2
	4	2,5	0,2	2,2	3,3	8,2	91,8
	8	2,5	ND	2,1	3,2	7,8	92,2

ND = não detectado

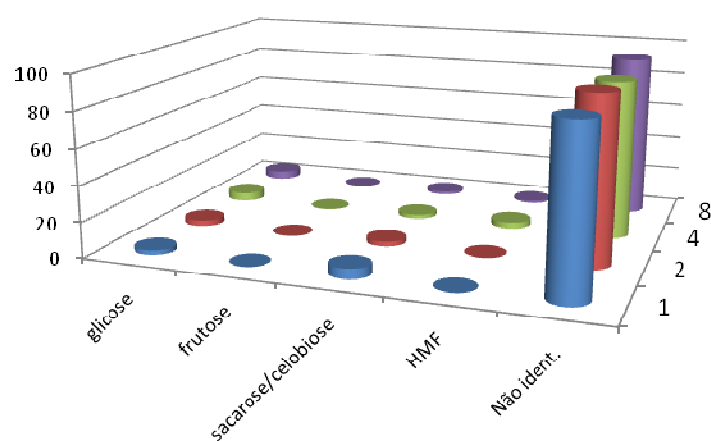


Figura 32 - Percentual dos produtos identificados e não identificados, na presença do BTA, na temperatura de 190°C em função do tempo reacional.

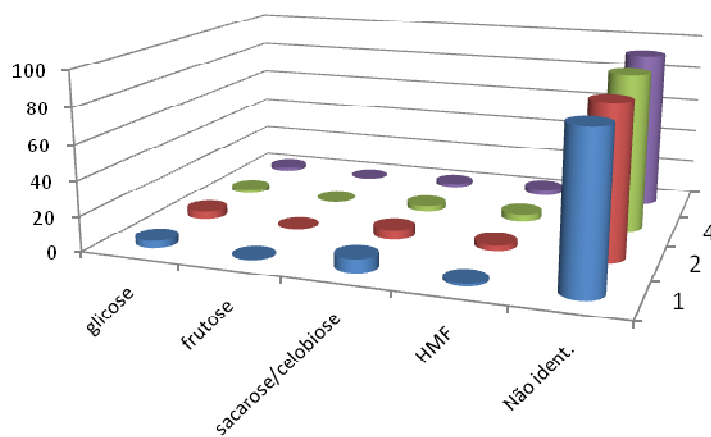


Figura 33 - Percentual dos produtos identificados e não identificados, na presença de DBTO, na temperatura de 190°C em função do tempo reacional.

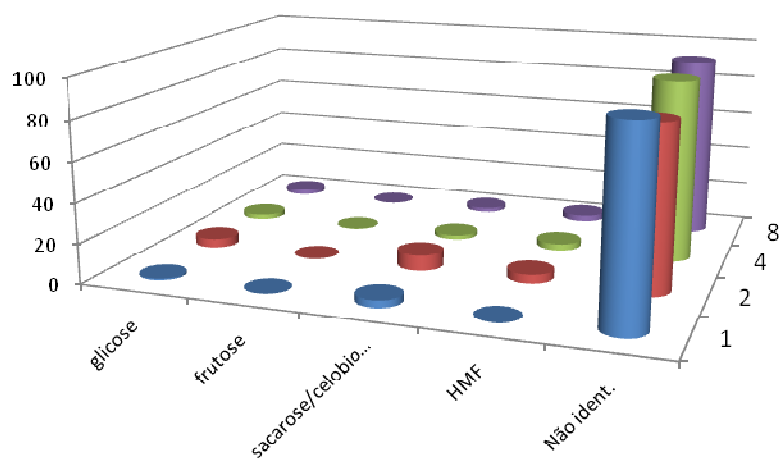


Figura 34 - Percentual dos produtos identificados e não identificados, na presença de DBTDL, na temperatura de 190°C em função do tempo reacional.

