



UFAL

Universidade Federal de Alagoas

Instituto de Química e Biotecnologia

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia

PPGQB



IQB

Hidrólise e Degradação Química da Celulose Empregando Catalisadores Magnéticos

Eduardo Lima dos Santos

Maceió – Alagoas

Agosto de 2010

Eduardo Lima dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Química e Biotecnologia da
Universidade Federal de Alagoas, à
obtenção do Título de **Mestre em
Química.**

Orientador: Prof^a. Dr^a. Simoni M. Plentz Meneghetti

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Liane Márcia Rossi

Maceió – Alagoas

Agosto de 2010

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Marcelino de Carvalho Freitas Neto

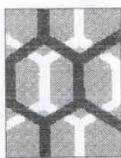
S237h Santos, Eduardo Lima dos.
Hidrólise e degradação química da celulose empregando catalisadores magnéticos
/ Eduardo Lima dos Santos, 2010.
77f. : il. tabs., grafs.

Orientador: Simoni M. Plentz Meneghetti.
Co-orientador: Liane Márcia Rossi.
Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de
Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2010.

Bibliografia: f.

1. Catálise. 2. Celulose - Degradação. 3. Hidrólise - Celulose. 4. Catalisadores
magnéticos. I. Título.

CDU:66.094.941.092.097.3



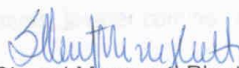
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA




BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384, Fax: (82) 3214-1384
email: cpgqb@qui.ufal.br


Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Eduardo Lima dos Santos**, intitulada: **“Hidrólise e Degradação Química da Celulose Empregando Catalisadores Magnéticos”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 26 de agosto de 2010, às 17h na Sala de Aulas do PPGQB/UFAL.

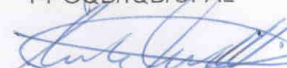
COMISSÃO JULGADORA


Prof.ª Dr.ª Simoni Margaret Plentz Meneghetti
Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL


Prof.ª Dr.ª Liane Márcia Rossi
Co-orientadora – IQ/USP


Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
IQ/UnB


Prof.ª Dr.ª Ruziene Monteiro de Almeida
PPGQB/IQB/UFAL


Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
PPGQB/IQB/UFAL

DEDICATÓRIA

À pessoa mais importante de minha vida: **Josefa Florentino** (*in momorian*), a ti é dada toda a honra, por eu ter chegado até aqui e onde quer que eu vá levarei sua força, sua verdade, sua capacidade de vencer, mesmo que a vida tenha te posto a provas, levarei comigo, ainda, seu caráter e teu amor.

Meu muito obrigado, minha vó, sei que estais junto a mim. E mesmo que o corpo físico não nos permita tal aproximação, o amor que nos uniu é mais forte.

Te amo.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a natureza que tanto me deram forças e coragem para lutar contra todas as adversidades.

Ao meu pai e minha mãe **(José Antonio e Maria Rita)** que dedicaram suas vidas para que eu pudesse brilhar na minha.

As minhas orientadoras professoras **Simoni Meneghetti e Liane Rossi** que dedicaram seu estimado tempo e carinho para eficácia e sucesso desse trabalho. E ensinaram-me a pesquisar, observar, escrever e ter espírito científico.

Aqueles que tanto me apoiaram e ofereceram as condições iniciais para que eu estudasse e conseguisse vencer na vida: **Antônia Venâncio, George Venâncio, Amadeu Venâncio, Maria do Carmo Lima.**

Aos meus professores e professoras que, ao longo da minha vida, pegaram em minha mão e me encaminharam à vida.

Ao meu amigo, padrinho e mestre **Professor MSc. Paulo Felisberto** que me abrigou como filho e me proporcionou a possibilidade de continuar meus estudos e me transformar em profissional.

Aos meus amigos, Admilson Galdino, Inácio Lamenha, Diogo Barros, Mônica Barros, Fernando Rodrigues (*in memoriam*), Neide Aparecida, Djacir Clemente que me deram suporte e uma mão amiga desde o tempo de ensino médio e de forma geral a todos aqueles que estiveram comigo todo esse tempo no ensino médio, superior e pós graduação;

Aos amigos do laboratório e do curso de química e em especial, aqueles que se tornaram amigos-irmãos: Luís Carlos, Gilvan, Tati Serra, Monique, Marcos Antônio, Adilson, Micael, Lúcio, Roberta, enfim todos.

A minha amiga e companheira de muitos problemas e felicidades Jailma Barros.

Aos meus queridos alunos de iniciação científica: Filipe Lins, Filipe e Tiago Moreira que me suportaram e trabalharam juntos comigo todo esse tempo.

Aos professores da banca examinadora Paulo Anselmo Ziani Suarez, Mario Roberto Meneghetti e Rusiene Monteiro de Almeida, pela disponibilidade e sugestões.

A Capes e CNPq pelo apoio financeiro ao projeto.

RESUMO

A obtenção de insumos químicos a partir da solubilização e conversão de material celulósico, presente na biomassa, pode se constituir numa plataforma química de significativa importância. Vários estudos têm mostrado que a conversão da celulose, em produtos de interesse industrial, tem sido conduzida em presença de enzimas, ácidos minerais, bases e em meio aquoso supercrítico. Porém, muito destes processos de transformação têm certas inconveniências, como baixa seletividade e atividade catalítica, ou o emprego de severas condições de reação. Nesse contexto, foram investigadas a solubilização, hidrólise e degradação da celulose, empregando novos sistemas catalíticos sólidos contendo sítios ácidos de Brønsted e/ou Lewis, suas propriedades catalíticas foram comparadas com o sistema catalítico clássico, ácido sulfúrico, bem como, com processos conduzidos na ausência de catalisador. Os novos sistemas propostos, baseados em nanopartículas magnéticas ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$), apresentaram grande potencial em hidrolisar a celulose, com a geração de uma grande gama de produtos de importância industrial. A temperatura e o tempo reacional mostraram-se variáveis determinantes no processo de solubilização/hidrólise/degradação da celulose. Um maior consumo de celulose é observado a 180 °C e 4 horas de reação, independente do catalisador empregado ou da ausência deste. Em termos de seletividade, as duas temperaturas testadas são de grande interesse porque na primeira (150 °C) há o predomínio na formação de glicosídeos, enquanto na segunda (180°C) há a formação de glicosídeos e sua posterior degradação, com obtenção de HMF. A ordem de consumo ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) foi mantida em todas as condições reacionais empregadas nesse trabalho e um efeito claro da presença da platina sobre a atividade catalítica foi observado.

Palavras-Chave: Catálise, Hidrólise de Celulose.

ABSTRACT

The production of chemicals from solubilization and conversion of cellulosic material is a promised important chemical platform. Several studies have shown that the conversion of cellulose into industrial products, are conducted in the presence of enzymes, inorganic acids and bases or in aqueous supercritical medium. However, in most of these procedures several inconvenient are present, for example, low selectivity and catalytic activity, difficulties to separate the products and recuperate the catalyst, corrosion problems of equipments, and large volumes of liquid wastes neutralization processes, as well as severe reaction conditions employed. If these set of processes and reactions are conducted in the presence of no toxic or corrosive compounds or materials, and that can be also recuperated and reused, several of green chemistry aspects, allied with economical view, can be attained. In this context, we studied the solubility, hydrolysis, and cellulose degradation, employing new solid catalytic systems exhibiting Lewis and/or Brønsted acid sites. The catalytic properties of those materials were compared to the classical system based on sulfuric acid, and systems runned without addition of catalyst. The new catalytic systems, based on magnetic nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$), displayed great potential to hydrolyze cellulose, and generating a wide range of products with industrial importance, without the inconvenience of corrosion problems associated to the use of sulfuric acid. The recuperation and reuse of the catalytic material have been carried out and evaluated, in which several recycles have been performed and compared. The reaction temperature and time are the most significant variables in the cellulose solubilization/hydrolysis/degradation process. Independently of the presence or not of catalysts, higher cellulose consumption is observed at reaction temperatures and time of 180 °C and 4 hours, respectively. In terms of selectivity, reaction temperatures of 150 and 180 °C displayed different tendencies. At 150 °C, it was observed higher production of glycosides, but at 180 °C higher production of glycosides derivatives like hydroxymethylfurfural (HMF). The order of cellulose consumptions ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) was maintained in all reaction conditions tested in this work, and a clear effect of the platinum as catalyst on the conversion of the cellulose was detected.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Efeito do método de pré-tratamento da biomassa	22
Tabela 2	Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 150 °C e diferentes tempos reacionais para as reações realizadas sem catalisador e na presença de H ₂ SO ₄ , Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /Pt ⁰ , Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ e Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	60
Tabela 3	Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 180 °C e diferentes tempos reacionais para as reações realizadas sem catalisador e na presença de H ₂ SO ₄ , Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /Pt ⁰ , Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ e Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	61
Tabela 4	Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 150 °C e 180 °C, nas diferentes concentrações de H ₂ SO ₄	63
Tabela 5	Distribuição percentual dos produtos formados, identificados e não identificados, em oito reusos, para as reações realizadas na presença de Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /Pt ⁰ , Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂ , Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ e sem catalisador, na temperatura de 180°C, no tempo reacional de 4 horas	69a

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

HMF= Hidroximetilfurfuraldeído

ATP = Adenosina trifosfato

pH = potencial hidrogenioiônico

PEI = polietilene amine

TG = termogravimetria

RI = índice de refração

ppm = partes por milhão

TEM = microscopia eletrônica de transmissão

g/L = concentração comum

M = molaridade (concentração molar)

kJ = quilojoule

Tc = temperatura crítica

Pc = pressão crítica

HPLC = cromatografia líquida de alta eficiência

rpm = rotação por minuto

TEOS = Tetraetilortosilicato

APTES = 3-(aminopropil) trietoxisilano

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Conceito de biorrefinaria	17
Figura 2	Estruturas moleculares de alguns Monossacarídeos	18
Figura 3	Formação de compostos químicos sintetizados a partir do açúcar D-glicose.	19
Figura 4	Estrutura do dissacarídeo maltose	20
Figura 5	Estrutura de uma fibra vegetal	21
Figura 6	Exemplo de estrutura da lignina	23
Figura 7	Componentes extraídos da lignina	24
Figura 8	Exemplo de estrutura da hemicelulose formada por pentoses, como a β -D-Xilose e seus derivados	24
Figura 9	Compostos extraídos da hemicelulose	25
Figura 10	Formação de monocristais de celulose à partir da hidrólise da região amorfa da fibrila da celulose	26
Figura 11	Estrutura de um polímero de celulose	27
Figura 12	Produtos oriundos da hidrólise de celulose: glicose e seus derivados	28
Figura 13	Mecanismo de hidrólise ácida em presença de ácidos de Brønsted	29
Figura 14	Possibilidades de desidratação de hexoses (glicose e frutose) para formação de HMF	32
Figura 15	Mecanismo de formação do ácido levulínico a partir de hexoses	34
Figura 16	Produtos oriundos do tratamento do ácido Levulínico	35

Figura 17	Rota clássica da formação do furfural via intermediários acíclicos e cíclicos, a partir de pentoses	36
Figura 18	Produtos oriundos da hidrogenação do furfural	37
Figura 19	Resultado da conversão de celulose, em presença de catalisadores sólidos, em glicose	39
Figura 20	Resultado da conversão de celulose a açúcares fermentáveis, por catalisadores metálicos suportados	40
Figura 21	Esquema da funcionalização de nanopartícula de magnetita revestida por sílica	44
Figura 22	Esquema da preparação do catalisador de platina	45
Figura 23	Imagens obtidas por TEM (microscopia de transmissão eletrônica) para as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, em duas diferentes ampliações	51
Figura 24	Consumo de celulose, no processo de solubilização/hidrólise/degradação da celulose, com H_2SO_4 na concentração de 0,25 g/L; temperatura de 150 e 180 °C em diferentes tempos reacionais (1, 2 e 4h)	52
Figura 25	Consumo de celulose em presença de H_2SO_4 em duas temperaturas (150 e 180°C) e diferentes concentrações (0,25, 0,5 e 1,0 g/L) no tempo reacional de 4 horas	54
Figura 26	Recuperação de um catalisador magnético pela aplicação de um campo magnético externo	55
Figura 27	Consumo de celulose em presença de diversos catalisadores, com transformações realizadas a 150 °C	56
Figura 28	Consumo de celulose em presença de diversos catalisadores, com transformações realizadas a 180 °C	57
Figura 29	Mecanismo proposto para a degradação da glicose em	58

presença de CrCl_3

- Figura 30** Distribuição percentual dos produtos formados identificados e não identificados para a reação realizada na ausência de catalisador a 150 °C (A) e 180 °C (B) e na presença de H_2SO_4 a 150 °C (C) e 180 °C (D) 62
- Figura 31** Distribuição % dos produtos formados identificados e não identificados para as reações realizadas na presença de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$ (A), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ (B) e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (C) 65
- Figura 32** Consumo de celulose, em três reusos, em presença de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ na temperatura de 180 °C e tempo reacional de 4 horas 67
- Figura 33** Consumo de celulose, em oito reusos, em presença de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$ na temperatura de 180 °C e tempo reacional de 4 horas 68
- Figura 34** Distribuição percentual dos produtos formados identificados e não identificados, em oito reusos, para as reações realizadas na presença de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, na temperatura de 180 °C, no tempo reacional de 4 horas 69

SUMÁRIO

1- Considerações iniciais	14
2- Objetivos	16
3- Introdução	17
3.1- Biomassa: Aspectos Gerais, Constituição e os Carboidratos	17
3.2- Material Lignocelulósico	20
3.3- Lignina	22
3.4- Hemicelulose	24
3.5- Celulose	25
3.6- Formação e Degradação da Glicose	27
3.7- Isomerização da Glicose e produtos de Degradação	30
3.8- Formação e importância do 5-hidroximetilfurfural (HMF)	31
3.9- Formação e Importância do Ácido Levulínico	33
3.10- Formação e Importância do Furfural.	36
3.11- Catalisadores Metálicos para Hidrólise e Degradação de Material Celulósico.	37
3.12- Catalisadores suportados para separação magnética	41
4- Metodologia	43
4.1- Síntese dos Catalisadores	43
4.2- Síntese das nanopartículas magnéticas.	43
4.3- Síntese do suporte catalítico	44
4.4- Funcionalização da superfície da sílica	44
4.5- Preparação do catalisador de platina	45
4.6- Caracterização dos catalisadores	46
4.7- Reações de Hidrólise e Degradação do Material Celulósico e Cálculo do Consumo de Celulose.	47
4.8- Caracterização dos Produtos de Reação	,
5- Resultados e discussões	50
5.1- Síntese e Caracterização dos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ e, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$.	50

5.2- Processo de solubilização, hidrólise e degradação de material celulósico empregando ácido sulfúrico como catalisador	52
5.3- Processo de solubilização, hidrólise e degradação de material celulósico em presença dos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2 / \text{Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2 / \text{NH}_2$, e $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$	55
5.4- Produtos formados no processo de solubilização, hidrólise e degradação de material celulósico	58
5.5- Reuso dos catalisadores	66
6- Conclusões e perspectivas	71
Referências consultadas	72

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

No contexto da química “verde” busca-se produzir e utilizar produtos e/ou processos químicos que minimizem ou eliminem o uso de substâncias que agridam o homem e o meio ambiente e por isso ela é associada ao uso de tecnologias limpas e ao desenvolvimento auto-sustentável. (Lenardo, 2003)

Lenardo (2003) aponta três grandes eixos que resumem o objetivo global da química verde: i) o uso de fontes renováveis; ii) a capacidade do aumento da produção de energia para produzir um determinado produto e iii) a não utilização de substância nociva, tóxica ou bioacumulativa. (Lenardo, 2003)

A obtenção de insumos químicos a partir da solubilização 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 na presença de catalisadores que não sejam ou não dependam de reagentes corrosivos ou tóxicos e que possam ser recuperados ou reutilizados, aliados à viabilidade econômica pode-se dizer que vários dos requisitos da química “verde”, são atendidos.

A biomassa é constituída em grande parte de material celulósico, e esse último pode ser solubilizado e convertido em vários insumos químicos, tais como açúcares fermentáveis (glicose, frutose, celobiose, sacarose e etc.), 5-hidroxiacetilfurfural (HMF), furfural, ácido levulínico, ácido fórmico, etc. (Ferreira, 2009)

Os processos e reações de conversão de materiais celulósicos merecem especial atenção com relação ao desenvolvimento tecnológico, pois em geral esses materiais são de difícil manejo devido à robustez química da estrutura tridimensional da celulose. Por exemplo, na hidrólise da celulose, os principais fatores que controlam a conversão são sua cristalinidade, grau de polimerização e acesso aos pontos de reatividade química da macromolécula. (Ferreira, 2009)

Estes fatores têm um papel fundamental nas rotas empregadas na reação de hidrólise, principalmente no caso destas envolverem catalisadores sólidos ou heterogeneizados.

Vários estudos têm mostrado que a conversão da celulose, em produtos de interesse industrial, tem sido conduzida em presença de enzimas, ácidos minerais, bases e em meio aquoso supercrítico (Huber, 2006). Entretanto, o emprego destes processos tem apresentado várias dificuldades, como a baixa seletividade da reação e atividade do catalisador, a difícil separação dos produtos e a recuperação do catalisador, problemas de corrosão, além do grande volume gerado de águas de neutralização e o emprego de condições severas de reação.

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 seu grande potencial, seja em termos de atividade catalítica e seletividade da reação ou da possibilidade de desenvolvimento de tecnologias limpas (processos catalíticos “verdes”) (Sasaki, 2000). Recentemente novos sistemas catalíticos foram desenvolvidos por Fukuoka e Dephe (2006) a base de Pt e Ru suportados. Estes sistemas exibiram atividade e seletividade na obtenção de açúcares fermentáveis a álcool e fácil recuperação e reuso do catalisador. (Fukuoka, 2006)

Com base neste contexto, é que este projeto de dissertação de mestrado foi concebido propondo, assim, o desenvolvimento de sistemas catalíticos base de metais, contendo sítios ácidos de Brønsted ou Lewis, que promovam quimicamente a conversão de material celulósico visando obter açúcares fermentáveis e outros produtos de interesse industrial.

2 OBJETIVOS

2.1 - Gerais:

Desenvolvimento de sistemas catalíticos a base de metais contendo sítios ácidos de Lewis ou Brønsted, que promovam quimicamente a conversão de material celulósico, visando obter açúcares fermentáveis e outros produtos de interesse industrial.

2.2- Específicos:

- Síntese e caracterização de catalisadores para hidrólise de celulose;
- Realização de reações de conversão de material celulósico em produtos de interesse;
- Caracterização dos produtos de reação.

3- INTRODUÇÃO

3.1- Biomassa: Aspectos Gerais, Constituição e os Carboidratos

A biomassa, formada pelo processo de fotossíntese, é constituída por vários produtos de diferentes massas moleculares, e entre eles estão os carboidratos representados, principalmente, pelos polissacarídeos. Existem diversos processos químicos e biológicos para transformar as complexas substâncias que constituem essa biomassa em moléculas mais simples e úteis. Em geral, biomassa é considerada como recurso natural para produção de insumos químicos, combustíveis e energia, atendendo o conceito de biorrefinaria como mostrado na Figura 1. (Lenardo, 2003)

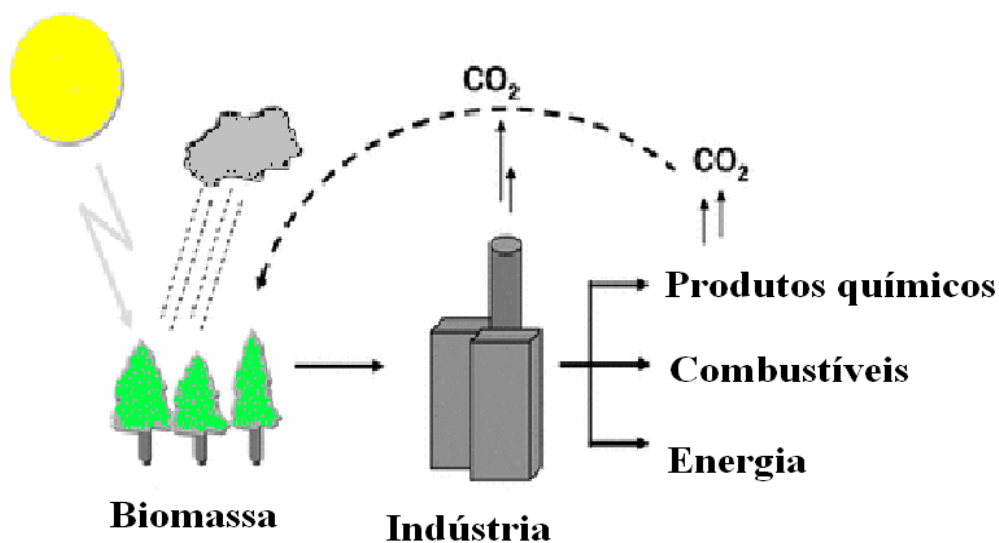


Figura 1: Conceito de biorrefinaria. (Adaptado de Lenardo, 2003)

Os carboidratos constituem cerca de 75% da biomassa sendo, portanto, as moléculas orgânicas mais abundantes na natureza, constituindo reservatórios de energia na maioria dos organismos vivos. As plantas superiores e algas convertem cem bilhões de $\text{m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ de CO_2 e H_2O em 200 toneladas de carboidratos, os quais formam uma série de componentes estruturais nas células (Ferreira, 2009).

