UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – TPQB

João Monnerat Araújo Ribeiro De Almeida

CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA A PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS DE AÇÚCAR

Orientador: Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D. Sc.

Rio de Janeiro

06/03/2017

João Monnerat Araújo Ribeiro De Almeida

CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA A PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS DE AÇÚCAR

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D. Sc.

Rio de Janeiro

06/03/2017

João Monnerat Araújo Ribeiro De Almeida

CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA A PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS DE AÇÚCAR

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Aprovado em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, DSc (Orientador)

Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda, DSc

Profa. Fátima Maria Zanon Zotin, DSc

Profa. Lúcia GorestinAppel, DSc

Prof. Verônica Maria de Araújo Calado, DSc

Profa. Yordanka Reyes Cruz, DSc

MONNERAT ARAÚJO RIBEIRO DE ALMEIDA, JOÃO CONVERSÃO CATALÍTICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA A PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS DE AÇÚCAR.

/ João Monnerat Araújo Ribeiro De Almeida.- Rio de Janeiro, 2017.

123 p. : il.

Orientador: EDUARDO FALABELLA SOUSA-AGUIAR.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Sorbitol. 2. Biomassa Lignocelulósica, 3. Micro-ondas, 4. Hidrogenação, 5. Hidrólise I. SOUSA-AGUIAR, EDUARDO, oriente. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

A minha mãe e ao meu pai que desde meu nascimento tiveram a educação como uma prioridade. A toda minha família, em especial ao meu avô Antônio Carlos Ferraro Araújo, que sempre quis ter um neto Doutor.

Aos meus Professores e aos meus amigos do Colégio de São Bento do Rio de Janeiro, onde aprendi a gostar de aprender. A todos os professores da Escola de Química do TPQB e do PEQ que me ensinaram o pouco sobre engenharia química que sei hoje. Agradeço também em especial todos os professores que me ensinaram um pouco mais sobre catálise: Cristiane Assumpção Henriques, Donato Aranda, Elidir Victor Sobrinho, Victor Teixeira.

Agradeço também aos meus amigos e irmãos: Pedro Romano e Yuri Carvalho por todo o suporte e ajuda nesse trabalho. A minha namorada, Amanda Iglesias, pela compreensão, suporte e o carinho.

Agradeço finalmente ao meu orientador e meu grande amigo, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, que me guiou durante todo esse processo, discutindo resultados ensinando e me apoiando sempre quando precisei.

Resumo

ALMEIDA, João Monnerat Araújo Ribeiro De. Conversão catalítica de biomassa lignocelulósica assistida por micro-ondas para a produção de álcoois de açúcar.

Rio de Janeiro, 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O objetivo do presente trabalho foi o de avaliar a potencial rota em uma etapa de hidrogenação/hidrólise de polissacarídeos a álcoois, Primeiro, realizou-se triagem (screening) de sólidos funcionalizados com uma diferentes grupamentos ácidos para a reação de hidrólise de celobiose. A estabilidade hidrotérmica e reciclabilidade desses materiais também foram avaliadas. Com base nos resultados desse screening, a resina ácida comercial Amberlyst 15 (A15) foi impregnada com nanopartículas de rutênio (RuNPs), objetivando a preparação de um catalisador bifuncional 3% RuNPs/A15 para a síntese direta de sorbitol a partir de celobiose. A performance desse catalisador foi comparada com as performances do catalisador 5% Ru/C e de uma mistura física de 5%Ru/C e A15. Em seguida, se investigaram as possíveis melhorias de performance com o aquecimento com micro-ondas. No intuito de preparar um sistema catalítico bifuncional mais eficiente e, principalmente, mais estável que esse último, outro screeningpara hidrólise de celobiose foi realizado, dessa vez utilizando uma série zeólitas Y que passaram por uma sequência de tratamentos de desaluminização e lixiviação ácida (ADZX). Com os dados obtidos nessa etapa foi possível relacionar propriedades das zeólitas com o seu desempenho na hidrólise. Em seguida, uma nova metodologia para preparação de catalisadores do tipo Ru/Zeólita foi explorada, tendo sido utilizada para preparar o catalisador bifuncional 3%Ru/ADZ3. Esse sistema catalítico se mostrou muito eficiente na conversão direta de celobiose em sorbitol, resultando em rendimentos superiores a 81% em 30 min. Finalmente, o catalisador 3% Ru/ADZ3 foi avaliado para conversão direta do polissacarídeo arabinogalactana, em galactitol e arabitol. Os resultados se mostraram muito superiores aos reportados anteriormente na literatura, resultando em rendimentos superiores a 85% nos produtos desejados. Finalmente, na última etapa do trabalho, novamente se comparou o aquecimento micro-ondas com o aquecimento convencional.

Palavras-chave: sorbitol; biomassa lignocelulósica; micro-ondas; hidrogenação; hidrólise.

Abstract

ALMEIDA, João Monnerat Araújo Ribeiro De. Conversão catalítica de biomassa lignocelulósica assistida por micro-ondas para a produção de álcoois de açúcar.