Quando se analisa o perfil de produtos formados na presença dos três catalisadores de Sn(IV) observa-se uma semelhança com os resultados obtidos no caso da reação conduzida em presença de água, ressaltando que nessa última condição teores superiores dos produtos identificados foram observados.

Essa ressalva pode levar a pensar que não exista uma ação catalítica desses complexos nesse tipo de processo reacional. Porém, é importante salientar, como já discutido anteriormente, que esses complexos exibem comportamento, em termos de conversão de celulose, semelhantes aos processos envolvendo ácido sulfúrico. Além disso, o consumo de celulose (%) foi cerca de 6,0 a 7,0% superior na presença desses complexos, em comparação aos processos realizados na ausência de catalisador.

Baseado nessas observações é possível sugerir que a água, na ausência de catalisador, esteja mais envolvida no processo de solubilização da celulose, apesar de não podermos descartar sua ação como catalisador de hidrólise e degradação, atuando como um ácido de Brønsted. Além disso, no caso do emprego dos complexos metálicos, que a princípio teriam papel nas etapas de hidrólise e degradação, outros produtos de degradação estejam sendo formados e não detectados.

A fim de esclarecer a respeito dos produtos formados, identificados e não identificados, observados nas várias reações realizadas, na Figura 35 são apresentados os cromatogramas obtidos por HPLC, para as reações realizadas com os catalisadores BTA, DBTO e DBTDL, respectivamente, no tempo de reação de 8h e temperatura de 190°C.

De acordo com os cromatogramas apresentados na Figura 35, é possível observar que os catalisadores metálicos apresentaram comportamento catalítico semelhantes, em termos de produtos formados, corroborando a hipótese de que a mesma espécie ativa esteja sendo formada no meio reacional. É possível observar uma área pequena para os produtos que foram identificados (glicose, sacarose/celobiose, frutose e HMF) se comparada às áreas observadas para os diferentes sinais não identificados. Assim, conforme mostrado na Tabela 8 o percentual de produtos não identificados foi muito alto. Cabe ressaltar, é necessário realizar um estudo no sentido de aperfeiçoar a metodologia de análise, a fim de identificar os produtos que até então não foram identificados.