Os carboidratos são classificados de acordo com o número de subunidades de açúcares que o compõe, chamadas de “oses”. Então, quando o carboidrato apresenta apenas uma unidade de açúcar (ose) será chamado de monossacarídeo, duas unidades, de dissacarídeo, três unidades, trissacarídeo e várias unidades de oses, polissacarídeo (Berg, 2002).

Monossacarídeos são açúcares simples representados pelas riboses, glicoses e frutoses (Figura 2), e são constituídos de apenas uma molécula de açúcar. Os monossacarídeos são os mais simples carboidratos e são formados por átomos de carbono interligados em cadeias, aos quais estão ligados átomos de hidrogênio e oxigênio na proporção de 1: 2: 1, respectivamente, constituindo a fórmula geral representada por $(CH_2O)_n$. Essas proporções dão origem ao termo carboidrato (que significa carbono ao qual foi adicionado água) conferida aos açúcares em geral (Berg, 2002)

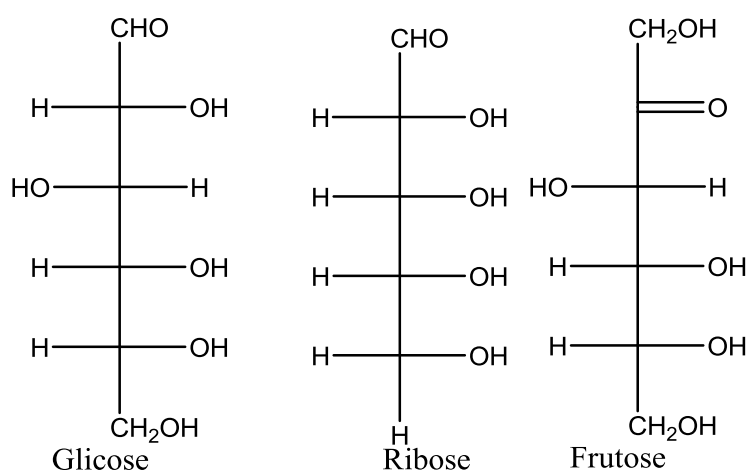


Figura 2: Conceito de biorrefinaria. (Adaptado de Lenardo, 2003)

Estruturalmente cada monossacarídeo tem uma cadeia de carbono com um grupo hidroxila (OH) ligado a cada átomo de carbono, exceto um que se encontra na forma de carbonila (C=O). Ambos os grupos são hidrofílicos (apresentam afinidade pela água) e desse modo todos os monossacarídeos são prontamente solúveis em água. Os açúcares de cinco átomos de carbono, conhecidos como pentoses, ou de seis átomos de carbono, conhecidos como hexoses, são os monossacarídeos mais comuns na natureza (Raven, 2001)

Uma vez dentro das células essas moléculas, que são fonte de energia, principalmente a glicose, são degradadas de modo gradual e grande parte da

energia liberada na transformação é empregada na produção de ATP, a mais versátil forma de armazenamento de energia em sistemas biológicos. (Raven, 2001)

Na Figura 3, podemos observar a rota de formação de um dissacarídeo e de vários polissacarídeos (como por exemplo, a celulose, amilose e quitina) a partir do monossacarídeo D-glicose como unidade básica. Todos esses produtos são formados através de ligações glicosídicas e serão apresentados de forma mais detalhada a seguir.

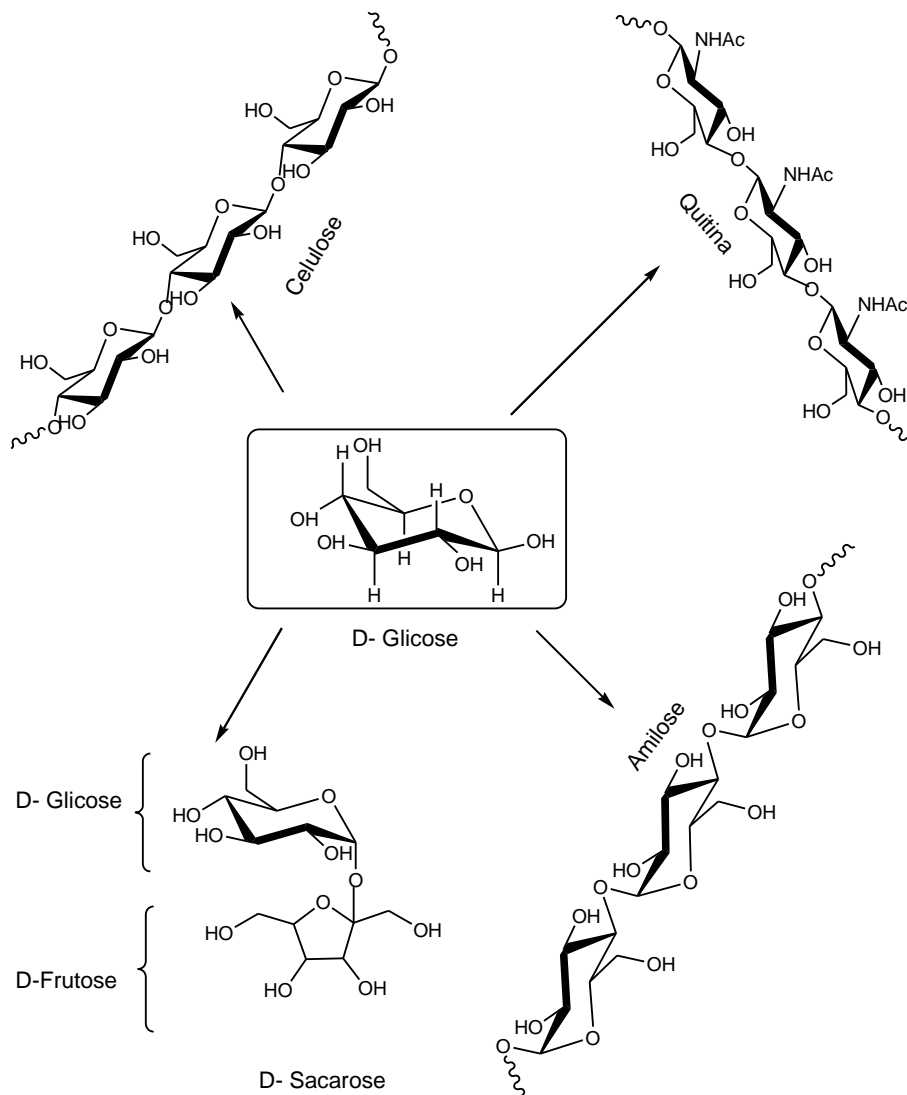


Figura 3: Formação de compostos químicos sintetizados a partir do açúcar D-glicose. (Adaptado de Ferreira, 2009)

Dissacarídeos são formados por duas unidades de açúcares ligados covalentemente, representados pela sacarose, maltose (Figura 4) e lactose. A

sacarose, que é um dissacarídeo composto pelo os monômeros de glicose e frutose (Figura 3), constitui outra forma de transportar açúcares nos vegetais. Na síntese de um dissacarídeo, a partir de dois monossacarídeos, uma molécula de água é removida e uma nova ligação é formada, caracterizando uma síntese por desidratação. Quando ocorre a reação inversa, ou seja, quando um dissacarídeo é cindido em suas subunidades de monossacarídeos uma molécula de água é adicionada. Essa cisão é conhecida como hidrólise (Shuchardt; Ribeiro, 2001).

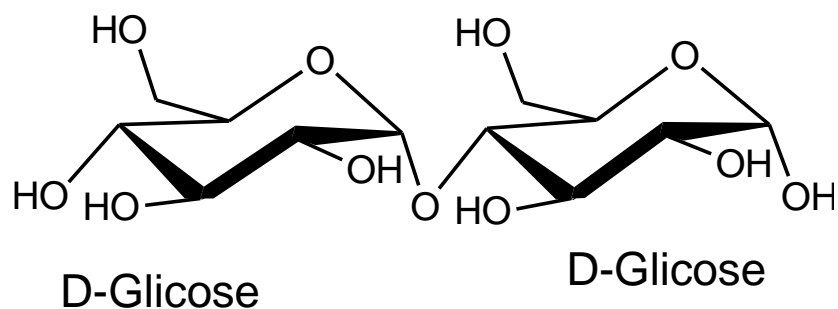


Figura 4: Estrutura do dissacarídeo maltose

Os polissacarídeos, como já explicitado na Figura 3, são moléculas que contém várias unidades de açúcares ligadas entre si por ligações covalentes, chamadas de ligações glicosídicas. São classificados, de acordo com o tipo de açúcar existente em sua cadeia: Quando há tipos diferentes de açúcares na cadeia é classificado em heteropolissacarídeos e quando as unidades de açúcares são iguais são classificados em homopolissacarídeos, por exemplo, o amido, a celulose e o glicogênio que são polissacarídeos a base de glicose.

3.2- Material Lignocelulósico

A biomassa é constituída em grande parte (90%) de material lignocelulósico, também chamado fibras lignocelulósicas. Essas são formadas por fibrilas de celulose que são mantidas coesas por uma matriz formada por lignina e hemicelulose, produtos, também, da reação de fotossíntese. A função principal é a proteção do vegetal contra as ações bacterianas e mecânicas. A Figura 5

mostra que a lignina está localizada na porção mais externa da fibra vegetal envolvendo, em um primeiro momento, a hemicelulose e a celulose.

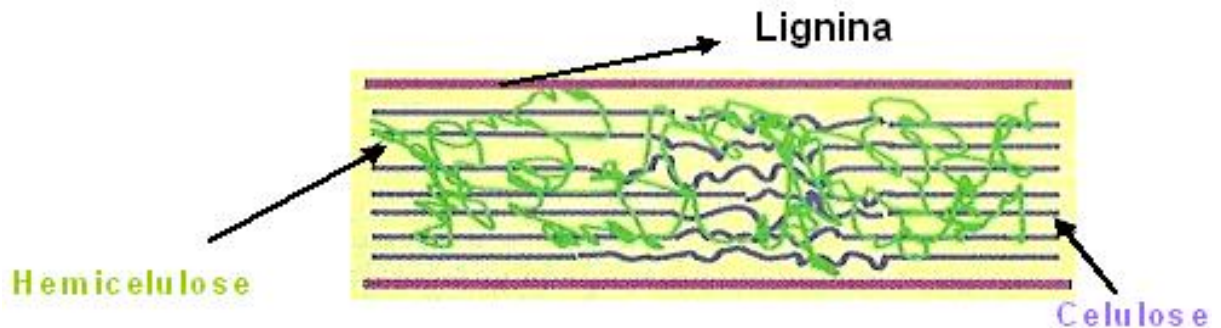


Figura 5: Estrutura de uma fibra vegetal

As plantas lenhosas são constituídas, basicamente de 40-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 20-28% de lignina. A fibra lignocelulósica tem uma estrutura de camadas muito complexa, e essas camadas são constituídas por duas paredes, uma parede mais fina - parede primária - que serve para proteger a célula e outra - parede secundária - que é constituída por microfibrilas de celulose cuja função é determinar as propriedades mecânicas da célula. (Knauf, 2004)

Para o aproveitamento da biomassa celulósica para fins industriais, inicialmente, esta deve passar por uma etapa de pré-tratamento, visando a sua separação em hemicelulose, lignina e celulose (Huber, 2006). Essa separação pode ser realizada por métodos químicos/bioquímicos, físicos ou térmicos ou uma combinação dos três, em função da estrutura do material a ser pré-tratado.

Na Tabela 1 (Huber, 2006) são apresentados alguns exemplos de métodos empregados no pré-tratamento da biomassa celulósica e seus efeitos.

Tabela 1: Efeito do método de pré-tratamento da biomassa (Adaptado de Huber, 1006; BNDS, 2002)

Métodos de Pré – tratamentos	Descrição	Tempo (minuto)	Efeitos
Físicos			
Explosão de vapor	A biomassa triturada é tratada a vapor (160- 260° C), seguida de um a rápida descompressão.	1-10	Remove a hemicelulose; descristalização da celulose
Termoidrólise	Utiliza água quente a altas pressões	30	Hidrolisa hemicelulose
Químicos			
Hidrólise ácida	Uso de ácidos concentrados ou diluídos.	2-10	Ataca a estrutura da lignina; aumenta a área superficial da celulose
Hidrólise alcalina	Uso de bases	2	
Organossolv	Misturas de solventes orgânicos associados a ácidos minerais.	40-60	Quebra as ligações internas da lignina e da hemicelulose
Biológicos	Uso de fungos para solubilizar a lignina.		
Combinados			
Explosão de vapor Catalisada	Adição de H ₂ SO ₄ ou CO ₂ na explosão a vapor pode aumentar a eficiência da hidrólise enzimática.	1-4	Remoção da celulose; altera a estrutura da lignina
Afex (ammonia fiber explosion)	Amonia líquida a alta temperatura e pressão, seguida por uma rápida descompressão.		Descristalização da celulose; remove hemicelulose e lignina

A seguir serão apresentados alguns comentários mais detalhados a respeito dos três componentes do material lignocelulósico e dos produtos que podem ser obtidos a partir da conversão desses componentes.

3.3- Lignina

A lignina é um polímero complexo tridimensional aromático, formado pelo arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano, logo, um polifenol, contendo ligações C-C e C-O-C, conforme Figura 6. Ela é mais hidrofóbica que a celulose e que a hemicelulose. A união entre as unidades da lignina é feita por ligações éteres formando uma resina amorfa que atua como um cimento entre as fibrilas de celulose, enrijecendo a estrutura. (Lee, 1997).

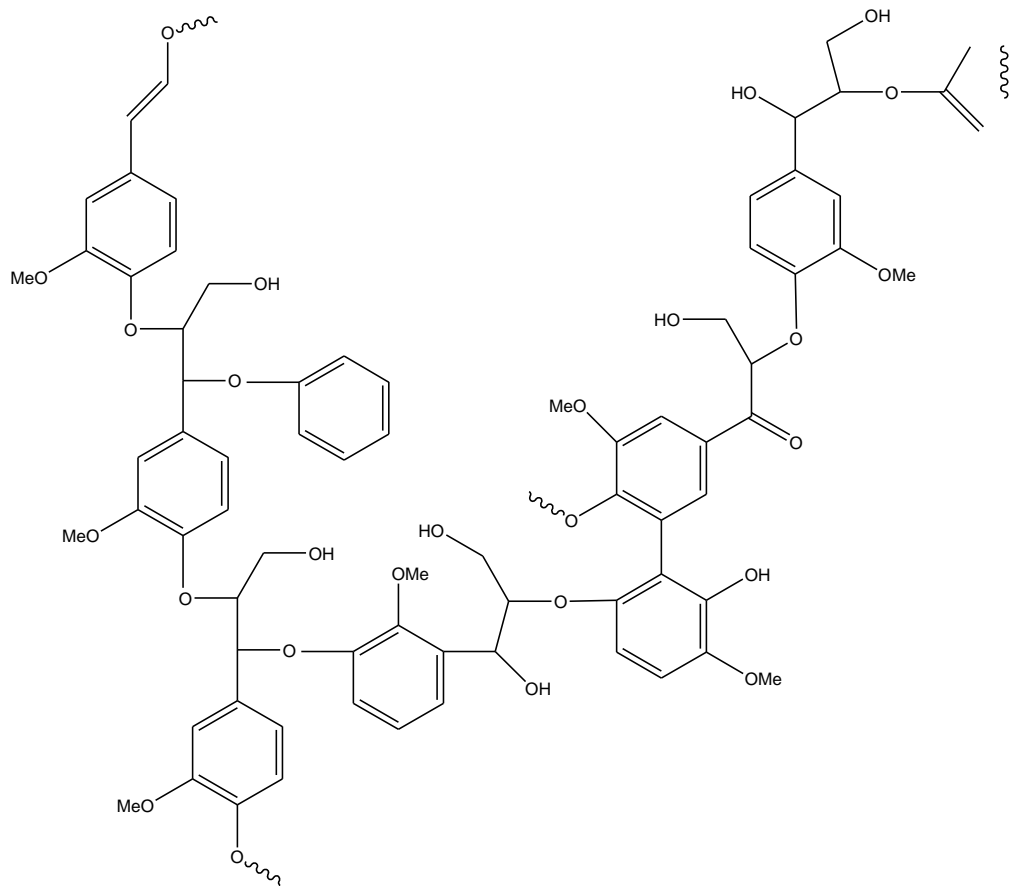


Figura 6: Exemplo de estrutura da lignina (adaptado de Ferreira, 2009)

A Figura 7 mostra que a lignina pode ser transformada em vários produtos de interesse, através de diversas rotas. Por pirólise se obtém fenol e ácido acético e através de processos oxidativos são gerados fenol, vanilina e lignina oxidada. Por hidrólise obtêm-se resinas, fenol e formaldeídos e a hidrogenólise produz óleos. (Shuchardt e Ribeiro, 2001)

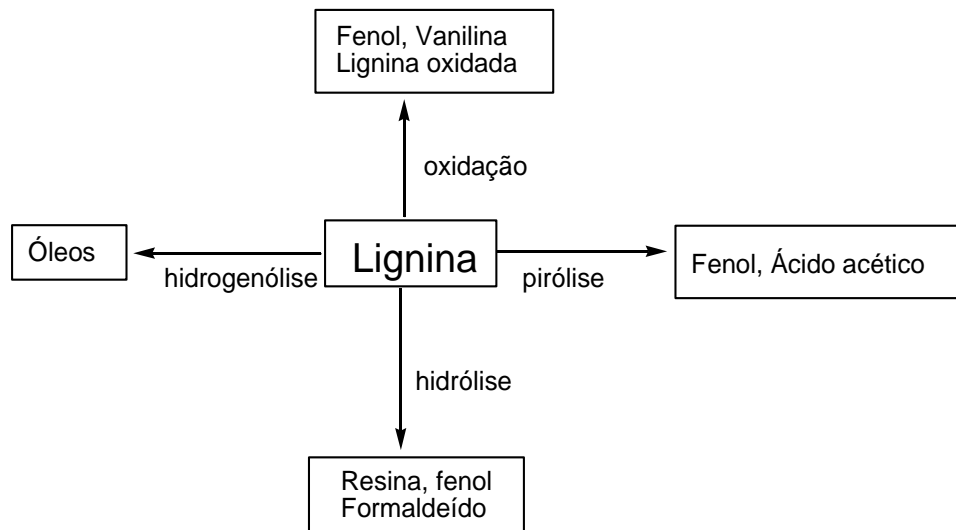


Figura 7: Componentes extraídos da lignina. (adaptado de Schuchardt e Ribeiro, 2001).

3.4- Hemicelulose

As hemiceluloses são polissacarídeos ramificados, com baixo grau de polimerização. Sua concentração em material celulósico e sua estrutura são variáveis, dependendo da fonte de origem. Um exemplo de estrutura é apresentado na Figura 8.

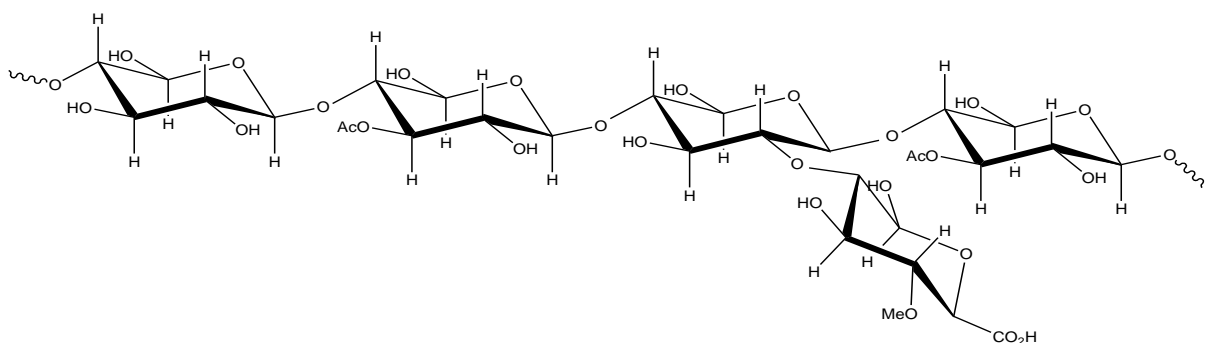


Figura 8: Exemplo de estrutura da hemicelulose formada por pentoses, como a β-D-Xilose e seus derivados (adaptado de Ferreira, 2009)

A Figura 9 mostra que, da mesma forma que a lignina, a hemicelulose pode ser convertida em vários insumos de interesse industrial. Sua hidrólise produz açúcares (principalmente pentoses), que podem ser fermentados a etanol, ou xilose e manose, que podem ser hidrogenados, na presença de catalisadores, formando xilitol e manitol. Outra maneira de se converter a hemicelulose, é submetê-la a um processo de explosão a vapor para formar, em um primeiro momento, furfural. Esse último pode sofrer hidrólise e formar ácido maleico ou reagir com fenol ou ureia, para produzir resinas. (Shuchardt e Ribeiro, 2001)

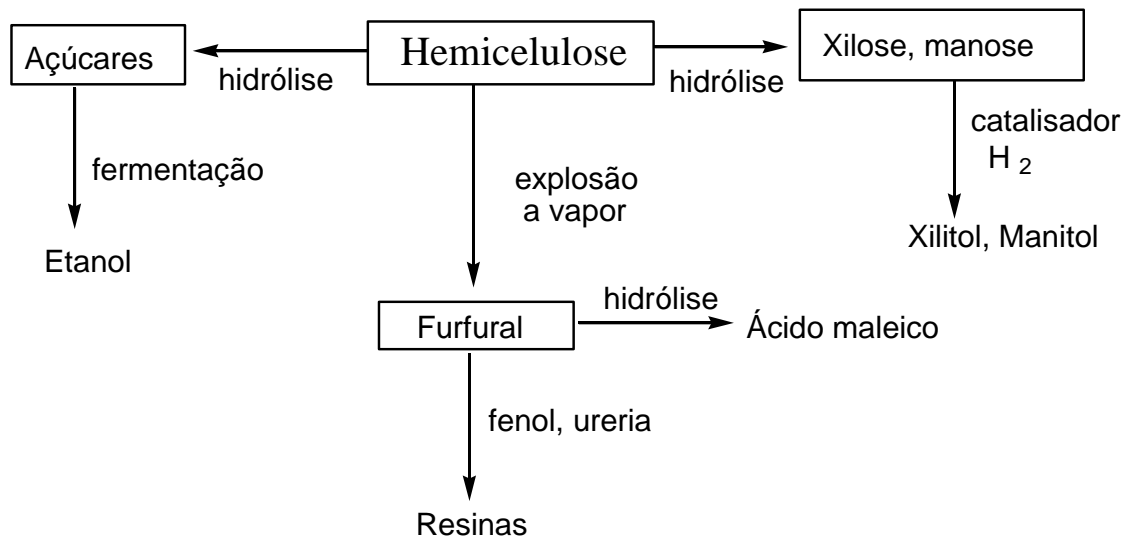


Figura 9: Compostos extraídos da hemicelulose (adaptado de Schuchardt e Ribeiro, 2001).