Rio de Janeiro, 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The present work aims at evaluating the potential route of hydrogenation of polysaccharides to alcohols in one step. First, the screening of different solid acids for the cellobiose hydrolysis reaction was carried out. Both the hydrothermal stability and recyclability of such materials were also evaluated.Based on the results of this screening, Amberlyst 15 was impregnated with ruthenium nanoparticles (RuNPs), aiming at the preparation of a 3% RuNPs / A15 bifunctional catalyst for the direct synthesis of sorbitol from cellobiose. The performance of this catalyst was compared with the performances of 5% Ru / C and a physical mixture of 5% Ru / C and A15. In sequence, the possible improvements of micro-wave heating have been evaluated for this catalytic system. In an attempt to prepare a more efficient and more stable bifunctional catalytic system, another screening for cellobiose hydrolysis was carried out, this time using a series of dealuminated and acid treated zeolites (ADZX). The data obtained in this step allowed us to relate zeolite properties with hydrolysis performance. Then, a new methodology for the preparation of Ru / Zeolite type catalysts was explored to prepare the 3% Ru / ADZ3 bifunctional catalyst. This catalytic system proved to be very efficient in the direct conversion of cellobiose to sorbitol, resulting in yields over 81% in a 30 min reaction. Finally, the 3% Ru / ADZ3 catalyst was evaluated for direct conversion of the polysaccharide arabinogalactan to galactitol and arabitol. The results were much better than those previously reported in the literature, vielding more than 85% of desired products. In the last part of the work, the microwave heating was compared with conventional heating.

Keywords: sorbitol; lignocellulosic biomass; microwaves; hydrogenation; hydrolysis.

Lista de Figuras

Figura 1- Conformação da Celulose no Tecido Vegetal. Adaptado de
Wang et al. ^o
Figura 2 - Representação esquemática do xilano da fibra do milho
adaptado de Saha et al.º
Figura 3 - Conformação da lignina dentro da matriz lignocelulósica
adaptado de Zakzeski, J. et al. [°]
Figura 4 - Biorrefinaria integrada para produção de etanol. Adaptado de
Sousa Aguar et al
Figura 5 – Produtos químicos a partir do Sorbitol, adaptado do relatorio
do Departamento de Energia dos EUA ¹⁰
Figura 6 – Hidrogenação de glicose
Figura / - Regiao das micro-ondas no espectro eletromagnetico
Figura 8 – Mecanismo do aquecimento dieletrico
Figura 9 - Interação de grupamentos da celulose com a radiação micro-
Ondas
rigura 10 - Hidrolise de celulose assistida por micro-ondas. adaptado de
Figure 11 Sistema do reatores Parr 5000
Figura 12 - Mudanca do coloração duranto a síntoso do nanonartículas
do Pu
Figure 13 - Espectroscopia de LIV-vis durante a preparação das
nanopartículas de Ru
Figura 14 - Difração de Raios X do catalisador bifuncional
Figura 15 - Medição de distância interplanar das partículas de Ru 56
Figura 16 - (a) Microscopia do catalisador (b) distribuição de tamanho
das nanopartículas de rutênio
Figura 17 - Hidrólise de celobiose, 150°C, 2h
Figura 18 - Testes de reciclo
Figura 19 - Rotas para conversão direta de celobiose em sorbitol 64
Figura 20 -Distribuição de produtos para os testes catalitícos de
conversão direta de celobiose
Figura 21 - Reprodutibilidade do procedimento de preparação
Figura 22 - SynthWAVE, sistema utilizado par os testes com
aquecimento micro-ondas
Figura 23 - Comparação de resultados entre aquecimento convencional
e micro-ondas com o catalisador 3%RuNPs/A15
Figura 24 - Perfil de temperatura (A) reator com micro-ondas, (B)
aquecimento convencional
Figura 25 - Tratamentos para preparação da série ADZX
Figura 26 – Resultados dos testes de hidrólise de celobiose no
SynthWave com a série de zeólitas ADZX77

Figura 27- Comparação entre a estrutura do amido e da celobiose 79 Figura 28 - Comparação da perfomance da série de zeólitas ADZX para Figura 29- Mudança de coloração durante a preparação do catalisador Figura 30- UV-vis da solução com 4 min de síntese do catalisador bifuncional 3%Ru/ADZ383 Figura 31- Difração de raios X do catalisador bifuncional 3% Ru/ADZ3 86 Figura 32 - Análise Termogravimétrica dos materiais ADZ3 e Figura 33 - Quimissorcão de CO do catalisador 3%Ru/ADZ3 90 Figura 36- Série temporal do rendimento em sorbitol na conversão direta Figura 37 - Comparação entre desempenho com aquecimento M.O. e aquecimento tradiciona na conversão direta de celobiose, utilizando o catalisador 3% Ru/AZ3I......97 39 - Representação da estrutura do polissacarídeo Figura Arabinogalactana e dos produtos desejados.....100 Figura 40 - Conversão direta de AG, utilizando 3%Ru/ADZ3 com aquecimento convencional 101 Figura 41 - Conversão direta de AG assistida por micro-ondas 103 Figura 42 - Teste de reciclo para conversão direta de AG, utilizando o catalisador 3% Ru/ADZ3 104 Figura 43 - Micrografias do catalisador recem preparado a) e depois do teste de recilco b)......106 Figura 44 - Relatório de publicações contendo one-pot nas áreas de conhecimeto de química e engenharia química gerado pela base Webof Figura 45-Relatório de publicações contendo Microwave nas áreas de conhecimeto de química e engenharia química gerado pela base Web of

Lista de Tabelas

Tabela 1- Composição de diferentes fontes de biomassa lignocel	ulósica.
adaptado de Menon, V.; Rao, M ³	18
Tabela 2 - Sacarificação de celulose utilizando catalsiadores	sólidos
adaptado de ²¹	30
Tabela 3 - Fatores de dissipação térmica	39
Tabela 4 - Caracterização de Acidez dos materiais	51
Tabela 5 - Análise textural	57
Tabela 6 - Resultados dos testes de lixiviação	62
Tabela 7- Caracterização das zeólitas ADZX	76