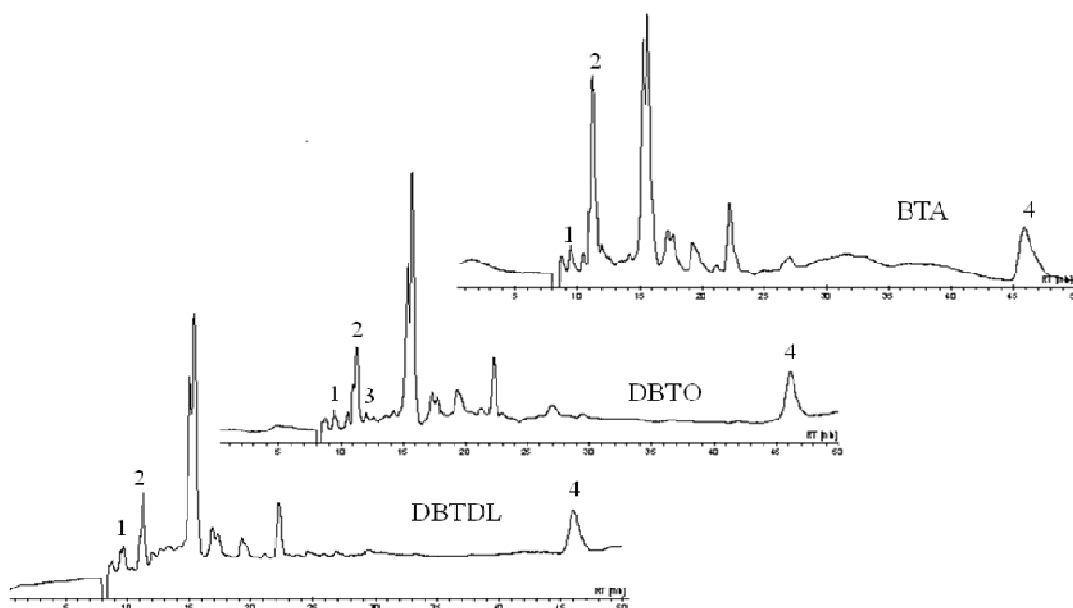


Figura 35 – Cromatogramas referentes às reações realizadas em presença dos diferentes catalisadores a base de estanho(IV), no tempo reacional de 8h e temperatura de 190°C (1=sacarose/celobiose, 2=glicose, 3=frutose e 4=HMF).

Comparativamente, a Figura 36 mostra os cromatogramas obtidos para as reações realizadas em presença do catalisador ácido sulfúrico e sem a presença de catalisador, respectivamente, também no tempo de 8 horas de reação a temperatura de 190°C.

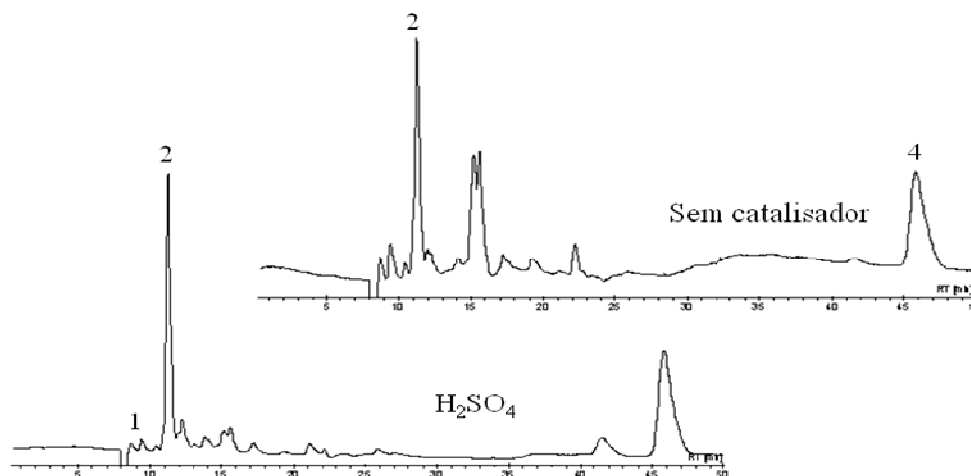


Figura 36 – Cromatogramas referentes às reações realizadas sem catalisador e em presença do catalisador ácido sulfúrico, no tempo reacional de 8h e temperatura de 190°C (1=sacarose/celobiose, 2=glicose e 4=HMF).

Tanto o catalisador ácido como a água apresentam perfis de formação de produtos semelhantes. Porém, como já mencionado, para as reações realizadas com o catalisador ácido o teor de produtos identificados (glicose e HMF, por exemplo) é maior, pois apesar da água

atuar, em termos de mecanismo reacional, como um ácido de Brønsted, o ácido sulfúrico é um ácido mais forte, o que explica a maior tendência à formação de um maior teor de produtos.

Comparando os resultados destes dois sistemas catalíticos com àqueles obtidos empregando os catalisadores a base de Sn(IV), um maior teor de produtos não identificados foram obtidos para esses últimos, indicando que os catalisadores com caráter ácido de Lewis estejam de fato atuando, nas etapas de hidrólise e degradação da celulose, através de um mecanismo reacional diferente do proposto para os ácidos de Brønsted.

Na Figura 37 são apresentados três cromatogramas, um para a reação realizada em presença do catalisador DBTO, outro para a reação realizada sem catalisador e outro para a reação realizada em presença do catalisador ácido sulfúrico, respectivamente, no tempo reacional de 8 horas e na temperatura de 150°C. Observa-se que para as reações realizadas em presença dos catalisadores metálicos ou na ausência de catalisador, se observa o mesmo comportamento, em relação ao perfil de produtos formados. Porém, para a reação realizada em presença do catalisador ácido sulfúrico o perfil de produtos formados é diferente dos demais, e um maior teor de produtos pode ser identificado.