3.5- Celulose

A celulose é encontrada nos vegetais na forma de microfibrilas de 2 a 20 nm de diâmetro e entre 100 a 40000 nm de comprimento tendo entre 2000 - 25000 unidades de glicose, orientados no eixo de 180° entre si. Essas unidades de glicose, que é o monômero da celulose (unidade básica), estão ligadas por uma ligação β (1 \rightarrow 4) glicosídica. O dímero da glicose é chamado de celobiose e constitui a unidade estrutural repetitiva da cadeia de celulose (Sánchez, 2008).

A celulose obtida do pré-tratamento, separação da ligninina e hemicelulose, é uma celulose microcristalina que apresenta regiões amorfas (arranjo estrutural rígido e desordenado) e regiões cristalinas (arranjo estrutural rígido e ordenado), conforme Figura 10. Essas microfibrilas são clivadas transversalmente quando submetidas à hidrólise, em meio ácido, resultando em pequenos cristais denominados de celulose microcristalina (Silva; Haraguchi, 2009)

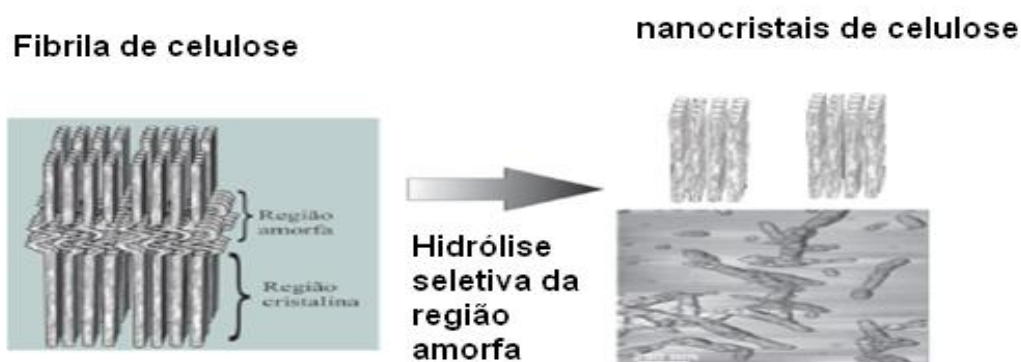


Figura 10: Formação de monocristais de celulose à partir da hidrólise da região amorfa da fibrila da celulose.

A região amorfa é mais susceptível de sofrer reações químicas como, por exemplo, o ataque de um ácido durante a hidrólise, em virtude de sua permeabilidade, se comparada à região cristalina (Silva; Haraguchi, 2009).

A molécula individual da celulose é higroscópica, porém a absorção de moléculas de água só é possível nas zonas amorfas porque há mais espaços vazios devido ao desordenamento dos átomos, diferentemente da zona cristalina.

Há na cadeia de celulose duas extremidades, uma é a extremidade não redutora com um glicosídeo fechado e outra é a extremidade redutora com um grupo hidroxila livre, onde resíduos de glicose novos podem ser adicionados, permitindo o alongamento da cadeia (Figura 11). Em conseqüência, a celulose apresenta-se como uma cadeia polarizada e com características únicas devido ao tipo de ligação entre sua unidade básica. A celulose é um polímero insolúvel em água com uma rígida estrutura linear.

Cada fragmento de glicose na celulose contém três grupos hidroxila livres, portanto teria alta afinidade com a água, contudo devido à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das moléculas de celulose há a formação de “cristais” em condições normais e tornam-se insolúveis em água (Silva; Haraguchi, 2009)

Contudo, a entrada de água no interior da molécula de celulose não é impedida apenas pelas ligações de hidrogênio, pois também as interações de Van der Waals entre as cadeias formam zonas com estruturas cristalinas as quais, de forma análoga, não permitem a água penetrar em seu interior (Sasaki, et al, 2000)

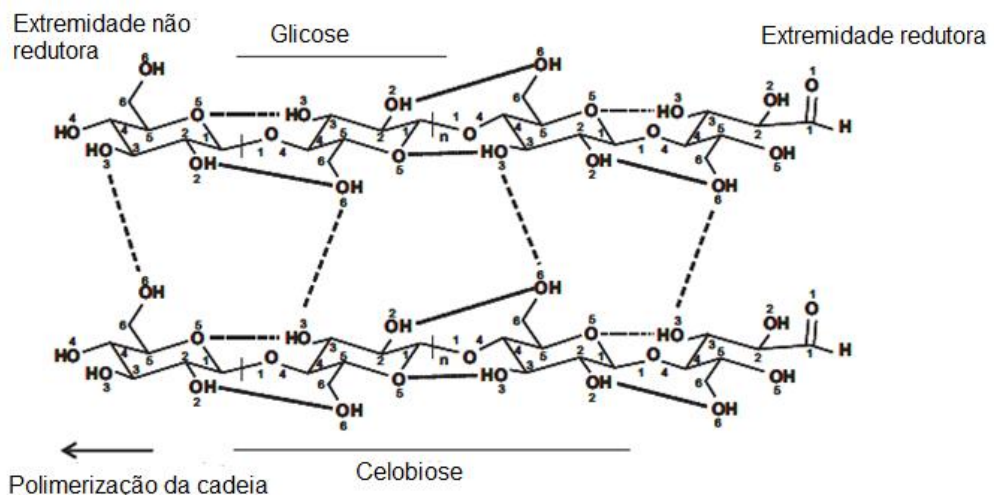


Figura 11: Estrutura de um polímero de celulose (adaptado de Huber, 2006)

Conforme a Figura 11, dois tipos de ligações de hidrogênio podem ocorrer nessas moléculas: as intramoleculares e as intermoleculares. As ligações intermoleculares, marcadas em pontilhado na Figura 11, envolvem os grupos OH marcados com os números 6 e 3 (linhas semicontínuas). As ligações de hidrogênio intramoleculares são aquelas que envolvem os grupos OH marcados com os números 2 e 6 (linha contínua) e as ligações envolvendo o grupo OH marcado como 3 com o átomo de oxigênio marcado com 5 (linha pontilhada). Tais ligações, mantêm a molécula de celulose numa rede rígida supramolecular com características hidrofóbicas (Sasaki, et al, 2000).

Contudo a celulose, quando submetida a determinadas condições reacionais (tais como meio aquoso, temperaturas elevadas, na presença ou não de catalisadores), ter sua estrutura cristalina alterada, facilitando sua solubilização em água.

3.6- Formação e Degradação da Glicose

Na Figura 12, observa-se que a partir da hidrólise ácida da celulose obtém-se a glicose. Após o processo de hidrólise, é comum a glicose sofrer outras transformações químicas (conhecidas como degradação da glicose) e formar hidroximetilfurfural (HMF), que pode ser convertido em ácido fórmico e ácido levulínico. Salienta-se que a glicose também pode ser transformada em frutose por isomerização, como será discutido mais adiante.

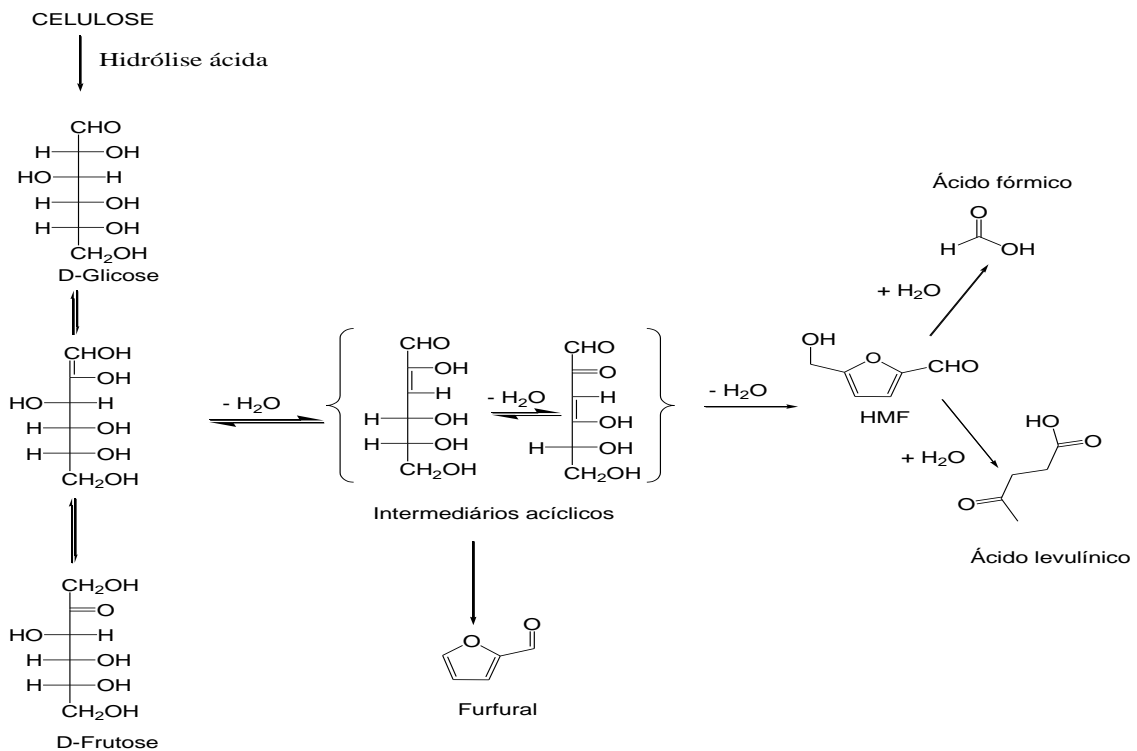


Figura 12: Produtos oriundos da hidrólise de celulose: glicose e seus derivados.

É importante observar que nas condições reacionais de hidrólise/degradação ácida da celulose, há sem dúvida, uma série de

processos que consistem, basicamente, em modificação estrutural da celulose (cristalina para amorfa) e solubilização de parte da celulose amorfa, o que permitirá de fato o acesso aos sítios reativos da molécula de celulose.

A hidrólise da celulose pode ser catalisada por ácidos ou enzimas (Huber, 2006). No primeiro caso, normalmente, é empregado o ácido sulfúrico diluído, normalmente em teores que variam de 0,5 a 10% (p/v), em temperaturas que variam de 140 °C a 300 °C. (Sánchez, 2008; Mok e Antal, 1992)

O mecanismo proposto para a hidrólise da celulose em presença de ácidos está apresentado na Figura 13 (Huber, 2006). Ele envolve a clivagem da ligação C-O-C pela 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).

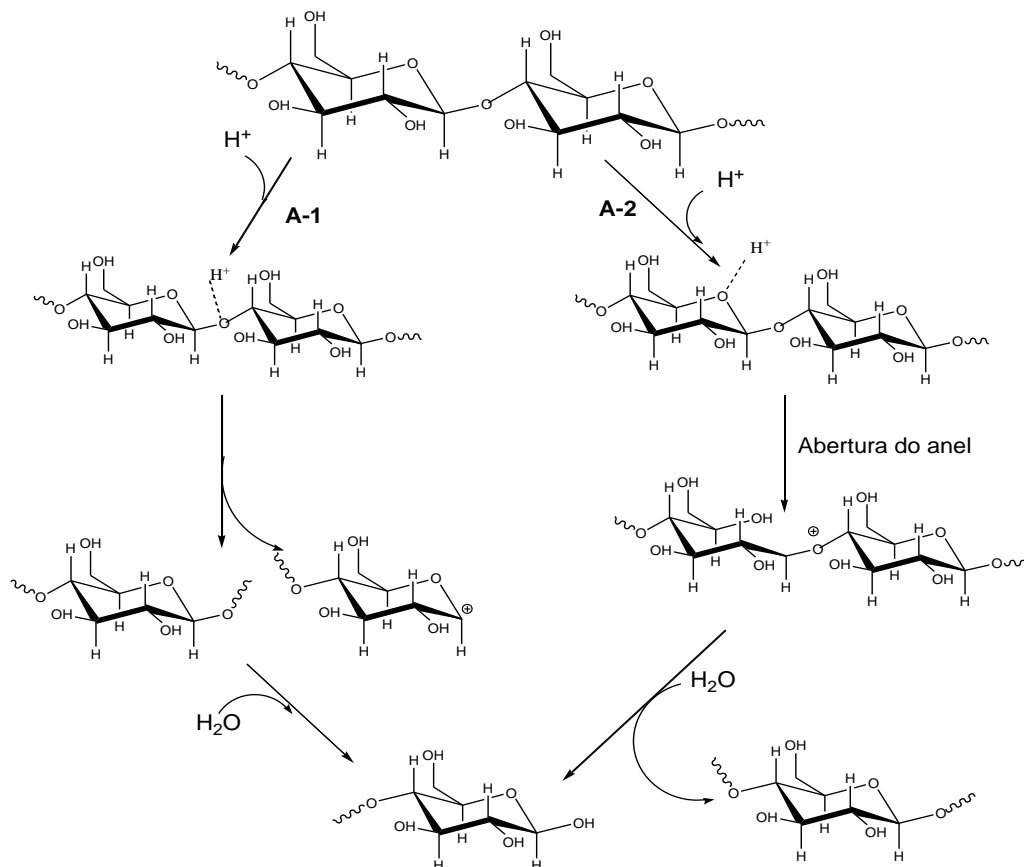


Figura 13: Mecanismo de hidrólise ácida em presença de ácidos de Brønsted (adaptado de Huber, et al, 2006).

Nesse último caso, ocorre a formação de um complexo intermediário com o oxigênio e o próton, em seguida há o rompimento da ligação glicosídica pela adição de uma molécula de água (Huber, 2006).

A hidrólise enzimática da celulose é realizada por enzimas, principalmente, as celulasas que degradam a mesma, através de ataque a sítios específicos. Essas enzimas são produzidas por microorganismos, a exemplo de bactérias e fungos (Lee, 1997; Sum, et al, 2002).

Os microorganismos produtores dessas enzimas, que podem pertencer a diversos gêneros, apresentam características variadas, podendo ser classificados como aeróbicos ou anaeróbicos ou mesofílicos ou termofílicos. (Lee, 1997; Sum, et al, 2002). Essas enzimas catalisam as reações de hidrólise com rendimentos próximos a 100%, com cerca de 95% de seletividade à glicose. O processo pode ocorrer em condições brandas, como por exemplo, com pH em torno de 4,8 e temperatura entre 40 e 50 °C e tempo reacional de 24 horas, em média (Sum, et al, 2002).

Os fatores que afetam a hidrólise enzimática da celulose incluem o tipo e concentração do substrato, a atividade da celulase e as condições reacionais como temperatura e pH.

Mesmo fornecendo altos rendimentos em glicose, existem problemas técnicos que limitam o emprego de enzimas nessa reação. Por exemplo, o processo é muito mais lento que a hidrólise ácida, com conseqüente inviabilidade econômica, além da possibilidade de ocorrer à redução de sua atividade, pela formação, durante o processo de hidrólise, de produtos secundários que a inibem. (Yu, et al, 2008)

3.7- Isomerização da Glicose e produtos de Degradação

Carboidratos em solução aquosa apresentam-se, estruturalmente, na forma acíclica e como exemplo podemos citar as α -furanoses, α -piranoses e β -piranoses. A isomerização de carboidratos é tipicamente favorecida pela presença de catalisadores ácidos e básicos em temperaturas altas e diferentes solventes. Um excelente exemplo desse tipo de reação é a formação da frutose a partir da glicose.

As reações de isomerização envolvem a formação de espécies intermediárias, conhecidas como enolatos, que apresentam forma de cadeia

aberta e transformam aldoses em cetoses e vice-versa, ver Figura 12. (Chheda, 2007)

3.8- Formação e importância do 5-hidroximetilfurfural (HMF)

Como já mencionado anteriormente, a hidrólise da celulose e, conseqüentemente, a transformação da glicose produz derivados do furano como o hidroximetilfurfural (HMF) e o furfural, como produtos principais que podem ser, posteriormente, convertidos em aditivos para combustíveis, solventes industriais e derivados de biopolímeros. (Chheda, 2007)

Esses furanos podem ser considerados recursos renováveis práticos para a substituição de alguns materiais oriundos de matéria-prima fóssil. O HMF desempenha um papel importante nesta nova geração de produtos químicos que podem ser usados como precursores para uma infinidade de materiais úteis. (Montané, 2002).

O 5-hidroximetilfurfural (HMF) é o principal produto da desidratação de hexoses. Nos últimos anos, vários estudos têm sido publicados sobre a química do HMF e seus derivados, pois esses são excelentes intermediários reativos de elevado potencial industrial, o que lhes confere muita versatilidade. O HMF é um composto polifuncional com grande potencialidade para síntese de muitos tipos de polímeros, precursores farmacêuticos, poliésteres, etc. (Binder, 2010) Vários trabalhos são focalizados na desidratação de frutoses, porque tal desidratação conduz a bons rendimentos e seletividade à HMF, fato que não é observado durante a desidratação da glicose. O baixo rendimento de HMF a partir da glicose pode ser atribuído a estrutura estável do anel glicosídico, o que diminui a formação de cadeias abertas em solução e conseqüentemente baixa enolização, que de fato determina a formação de HMF (Chheda, 2007).

A formação do HMF é muito complexa, incluindo uma série de reações como isomerização, fragmentação e condensação. O processo de desidratação é muito eficiente e seletivo à HMF. Um método conveniente para preparação de HMF é a desidratação da frutose (produto de isomerização da glicose), na presença de catalisador ácido. (Corma, 2007)

A reação de desidratação da glicose pode ser resumida por dois mecanismos principais: um via compostos acíclicos e outro via transformação dos sistemas em anéis, conforme pode ser visto na Figura 14. (Corma, 2007)

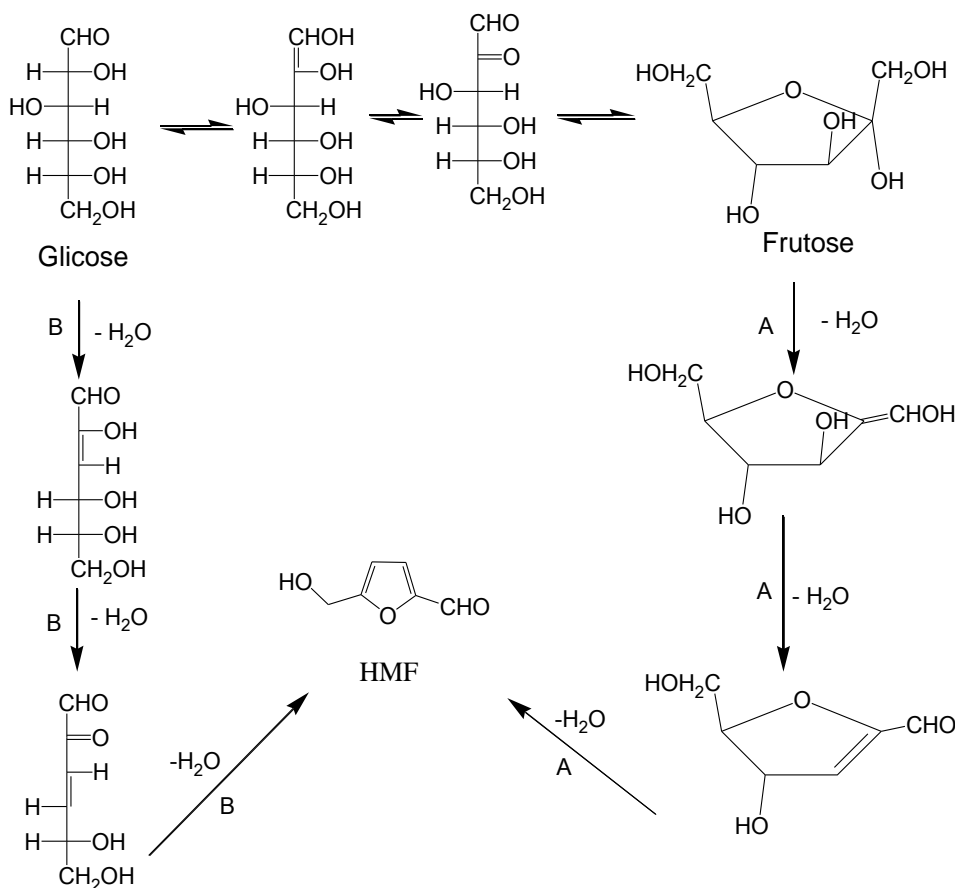


Figura 14: Possibilidades de desidratação de hexoses (glicose e frutose) para formação de HMF. (Adaptada de Corma, 2007).