Índice

Capítulo 1: Introdução e Fundamentos16
1.1 A utilização de biomassa lignocelulósica sob a luz da Química
Verde
1.2 Biomassa lignocelulósica: estrutura e composição17
1.2.1 Celulose
1.2.2 Hemicelulose
1.2.3 Lignina 21
1.3 O conceito de biorefinaria integrada23
1.3.1 Biorrefinaria de Materiais Lignocelulósicos
1.4 A importância industrial dos álcoois de açúcar e as motivações para produzi-los a partir de biomassa lignocelulósica
1.5 Apresentação dos desafios tecnológicos na produção de álcoois de açúcar a partir de lignocelulose e dos objetivos do presente trabalho 27
Capítulo 2: contextualização e Estado da ARTE 29
Capítulo 2: contextualização e Estado da ARTE
Capítulo 2: contextualização e Estado da ARTE
Capítulo 2: contextualização e Estado da ARTE
Capítulo 2: contextualização e Estado da ARTE

2.2.3 Hidrogenação de Arabinose 35
2.3 O papel da técnica de micro-ondas na conversão de biomassa 36
2.4 Conversão direta de polissacarídeos em álcoois de açúcar 41
Capítulo 3: Seleção de catalisadores mono e bifuncionais para conversão direta de celulose em Sorbitol
3.1 Resumo 44
3.2 Materiais e métodos 45
3.2.1 Reagentes 45
3.2.2 Preparação do catalisador bifuncional 3% RuNPs/A15 45
3.2.3 Síntese de SBA-15 46
3.2.4 Funcionalização da SBA-15 com grupamentos ácidos do tipo SO3H 46
3.2.5 Funcionalização da SBA-15 com grupamentos do tipo ácido fosfórico47
3.2.6 Caracterização 47
3.2.7 Avaliação catalitíca e análise48
3.3 Resultados e discussão 50
3.3.1 Caracterização 50
3.3.2 Screening de catalisadores para hidrólise de celobiose 58
3.3.3 Testes de reciclo 59
13

3.3.4 Testes de lixiviação 61
3.3.5 Conversão direta de celobiose a sorbitol
3.3.6 Comparação do aquecimento micro-ondas com aquecimento tradicional
3.3.7 Conclusão e considerações
Capítulo 4: Preparação de zeólitas USY contendo RUTÊNIO ATRAVÉS DO MÉTODO DO POLIOL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E APLICAÇÃO
DESSES MATERIAIS NA CONVERSÃO DE biomassa
4.1 Resumo
4.2 Materiais e métodos72
4.2.1 Reagentes
4.2.3 Caracterização73
4.2.4 Avaliação catalítica73
4.3 Resultados e discussão75
4.3.1 Seleção de zeólitas USY para hidrólise de celobiose assistida por micro-ondas
4.3.2 Conversão one-pot de celobiose a sorbitol promovida pelo catalisador bifuncional 3%Ru/ADZ3
4.3.3 Conversão direta de hemicelulose, arabinogalactana (AG), em alditols
4.3.4 Conclusões e considerações107

Capítulo 5: Conclusão geral e sugestões para próximos trabalhos 109

5.1	0	grande	desafio	da	hidrólise	de	polissacarídeos	com
catalisado	res s	ólidos						109

5.2	А	"filosofia	one-pot":	realizar	várias	reações	em	um	só
equipame	ento e	é sempre v	antajoso?						110

5.3	Considerações	sobre	а	efetividade	е	aplicabilidade	do
aquecimen	to com micro-ond	as	•••••				112

5.4 Sugestões para novos trabalhos	116
Bibliografia	117
Lista de Publicações	133
Trabalhos apresentados em congressos	134

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E FUNDAMENTOS

1.1 A utilização de biomassa lignocelulósica sob a luz da Química Verde

Nas últimas quatro décadas as incertezas com relação à oferta de petróleo e, mais recentemente, a crescente preocupação com as questões ambientais, levaram ao desenvolvimento da indústria dos renováveis. No Brasil, esse fenômeno começou com o lançamento do programa Proálcool de 1975. Com esse programa, o governo pretendia diminuir a dependência da importação de petróleo depois da crise de 1973, substituindo combustíveis veiculares derivados do petróleo pelo bioetanol. Desde então, o etanol tem papel de destaque na política energética, representando uma fatia de mais de 10% da matriz energéticabrasileira.

Apesar de ter nascido no Brasil através da indústria alcooleira, hoje em dia, a indústria de renováveis tem muitas outras nuances. Uma dessas novas tendências, que já se tornou realidade, é o aproveitamento da biomassa lignocelulósica. É possível encontrar, na literatura, muitas definições diferentes para biomassa lignocelulósica. Nesse texto, se entende por biomassa lignocelulósica a fração da matéria orgânica derivada de vegetais que tem como principais constituintes celulose, hemicelulose e lignina. Esse material é abundante, renovável e pouco aproveitado. Por esses motivos, o desenvolvimento de processos para conversão eficiente dessa biomassa vem sendo exaustivamente estudado. Entretanto, vale o questionamento: o crescente aproveitamento da biomassa lignocelulósica vai ao encontro do conceito de Química Verde?