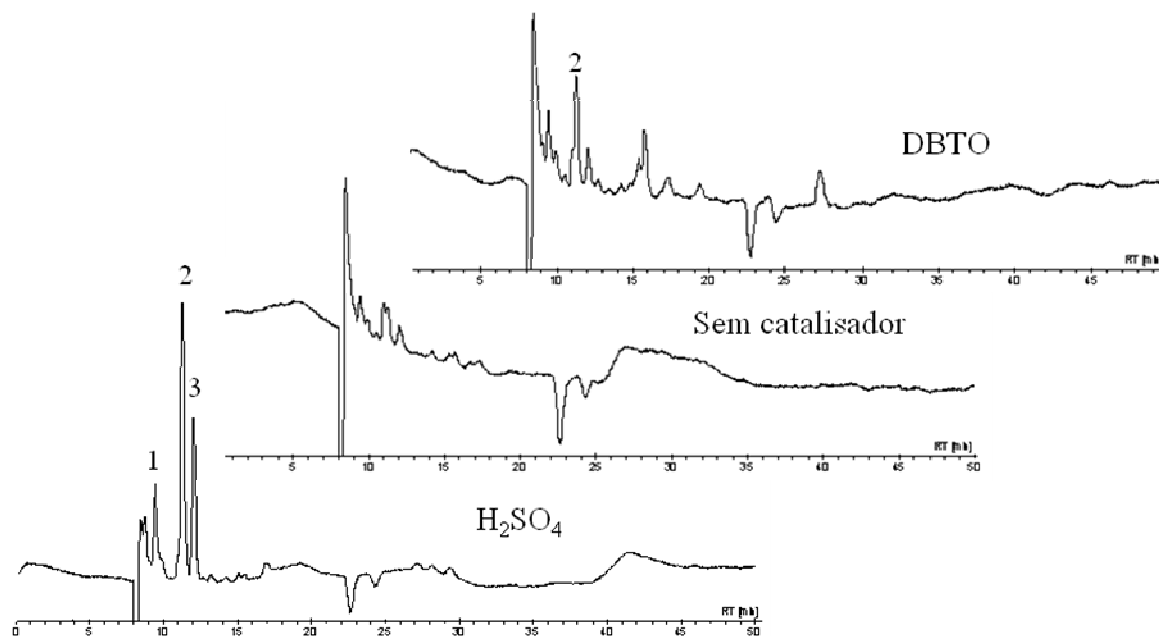


Figura 37 – Cromatogramas referentes às reações realizadas em presença do catalisador DBTO, sem catalisador e para o catalisador ácido sulfúrico, no tempo reacional de 8h e temperatura de 150°C (1=sacarose/celobiose, 2=glicose e 3=frutose).

Finalizando, conclusões mais definitivas só poderão ser formuladas com a condução desse processo a temperaturas mais altas e tempos reacionais superiores aos aqui investigados,

pois vários estudos da literatura apontam para reações realizadas entre 190 e 240°C e tempos de reação, de no mínimo, 24 horas (JOLLET et al. 2009, p.2055).

Outro aspecto importante é que, para esclarecimento da ação desses complexos, a formação dos produtos de degradação terá que ser investigada a partir da glicose ou frutose, por exemplo. Nessas condições, a determinação da ação desses complexos metálicos, sob determinada etapa reacional, poderá ser realizada com maior eficácia.

Cabe salientar que esse processo reacional envolveu um substrato e catalisadores insolúveis no meio reacional aquoso (quando do emprego de complexos metálicos de estanho(IV)) e que problemas de transferência de massa e calor são maximizados nessas condições. Condições reacionais mais enérgicas e controladas deverão ser utilizadas em trabalhos futuros, visando minimizar os problemas associados a tais fatores.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados observados para as reações realizadas na ausência de catalisador demonstraram que nessa condição ocorrem, além da solubilização da celulose, os processos de hidrólise e degradação, fato esse que é negligenciado na maioria das publicações envolvendo estudos catalíticos nessa área.