A molécula de glicose tem caráter redutor, ou seja, um grupo aldeído livre, que pode, por equilíbrio ceto-enólico, formar um enol, substância extremamente instável. A partir da forma enólica, através de isomerização, ocorre à formação de frutose. A frutose (caminho a) após sofrer uma tripla desidratação é transformada em hidroximetilfurfural. No caminho b, a molécula de glicose, por desidratação produz, inicialmente, um enol. Esse sofrerá uma segunda desidratação produzindo uma cetona insaturada que ao sofrer uma terceira desidratação produzirá o hidroximetilfurfural. (Chheda, 2007)

Muitos estudos vêm sendo realizados na área de catálise da degradação de carboidratos (celulose, celobiose, sacarose, frutose, glicose e amido) para produção de HMF. Asghari e colaboradores relataram aplicação da água subcrítica para obter HMF a partir da D-frutose na presença ou não de catalisadores ácidos. Qi e equipe apresentaram a produção de HMF a partir de glicose e frutose catalisada por TiO_2 e ZrO_2 sob irradiação de microondas. Mais tarde Zhang e colaboradores estudaram a conversão da celulose e da glicose e, em seguida, a conversão da biomassa lignocelulósica, em líquidos iônicos, na presença de CrCl_3 também sob irradiação de microondas e obtiveram rendimentos promissores em HMF. Florian et al. apresentaram a conversão de carboidratos em HMF na presença de líquidos iônicos e catalisadores.

A importância de sintetizar o hidroximetilfurfural reside no fato de que o mesmo pode ser usado para sintetizar dialdeídos, glicóis, éteres, acetais e também para produzir importantes derivados do furano, como por exemplo, o ácido 2,5-furandicarboxílico, usado industrialmente como substituinte de compostos derivados do petróleo e o 2,5-dimetilfurano, considerado como um promissor aditivo de combustíveis (Hu, 2009).

3.9- Formação e Importância do Ácido Levulínico

O ácido levulínico é um ácido carboxílico de baixo peso molecular, contendo um grupo carbonil (cetona) no carbono quatro. É solúvel em água, álcool e éter e é insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos, sendo por isso muito usado como solventes e na preparação de diversos compostos da indústria química e farmacêutica (Corma, 2007).

A desidratação de hexoses forma HMF, que por sua vez, poderá sofrer hidratação e formar o ácido levulínico, conforme a Figura 15.

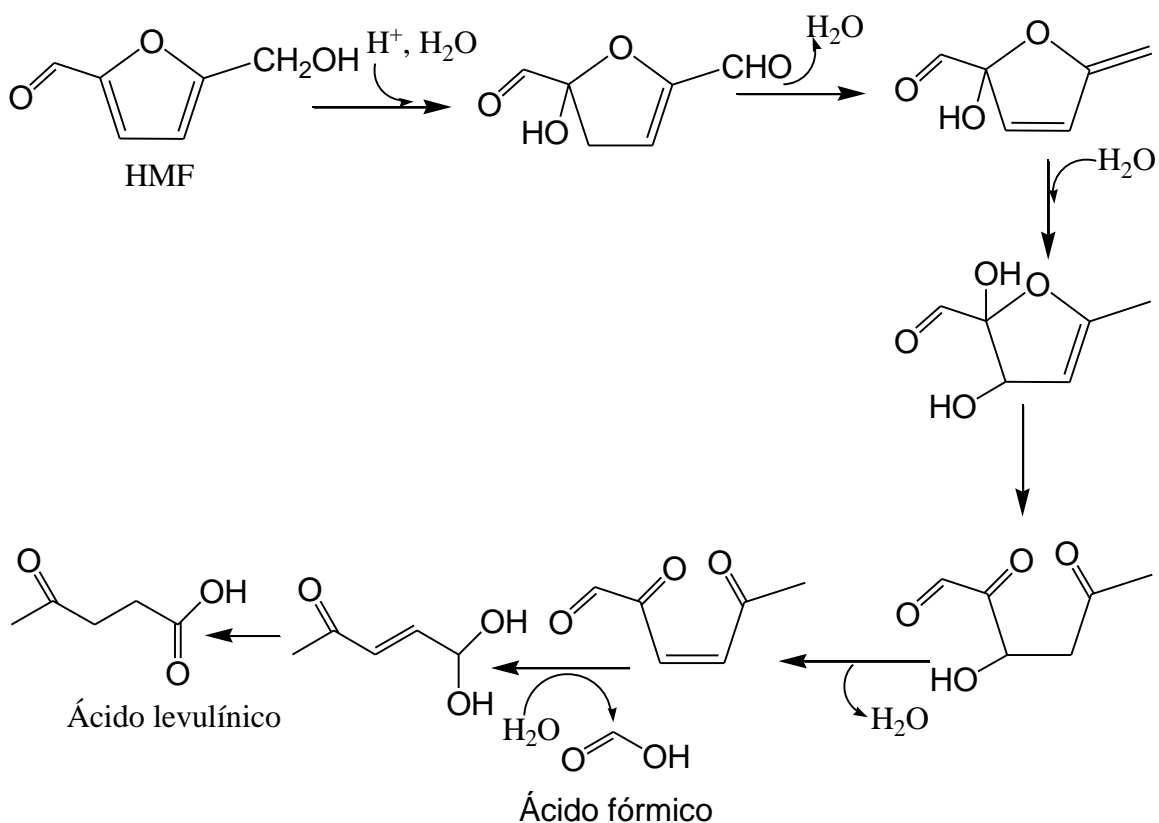


Figura 15: Mecanismo de formação do ácido levulínico a partir de hexoses. (Adaptado de Corma, 2006)

Por apresentar características peculiares como ligações duplas, o anel furano do HMF, é susceptível às reações de adição- eliminação -adição de moléculas de água, levando ao rompimento do anel com a formação de um intermediário instável tricarbonil. Este, por sua vez, elimina duas moléculas de água, formando como produto final o ácido fórmico e ácido levulínico e como produtos secundários ácidos húmicos e fulvínicos. (Corma, 2007)

É um produto químico muito versátil, constituindo uma plataforma química bastante ampla, como poder ser visto na Figura 16. Esse ácido pode ser convertido em produtos químicos por uma série de reações que envolvem desidratação, hidrogenação ou esterificação. Os produtos obtidos possuem aplicação na fabricação de corantes têxteis, anticongelante, na alimentação animal, solvente, condimento alimentar, compostos farmacêuticos, aditivos e resinas. (Huber, 2006)

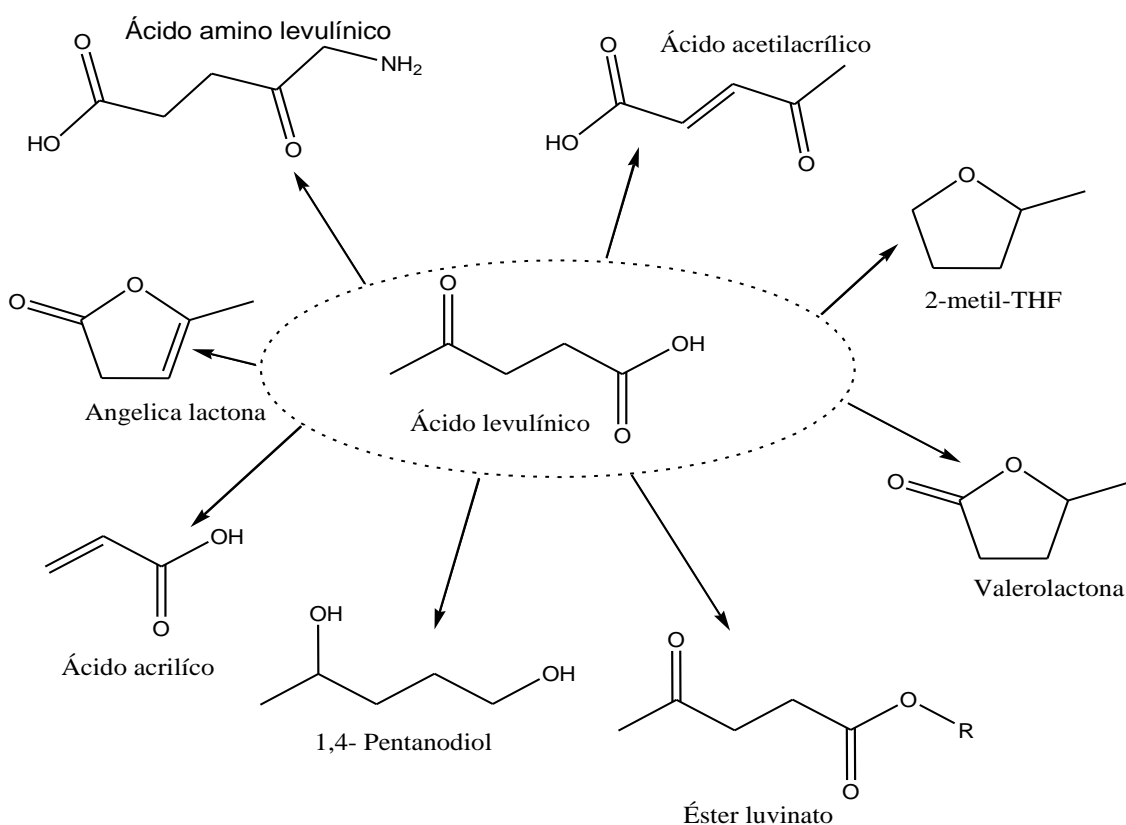


Figura 16: produtos oriundos do tratamento do ácido levulínico. (Adaptado de Corma, 2007)

Como exemplo, nos Estados Unidos, os ésteres levulínicos e o 2-metiltetraidrofurano, são usados como aditivos para gasolina e diesel, pois apresentam elevado número de octano e alto conteúdo de oxigênio. (Corma, 2007)

Muitos estudos vêm sendo realizados na área da catálise da degradação de carboidratos (celulose, celobiose, sacarose, frutose, glicose) para obtenção do ácido levulínico.

Chang e colaboradores estudaram a influência das variáveis, temperatura, tempo e concentração do ácido sulfúrico para produzir ácido levulínico, concluindo que tais fatores são preponderantes para produção desse (Chang, et al, 2007),

Girussuta e colaboradores estudaram a cinética da formação do ácido levulínico, catalisada com ácido sulfúrico cuja concentração variava entre 0,005 a 1M, e temperatura entre 140 a 200 °C, concluindo que os maiores rendimentos

foram obtidos nas concentrações maiores de ácidos e temperaturas próximas a 200 °C (Girussuta, 2007).

3.10- Formação e Importância do Furfural.

O furfural é obtido pela desidratação ácida de aldopentoses ou cetopentoses e a Figura 17 mostra a rota clássica de formação do furfural, via intermediários acíclicos e cíclicos. Inicialmente, a partir da forma enólica, através de isomerização, ocorre à formação de frutose. A frutose (via **a**) após sofrer uma tripla desidratação é transformada em hidroximetilfurfural, Pela via **b**, uma aldopentose, em equilíbrio cetó-aldólico, forma uma cetopentose. O intermediário enodiol formado durante esse equilíbrio sofre a primeira desidratação e forma, por tautomeria, o segundo intermediário, um enol que por desidratação forma o terceiro intermediário que se desidrata produzindo o furfural. (Montané, 2002) (Ahmad, 1995).

Atualmente, ele é utilizado como solvente ou, ainda, como aditivo para combustível, portanto sua produção é integrada à biorrefinaria, onde biomassa é usada para aumentar a produção desse insumo químico (Montané, 2002).

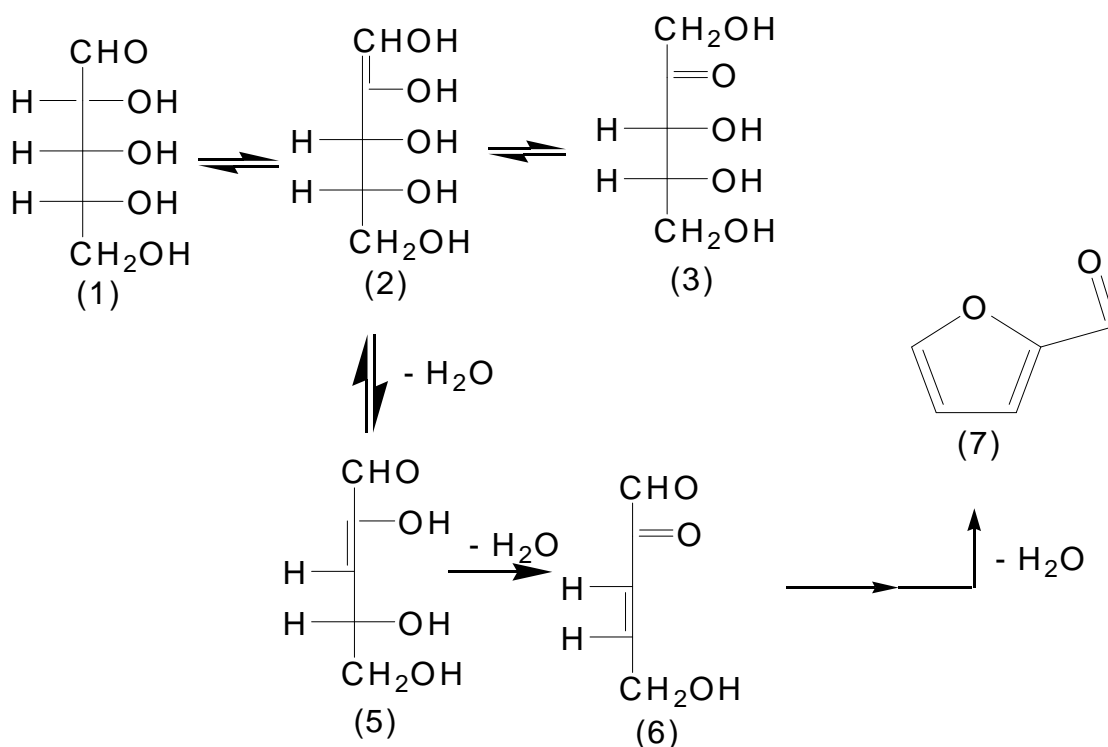


Figura 17: Rota clássica da formação do furfural via intermediários acíclicos, a partir de pentoses. (Adaptado de Nimlos, 2006; Ahmad, 1995)

O furfural sozinho não pode ser usado como aditivo porque apresenta alta tendência à polimerização, então para esse fim, o mesmo tem que ser hidrogenado a álcool furfuril, metil furano, tetraidrofurfural ou metiltetraidrofurano, conforme Figura 18. O número de octano dessas espécies é de 83, 74, 83 e 74 respectivamente, enquanto o número de octano do furfural é de apenas 53.

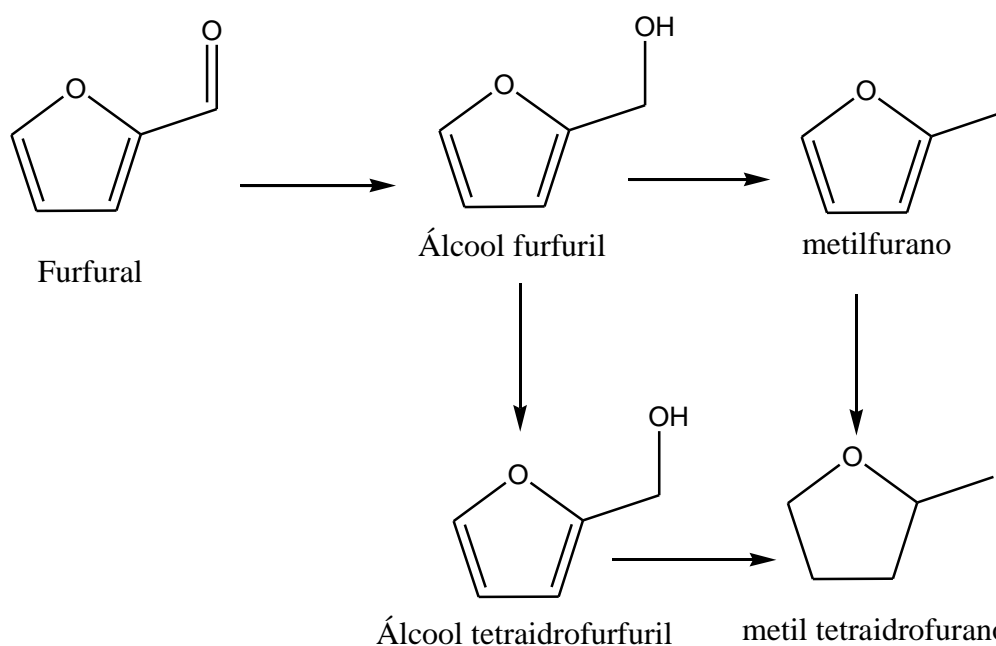


Figura 18: Produtos oriundos da hidrogenação do furfural.(adaptado de Huber, 2006)

Dentre as formas hidrogenadas do furfural, o metiltetraidrofurano é o mais apropriado para ser usado em combustíveis porque não se polimeriza e tem uma baixa volatilidade. Outra possibilidade de uso do furfural é para produzir alcanos líquidos cuja cadeia apresenta de 8 a 13 átomos de carbono. (Huber, 2006)

3.11- Catalisadores Metálicos para Hidrólise e Degradação de Material Celulósico.

A conversão de celulose em produtos solúveis em água e em solventes orgânicos tem sido testada em reações de hidrólise, pirólise, hidrotermólises e em meio aquoso subcrítico e supercrítico. Tal conversão, em condições não catalíticas, geralmente requer condições severas, acarretando uma infinidade de problemas como a dificuldade de controlar a reação e a decomposição secundária

do sacarídeo inicial formado, produzindo compostos insolúveis em água. (Seri, et al, 2002)

O uso de catalisadores permite a realização da reação em condições mais amenas e catalisadores ácidos tem apresentado excelente atividade, porém requerem uma subsequente neutralização da reação, e um aparato reacional robusto, devido a problemas associados à corrosão. Neste cenário, o uso de complexos de metais de transição apresenta ótima expectativa tanto para manter a atividade catalítica quanto para minimizar os efeitos corrosivos dos ácidos inorgânicos. (Seri, et al, 2002)

A degradação da celulose por catalisadores suportados com metais como o lantânio, paládio, rutênio e platina tem apresentado rendimentos semelhantes àqueles obtidos com ácidos líquidos. Seri e colaboradores utilizaram ao tricloreto de lantânio (III) para hidrolisar celulose em água a 250 °C, por duas horas e meia, obtendo um rendimento de 50,7% de produtos solúveis em água. (Seri, et al, 2002)

Yan e colaboradores relatam o uso de catalisadores a base de metais de transição como Ru, Rh, Pd e Pt em reações de hidrólise de celulose, seguida por hidrogenação para formar sorbitol, na temperatura de 120 °C e no tempo de 12 horas. Nesse estudo eles examinaram, também, a influência do pH na formação dos produtos de hidrólise e com o catalisador a base de rutênio, os valores de pH eram 2, 7 e 10. No menor valor, observaram seletividade de 100% para sorbitol e no pH 7 e 10 a seletividade ainda era importante (26,4 e 24% respectivamente), mas já era perceptível a formação de glicose (1,6 e 3,2% respectivamente) e outros produtos. No caso do catalisador de paládio, a seletividade para glicose era de 100% e quando o catalisador testado era o ródio havia a formação de 7% de sorbitol, devido à hidrogenação e 67% de glicose. Em relação à platina, havia a formação de 18,5% de sorbitol e 42,6% de glicose. (Yan, 2006)

Dhepe e Fukuoka (2007) relatam reações de hidrólise de celulose empregando uma série de catalisadores sólidos, usados comumente como suporte catalítico, em temperaturas de 150 - 250 °C, no tempo de 24 horas. Nesse trabalho foi analisado o rendimento da conversão de celulose em sorbitol via glicose e os rendimentos de glicose para os vários sistemas testados apresentaram-se bastante baixos, conforme mostrado no gráfico da Figura 19.

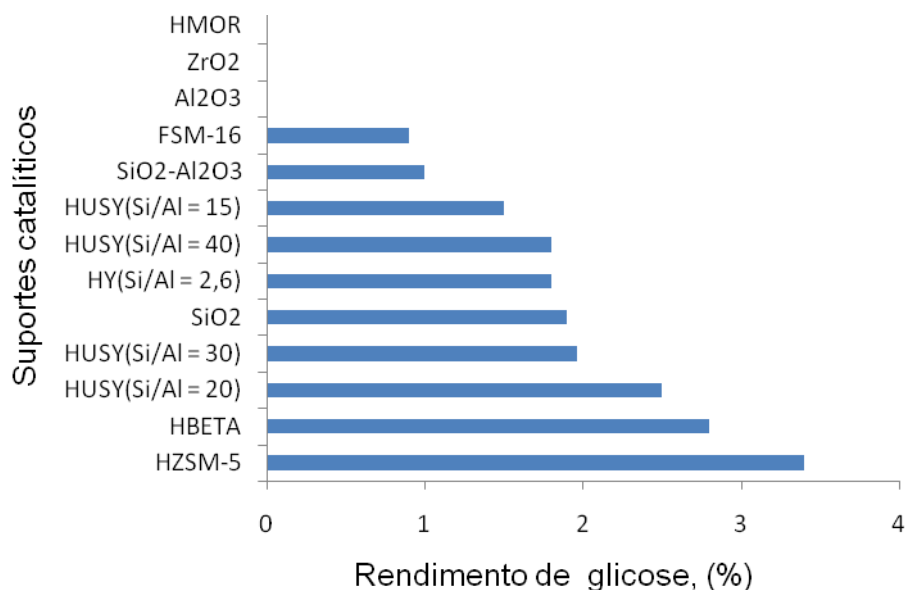


Figura 19: Resultado da conversão de celulose, em presença de catalisadores sólidos, em glicose. Condições reacionais: 0,16 g de celulose, 0,068g de catalisador e 20 ml de água, 190 °C, 24h. (Adaptado de Dhepe, 2007)

Dhepe, continuando os estudos, analisou a conversão da celulose quando metais, como platina e rutênio, eram agregados aos suportes catalíticos, frente a reações de hidrogenólise para obtenção de açúcares fermentáveis (sorbitol e manitol). (Dhepe, 2007) No caso do catalisador de Pt/ γ -Al₂O₃, a reação de hidrólise de celulose foi realizada sob pressão de 5 MPa de hidrogênio a 190 °C por 24 horas. O rendimento em açúcares fermentáveis foi de 31% (sorbitol 25% e manitol 6%). (Dhepe, 2007)

A formação do sorbitol ocorre pela hidrogenação da glicose enquanto que o manitol é formado como um produto secundário da reação. O mesmo é obtido pela epimerização da glicose à manose e subsequente redução da manose a manitol.