Para responder a essa pergunta, primeiro é necessário discutir brevemente o conceito de Química Verde e seus princípios. A Química Verde

tem por objetivo a viabilização de processos e produtos de maneira a evitar ou minimizar o impacto negativo causado ao homem e ao meio-ambiente. Os avanços nessa área visam a aumentar a segurança dos processos e também resolver questões mundiais como a mudanca climática, produção de energia, disponibilidade de recursos hídricos, produção de alimentos e a emissão de substâncias tóxicas ao meio ambiente.¹ É evidente que a substituição de recursos escassos por matérias primas renováveis é uma tendência, e é nesse sentido que o aproveitamento da biomassa lignocelulósica tem-se concentrado. Entretanto, não é possível afirmar que todas as rotas de aproveitamento estão em sintonia com os 12 princípios da Química Verde só pelo fato da matéria prima ser renovável. Na realidade, há que se atentar, por exemplo, no fato que na agricultura muitos dos insumos como fertilizantes e pesticidas são derivados petroquímicos. Além disso, existe a questão da competição de terra para plantio de cultivos energéticos e cultivos para alimentação. Tendo em vista esses fatores expostos e os princípios da Química Verde, fica claro que o desenvolvimento de tecnologias em conversão de biomassa deve se concentrar na conversão de resíduos agrícolas para a produção de químicos tradicionalmente produzidos a partir de matérias primas não renováveis e/ou alimentos. Dessa forma, o aproveitamento de biomassas lignocelulósica como o bagaço da cana, resíduos da indústria de papel e celulose e outros vão sim ao encontro do conceito de Química Verde.

1.2 Biomassa lignocelulósica: estrutura e composição

Ao longo do processo evolutivo as plantas desenvolveram uma estrutura complexa para resistir aos ataques de micro-organismos e animais aos seus açúcares estruturais². Essa estrutura é composta basicamente por três polímeros: celulose, hemicelulose e lignina. A proporção entre esses componentes na biomassa varia significativamente de acordo com a fonte de biomassa lignocelulósica, como pode ser visto na Tabela 1.

Fontes de Biomassa	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Sabugo de Milho	32-46	40	7-13
Palha de Milho	35-40	20-24	11-19
Casca de Banana	13	15	14
Bambu	19-50	18-20	23
Algodão	85-95	5-15	0
Polpa do Café	34-37	42-47	15-19
Bagaço de Cana	25-45	28-32	15-25
Eucalipto	45-51	11-18	29

Tabela 1- Composição de diferentes fontes de biomassa lignocelulósica. adaptado de Menon, V.; Rao, M³

1.2.1 Celulose

A celulose é o principal constituinte das células vegetais. Do ponto de vista químico, a celulose é um homopolímero linear composto de subunidades de d-glicose ligadas por ligações glicosídicas do tipo β -1,4⁴. A unidade de repetição da celulose é o dissacarídeo denominado celobiose. O grau de polimerização da celulose pode apresentar variações expressivas de acordo com a espécie vegetal, por exemplo, desde 10.000 unidades de glicose no caso da madeira até 15.000 para o algodão⁵.

No tecido vegetal, esse biopolímero está presente nas formas cristalina e amorfa. Na escala manométrica, as cadeias de celulose se agrupam através de pontes de hidrogênio formando microfibras. Essas, por sua vez, ligam-se via interações fracas do tipo Van der Walls e também via ligações de hidrogênio, empacotando-se em fibras de celulose⁶, como mostra a Figura 1.



Figura 1- Conformação da Celulose no Tecido Vegetal. Adaptado de Wang et al.⁶

Essa estrutura hierárquica torna a celulose mais cristalina e insolúvel. As pontes de hidrogênio ligando as moléculas de celulose dentro das microfibras determinam a linearidade dessa estrutura; por outro lado, as ligações de hidrogênio entre as microfibras podem introduzir ordem, dando origem à chamada celulose cristalina ou desordem, resultando em material amorfo⁵. Entre os componentes da biomassa lignocelulósica, a celulose é o de maior interesse comercial imediato por já possuir um mercado estabelecido, sendo utilizada largamente nos segmentos de embalagens e papel. Além disso, do ponto de vista dos biocombustíveis a despolimerização da celulose gera glicose que pode ser facilmente fermentada por micro-organismos produzindo etanol. Vale ressaltar que a celulose destinada à indústria de papel e embalagens é proveniente de fontes nobres como a polpa da madeira, enquanto que, no caso dos biocombustíveis, o ideal é a utilização de celulose derivada de resíduos agrícolas como, por exemplo, o bagaço da cana de açúcar.

19

1.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é uma mistura complexa de polímeros que representa cerca de 20-50% da massa de material lignocelulósico. A hemicelulose, diferentemente da celulose, é quimicamente heterogênea, sendo composta por polímeros ramificados de pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, glicose e galactose) e açúcares acetilados. A presença desses açúcares acetilados ainda não é completamente entendida, mas o fato é que a presença dessas substâncias dificulta o processo de hidrólise enzimática da celulose. Tal fato ocorre porque, quando hidrolisados, esses açúcares formam acetatos que agem como inibidores de enzimas e micro-organismos⁷.

A composição da hemicelulose pode variar significativamente para diferentes plantas. No caso das coníferas, por exemplo, o principal componente da hemicelulose é o glucomanan (manose e glicose unidas por ligações β -1,4), enquanto que na maioria das outras plantas o maior constituinte é o xilano. Os xilanos são os polissacarídeos mais abundantes na biomassa depois da celulose e são constituídos basicamente de uma cadeia principal homopolimérica composta por subunidades de xilose conectadas por ligações do tipo β-1,4 e ramos contendo diversos açúcares. A composição desses ramos varia muito dependendo do vegetal, mas de maneira geral esses ramos podem conter, além de xilose, arabinose, galactose e os ácidos glucorônico, acético, ferúlico e p-coumáricos. NaFigura 2 é possível observar um esquema da estrutura do xilano da fibra do milho⁸.