Os catalisadores a base de metais de transição estudados apresentaram bom desempenho nas reações de hidrólise/degradação da celulose, com resultados, em termos de consumo de celulose, comparáveis aos obtidos nas reações realizadas com ácido sulfúrico e superiores aos observados para reações conduzidas na ausência de catalisador. Os resultados sugerem que tais sistemas catalíticos estejam formando a mesma espécie ativa no meio reacional.

Em termos de teores de produtos reacionais formados (quantificados por HPLC), esses muitas vezes não são proporcionais a conversão observada, principalmente no caso das reações realizadas em presença de complexos de estanho(IV), indicando provavelmente, que na presença desses catalisadores estejam sendo formados produtos não detectados por HPLC, como por exemplo, além de alguns oligômeros de maior massa molecular.

Em todas as reações realizadas a temperatura de 190°C, independente do catalisador empregado, houve uma aparente seletividade para a formação de glicose e HMF. A mesma observação pode ser estendida para as reações nas quais não foi usado catalisador.

De uma maneira geral, os complexos metálicos a base de estanho(IV) empregados neste trabalho são promissores para o uso na hidrólise/degradação e solubilização de celulose. Contudo, existe a necessidade de aprofundar a pesquisa em outros aspectos que não foram investigados nesse trabalho, como por exemplo, o aumento do tempo e da temperatura reacional, visto que a literatura mostra uma ampla pesquisa na hidrólise de celulose em tempos reacionais acima de 24 h de reação e temperaturas maiores que 190°C. Além disso, pretende-se investigar esses catalisadores e derivados, empregando líquidos iônicos, pois a celulose é solúvel nesse meio reacional.

Para um esclarecimento a respeito do mecanismo envolvido na presença desses complexos a base de estanho(IV), reações envolvendo substratos menos complexos, tais como glicose, frutose, etc., deverão ser objeto de estudo.

Finalizando, em função da complexidade do substrato em investigação, condições reacionais mais enérgicas deverão ser empregadas, como por exemplo, um estudo com reator acoplado a agitação mecânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Frederique R.; LIMA, Daniella G.; HAMÚ, Elias H.; WOLF, Carlos; SUAREZ, Paulo A.Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemica*, v. 209, p. 29–33, 2004.

ASGHARI, Feridoun Salak; YOSHIDA, Hiroyuki. Kinetics of the Decomposition of Fructose Catalyzed by Hydrochloric Acid in Subcritical Water: Formation of 5-Hydroxymethylfurfural, Levulinic, and Formic Acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 46, p. 7703-7710, October, 2007.

ASGHARI, Feridoun Salak; YOSHIDA, Hiroyuki. Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from D-Fructose in Subcritical Water *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 45, p. 2163-2173, February, 2006.

BAJAJ, P.; KHANNA, D.N.; BABU, G.N. Aromatic-aliphatic copolyesters - I. Synthesis and characterization. *European Polymer Journal*, v. 15, n. 12, p. 1083-1088, April, 1979.

BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida; **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**, Viçosa, UFV, 2007, 189p.

BERG, J.M.; TYMOCZKO, J.L.; STRYER, L. **Bioquímica**. 2ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan S.A. 2004. 1059 p.

BINDER, Joseph B.; CEFALI, Anthony V.; BLANKC, Jacqueline J.; RAINES, Ronald T. Mechanistic insights on the conversion of sugars into 5-hydroxymethylfurfural. *Energy Environ. Sci.*, v. 3, n. 6, p. 765–771, June, 2010.

BNDS e CGEE, Bioetanol de Cana-de-Açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável, 1ª Ed. Rio de Janeiro: BNDS, Novemb. 2008, 315p.