Outros sistemas catalíticos como o Pt/HUSY (Si/Al), Pt/SiO₂ – Al₂O₃ e Ru/HUSY (Si/Al) foram testados e mostraram rendimentos, em termos de açúcares fermentáveis (manitol e sorbitol), próximos a 25%. A ancoragem de metais de transição, tais como o Pd, Rh, Ir e Ni, ao suporte conduzem a atividades inferiores às observadas no caso da Pt e Ru. O gráfico da Figura 20 mostra o rendimento da conversão de celulose, com o emprego dos catalisadores sólidos contendo platina e rutênio. (Dhepe, 2007)

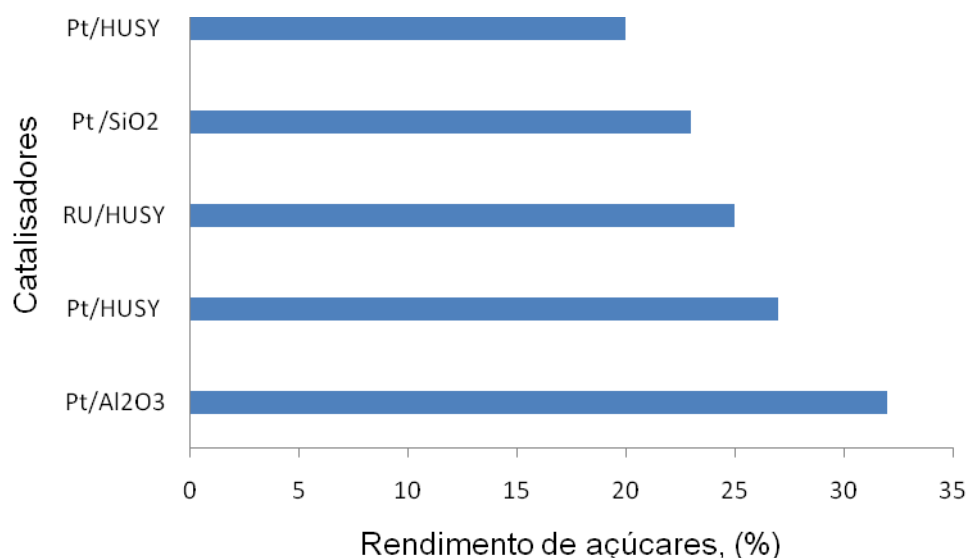


Figura 20: Resultado da conversão de celulose a açúcares fermentáveis, por catalisadores metálicos suportados. Condições reacionais: 0,48g de celulose, 0,21g de catalisador com platina ou 0,11 g de catalisador de rutênio, 60 ml de água, 190 °C, 24h, 5 MPa de pressão

Segundo esse gráfico pode-se sugerir que a ancoragem de metais ao suporte sólido tem um papel decisivo na atividade catalítica, aumentando significativamente o rendimento em açúcares, entre 10 a 30%. Diversos fatores podem favorecer esse aumento da atividade, mas a acidez do suporte não é um desses fatores.

Os efeitos da temperatura de reação na conversão de celulose a açúcares com Pt/ γ -Al₂O₃ mostra que em temperaturas acima de 190 °C, ocorre uma diminuição do rendimento da conversão. Quanto ao número de usos do catalisador observou-se que o rendimento era similar nos três ciclos de reações, indicando que o catalisador não era desativado durante as reações de hidrólise.

3.12- Catalisadores suportados para separação magnética

Uma classe de suportes sólidos ainda muito pouco explorada na área de catálise são os materiais magnéticos. Suportes magnéticos podem ser preparados a partir de materiais ferromagnéticos, que em dimensões

nanométricas deixam de atuar como magnetos permanentes passando a apresentar como propriedade o superparamagnetismo. (Lu, et al, 2007)

Este pode ser traduzido como uma elevada magnetização de saturação, que permite o controle do seu movimento por um campo magnético, embora não apresente magnetização residual depois de cessada a aplicação do campo (remanência e coercividade zero em campo nulo).

O superparamagnetismo confere a esses materiais grande facilidade de isolamento e separação de meios multifásicos complexos pelo simples uso de um ímã permanente, e sua fácil redispersão depois de cessada a aplicação do campo. Nesta classe, encontram-se, principalmente, os óxidos de ferro, em especial a magnetita Fe_3O_4 .

Nanomateriais com tais características são excelentes suportes para as mais variadas aplicações dentro da área de catálise, como por exemplo, na imobilização de catalisadores homogêneos ou heterogêneos, (Yoon, et al, 2003) ou mesmo na remoção de catalisadores homogêneos usados ou metal lixiviado.

A separação magnética é uma estratégia poderosa para facilitar a separação de catalisadores sólidos do meio reacional, além de permitir a sua reutilização em sucessivas reações. Ao contrário de procedimentos como filtrações, centrifugações ou extrações (líquido-líquido ou cromatográficas), a separação magnética dispensa o uso de substâncias auxiliares (solventes, elementos filtrantes, etc), tornando o processo mais limpo e rápido.

Além disso, não exige a remoção do catalisador de dentro do reator, o que é especialmente importante para sistemas susceptíveis à oxidação ou decomposição. Novas metodologias podem ser desenvolvidas para a imobilização de catalisadores homogêneos ou heterogêneos nestes suportes com propriedades especiais e que são uma alternativa a um dos mais importantes problemas da catálise em fase líquida que é a separação do catalisador do produto final e, a muito desejada reciclagem e reutilização de catalisadores.

A literatura com respeito ao revestimento de nanopartículas de óxidos de ferro com sílica é bastante vasta (Ohmori, 1992) (Im, 2005) devido a sua alta

estabilidade e versatilidade para funcionalização de superfície devido aos grupos silanóis presentes.

Entende-se por funcionalização de nanopartículas magnéticas, ou outro material, qualquer tipo de modificação que se realize em suas superfícies que resulte na derivatização de grupos funcionais. Estes grupos funcionais servem para o subsequente ancoramento ou ligação de moléculas de interesse, sejam elas, enzimas, corantes, catalisadores, drogas, etc. Assim, uma série de estratégias tem surgido na literatura tanto para a funcionalização direta de nanopartículas magnéticas ou para a funcionalização de nanopartículas magnéticas que receberam algum tipo de revestimento. Entre as metodologias empregadas para a funcionalização direta podemos citar o uso de organossilanos, ligantes ácidos bifuncionais, (Bauer, 2002) dopamina, (Xu, 2004) para citar alguns.

Koehler e colaboradores funcionalizaram nanopartículas de ferro revestidas com PEI (polietilene imine) com um ligante quelante semelhante ao EDTA para recuperação de metais. (Koehler, 2009)

Rossi e colaboradores empregaram o ácido mercaptoproiónico para funcionalizar nanopartículas magnéticas e preparar um sólido magnético com capacidade de recuperar paládio de soluções aquosas e orgânicas. (Rossi, 2007)

De modo geral, sólidos magnéticos revestidos com sílica têm sido usados como suporte para estabilizar nanopartículas metálicas na preparação de catalisadores magneticamente recuperáveis. (Rossi, 2009)

4- Metodologia

4.1- Síntese dos Catalisadores

Os catalisadores empregados nesse estudo foram sintetizados em etapas distintas pelo Grupo da Prof^a. Dr^a. Liane Rossi, do Instituto de Química da USP, seguindo o procedimento descrito por Jacinto e colaboradores: (Jacinto, 2009.): síntese das nanopartículas magnéticas, síntese do suporte catalítico, funcionalização do suporte e preparação do catalisador de platina.

4.2- Síntese das nanopartículas magnéticas.

As nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foram sintetizadas pelo método de coprecipitação: 10 mL de uma solução aquosa de FeCl_3 (1 mol L^{-1}) e 2,5 mL de uma solução aquosa ácida (HCl , 2 mol L^{-1}) de FeCl_2 (2 mol L^{-1}), ambas preparadas em água borbulhada previamente com N_2 , foram misturados sob N_2 .

A mistura foi transferida sob N_2 para um balão de fundo redondo contendo 125 mL de uma solução de hidróxido de amônia ($0,7 \text{ mol L}^{-1}$) e mantida sob agitação mecânica (10000 rpm, Ultra-Turrax T18 Homogenizer, Ika Works). Houve formação imediata de um precipitado preto. Após trinta minutos, esse foi separado magneticamente da solução e lavado com água (três porções de 250 mL).

As nanopartículas magnéticas foram transferidas para um solvente apolar pelo tratamento com ácido oléico: uma solução de ácido oléico (2,23 mL de ácido em 5 mL de acetona) foi adicionada gota a gota a uma suspensão contendo as nanopartículas magnéticas em água (250 mL). A suspensão foi aquecida a 80°C sob agitação mecânica (10000 rpm, Ultra-Turrax T18 Homogenizer, Ika Works) por 30 minutos.

As partículas foram precipitadas com acetona e separadas magneticamente. O material foi lavado três vezes com acetona, disperso em ciclo-hexano e centrifugado por 30 minutos a 2000 rpm para a remoção de agregados, resultando em uma solução estoque de Fe_3O_4 em ciclo-hexano de aproximadamente 20 mg/mL.

4.3 - Síntese do suporte catalítico

O suporte catalítico é composto de nanopartículas magnéticas revestidas por uma camada de sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$). O revestimento do material magnético foi realizado pelo método da microemulsão: 44,6 g do surfactante éter polioxietileno-5-isoctilfenil foram misturados a 700 mL de ciclo-hexano até formar uma solução límpida.

10 mL da solução estoque de nanopartículas magnéticas (200 mg de Fe_3O_4) foram adicionados ao ciclo-hexano e 9,44 mL de hidróxido de amônio foram adicionados para formar uma microemulsão reversa. Por fim, 7,7 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) foram adicionados lentamente.

A mistura foi mantida em agitação leve por 16 horas. Em seguida, o material sólido formado foi precipitado com metanol e coletado por centrifugação a 7000 rpm de rotação. Esse precipitado foi lavado com etanol e seco a vácuo.

4.4 - Funcionalização da superfície da sílica

A funcionalização da superfície de sílica foi realizada pelo uso de organossilanos que irão reagir com os grupos silanóis presentes no material, formando novas ligações Si-O-Si, como mostrado na Figura 21, seguida da geração de grupos funcionais na superfície do nanomaterial. (Vrancken, 1995)

A preparação da superfície de sílica amino-funcionalizada foi realizada através do procedimento a seguir: 900 μL de 3-(aminopropil)- trietoxissilano (APTES) foram dissolvidos em 100 mL de tolueno seco e foram misturados a 600 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$. A suspensão foi mantida sob agitação por 2 horas em temperatura ambiente. O sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ foi lavado com tolueno, separado por centrifugação e seco em estufa a 100°C por 2 horas.

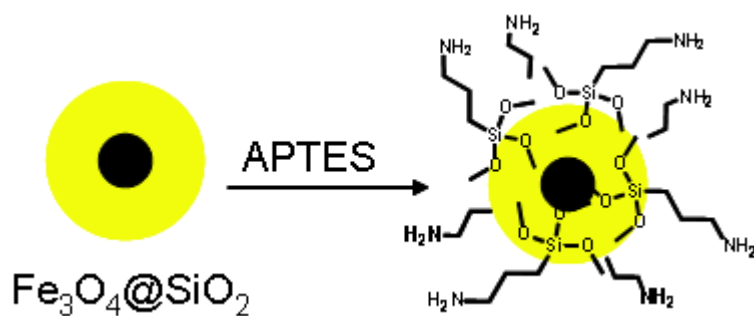


Figura 21: Esquema da funcionalização de nanopartícula de magnetita revestida por sílica.

4.5 - Preparação do catalisador de platina

O catalisador foi preparado pela impregnação do metal seguida de redução, como mostrado na figura 22.

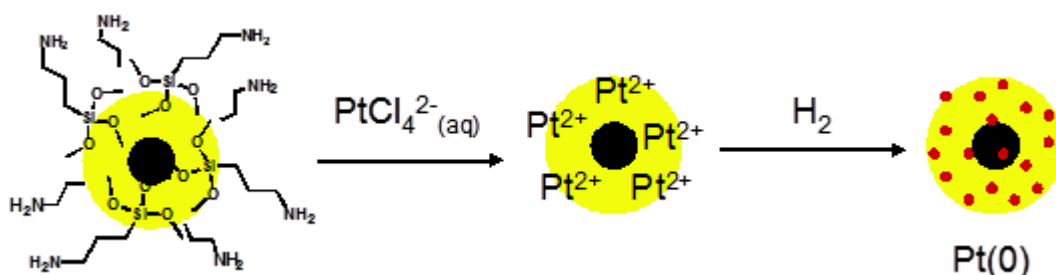


Figura 22: Esquema da preparação do catalisador de platina.

O catalisador composto por nanopartículas de Pt(0) suportadas foi preparado como segue: 600 mg do suporte catalítico ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) foram adicionados a 60 mL de uma solução aquosa de K_2PtBr_4 (1 mg/mL). A mistura foi mantida sob agitação por 2 horas a 25°C para que ocorresse o processo de impregnação dos íons metálicos e formação do precursor $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^{2+}$. Depois de decorrido esse tempo, o sólido foi separado magneticamente, lavado com água, acetona e seco em estufa (100°C). A capacidade do sólido funcionalizado em fixar o íon Pt^{2+} foi confirmada por análise de absorção atômica (ICP-OES), que determinou uma concentração de 0,45 % em massa de platina no suporte. Esse resultado apresentou-se melhor que o resultado da análise de um sólido não funcionalizado submetido às mesmas condições descritas acima e que mostrou uma concentração de apenas 0,03% de platina.

A etapa de redução dos íons Pt^{2+} a Pt(0) e formação das nanopartículas de Pt foi realizada em um reator sob H_2 . O sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^{2+}$ (100 mg) foi disperso em aproximadamente 2 mL de ciclo-hexeno em um reator do tipo Fisher-Porter e submetido a uma pressão de hidrogênio de 6 atm e aquecimento à 75°C em banho de óleo de silicone. Nestas condições, à medida que o metal é reduzido, a reação de hidrogenação do ciclo-hexeno a ciclo-hexano ocorre, o que causa o consumo de gás hidrogênio. Assim, a redução do metal pode ser acompanhada pelo consumo de gás e hidrogenação da olefina, que são etapas concomitantes à

redução do metal. Após o tempo necessário para a reação ocorrer, o sólido foi recolhido da solução magneticamente, lavado com acetona e seco a 100° C. (Jacinto, 2009.)

4.6 - Caracterização dos catalisadores

As técnicas de caracterização dependem da natureza do material, da sua aplicabilidade, da potencialidade e do tipo de propriedades que se deseja investigar. Como a forte dependência das propriedades dos materiais nanoestruturados em relação às dimensões físicas e o conhecimento da forma geométrica dos blocos constituintes é fundamental, logo técnicas como a microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia dispersiva em energia de raios-X apresentam uma importância única nos procedimentos de caracterização (composição, morfologia e tamanho) desses materiais. (Jacinto, 2009.)

As análises de espectroscopia dispersiva em energia de raios X (EDS) e as imagens de microscopia eletrônica de alta transmissão (HRTEM) foram obtidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) usando um aparelho marca Jeol 3010 ARP. A amostra era preparada colocando, em uma base de cobre recoberta por carbono, uma gota de solução aquosa contendo a nanopartícula de metal. O espectro fotoelétrico de raio-X era obtido com um analisador de esfera (VSW HA - 100), usando um ânodo de alumínio como fonte de raio-X. O espectro de alta resolução era obtida pela passagem constante de um feixe de energia de 44 eV, a amostra era preparada em peletes que posteriormente eram fixados em um fita dupla face e submetido ao referido feixe de energia. (JACINTO, 2009.)

A espectrometria de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS) foi utilizada para determinar os tipos de átomos presente na amostra e seu estado de oxidação. A funcionalidade do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ para fixar o íon de platina (Pt^{2+}) foi confirmada por análise de absorção atômica (ICP-OES).

A magnetização foi calculada relacionando o campo magnético com a temperatura utilizando um super condutor de interferência quântica da Quantum Design. O campo magnético aplicado, no estudo, era entre -70 a 70 kOe e diferentes temperaturas. Os dados do campo magnético eram obtidos em dois momentos distintos, primeiro, em um campo zero onde a amostra era resfriada a uma

temperatura menor que $-268\text{ }^{\circ}\text{C}$ e aquecida a 27°C . No segundo momento, os dados eram obtidos durante o processo de coleta de campo e neste caso a amostra estava em uma temperatura inicial de 27°C e era resfriada a -268°C . Nessa histerese, a magnetização era calculada. (Jacinto, 2009.)

Para a análise de termogravimetria (TG) foi usada uma termobalança modelo TGA 50 da Shimadzu em temperaturas variando de $25 - 700^{\circ}\text{C}$, usando uma amostra de 5mg de catalisador em atmosfera de nitrogênio. (Jacinto, 2009.)

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

Nas reações de hidrólise e degradação a celulose empregada foi a microcristalina (AVICELTM PH 101 – Fluka) com diâmetro de partícula de $50\text{ }\mu\text{m}$, para a reação foram empregadas 0,5 g de celulose e 20 mL de água deionizada na presença ou não de catalisador.

Para testes iniciais e de otimização, foi usado ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador, a massa do ácido correspondia a massa de 1%, 2% e 4% da celulose empregada em termos de concentrações (0,25; 0,5; 1g/L), bem como diferentes tempos reacionais (2, 4, 6 horas), e temperaturas de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Quando foram empregados os catalisadores magnéticos ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-Pt}^0$), a massa foi de 0,0148g, 0,0157g e 0,0256g respectivamente.

As reações de hidrólise foram realizadas em batelada, num reator de aço inoxidável de 200 mL, acoplado a um manômetro. Esse dispositivo 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 de aquecimento com controlador de temperatura da marca Novus, o qual controla o tempo e a programação de temperatura.

Ao término da reação a mistura foi filtrada em papel de filtro. A celulose não convertida (sólido) foi secado em estufa a temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 24 horas e a avaliação gravimétrica do consumo de celulose foi realizada por diferença de

massas de celulose antes da reação e da massa de celulose não convertida, após a reação, conforme equação (1):

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

Onde:

R = consumo de celulose (% em massa)

m_o = massa de celulose inicial (g);

MF = massa de celulose não convertida (g)

O filtrado, cujo volume final era de 30 mL, foi levado à análise em HPLC, para determinação dos produtos de hidrólise/degradação da celulose.

No caso do emprego dos catalisadores magnéticos, os mesmos foram separados por magnetização, sendo usado para isso um ímã de neodímio pastilha 50 x 30 mm-N35 de alto poder de arraste. Em seguida, o copo do reator foi lavado duas vezes com 5 mL de água deionizada para remoção completa de resíduos de celulose.

4.8 - Caracterização dos Produtos de Reação

A solução líquida (água mais produtos solúveis) foi submetido a uma segunda filtração em filtros de membrana com porosidade de 0,45 μm (Millipore), para em seguida ser injetado em um cromatógrafo 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 açúcares foi a de aço inox 87H (300 mm x 7,8 mm d.i.; MetaCarb. Condições de operação: temperatura da coluna, 35°C; fase móvel (eluente), solução de ácido sulfúrico e água com vazão de 0,5 mL/min.

Antes da identificação e quantificação dos açúcares e HMF, por HPLC, 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 injetadas soluções contendo D(+) Glicose anidra P.A ACS, grau de pureza > 99%; D – Frutose, cuja pureza era de 100%; Celobiose, > 99% de pureza;

D(+) Sacarose P.A, grau de pureza > 99%; 5-(hidroximetil)furfural, 98% de pureza, Ácido levulínico, Ácido Fórmico P.A ACS com > 98% de pureza.

Uma vez determinado o tempo de retenção de cada padrão, as soluções obtidas após reação de hidrólise/degradação eram injetadas e analisadas em uma corrida de 50 minutos.