Por ser composta, majoritariamente, por polímeros de açúcares com cinco carbonos, a utilização da hemicelulose para a produção de biocombustíveis por via fermentativa representa um desafio no campo da biotecnologia. De fato, a grande maioria dos micro-organismos não metaboliza eficientemente os açúcares de cinco carbonos como a xilose e arabinose. Assim, como a fermentação com açúcares C5 tende a ser menos eficiente, é interessante obter produtos de maior valor agregado. Nesse contexto, há diversas propostas para o aproveitamento da hemicelulose para produção, por exemplo, de xilitol, galactitol, arabitol ou etileno glicol.



Figura 2 - Representação esquemática do xilano da fibra do milho adaptado de Saha et al.8

1.2.3 Lignina

A lignina é um polímero tridimensional amorfo constituído basicamente de estruturas metoxiladas de fenilpropano. Como é possível observar na Figura 3, esse polímero preenche os espaços entre a celulose e hemicelulose, agindo como tipo de cimento. As ligações cruzadas entre a lignina e os polissacarídeos conferem a rigidez característica do tecido vegetal.

Apesar de todos os avanços na área de caracterização de materiais, a estrutura exata da lignina nativa ainda é desconhecida. O que se sabe é que a biossíntese da lignina envolve a polimerização de três principais monômeros:

os álcoois comarílico, coniferílico e sinapílico. Assim, como no caso da hemicelulose, a composição e o peso molecular médio da lignina diferem de uma espécie à outra⁹.

Por possuir uma estrutura hidrofóbica e altamente resistente a tratamentos químicos e biológicos, o desenvolvimento de processos de aproveitamento da lignina é um dos maiores degraus tecnológicos a serem vencidos para o estabelecimento de uma indústria de processamento de biomassa lignocelulósica residual economicamente viável.



Uma alternativa interessante para a valorização da lignina é a proposta por Suhas*et al.* (2007)¹⁰, que consiste em produzir, a partir de lignina, carvões ativados mesoporosos. Esses materiais possuem alto valor agregado, podendo, inclusive, ser empregados como suporte para catalisadores utilizados em outros processos de aproveitamento da biomassa, como na hidrogenação de HMF à DMF.

1.3 O conceito de biorefinaria integrada

O termo biorrefinaria é utilizado para denominar unidades de produção e processos pelos quais a biomassa é convertida em biocombustíveis e outros derivados que tradicionalmente seriam produzidos através do refino do petróleo. Ademais, é importante notar que essas unidades também podem produzir energia.

Esse conceito tem como objetivo criar unidades que aproveitem as sinergias entre as diferentes tecnologias de conversão de biomassa, resultando numa produção mais eficiente de uma gama de derivados.

Recentemente, surgiu na literatura o conceito de biorrefinaria integrada. Uma biorrefinaria integrada é uma unidade capaz de converter uma vasta gama de matérias primas renováveis de maneira competitiva em biocombustíveis, bioeletricidade e outros bioprodutos. Nesse sentido, as biorrefinarias integradas são similares às convencionais, gerando uma grande variedade de produto, otimizando a utilização da matéria prima e reduzindo custos de produção. O desenvolvimento dessas unidades implica a utilização e o desenvolvimento de novas tecnologias para melhorar a competitividade, principalmente através da exploração dos resíduos¹¹. Nesse sentido, diversas matérias-primas podem ser utilizadas na biorrefinaria.



Figura 4 mostra um arranjo de uma biorrefinaria integrada para produção de bioetanol. Nesse arranjo, é possível observar que a cana de açúcar, matéria prima renovável, é aproveitada em praticamente sua totalidade.



Figura 4 - Biorrefinaria integrada para produção de etanol. Adaptado de Sousa Aguiar et al¹¹.

1.3.1 Biorrefinaria de Materiais Lignocelulósicos

Existem basicamente duas grandes rotas para o aproveitamento da biomassa lignocelulósica: a rota termoquímica e a sucroquímica.

A rota termoquímica envolve a gaseificação da biomassa para geração de gás de síntese que, posteriormente, pode ser utilizado para produzir uma vasta gama de compostos como combustíveis, intermediários petroquímicos e especialidades. Já a rota sucroquímica preconiza a conversão dos polissacarídeos em monossacarídeos, os quais, posteriormente, podem ser utilizados em rotas fermentativas, produzindo etanol e bioprodutos, ou, ainda, ser desidratados ou hidrogenados para produzir moléculas *buildingblocks*.

É importante notar que ambas as rotas envolvem uma série de tecnologias inovadoras que ainda não estão bem estabelecidas e, por esse

motivo, não se pode afirmar que há uma configuração ótima para uma biorrefinaria de biomassa lignocelulósica. Na realidade, mesmo quando as tecnologias já estiverem maduras, é provável que existam muitas configurações possíveis, dado que as características do material lignocelulósico variam profundamente, dependendo da matéria prima como mostra a Tabela 1.

1.4 A importância industrial dos álcoois de açúcar e as motivações para produzi-los a partir de biomassa lignocelulósica.

Álcoois de açúcar, álcoois poli-hídricos ou alditols são um grupo de compostos orgânicos que tipicamente são sintetizados a partir da hidrogenação de açúcares. Essas moléculas são largamente utilizadas na indústria como adoçantes de baixa caloria. Além disso, existem diversas outras aplicações, como por exemplo: monômeros para a fabricação de poliésteres e poliuretanos, intermediários na produção de fármacos e também intermediários para a produção de surfactantes ¹². Os álcoois de açúcar mais estudados são o sorbitol e o xilitol, sendo o sorbitol produto da hidrogenação da glicose, enquanto o xilitol é sintetizado a partir da hidrogenação da xilose. Do ponto de vista econômico, o mercado para esses químicos tende a crescer nos próximos anos. Isso porque, a maior parte da produção é destinada a indústria de alimentos e de higiene que possuem o crescimento atrelado ao crescimento demográfico. Esse aspecto econômico explica o interesse de empresas em desenvolver processos mais eficientes para a produção de sorbitol, xilitol e outros álcoois de açúcar.