CAMPBELL, Mary K. **Bioquímica**. Artmed, Porto Alegre, 1999, 752p.

CANETTIERI, Eliana Vieira; SILVA, João Batista de Almeida; FELIPE, Maria das Graças de Almeida. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 38, n. 3, p. 323-331, jul./set 2002.

CHANG, Chun; CEN, Peilin; MA, Xiaojian. Levulinic acid production from wheat straw. *Bioresource Technology*, v. 98 p. 1448–1453, 2007.

CARLINIA, Carlo; GIUTTARIA, Mario; GALLETTIA, Anna Maria Raspolli; SBRANAA, Glauco; ARMAROLIB, Tiziana; BUSCA, Guido. Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts *Applied Catalysis A: General* v. 183, p. 295-302, March, 1999.

CHHEDA, Juben N.; ROMÁN-LESHKOV, Yuriy.; DUMESIC, James A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides. *Green Chem.*, v. 9, p. 342–350, January, 2007.

CORMA, Avelino; IBORRA, Sara; VELTY, Alexandra. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chem. Rev.*, v. 107, n. 6, p. 2411-2502, January, 2007.

DEGUCHI, Shigeru; TSUJII, Kaoru; HORIKOSHI, Koki. Effect of acid catalyst on structural transformation and hydrolysis of cellulose in hydrothermal conditions, *Green Chem.*, v. 10, p. 623–626, April, 2008.

DHEPE, Paresh L.; OHASHIA, Masataka; INAGAKIB, Shinji; ICHIKAWAC, Masaru; FUKUOKA Atsushi. Hydrolysis of sugars catalyzed by water-tolerant sulfonated mesoporous Sílicas, *Catalysis Letters*, v. 102, n. 3–4, p. 163 –169, March, 2005.

DHEPE, Paresh L.; FUKUOKA. Atsushi. Cracking of Cellulose over Supported Metal Catalysts. *Catal Surv Asia*, v. 11, p. 186–191, October, 2007.

ELSCHENBROICH, C. **Organometallics**, third ed., Germany, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

FAN, L.T.; GHARPURAY, M.M.; LEE, Y.H. **Cellulose Hydrolysis, Biotechnology Monographs**, Berlin, Springer-Verlag, 1987, vol. 3, 211p.

FERREIRA, Vitor Francisco; ROCHA, David Rodrigues da; SILVA, Fernando de Carvalho da. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Quim. Nova*, v. 32, n. 3, p. 623-638, Abr. 2009.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. Kinetic Study on the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Levulinic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 46, p. 1696-1708, February, 2007.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J. A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid. *Green Chemicals*, v.84, n. A5, p. 339–349, May, 2006.

HABIB, O.M.O.; MALEK, J. Esterification of benzene-carboxylic acids with ethylene-glycol .8. Activity of metal-ions in catalytic esterification of aromatic carboxylic-acids with aliphatic glycols. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v. 41, n. 9, p. 2724-2736, 1976.

HUBER, George W.; IBORRA, Sara; CORMA Avelino. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.*, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, Jul. 2006.

HU, Suqin; ZHANG, Zhaofu; SONG, Jinliang; ZHOU, Yinxi; HAN, Buxing. Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl_4 in an ionic liquid. *Green Chem.*, v. 11, p. 1746–1749, September, 2009.

ILGEN, Florian; OTT, Denise; KRALISCH, Dana, REIL, Christian; PALMBERGER, Agnes; KONIG, Burkhard. Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in highly concentrated low melting mixtures. *Green Chem.*, v. 11, p. 1948–1954, August, 2009.

INFORMATIVO da Office of Science, U. S. Department of Energy, May, 2007.

ISHIDA, Minoru ; OTSUKA, Kiyoshi; TAKENAKA, Sakae; YAMANAKA, Ichiro. One-step production of CO- and CO₂-free hydrogen from biomass. *J. Chem. Techonol. Biotechhnol.* v. 80, p. 281-284 Decemb/Januar. 2005.