O percentual total dos produtos identificados por HPLC foi determinado através do somatório dos percentuais de todos os produtos identificados em cada reação (Equação 2). Já o percentual de produtos não identificados foi calculado por diferença, segundo Equação 3.

$$P_I = \sum (\%)_P \quad (2)$$

Onde:

P_I = Produtos identificados (% em massa)

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

$$P_{NI} = 100 - P_I \quad (3)$$

Onde:

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

P_I = Produtos identificados (% em massa)

5- Resultados e discussões

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

Nanopartículas de metais de transição solúveis em solventes orgânicos e água constituem uma importante classe de catalisadores para vários tipos de reações. A atividade e a seletividade catalítica de partículas metálicas solúveis usadas como catalisador são geralmente diferentes daquelas observadas nos catalisadores clássicos homogêneos e heterogêneos. (Sheeren, 2003)

Os catalisadores nanoparticulados empregados nesse estudo foram obtidos por redução do precursor metálico, na presença de surfactantes, sobre o suporte catalítico composto por nanopartículas esféricas de magnetita (Fe_3O_4) coberta por uma camada de sílica agregada pela técnica de microemulsão (Sheeren, 2003). A síntese e caracterização dos materiais foram realizadas pelo grupo da Prof^a. Liane Rossi do IQ-USP.

Na Figura 23 são mostradas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, na qual pode-se observar o núcleo de Fe_2O_3 , o revestimento de SiO_2 e as partículas de Pt que foram reduzidas sobre a sílica (Jacinto, 2009).

As partículas de Fe_2O_3 foram recobertas por sílica pelo método da microemulsão reversa, conforme metodologia. As esferas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ exibiram diâmetros de 60 nm e área superficial BET de $62 \text{ m}^2/\text{g}$. As propriedades magnéticas exibidas pela partícula de Fe_2O_3 , tais como alta saturação magnética ($M_S \sim 69 \text{ meu/g}$ de Fe_2O_3 a 70 kOe a 300K), coercividade negligenciável e remanência, permaneceram inalteradas após o recobrimento com a camada de sílica. Tais propriedades descrevem um material que responde perfeitamente a um campo magnético externo e não permanece magnetizado quando esse campo externo é removido. Essa é uma importante característica de um material para ser usado como catalisador que possa ser removido do meio reacional magneticamente. (Jacinto, 2009).

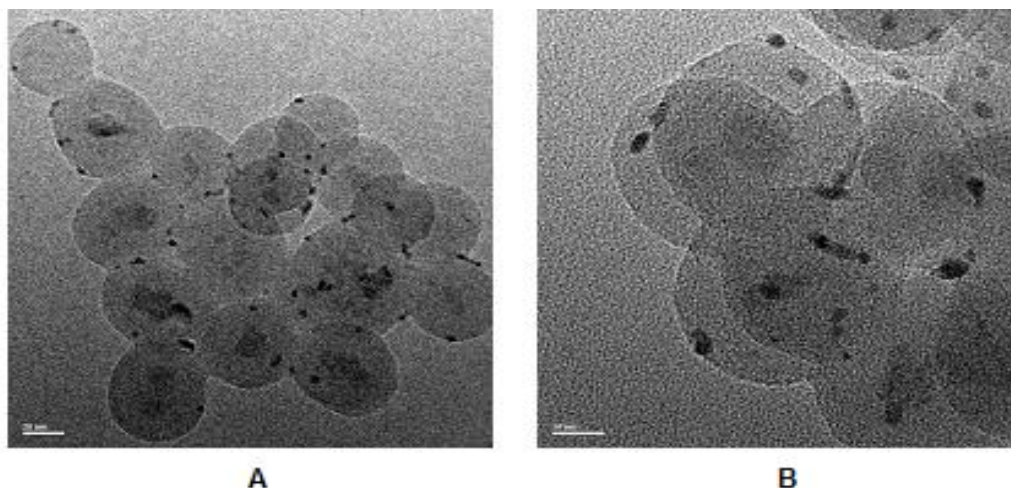


Figura 23: Imagens obtidas por TEM (microscopia de transmissão eletrônica) para as nanopartículas de Fe₃O₄/SiO₂/Pt₀, em duas diferentes ampliações.

A platina foi depositada na superfície das nanopartículas por redução com H₂ (6 atm a 75°C). A funcionalização da sílica com 3-aminopropil trietóxisilano teve como objetivo incrementar a quantidade de Pt na superfície da nanopartícula, que foi de 1,95% (em massa), determinado por espectrometria de absorção atômica (ICP-OES). É importante ressaltar que quando um suporte não funcionalizado foi empregado, apenas 0,03% de Pt foi depositada. Foram confirmadas as presenças de platina, silício, oxigênio, nitrogênio e carbono por XPS (Jacinto, 2009).

A análise de termogravimetria do material Fe₃O₄/SiO₂ revelou três regiões de perda de massa. A perda observada entre 25 e 100°C deve-se a presença de água e as perdas observadas entre 100 – 400 °C e 400 – 600 °C devem-se provavelmente à decomposição do catalisador.

A atividade catalítica e a separação magnética desses catalisadores foram investigadas em reações de hidrólise da celulose, sob diversas condições reacionais. Os resultados são apresentados comparativamente, em condições reacionais semelhantes, à hidrólise conduzida em presença de ácido sulfúrico e somente de água.

5.2- Processo de solubilização, hidrólise e degradação de material celulósico empregando ácido sulfúrico como catalisador

Visando inicialmente obter dados a respeito das condições reacionais de hidrólise/degradação da celulose, foi realizado um estudo empregando como catalisador o ácido sulfúrico. Esse catalisador é comumente utilizado para esse processo e, nas últimas décadas, vários pesquisadores vêm centrando seus estudos nas reações de hidrólise ácida de celulose com o uso desse sistema. (Zhao, 2006; Yan, 2009; Deguchi, 2008)

Nos experimentos iniciais, as reações foram realizadas em duas temperaturas distintas, 150 e 180 °C, e em tempos reacionais de 1, 2 e 4 h. O consumo de celulose foi avaliado gravimetricamente e o comportamento do catalisador (ácido sulfúrico), nas diversas condições reacionais será discutido e servirá como base comparativa para os demais catalisadores empregados nesse estudo.

Na Figura 24 são apresentados os dados de consumo de celulose após reações de hidrólise em presença de ácido sulfúrico, a diferentes tempos e temperaturas de reação.

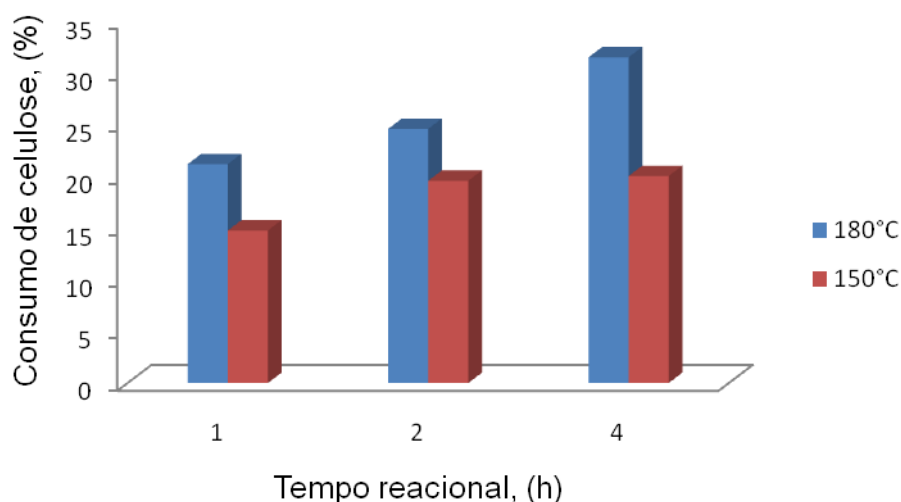


Figura 24: Consumo de celulose, no processo de solubilização/hidrólise/degradação da celulose, com H₂SO₄ na concentração de 0,25 g/L; temperatura de 150 e 180 °C em diferentes tempos reacionais (1, 2 e 4 h)

Em ambas as temperaturas testadas houve um incremento no consumo de celulose à medida que se aumentou o tempo reacional.

Ao analisarmos a variável temperatura é visível que a 180 °C temos um maior consumo de celulose. A reação de hidrólise de celulose necessita de alta energia de ativação, que corresponde a 174,7 kJ mol⁻¹ e, por essa razão, a reação é bastante sensível à temperatura (GIRUSUTA, 2009). Pode-se atribuir o aumento de consumo entre as temperaturas de 150 e 180 °C à facilidade de rompimento das ligações de hidrogênio da celulose em temperaturas elevadas (processo de solubilização) e o consumo direto da celulose pela hidrólise, através da quebra de duas ligações C-O-C da molécula de celulose formando a glicose e conseqüente degradação dessa última. (YAN, 2006)

Além disso, dados da literatura indicam que reações realizadas a temperaturas de 150 °C e concentrações de ácido sulfúrico em torno de 0,05 mol L⁻¹, a cristalinidade e a estrutura da celulose não são alteradas. A modificação da celulose depende diretamente da temperatura do meio reacional, de modo a facilitar a atuação do catalisador ácido na região não cristalina da celulose, aumentando a acessibilidade do catalisador à ligação β-1,4-glicosídica. A referida modificação inicia-se com quebra das ligações de hidrogênio (C-H---O) inter e intramoleculares facilitando o ataque a toda a estrutura da celulose. É sabido que a estrutura cristalina e as ligações de hidrogênio, na molécula, impedem ou limitam o acesso à ligação β-1,4-glicosídica, por reagentes e/ou catalisadores. (ZHAO, 2006)

O tempo de reação é importante na diminuição da cristalinidade da celulose, pois à medida que o tempo reacional aumenta, ocorre um incremento no grau de desordem da estrutura celulósica propiciando a atuação das espécies reativas. Em síntese, a fração amorfa é hidrolisada preferencialmente, acarretando numa maior porção de celulose cristalina intacta no resíduo da solução. Tal observação é coerente com a afirmação de que o material amorfo formado, durante o tratamento da celulose está mais acessível ao catalisador e a água. (ZHAO, 2006)

Como comentado, a concentração do ácido é outro fator decisivo no consumo da celulose. Na Figura 25 são apresentados os dados obtidos, em

duas temperaturas e três concentrações diferentes do ácido sulfúrico, sendo que todas comparadas a um tempo reacional constante de 4 horas. As concentrações do ácido são, respectivamente, 0,25, 0,5 e 1,0 g/L de H₂SO₄.

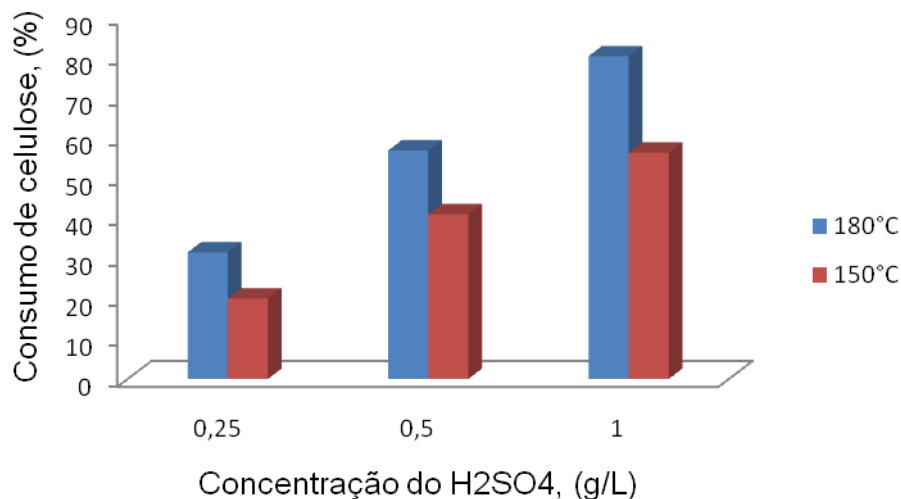


Figura 25: Consumo de celulose em presença de H₂SO₄ em duas temperaturas (150 e 180°C) e diferentes concentrações (0,25, 0,5 e 1,0 g/L) no tempo reacional de 4 horas.

Nota-se que nas reações realizadas a 180 °C o consumo de celulose foi superior ao observado em 150 °C, como já discutido anteriormente. Assim sendo, o incremento da concentração do ácido, em ambas as temperaturas, aumenta linearmente tal consumo. Da mesma forma que nas reações anteriores, o rendimento em temperaturas mais altas está relacionado à modificação das características estruturais da celulose, acelerando assim o processo de hidrólise e degradação. Uma vez que em temperaturas elevadas há o favorecimento da transformação da celulose cristalina a um estado amorfo pelo rompimento das ligações de hidrogênio intermoleculares, as cadeias celulósicas se tornam acessíveis ao H₂SO₄, facilitando com isso o processo de hidrólise/degradação. (Knauf, 2004)

5.3- Processo de solubilização, hidrólise e degradação de material celulósico em presença dos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$, e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$

Como o foco principal desse trabalho foi o estudo de catalisadores alternativos para a hidrólise de celulose, os sistemas catalíticos magnéticos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ foram investigados, comparativamente às reações realizadas na presença de ácido sulfúrico como catalisador e sem a presença de catalisador.

O interesse no estudo desses sistemas está baseado na descrição recente de novos sistemas catalíticos a base de Pt e Ru suportados, que exibiram atividade na hidrólise da celulose com seletividade para açúcares fermentáveis a álcool e permitiram o reciclo do catalisador. (Fukuoka e Dhepe, 2006)

De fato, a utilização de um catalisador magnético que possa ser facilmente retirado do meio reacional e reutilizado foi um forte motivante para essa investigação (Figura 26). Além disso, esse tipo de sistema catalítico não conduziria aos problemas de corrosão comumente associados ao emprego do ácido sulfúrico como catalisador.

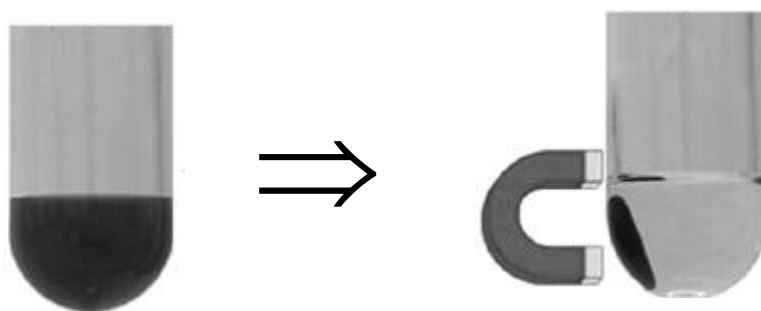


Figura 26: Recuperação de um catalisador magnético pela aplicação de um campo magnético externo

Conforme já mencionado, a celulose é muito resistente às transformações químicas devido a sua estrutura e a densidade de ligações de hidrogênio, mas essas transformações podem ser facilitadas quando ocorrem na presença de catalisadores. Porém, quando o catalisador é sólido, os problemas de compatibilidade entre os reagentes são incrementados, uma vez que o

substrato celulose é praticamente insolúvel no meio reacional. (Jollet, et al, 2009)

As Figuras 27 e 28 mostram o consumo de celulose com os diferentes catalisadores, três deles a base nanopartículas magnéticas, nas temperaturas de 150 °C e 180 °C.

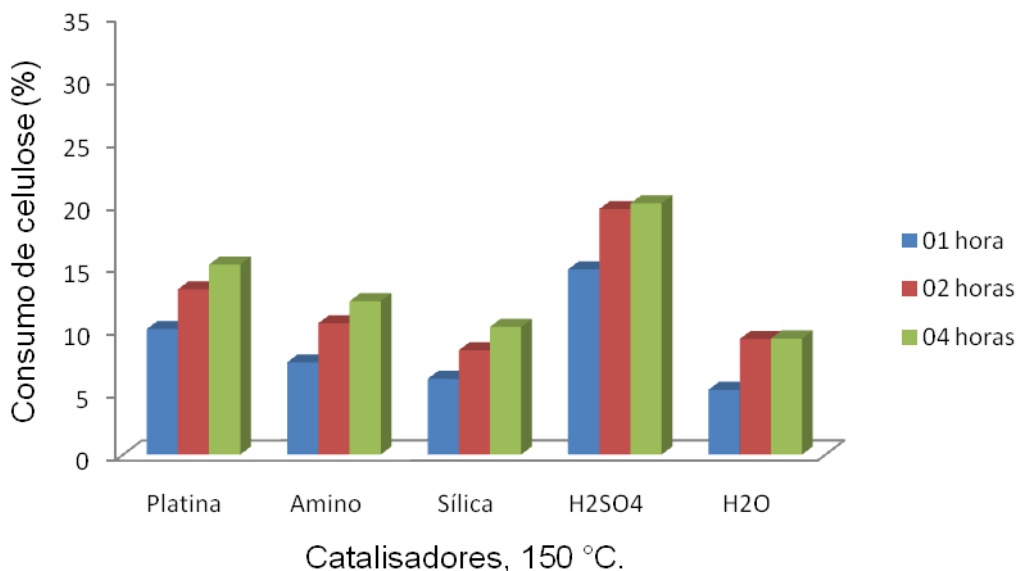


Figura 27: Consumo de celulose em presença de diversos catalisadores, com transformações realizadas a 150 °C.

Como observação inicial, é possível verificar que o consumo de celulose em reações realizadas somente em presença de água já é bastante significativo, nas duas temperaturas testadas. Nessas condições, a água encontra-se em um estado subcrítico, pois se encontra sob pressão e em temperatura acima de seu ponto de ebulição normal e abaixo do ponto crítico ($T_c = 374 \text{ °C}$; $P_c = 22,1 \text{ MPa}$, $\rho_c = 320 \text{ kg/m}^3$). (Sasaki, et al, 2000)

A água subcrítica tem propriedades diferentes da água à temperatura ambiente, podendo atuar como catalisador ácido e/ou básico, pois nessas condições observa-se um elevado grau de autodissociação. Assim, em muitas reações, tais como a hidrólise de éteres ou de ésteres, e também como um solvente para extração de produtos de baixa massa molecular. (Huber, 2006; Asghari e Yoshida, 2006)

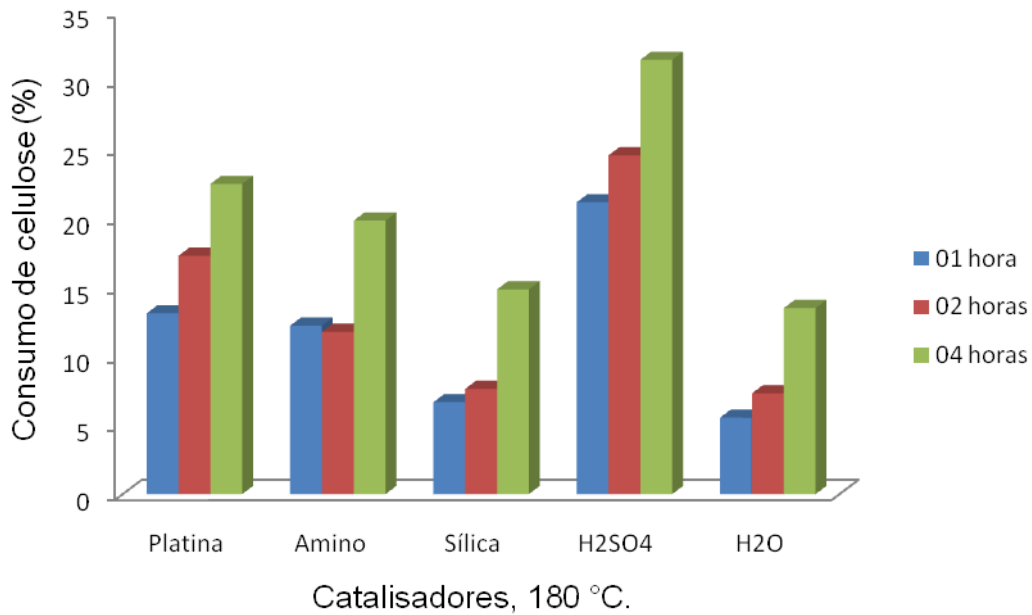


Figura 28: Consumo de celulose em presença de diversos catalisadores, com transformações realizadas a 180 °C.

Quando se compara todas as reações, a 150 °C e 180 °C, observa-se que na maior temperatura, o consumo de celulose é mais significativo, independente do catalisador empregado.

Nessas condições, avaliando-se o desempenho dos catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, observou-se que na presença do catalisador contendo platina, nos três tempos reacionais e nas duas temperaturas, ocorreu um maior consumo de celulose, sendo esse apenas inferior ao observado em presença do catalisador ácido sulfúrico. A seguinte ordem pode ser estabelecida: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 \geq$ sem catalisador.

Analisando-se a natureza desses materiais, pode-se sugerir que, no caso do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, sítios ácidos de Brønsted podem ter papel importante na atividade catalítica sobre a hidrólise e degradação. Porém, como o consumo de celulose, neste caso, é levemente superior àquele observado na ausência de catalisador, é possível afirmar que tal atividade catalítica é negligenciável. Já no caso do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$, além da presença dos sítios ácidos de Brønsted, a existência de grupamentos amino pode estar proporcionando uma

maior compatibilidade entre o substrato, celulose, e o catalisador, o que conduz uma melhor eficiência no processo reacional.

Para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, além dos sítios ácidos de Brønsted e dos grupamentos amino, já mencionados anteriormente, temos a platina que pode atuar com um sítio ácido de Lewis. Nesse caso, observa-se uma destacada atividade catalítica evidenciando a importância da presença desse metal. 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 subsequentes, como as de hidrólise e degradação (Hu et al. 2009; ZHANG e ZHAO, 2010). Para ilustrar, na Figura 29 é apresentado um 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).