Entretanto, como se explica o crescente investimento para o desenvolvimento de processos para conversão de matéria prima lignocelulósica (celulose e hemicelulose) em álcoois de açúcar? A resposta é que a produção desses químicos a partir desse tipo de matéria prima apresenta

uma série de vantagens quando comparada à rota de produção tradicional. A primeira dessas vantagens é que, na rota tradicional, o açúcar ou amido que pode ser comercializado diretamente para indústria de alimentos é transformado em álcoois de açúcar que são menos calóricos. Isso é contraproducente do ponto de vista de uma sociedade que visa a assegurar uma dieta adequada para todos, utilizando o mínimo de terras agricultáveis. Diferentemente, a produção via matéria prima lignocelulose não compete com os insumos da indústria de alimentos e transforma uma matéria prima que não pode ser consumida como alimento em químicos que potencialmente podem ser utilizados em formulações da indústria alimentícia. Outra grande vantagem é que a produção a partir de lignocelulose viabilizaria novas aplicações de álcoois de açúcares. A Figura 5 mostra alguns químicos que podem ser produzidos a partir de sorbitol. A isosorbida, por exemplo, é normalmente utilizada como diurético em formulações farmacêuticas. Entretanto, a produção em larga escala a partir de biomassa lignocelulósica de sorbitol viabilizaria a produção de plásticos substitutos do PET com base em isosorbida. Essas novas aplicações representam um novo mercado a ser explorado, contudo há uma série de desafios tecnológicos a serem vencidos para tal.



Figura 5 – Produtos químicos a partir do Sorbitol, adaptado do relatório do Departamento de Energia dos EUA¹³

1.5 Apresentação dos desafios tecnológicos na produção de álcoois de açúcar a partir de lignocelulose e dos objetivos do presente trabalho

Um dos grandes desafios para o processamento da biomassa lignocelulósica é a reação de hidrólise ou sacarificação. No caso da celulose existem basicamente duas tecnologias já bem estabelecidas para se realizar o processo de conversão desse polissacarídeo em açúcares. A primeira é a hidrólise ácida, na qual são utilizadas soluções ácidas diluídas ou concentradas para promover a sacarificação. A outra tecnologia é a hidrólise enzimática, que consiste em utilizar enzimas ou consórcio de enzimas para catalisar a despolimerização da celulose em glicose. Do ponto de vista industrial, ambas as tecnologias ainda apresentam limitações técnicas e de viabilidade econômica. No caso do processo com enzimas, o grande desafio é o de produzir os consórcios de celulases a baixos custos. Já na hidrólise ácida, há problemas relacionados à seletividade aos produtos desejados, recuperação do ácido mineral; além disso, há um encarecimento no investimento em equipamentos industriais inerentes à utilização de um ácido forte. Nesse sentido, a utilização de catalisadores heterogêneos ácidos tem o potencial de superar algumas dessas limitações, principalmente no que concerne à separação e reutilização dos catalisadores no processo. Outra ferramenta interessante para acelerar a hidrólise é a técnica de micro-ondas. Diversos trabalhos na literatura mostram que a utilização de micro-ondas pode acelerar muito a reação de hidrólise, resultados que demandam algumas horas com aquecimento convencional são obtidos em poucos minutos com a técnica de micro-ondas 14; 15; 16; 17; 18

Além da hidrólise, a rota de conversão de matéria prima lignocelulósica em álcoois de açúcar exige uma etapa de hidrogenação dos açúcares. Embora

existam tecnologias prontas para hidrogenação de açúcar, esses sistemas são projetados para converter correntes de solução aquosa de açúcar com um grau elevado de pureza, que são muito diferentes das soluções de açúcares obtidos após a hidrólise da biomassa lignocelulósica. Dessa forma, para utilizar essas tecnologias, seria necessário desenvolver sistemas de purificação ou desenvolver tecnologias para hidrolisar a biomassa com altíssima seletividade e com baixos custos.

Esses desafios apresentados motivaram o estudo da conversão *one-pot* de polissacarídeos em álcoois de açúcar. A realização das duas reações num mesmo reator é vantajosa em vários sentidos. A primeira grande vantagem é que a hidrogenação imediata dos produtos da hidrólise diminui ou elimina as reações indesejadas como a desidratação dos açúcares. Isso ocorre porque de maneira geral os álcoois de açúcar são mais estáveis em condições reacionais do que os açúcares ¹⁹. Além disso, em alguns casos a hidrogenação de oligossacarídeos facilita a hidrólise que, de maneira geral, é a reação mais lenta ²⁰.

O presente trabalho propõe a investigação de sistemas catalíticos heterogêneos para realizar a conversão direta de polissacarídeos em poliois. Além disso, o desempenho desses sistemas catalíticos também é comparado em condições com aquecimento convencional e micro-ondas, investigando, assim, os possíveis benefícios da utilização da técnica de micro-ondas nesses sistemas.

CAPÍTULO 2: CONTEXTUALIZAÇÃO E ESTADO DA ARTE

2.1 Hidrólise de polissacarídeos catalisada por sólidos ácidos

A Tabela 2 apresenta uma pequena coletânea de resultados da literatura para a despolimerização de celulose promovida por catalisadores sólidos. Ao analisar a coluna de rendimentos na tabela fica evidente que, sim, é possível despolimerizar a celulose, utilizando catalisadores sólidos. Além disso, a tabela mostra alguns trabalhos que apontam um efeito sinérgico para a utilização de micro-ondas, líquidos iônicos e catalisadores sólidos ácidos.