JOLLET, Véronique; CHAMBON, Flora; RATABOUL, Franck; CABIAC, Amandine; PINEL, Catherine; GUILLONB, Emmanuelle; ESSAYEM, Nadine. Non-catalyzed and Pt/c-Al₂O₃-catalyzed hydrothermal cellulose dissolution–conversion: influence of the reaction parameters and analysis of the unreacted cellulose. *Green Chem.*, v. 11, p. 2052–2060, October, 2009.

LEE, Jeewon. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Journal of Biotechnology*. v. 56, p. 1–24, May, 1997.

LEHNINGER, Albert Lester. **Bioquímica**. Conceitos moleculares das células. 2ª ed.. São Paulo, Edgard Blucher, 1976. 262p. v. 01.

LENARDÃO, Eder João; FREITAG, Rogério Antônio; DABDOUB, Miguel J.; BATISTA, Antônio C. Ferreira; SILVEIRA, Claudio da Cruz. “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, jun. 2003.

LEWKOWSKI, Jarosław. Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives. *ARKIVOC*, v.i, p. 17-54, Aug. 2001.

LI, Changzhi; ZHANG, Zehui; ZHAO, Zongbao. K. Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation. *Tetrahedron Letters*, v. 50, p. 5403–5405, July, 2009.

LICHTENTHALER, Frieder W. Carbohydrates as renewable Raw materials: a major Challenge of green Chemistry em TUNDO, Pietro; PEROSA, Alvise; ZECCHINI, Fulvio. **Methods and reagents for green chemistry**: a introduction; john wiley & sons. Inc. Hoboken, New Jersey, 2007, p. 23-63.

LICHTENTHALER, Frieder W.; PETERS, Siegfried. Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. *C. R. Chimie*, v. 7, p. 65–90, February, 2004.

LICHTENTHALER, Frieder W. Unsaturated O- and N-Heterocycles from Carbohydrate Feedstocks. *Accounts of Chemical Research*, v. 35, n. 9, p. 728-737, May, 2002.

LYND, Lee R; ZYL, Willem H. van; MCBRIDE, John E.; LASER, Mark. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update, *Biochemical engineering*, v.16, p. 577–583, September, 2005.

MACEDO, Isaias C. Situação Atual e Perspectivas do Etanol, *Estudos Avançados*, v. 21, n. 59, p. 157-165, Janeir. 2007.

MANI, Sudhagar; TABIL, Lope G.; OPOKU, A. Ethanol from Agricultural Crop Residues – An Overview, *University of Saskatchewan, Canada*, September, p. 27-28, 2002.

MAYHAN, K.G.; HAHN, A.W.; DORTCH S.W.; et al. Effect of catalyst concentration of cured properties of a medical grade RTV silicone elastomer. *International Journal of Polymeric Materials*, v. 5, n. 3, p. 231-249, January, 1977.

MENDONÇA, Daniel Ribeiro de. Emprego de catalisadores de estanho(IV) em Reações de transesterificação: Obtenção de biodiesel. Tese de mestrado. Maceió – AL, 61p. fevereiro, 2008.

MOK, William Shu-Lai.; ANTAL JR., Michael Jerry; VARHERGYI, Gabori. Productive and Parasitic Pathways in Dilute Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose, Ind. Eng. Chem. Res., v. 31, p. 94-100, 1992.

MORAIS, Sérgio Antônio Lemos de; NASCIMENTO, Evandro Afonso do; MELO, Dárley Carrijo de. Análise da madeira de *pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis, Sociedade de Investigações Florestais, R. Árvore, Viçosa-MG, v. 29, n. 3, p. 461-470, Abr. 2005.

MORAIS Luís C.; CAMPANA Filho Sérgio P. Carboximetilação de Polpas de Bagaço de Cana-de-Açúcar e Caracterização dos Materiais Absorventes Obtidos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Paulo, p. 46-51 Jul/Set. 1999.