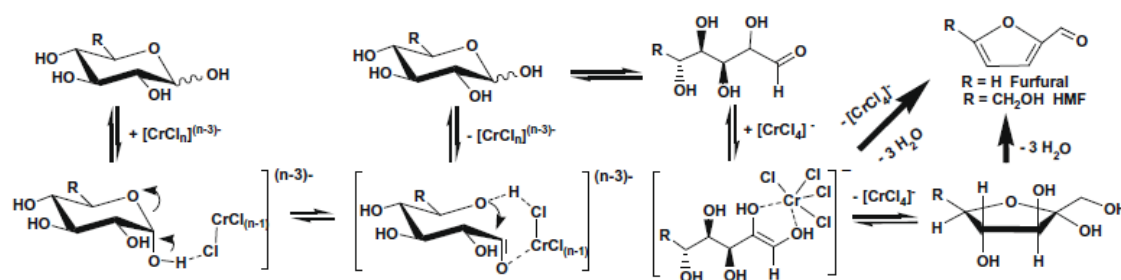


Figura 29: Mecanismo proposto para a degradação da glicose em presença de CrCl_3 . (ZHANG e ZHAO 2010)

5.4- Produtos formados no processo de solubilização, hidrólise e degradação de material celulósico

A natureza dos produtos formados, durante o processo de hidrólise e degradação, pode sofrer influência de uma série de fatores como o tempo de reação, temperatura, grau de solubilização da celulose etc. Nesse trabalho, empregou-se a cromatografia líquida (HPLC) para identificar e quantificar os produtos solúveis em água gerados por esse processo. Analisamos, ainda, a existência de seletividade à formação de produtos, na presença dos sistemas catalíticos testados.

Nesse estudo detectou-se a presença de glicose, frutose, sacarose/celobiose e como produto da degradação da glicose, apenas, o 5-hidroxiacetilfurfuraldeído (HMF). Cabe salientar, que a sacarose e a celobiose apresentaram o mesmo tempo de retenção nas condições utilizadas nas análises por HPLC.

Conforme já comentado na revisão bibliográfica, a formação de glicose ocorre via hidrólise da celulose e outros derivados contendo essa estrutura química como monômero. Contudo, é comum observar que a glicose sofre outras transformações químicas (conhecidas como degradação da glicose) e formar hidroxiacetilfurfural, que pode ser convertido em ácido fórmico e ácido levulínico. Salienta-se que a glicose também pode ser transformada em frutose por isomerização (Sasaki, 2000; Campbell, 1999)

Outros produtos que podem ser observados durante a hidrólise/degradação da celulose 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) (Sasaki, 2000). A sacarose é um dissacarídeo formado pela glicose e frutose e pode ser formado pela isomerização da molécula da celobiose (Campbell, 1999).

Inicialmente, com o intuito de estudar a influência da temperatura na formação dos produtos de hidrólise/degradação, foram avaliadas as reações (sem catalisador e empregando os catalisadores propostos, nos diferentes tempos reacionais) realizadas a 150 °C (Tabela 2) e 180 °C (Tabela 3).

Apesar da influência positiva da temperatura no consumo de celulose (Figura 27 e 28), de uma maneira geral, existe um efeito da temperatura no perfil quantitativo de formação dos produtos identificados (glicose, frutose, sacarose/celobiose e 5-hidroxiacetilfurfuraldeído (HMF)) e não identificados. Nos gráficos apresentados na Figura 30, esses resultados podem ser visualizados de forma mais clara.

Para as reações conduzidas na ausência de catalisador, observa-se apenas um leve incremento na formação de produtos identificados em 4 horas de reação a 180 °C (Figura 30 C). Nessa condição, contudo, não se detecta,

nos primeiros intervalos de tempo, a presença de produto de degradação da glicose, indicando que a glicose é estável nessas condições. Em 4 horas de reação é detectada a presença de HMF. Assim, a degradação da glicose pode ser controlada cineticamente, sendo favorecida a altas temperaturas e grandes tempos reacionais. Por outro lado, nessas condições, a quantidade de produtos solúveis não identificados é alta, sofrendo um leve decréscimo com o aumento do tempo reacional.

Tabela 2: Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 150 °C e diferentes tempos reacionais para as reações realizadas sem catalisador e na presença de H₂SO₄, Fe₃O₄/SiO₂/Pt⁰, Fe₃O₄/SiO₂/NH₂ e Fe₃O₄/SiO₂

Catalisador	Tempo (h)	Glicose (%)	Frutose (%)	Sacarose + Celobiose (%)	HMF (%)	Total produtos identificados (%)	Produtos não identificados (%)
s/catalisador	1	ND	ND	ND	ND	ND	100,0
	2	0,5	0,7	ND	ND	1,2	98,8
	4	4,9	1,3	1,9	ND	8,1	91,9
H ₂ SO ₄	1	2,8	1,8	4,0	ND	8,6	91,4
	2	2,1	0,8	3,0	ND	3,8	96,2
	4	5,0	1,5	1,9	ND	8,4	91,6
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /Pt	1	4,2	ND	ND	ND	4,2	91,7
	2	6,8	0,8	ND	ND	7,6	92,4
	4	5,3	0,7	ND	ND	6,0	94,0
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂	1	4,5	1,6	3,5	ND	9,6	90,4
	2	4,9	1,1	2,5	ND	8,5	91,5
	4	4,2	ND	ND	ND	4,2	95,8
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	1	5,4	ND	ND	ND	5,4	94,6
	2	6,2	ND	ND	ND	6,2	93,8
	4	3,9	0,1	3,4	ND	7,4	92,6

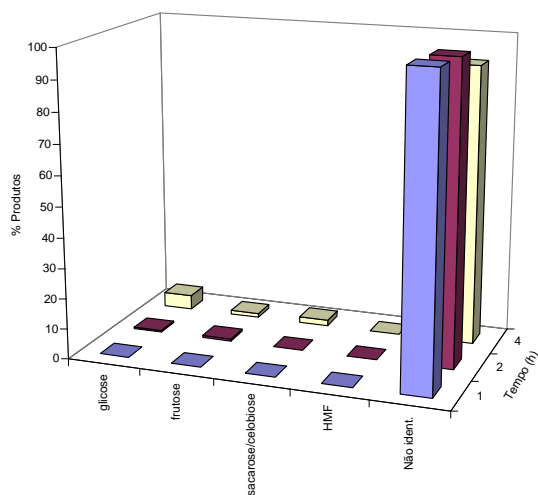
ND = não detectado

Tabela 3: Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 180 °C e diferentes tempos reacionais para as reações realizadas sem catalisador e na presença de H₂SO₄, Fe₃O₄/SiO₂/Pt⁰, Fe₃O₄/SiO₂/NH₂ e Fe₃O₄/SiO₂

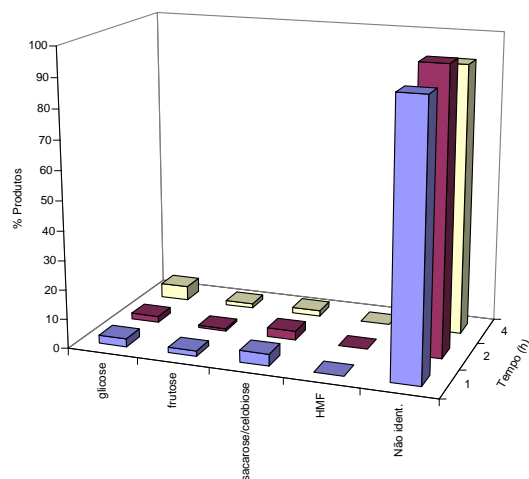
Catalisador	Tempo (h)	Glicose (%)	Frutose (%)	Sacarose + Celobiose (%)	HMF (%)	Total produtos identificados (%)	Produtos não identificados (%)
S/ catalisador	1	2,5	1,4	2,5	ND	7,4	92,6
	2	2,0	5,0	2,0	ND	9,0	91,0
	4	6,7	2,0	8,3	3,4	20,4	79,6
H ₂ SO ₄	1	18,0	10	ND	ND	19	81,0
	2	33,7	3,1	ND	3,0	39,8	60,2
	4	30,5	2,5	1,3	3,5	37,8	62,2
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /Pt	1	2,0	ND	2,8	ND	4,8	95,2
	2	5,0	ND	2,0	ND	7,0	93,0
	4	6,5	0,5	1,2	ND	8,2	91,8
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /NH ₂	1	0,5	0,2	3,5	ND	4,2	95,8
	2	11,0	1,0	0,5	ND	12,5	87,5
	4	4,5	1,0	2,2	0,5	8,2	91,8
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	1	5,1	1,0	ND	2,9	9,0	91,0
	2	4,8	1,0	ND	2,0	7,8	92,2
	4	4,1	0,5	2,6	2,6	9,8	90,2

ND = não detectado

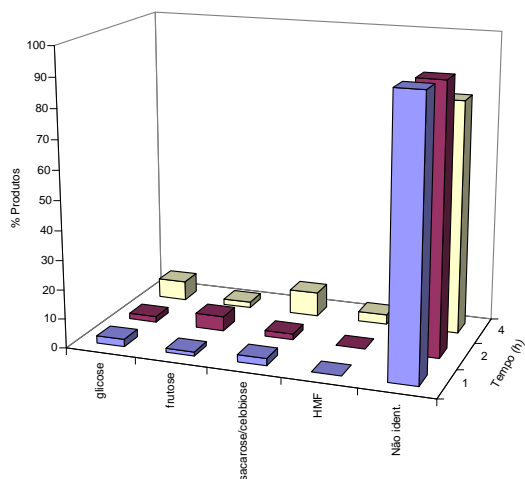
Cabe salientar que a hidrólise em água subcrítica é um eficiente método para produzir compostos derivados de biopolímeros a base de açúcares como a celulose. Recentemente, tem havido uma crescente atenção para hidrólise e decomposição de celulose em água sub e supercrítica para síntese de produtos químicos de interesse industrial (Asghari e Yoshida, 2006). Além disso, o tipo de solvente e a presença de catalisador são determinantes para formação de produtos reacionais. Por exemplo, quando a água é usada como solvente a produção de HMF é muito baixa, necessitando, então, da adição de catalisador para efetiva formação deste produto. (Hu, 2009)



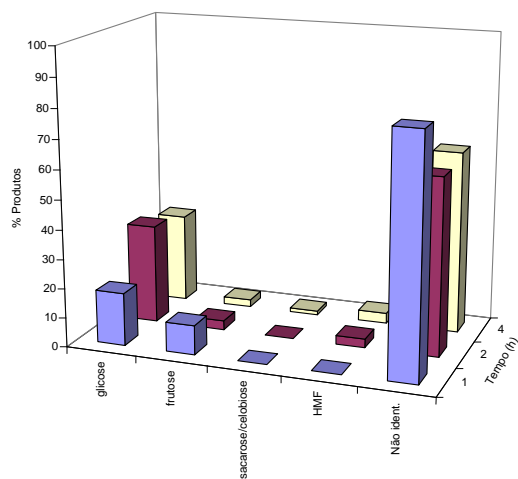
A = Sem catalisador a 150 °C



B = Catalisador H₂SO₄ a 150 °C



C = Sem catalisador a 180 °C



D = Catalisador H₂SO₄ a 180 °C

Figura 30: Distribuição percentual dos produtos formados identificados e não identificados para a reação realizada na ausência de catalisador a 150 °C (A) e 180 °C (B) e na presença de H₂SO₄ a 150 °C (C) e 180 °C (D).

As reações realizadas na presença de ácido sulfúrico a 180 °C são mais seletivas à glicose (comparar Figura 30 B e D), formando uma quantidade apreciável desse produto em comparação às demais condições apresentadas na Figura 30. Também a isomerização da glicose a frutose é observada. A formação de oligômeros, como a celobiose, ou produto de degradação HMF, é

observada em tempos reacionais entre duas e quatro horas, contribuindo para a diminuição no teor de produtos não detectados.

Estudos de Aghari (2006) mostram que temperaturas acima de 200°C favorecem a formação de HMF, porém é observado que outros produtos são formados paralelamente e que em temperaturas acima de 263 °C ocorre diminuição dos rendimentos em HMF, devido ao surgimento de reações de decomposição e polimerização que os produtos de hidrólise e o próprio HMF podem sofrer. (Aghari, 2006)

A fim de complementar os resultados, os produtos da hidrólise/degradação da celulose foram avaliados para as reações realizadas a 150 °C e 180 °C, nas diferentes concentrações de H₂SO₄ (Tabela 4). Observa-se que o aumento de concentração, nas duas temperaturas, incrementa a formação dos produtos de hidrólise e degradação, principalmente a 180 °C, contribuindo para a diminuição no teor de produtos não identificados.

Tabela 4: Produtos da hidrólise/degradação da celulose, determinados por HPLC, para as reações realizadas a 150 °C e 180 °C, nas diferentes concentrações de H₂SO₄.

Temperatura	[H ₂ SO ₄] (g/l)	Glicose (%)	Frutose (%)	Sacarose + Celobiose (%)	HMF (%)	Total produtos identificados (%)	Produtos não identificados (%)
150	0,2	5,0	1,5	1,9	ND	8,4	91,6
	0,5	8,0	2,0	ND	2,5	12,5	87,5
	1,0	14,7	5,0	6,0	3,4	29,1	70,9
180	0,2	30,5	2,5	1,3	3,5	37,8	62,2
	0,5	45,3	17,0	ND	5,8	68,1	31,9
	1,0	50,0	18,1	6,0	8,9	83,0	17,0

Geralmente, o aumento na formação da glicose é proporcional à concentração do ácido devido ao incremento da concentração de íons hidrogênio que agem com maior eficiência como catalisador. Tasić e colaboradores afirmam que hidrólises cuja concentração do ácido é igual ou menor a 50g/L são incompletas. (Tasić, 2009)

Porém, nesse estudo trabalhamos com concentrações bastante inferiores a 50 g/L, pois nosso objetivo era o de comparar os sistemas propostos em condições catalíticas.

Na continuidade do trabalho, os sistemas nanoestruturados propostos foram também avaliados em termos do teor de produtos identificados e não identificados. Cabe lembrar que quando se analisa os resultados de consumo de celulose (%) para as reações realizadas em presença de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, como já comentado anteriormente, os rendimentos são levemente inferiores aos obtidos nas reações realizadas com ácido sulfúrico (ver Tabelas 2 e 3, para a avaliação do consumo gravimétrico de celulose).

Lembrando que uma ordem de consumo (%) de celulose é $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, foi verificado que essa tendência não é a mesma para o número de produtos de reação identificados por HPLC (ver gráficos A, B e C da Figura 31). De fato, verifica-se um perfil semelhante para os três sistemas catalíticos.

Cabe comentar que Zhao e colaboradores (2006) afirmam que o rendimento da glicose depende do tempo e da concentração reacional. O rendimento aumenta com o aumento do tempo reacional, mas essa proporção nem sempre é exata, sugerem, ainda, que o aumento no tempo de reação aumenta a conversão da celulose, mas aumenta, também, os produtos de degradação da glicose.

Com relação ao aspecto geral das reações de hidrólise realizadas neste estudo, foi observado que em muitas reações, a solução obtida após o processo de solubilização/hidrólise/degradação apresentava uma coloração que variava de amarelada a marrom. Dados da literatura indicam que é comum durante o processo de hidrólise haver, além da formação de glicose e seus derivados, a formação de substâncias insolúveis em água como ácido húmico ou fúlvico, por exemplo, fato que influencia o rendimento da produção final da glicose (Girussuta, 2007). No nosso caso, provavelmente esses compostos formam uma fina suspensão e os sólidos não foram retidos durante o processo de filtração, em que se separa o filtrado do material insolúvel restante.

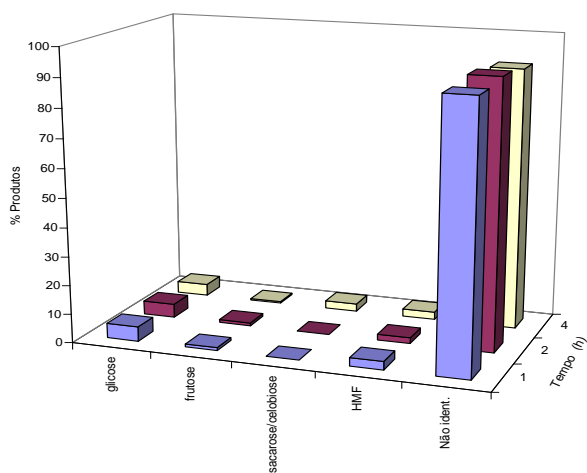
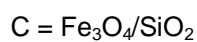
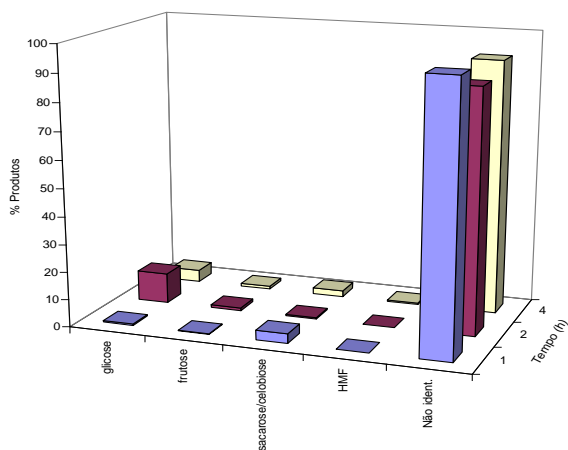
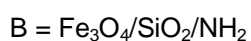
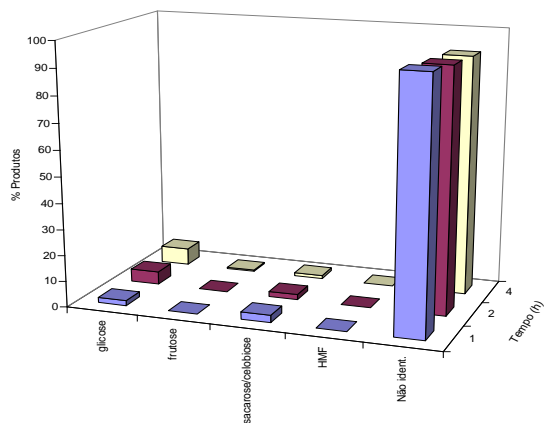
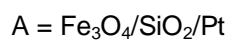


Figura 31: Distribuição % dos produtos formados identificados e não identificados para as reações realizadas na presença de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$ (A), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ (B) e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (C).

Os ácidos húmicos são complexos formados por polímeros aromáticos e alifáticos, podem precipitar, em meio ácido, com uma coloração escura. Os

ácidos fúlvicos são constituídos, sobretudo, por polissacarídeos, apresentam propriedades redutoras e formam complexos estáveis com metais.

Conforme a Figura 14 (esquema da reação de degradação da glicose, o HMF pode ser reidratado a ácido levulínico e ácido fórmico, mas, neste trabalho não foi identificado nenhum desses ácidos orgânicos. Uma justificativa para tal observação pode estar relacionada às condições reacionais brandas aqui empregadas, principalmente em termos de temperaturas e tempos reacionais. Aghari (2006) ressalta em seu trabalho que o rendimento de produtos secundários da degradação da glicose como ácidos orgânicos tem sua formação dependente de uma temperatura acima de 200°C.

Finalmente, trabalhos da literatura envolvendo catalisadores de Pt e Ru mostraram a importância da presença desse reagente na atividade e seletividade dos catalisadores, embora os mecanismos de ação do hidrogênio não estejam esclarecidos. (Fukuoka, 2006; Jollet, et al, 2009; Onda, et al, 2008)

5.5- Reuso dos catalisadores

Novos processos catalíticos são estudados por diversos grupos de pesquisas no mundo inteiro e certamente existe um interesse crescente pela possibilidade de utilização de catalisadores heterogêneos sólidos que podem ser recuperados do meio reacional e reutilizados, contribuindo com os princípios da “química verde”. (Onda, et al, 2008; Yan, 2006)

Nesse estudo, o reuso do catalisador foi avaliado, conforme descrito na metodologia, pela separação magnética do catalisador do meio reacional, seguida de lavagem com água, e subsequente adição de nova carga de celulose. A Figura 32 mostra o consumo de celulose obtido depois de três reusos dos catalisadores magnéticos a 180 °C e 4 horas de reação.

Podemos observar que a ordem de consumo ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) é mantida, porém ocorre uma diminuição desse à medida que se reutiliza o catalisador.

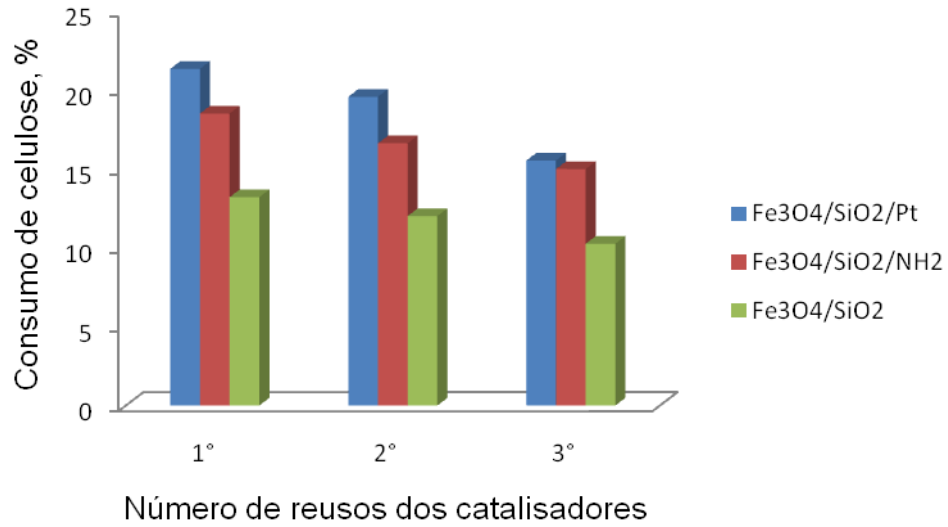


Figura 32: Consumo de celulose, em três reusos, em presença de Fe₃O₄/SiO₂/Pt⁰, Fe₃O₄/SiO₂/NH₂ e Fe₃O₄/SiO₂ na temperatura de 180 °C e tempo reacional de 4 horas.