Tabela 2 - Sacarificação de celulose utilizando	catalsiadores sólidos adaptado
de ²¹	

Catalisador	Pré- tratamento da biomassa	Solventes	Método de aquecimento	Rendimento em ART (%)
Amberlyst-15	-	[BMIm]CIH2O	Convencional	11
CMK-3-SO3H	Moagem	H2O	Convencional	74,5
Η-β	Moagem	H2O	Convencional	12
H-Y	Moagem	[C4mim]Cl H2O	Micro-ondas	37
Ru/CMK3	Moagem	H2O	Convencional	50
H-Y	-	[BMIm]CIH2O	Convencional	34,2

Apesar da quantidade significativa de trabalhos publicados sobre o tema, poucos são os pontos de convergência na literatura. Existem muitos trabalhos que apresentam resultados bem diferentes, ou até contraditórios, utilizando condições reacionais e catalisadores similares. Entretanto, é consenso na literatura que um dos fatores críticos para realizar qualquer tipo de conversão da celulose com catalisadores sólidos é a acessibilidade desse polímero aos sítios ativos do catalisador.

Um trabalho muito interessante na área é o de Rinaldi andSchüth*et al.*²² que investigaram a influência de diversos fatores na hidrólise de celulose em [Bmim]Cl/ H2O, utilizando como catalisador Amberlyst 15DRY. Um dos resultados mais importantes do trabalho foi mostrar que a reação de despolimerização é de primeira ordem com relação a concentração de catalisador. Além disso, os resultados mostraram que conforme a concentração de Amberlyst 15DRY era aumentada, as curvas de rendimento em glicose ao longo do tempo se aproximavam das curvas obtidas com a hidrólise utilizando ácidos concentrados. Esses resultados são um forte indicativo de que a performance de um catalisador sólido para essa reação é diretamente proporcional ao número de sítios de Bronsted acessíveis à celulose no catalisador.

Outro resultado interessante foi o de Fukuoka *et al.*²³. Nesse artigo, os autores investigaram a utilização de Ru suportado sobre o carvão mesoporoso CMK-3. Os autores mostraram que, apesar de não melhorar a conversão, a adição do Ru alterava a distribuição de produtos. Num primeiro momento foram realizados testes de hidrólise da celulose catalisada apenas por CMK-3. Os resultados indicaram uma conversão de 43%, sendo que o rendimento em 31

glicose foi 21%. Com o catalisador Ru/CMK-3 a conversão foi praticamente a mesma, mas o rendimento em glicose saltou para 34%. Para confirmar as suspeitas de que Ru estava tendo um papel fundamental na quebra seletiva das ligações β -1,4, os autores repetiram os experimentos com celobiose. Nessa segunda bateria de experimentos os resultados para o CMK-3 ficaram próximos dos resultados dos testes em branco, enquanto que com o catalisador Ru/CMK-3 foram obtidos rendimentos superiores a 25% em glicose.

Com relação à utilização de zeólitas para sacarificação de celulose, é possível encontrar na literatura diversos trabalhos que utilizam zeólitas comerciais para essa reação. Entretanto, são poucos os artigos que discutem o assunto com profundidade. Um dos artigos que o faz é o de Zhang, Z. (2009) 24 Nesse artigo, o sistema estudado consistia de um reator onde eram misturados 100 mg de celulose, 2g do líquido iônico [C4mim]Cl, 10ml de água e 10 mg de catalisador. O liquido lônico foi utilizado para aumentar a solubilidade da celulose, melhorando assim o contato entre celulose e as zeólitas HY. Além disso, os autores estudaram o efeito do aquecimento com micro-ondas. Os melhores resultados foram obtidos com a zeólita Y com menor relação sílica/alumina (SAR) e utilizando aquecimento com micro-ondas a 240W. Nessas condições, foram obtidos rendimentos de 47,5% em açúcares redutores totais e 36,9% em glicose. Os autores também observaram que um aumento na potência do aquecimento de 240 W para 400 W, levou a formação de HMF com rendimentos superiores à 49%.

Em outro trabalho do mesmo grupo, foram realizados estudos com objetivo de elucidar o porquê dos maiores rendimentos obtidos em presença de líquidos iônicos (LI). Os autores atribuíram o aumento do rendimento não só à maior solubilidade da celulose em LI, mas também ao fato de que, segundo os autores, há um efeito de dilatação da estrutura zeolítica quando a mesma é preenchida pelo LI. Esse efeito foi verificado pela mudança dos parâmetros de rede com DRX. Nesse mesmo trabalho, utilizando FTIR, os autores também

mostraram que os sítios de Bronsted são os principais promotores da hidrólise no caso de zeólitas Y.

Ao analisar a literatura fica evidente que, sim, é possível promover a hidrólise da celulose com catalisadores sólidos. Entretanto, ainda há muitas barreiras a superar até o desenvolvimento de uma tecnologia de hidrólise, utilizando catalisadores sólidos. Isso porque são poucos os trabalhos publicados que forneçam dados importantes como parâmetros cinéticos e estudos de estabilidade do catalisador. A esmagadora maioria da literatura se limita ao teste de novos materiais, mas sem o rigor necessário para avaliação da viabilidade técnico econômica da utilização desses materiais e processos.

2.2 Hidrogenação de açúcares

2.2.1 Hidrogenação de Glicose

Como já mencionado anteriormente, a hidrogenação de açúcares é um importante processo industrial para geração de álcoois de açúcar que são intermediários da indústria farmacêutica e alimentícia. Além disso, essas moléculas possuem outro grande número de aplicações mapeadas, porém inexploradas na indústria química. Uma dessas aplicações é a utilização de álcoois de açúcar como precursores de monômeros para plásticos verdes. O principal produto da reação de hidrogenação catalítica de glicose é o sorbitol, como mostrado na Figura 6. O sorbitol é o álcool de açúcar mais produzido e também o mais consumido.