MURRAY, R.K. et al. **Harper: bioquímica**. 7ed. São Paulo, Atheneu, 1994. 763p.

NAKAMOTO, Kazuo. **-Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds ; Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry-**, 5th Edition, New York, John Wiley & Sons. 1997.

ORABY, Hesham; VENKATESH, Balan; DALE, Bruce; AHMAD, Rashid; RANSOM, Callista; OEHMKE, James; STICKLEN, Mariam. Enhanced conversion of plant biomass into glucose using transgenic rice-produced endoglucanase for cellulosic ethanol. Transgenic Res. v. 16, p. 739–749, Januar. 2007.

OGIHARA, Yuko; SMITH JR., Richard L.; INOMATA, Hiroshi; ARAI, Kunio. Direct observation of cellulose dissolution in subcritical and supercritical water over a wide range of water densities (550 –1000 kg/m³). Cellulose, v. 1, p. 595–606, August, 2005.

OTERA, Junzo; DAN-OH, Nobuhisa; NAZAKI, Hitosi. Novel template effects of distannoxane catalysts in highly efficient transesterification and esterification. Journal of Organic Chemistry, v. 56, n. 18, p. 5307-5311, June, 1991.

QI, Xinhua; WATANABE, Masaru; AIDA, Taku M.; SMITH JR., Richard L. Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating. Catalysis Communications, v. 9, p. 2244–2249, May, 2008.

SAEMAN, Jerome 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, Januar. 1945.

SAKAKI, Tsuyoshi; SHIBATA, Masao; MIKI, Toshiharu; HIROSUE, Hideharu. Decomposition of Cellulose in Near-Critical Water and Fermentability of the Products. *Energy & Fuels*, v. 10, p. 684-688, January, 1996.

SÁNCHEZ, Óscar J.; CARDONA, Carlos A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks, *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5270–5295, Decemb. 2008.

SASAKI, Mitsuru; FANG, Zhen; FUKUSHIMA, Yoshiko; ADSCHIRI, Tadafumi; ARAI, Kunio. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 39, p. 2883-2890, 2000.

SASAKI, Mitsuru; KABYEMELA, Bernard; MALULUAN, Roberto; HIROSE, Satoshi; et al. Cellulose hydrolisys in subcritical and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*. v. 13, p. 261-268, 1998.

SAXENA R. C., ADHIKARI, D. K.; GOYAL, H. B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 167–178, 2009.

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

SILVA, Rafael; HARAGUCHI, Shirani K.; MUNIZ, Edvani C.; RUBIRA, Adley F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Quim. Nova*, v. 32, n. 3, p. 661-671, Abr. 2009.

SU, Yu; BROWN, Heather M.; HUANG, Xiwen; ZHOU, Xiao-dong; AMONETTE, James E.; ZHAN, Z. Conrad. Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical *Applied Catalysis A: General* v. 361, p. 117–122, April, 2009.

XIANG, Qian; LEE, Y. Y.; PETTERSSON, Pär O.; TORGET, Robert W.; Heterogeneous Aspects of Acid Hydrolysis of α -Cellulose. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. v. 107, n.1-3, p. 505-514, 2003.

YU, Yun; WU, Hongwei. Understanding the Primary Liquid Products of Cellulose Hydrolysis in Hot-Compressed Water at Various Reaction Temperatures. *Energy Fuels*. v. 24, p. 1963–1971, January, 2010.

YU, Yun; LOU, Xia; WU, Hongwei. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods, *Energy & Fuels*, v. 22, n. 1, p.46–60, 2008.

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

ZHANG, Yi-Heng Percival; LYND, Lee R. Toward an Aggregated Understanding of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: Noncomplexed Cellulase Systems. *Biotechnology and bioengineering*, v. 88, n. 7, p. 797-824, December, 2004.

ZHAO, Haibo; KWAK, Ja Hun; WANG, Yong; et al. Effects of Crystallinity on Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose by Cellulose Ball-Milling Study. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 807-811, 2006.