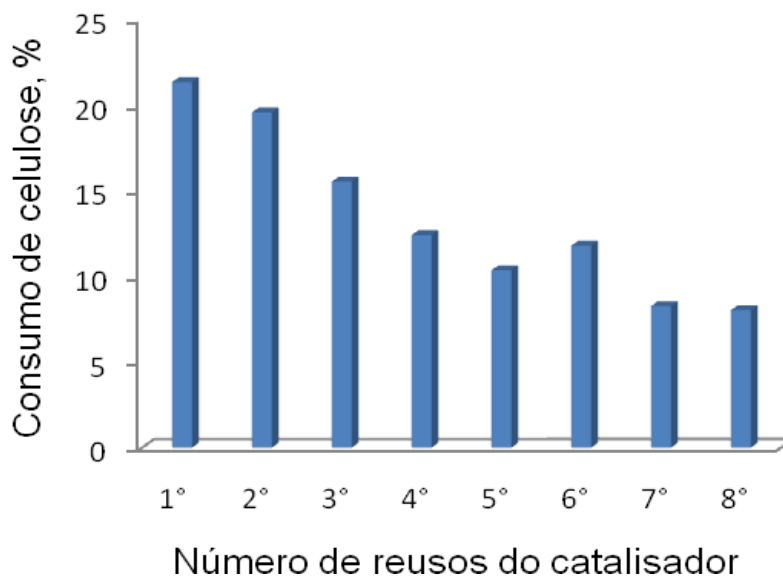


Figura 33: Consumo de celulose, em oito reusos, em presença de Fe₃O₄/SiO₂/Pt⁰ na temperatura de 180°C e tempo reacional de 4 horas.

A literatura relata trabalhos com outros catalisadores a base de metais nobres envolvendo de 3 a 20 reciclós. (Hu, 2009; Dhepe e Fukuoka, 2007). A fim de aprofundar a discussão o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$ foi testado em mais 5 reusos adicionais, perfazendo um total de 8 reciclós (Figura 33).

Observa-se uma evidente diminuição do consumo (%) de celulose e já entre o 4º e 5º recicló os resultados se aproximam aos observados para a reação realizada sem catalisador, nas mesmas condições (ver Figura 28). Uma importante observação reside no fato de que a quantidade de catalisador diminuiu visualmente à medida que os reciclós foram realizados e a partir do oitavo cicló não era observado mais a presença do sólido no imã utilizado para a sua separação do meio reacional.

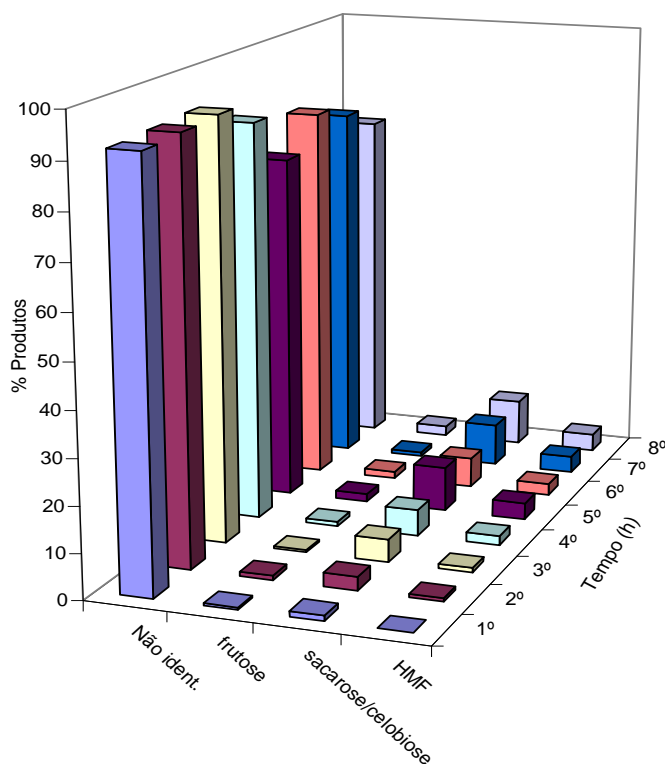


Figura 34: Distribuição percentual dos produtos formados identificados e não identificados, em oito reusos, para as reações realizadas na presença de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, na temperatura de 180°C , no tempo reacional de 4 horas.

A partir da análise dos produtos solúveis em água, determinados por HPLC (Tabela 3 e Figura 30 C), é possível inferir que a partir do 4º recicló o

perfil observado se aproxima muito daquele obtido para a reação realizada sem catalisador, nas mesmas condições (tais valores foram inseridos na Tabela 5 a fim de comparação). Tal resultado confirma a tendência observada quando da análise do consumo (%) de celulose, feita anteriormente.

Tabela 5: Distribuição percentual dos produtos formados, identificados e não identificados, em oito reusos, para as reações realizadas na presença de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ e sem catalisador, na temperatura de 180°C , no tempo reacional de 4 horas.

Catalisador	Ciclos	Glicose (%)	Frutose (%)	Sacarose + Celobiose (%)	HMF (%)	Total produtos identificados (%)	Produtos não identificados (%)
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}$	1 ^o	6,5	0,5	1,2	ND	8,2	91,8
	2 ^o	3,0	1,0	3,0	0,7	7,7	92,3
	3 ^o	0,5	0,5	5,1	1,0	7,1	92,9
	4 ^o	3,0	1,0	5,8	2,0	11,8	88,2
	5 ^o	7,8	1,7	9,9	3,7	23,1	76,9
	6 ^o	5,2	1,5	6,7	2,6	16	84
	7 ^o	5,1	0,9	9,5	3,7	19,2	80,8
	8 ^o	7,7	2,2	10,3	3,9	24,1	75,9
S/ catalisador	1 ^o	6,7	2,0	8,3	3,4	20,4	79,6
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$	1 ^o	4,3	1,0	2,2	0,5	8,0	92,0
	2 ^o	3,1	0,5	4,9	0,02	8,5	91,5
	3 ^o	7,3	1,2	2,2	5,5	16,2	83,8
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	1 ^o	4,1	0,5	2,6	2,6	9,8	90,2
	2 ^o	2,6	0,4	2,1	0,9	6,0	94
	3 ^o	2,3	0,7	7,65	1,5	12,1	87,9

Essas observações levam a sugerir que o catalisador, em tais condições reacionais, esteja sofrendo modificações e perdendo completamente qualquer efeito catalítico, principalmente sobre o processo de hidrólise e degradação do material celulósico. Tais modificações podem estar relacionadas: (i) a um processo de lixiviação do catalisador, uma vez que a reação é conduzida em meio aquoso, e (ii) a desativação dos sítios catalíticos, pela adsorção de outras

substâncias presentes no meio reacional. Não se pode descartar a hipótese de que uma possível instabilidade térmica desses sistemas possa estar ocasionando modificações com consequente perda de atividade.

Comparativamente a resultados da literatura, o desempenho dos catalisadores ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) empregados neste trabalho foram excelentes. Fukuoka e Dhepe (2006), por exemplo, partindo de condições reacionais mais enérgicas (24 horas, 190 °C e catalisadores sólidos), conseguiram rendimentos de consumo de celulose entre 20 a 30%. No nosso caso, as condições reacionais foram mais amenas (4 horas e 180 °C) e os rendimentos obtidos forma da mesma ordem de grandeza desses citados acima.

Logo, podemos inferir que esses catalisadores apresentam um grande potencial em termos de atividade catalítica para o processo de solubilização, hidrólise e degradação da celulose, bem como para formação de produtos de interesse industrial.

6- Conclusões e perspectivas

Os catalisadores nanomagnéticos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Pt}^0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, empregados nesse trabalho, apresentaram grande potencial em hidrolisar a celulose e permitiram a obtenção de uma grande gama de produtos de importância industrial, sem o inconveniente da corrosividade associada ao ácido sulfúrico. Porém, apesar de sua facilidade de separação do meio reacional, não permitiram a realização de ciclos eficientes.

A temperatura e o tempo reacional são, de fato, variáveis importantes no processo de solubilização/hidrólise/degradação da celulose. Um maior consumo de celulose é observado a 180 °C e 4 horas de reação, independente do catalisador empregado ou da ausência desse.

As duas temperaturas testadas são de grande interesse porque na primeira (150 °C) há o predomínio de glicosídeos, enquanto na segunda (180°C) há a formação de glicosídeos e sua posterior degradação, que promoveu a formação de HMF.

Para trabalhos futuros espera-se a condução dessas reações em presença de hidrogênio, a fim de verificar a influência desse reagente sob os rendimentos e seletividade dos sistemas catalíticos.

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 bem como maiores temperaturas e tempos reacionais.

Referências consultadas:

- ABU-REZIQ, R.; ALPE, H.; WANG, D.; POST, M. L.; J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 5279.
- AHMAD, T.; KENNE, L.; et al, Carbohydrate research, 1995, 276, 309.
- ALMEIDA, R. M.; et al.; catalysts. Applied Catalysis A: *General*, 2008, 347, 100.
- ASGHARI, F.S; YOSHIDA, H.; Ind.Eng. Chem.Res; 2006, 45, 2163.
- BARUWATI, B.; GUIN, D.; MANORAMA, S.; Org. Lett., 2007, 9, 5377.
- BASTOS, V. D.; Etanol, álcool química e biorrefinarias; BNDES Setorial. Rio de Janeiro, 25, 5-38, 2007.
- BAUER, L. A.; REICH, D. H.; MEYER, G. J.; Langmuir 2003, 19, 7043.
- BERG, J.M.; TYMOCZKO, J. L.; Bioquímica; 5º ed.; Guanabra koogan; Rio de Janeiro, 2002.
- BINDER, J. B.; CEFALI, A. V.; BLANK, J. J.; RAINES, R. T.; Energy Environ. Sci., 2010, 3, 765
- Bioetanol de cana-de açúcar: Energia para o desenvolvimento sustentável/ Organização BNDS e CGEE- Rio de Janeiro: BNDS 2008, 316p.
- BOLSOVER, S. R.; et al.; Biologia Celular; Guanabra Koogan, Rio de Janeiro; 2005.
- CAMPBELL, Mary K. Bioquímica. Artmed, Porto Alegre, 1999, 75.
- CASTELLAN, A.; SILVA, P. D.; NOURMAMODE, A.; et al, J. Braz. Chem. Soc., 1999, 10, 197.
- CHANG, C.; CEN, P.; MA, X.; Bioresource Technology, 2007, 98, 1448.
- CHHEDA, J. N.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A.; Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 7164.
- CONN, E, E.; Introdução à Bioquímica; 4º ed.; Edgar Blucher, São Paulo, 1980.
- CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A.; Chem. Rev. 2007, 107, 2411
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.; WEINHEIM, Cambridge:VCH; 1996.

DALAIGH, C. O.; CORR, S.A.; GUNKO, Y.; CONNON, S.J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 4329.

DEGUCHI, S.; TSUJII, K.; HORIKOSHI, K.; *Green Chem.*; 2008, 10, 623.

DHEPE, P. L.; FUKOOKA, A.; *Catal. Surv. Asia*, 2007,11, 186.

DHEPE, P.L.; OHASHI, M., et al, *Catalysis Letts*, 2005, 102, 163.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; et al; *Quim. Nova*, 2009, 32, 3, 623.

FILSON, P. B.; DAWSON, B. E.; *Bioresource Technology*, 2009, 100, 2259.

FONSECA, G. S.; UMPIERRE, A. P., et al, *Chem. Eur. J.*, 2003,9, 3263.

FU, B.; et al.; *Energy Fuels*, 2009, 23, 1, 569.

FUKUOKA, A.; DHEPE, P. L.; *Angew.Chem.Int.*; 2006, 45, 5161.

GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P. B. M.; HEERES, H. J.;*Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 1696.

GUIN, D.; BARUWATI, B.; MANORAMA, S.V.; *Org. Lett.*, 2007, 9, 1419.

HU, A.; YEE, G. T.; LIN, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12486.

HU, S.; ZHANG, Z.; SONG, J.; ZHOU, Y.; HAN, B.; *Green Chem.*, 2009, 11, 1746.

HUBER, G.W.; IBORA, S.; CORMA, A.; *chem. Rev.* 2006, 106, 4044.

HUBER, G.W.; SHABAKER, J. W.; DUMESIC, J. A.; *SCIENCE*. 2003, 300, 2075.

IIGEN, F.; OTT, D.; KRALISCH, D.; REIL, C.; PALMBERGER, A.; KÖNIG, B.; *Green Chem.*, 2009, 11

IM, S.H; HERRICKS, T.; LEE, Y. T.; XIA, Y.; *Chem. Phys. Lett.* 2005, 401,19.

JACINTO, M. J.; KIYOHARA, P. K., et al, *Appl. Catal. A: General*, 2008, 338, 52.

JACINTO, M. J.; LANDERS, R.; ROSSI, L.M.; *Catalysis communications*, 2009; 10, 1971.

JACINTO, M. J.; SANTOS, O. H. C. F., et al, *Appl. Catal. B*, 2009; 90, 688.

JACINTO, M. J.; SANTOS, O. H. C. F.; et al, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, 360,177. 164.

JOLLET, V.; CHAMBON, F., et al,; *Green Chem.*, 2009, 11, 2052.

KAWAMURA, M.; SATO, K.; *Chem. Commun.*, 2006, 4718.

KAWAMURA, M.; SATO, K.; *Chem. Commun.*, 2007, 3407.

KNAUF, M.; MONIRUZZAMAN, M.; *Int. Sugar Journal*, 2004, 106, 1263.

KOEHLER, F. M.; ROSSIER, M.; WAELLE, M.; ATHANASIOU, E. K.; LIMBACH, L. K.; GRASS, R. N.; GUANTHERB, D.; STARK, W. J.; *Chem. Commun.*, 2009, 4862.

KOTANI, M.; KOIKE, T.; YAMAGUCHI, K.; et al, *Green Chem.*, 2006, 8, 735.

LEE, J.; *Journal of Biotechnology*, 1997, 56, 1.

LENARDO, E.J.; FREITAG, R. A.; et al; *Quim. Nova*, 2003, 26, 1, 123.

LEWKOWSKI, J.; *Arkivoc*, 2001(i), 17.

LU, A, H, SALABAS, E.L; SCHUETH, (2007a), *Int. Edn.* 46:1222.

LU, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 1222.

LU, C-W; HUNG, Y; et al, *Nano Lett*, 2007b, 7, 149.;

LU, Y.; YIM, Y.; MAYERS, B. T.; XIA, Y.; *Nanoletters* 2002, 2, 183.

LUO, S. Z.; ZHENG, X. X.; CHENG, J.P.; *Chem. Commun.*, 2008, 5719.

LUO, S.; ZHENG, X.; XU, H.; MI, X.; et al; *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349, 2431.

LYND, L. R.; ZYL, W. H.; MCBRIDE, J. E.; *Biotechnology*, 2005, 16, 577.

LYND, L. R; *Annu. Rev. Energy Environ*; 1996. 21, 403.

MAESTRIN, A. P.; NERI, C. R.; et al; *Quim. Nova*, 2009, 32, 6, 1672.

MATSUHASHI, H.; et al.; *Chem. Mater.*, 2001, 13, 9, 3038.

MOK, W.S.; ANTAL, M. J.J; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 1992, 1, 94.

MOMET, S.; GRASSET, F.; PORTIER, J.; DUGUET, E. ; *Eur. Cells Mater.* 2002, 3, 110.

MONTANÉ, D.; SALVADOR, J.; TORRAS, C.; FARRIOL, X.; *Biomass and Bioenergy*, 2002, 22, 295.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; *Sociedade de Investigação Florestal*; 2005, 29; 3; 461.

MORENO, E.L.; RAJAGOPAL, K.; *Quim. Nova*, 2009, 32, 2, 538.

NARITA, A; NAKAB, K; CHUJO, Y; *Colloids Surf A*, 2009, 336, 46

NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; *Quim. Nova*, 2002, 25, 1, 27.

NIMLOS, M. R.; QIAN, X., M. D.; HIMMEL, M. E.; JOHNSON, D. K.; *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 11824.

NODA, L. K.; et al.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 225, 39.

OHGREN, K.; BURA, R.; et al; Bioresource Technology, 2007, 98, 2503.

OHMORI, M.; MATIJEVIC, E. J.; Coll. Interf. Sci. 1992, 150, 594.

OHMORI, M.; MATIJEVIC, E. J.; Coll. Interf. Sci. 1993, 160, 288.

ONDA, A.; OCHI, T.; YANAGISAWA, K.; *Green Chem.*, 2008, 10, 1033–1037

PALMQVIST, E.; HAHN-HAGERDAL, B.; Bioresource Technology, 2000, 74, 25.

PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; et al, Bioresource technology, 2000, 74, 69.

PANELLA, B.; VARGAS, A.; BAIKER, A.; J. Catal., 2009, 261, 88.

PHILIPSE, A. P.; VAN BRUGGEN, M. P. B.; PATHMAMANO HARAN, C.; Langmuir, 1994, 10, 92.

QI, X.; WATANABE, M.; AIDA, T. M.; SMITH, R. L. Jr.; Catalysis Communications, 2008, 9, 2244.

RAVEN, P. H.; EVERT; R. F.; EICHHORN, S.E.; *Biologia Vegetal*; 6^o ed.; Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 2001.

ROSSI, L. M., NANGOI, I. M., COSTA, N. J.S.; *Inorg. Chem.*, 2009; 48, 4640.

ROSSI, L. M.; MACHADO, G.; Journal of molecular catalysis A: chemical, 2009, 298, 69.

ROSSI, L.M.; SILVA, F. P.; VONO, L. R.; *Applied Catalysis A: Geral*, 2007, 330, 139.

ROSSI, L.M.; SILVA, F. P.; VONO, L. R., et al, *Green Chem.*, 2007, 9, 379.

SAKAKI, T.; SHIBATA, M.; MIKI, T.; *Energy & Fuels* 1996, 10, 684.

SÁNCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A.; *Bioresource technology*; 2008, 99, 5270.

SASAKI, M.; FANG, Z.; et al.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 2000, 39, 2883.

SCHEEREN, C. W., MACHADO, G.; DUPONT, J.; FICHTNER, P. F. P.; TEIXEIRA, S. R.; *Inorganic Chemistry*, 2003, 42, 15.

SERI, K.; SAKAKI, T.; SHIBATA, M.; *Bioresource Technology*, 2002, 81, 2557.

SHIA, J.; SHARMA-SHIVAPPA, R. R., et al, *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33, 886.

SHOKOUHIMEHR, M.; PIAU, Y.; KIM, J.; JANG, Y.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 7039.

SHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; *Quim. Nova*, 2001; 24, 2, 247.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. k.; et al.; *Quim. Nova*, 2009, 32, 3, 661.

SONG, H.; CHOI, J.; HUH, Y.; KIM, S., et al, *J. AM. CHEM. SOC.* 2005, 127, 9992.

STEVENS, P. D.; LI, G.; FAN, J.; GARDIMALLA, H. M. R.; et al, *Org. Lett.*, 2005, 7, 2085.

STEVENS; LI, P. D. G.; FAN, J.; et al, *Chem. Commun.*, 2005, 4435.

SUM, Y; CHENG, J.; *Bioresource Technology*, 2002, 83, 1.

TADA, D. B.; VONO, L. R.; ROSSI, L. M.;et al, *Langmuir*, 2000, 23, 8194.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; *Fisiologia vegetal*; 3ed.; Artemed, Porto Alegre, 2004.

VICHI, F. M.; MANSOR, M.T.C.; *Quim. Nova*, 2009, 32,3, 757.

VRANCKEN, K.C., POSSEMIES, K.; et al.; *Physicochem. Eng. Aspects*, 1995; 9, 235.

WONGMANEENIL, P.; JONGSOMJIT, B.; PRASERTHDAM, P.; *Catalysis Communications*, 2009, 10, 1079

XU, C.; XU, K.; GU, H.;ZHENG, et al, *J. AM. CHEM. SOC.* 2004, 126, YAN, L.; ZHANG, H.; et al, *Bioresource Technology*, 2009, 100, 1803.

YAN, N.; ZHAO, C.; LUO, C.; et al; *AM. CHEM. SOC.* 2006, 128, 8714.

YI, D. K.; LEE, S.S.; YING, J.Y.; *Chem. Mater.*, 2006, 18, 2459.

YI, D.K; SELVAN, S.T; LEE, S.S;et al; *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 4990.

YINGHUAI, Z.; PENG, S.C.;EMI, C.; et al, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349, 1917.

YOON, T. J.; LEE, W.,et al, *New J. Chem.*, 2003, 27, 227.

YU, H.; *Catalysis Communications*, 2009, 10, 920.

YU, Y.; LOU, X.; WU, H.;*Energy & fuels*, 2008, 22, 1, 48.

ZANG, Z.; ZHAO, Z. K.; *Bioresource Technology*, 2010, 101, 1111.

ZHANG, M, CUSHING, BL; O'CONNOR, C.J ,2008, 19:085601 - 085605.

ZHANG, Z.; ZHAO, Z. K.; *Bioresource Technology*, 2010, 101, 1111.

ZHAO, H.; KWAK, J. H.; WANG, Y.; et al.; *Energy Fuels*, 2006, 20 (2), 807.

ZHENG, X.; LUO, S.; ZHANG, L.; CHENG, J. P.; *Green Chem.*, 2009, 11, 455.

ZHENG, Y.; STEVENS, P. D.; GAO, Y.; *J. Org. Chem.*, 2006, 71, 537.