Figura 6 - Hidrogenação de glicose

Na indústria, a matéria prima mais comum para a produção de sorbitol é o amido. O amido sofre hidrólise enzimática gerando uma solução de glicose que é alimentada a um reator de hidrogenação. As tecnologias comercializadas atualmente utilizam reatores do tipo batelada. As condições reacionais variam muito de acordo com os sistemas catalíticos utilizados, mas geralmente o reator é operado em pressões superiores a 50 bar e temperatura entre 100 °C e 150°C. O catalisador mais utilizado nesse processo é o Níquel Raney, mas recentemente a utilização de catalisadores de Ru tem atraído interesse devido à excelente atividade, seletividade e alta estabilidade. O níquel é altamente tóxico e os catalisadores de níquel, apesar de apresentarem bom desempenho, podem sofrer lixiviação. Além da lixiviação levar à desativação do sistema catalítico, a solução de sorbitol produzida apresenta altos teores de níquel. Quando esse sorbitol é comercializado para a indústria farmacêutica, de alimentos, ou ainda de cosméticos, o níquel tem que ser completamente removido através de processos de separação. Essa separação representa um grande custo adicional na produção. Esses são os principais motivos pelos quais vem-se defendendo a substituição de catalisadores de Ni por catalisadores de Ru em hidrogenação de açúcares.

Outros diversos sistemas metálicos foram testados e a ordem de atividade reportada para essa reação é a seguinte: Ru >Ni> Rh >Pd> outros ^{25;} ²⁶. Além de mais ativo, o Ru não se dissolve em condições reacionais, o que resulta numa vida útil maior do sistema catalítico e numa diminuição de custos de purificação depois da etapa de reação. Diversos trabalhos estudam aspectos cinéticos e de estabilidade de catalisadores com base em rutênio suportados nos mais diferentes suportes ^{27; 28; 29}. Um trabalho muito interessante é o de Aho, Atte*et al.*³⁰ que mostra que a reação de hidrogenação de glicose sobre catalisadores de Ru é sensível à estrutura. Os autores testaram catalisadores com tamanho de partícula entre 1.2 nm e 10 nm e observaram um ótimo na atividade (TOF) entre 3 nm e 4 nm de diâmetro.

Além de sistemas catalíticos mais eficientes outro desafio tecnológico é o desenvolvimento de um processo continuo de hidrogenação de açúcares. A operação em batelada limita a escala dos processos, que por sua vez limita a utilização do sorbitol em algumas aplicações. Nesse sentido, há uma série de trabalhos recentes que propõe diferentes arranjos com reatores trickle-bed ou de leito fixo para a hidrogenação contínua de glicose. Um ponto interessante na operação desses sistemas é que por ser glicose uma molécula volumosa, a difusão nos poros do catalisador pode ser limitada. Além disso, ao trabalhar com soluções de glicose muito concentradas, a solubilidade do hidrogênio na solução é muito pequena. Por esses motivos muitos trabalhos reportam dificuldade em operar em regime cinético. Déchampet al. 31 estudaram a cinética de hidrogenação de glicose em um reator trickle-bed, utilizando catalisadores de níquel suportados em sílica-alumina na forma de extrudados cilíndricos. As condições operacionais variaram com temperaturas na faixa 70°C – 130°C e pressões entre 40 bar e 120 bar. Os autores observaram que a taxa de reação aumentou significativamente quando os extrudados foram moídos, mostrando assim que a reação estava severamente limitada pela difusão interna. Esse trabalho mostra que, no caso da hidrogenação de moléculas grandes como a glicose, é de suma importância levar em conta a acessibilidade ao sítio ativo metálico, especialmente em se tratando de sistemas contínuos.

2.2.2 Hidrogenação de Galactose

A galactose é um isômero da glicose, sendo a hidrogenação de galactose muito semelhante à hidrogenação de glicose. Assim como a hidrogenação da glicose, a hidrogenação de galactose com catalisadores de Ru também é sensível à estrutura, apresentando um tamanho ótimo de partícula também entre 3nm e 4 nm³². De forma semelhante a glicose, sistemas contínuos para hidrogenação vêm sendo estudados. Murzin*et al.* ¹² estudaram um sistema contínuo de hidrogenação de galactose utilizando catalisadores

com base em Ru suportados em alumina e carvão em um reator de leito fixo. Os resultados mostram que os dois sistemas catalíticos são estáveis, ativos e seletivos nas condições reacionais testadas (120°C, 20 bar). Como uma segunda etapa do trabalho, os autores construíram um reator de microcanais. Esses microcanais foram impregnados com Ru/Al₂O₃. Os autores observaram que a atividade aparente do catalisador nesse reator era muito baixa quando comparada aos resultados obtidos com o leito fixo. Entretanto, uma análise do interior do reator mostrou, que na verdade, o que estava ocorrendo era a remoção do sistema catalítico dos microconais. Novos testes mostraram que até 30% da massa de catalisador era perdida, explicando assim a queda da atividade aparente. A conclusão dos autores foi de que ambos os sistemas eram inadequados para a aplicação em microcanais, apesar de apresentarem altas seletividades e atividades.

2.2.3 Hidrogenação de Arabinose

A arabinose é um monossacarídeo de 5 carbonos, constituinte de uma série de polissacarídeos como por exemplo o arabionogalactan. Na literatura, o estudo da hidrogenação de arabinose é normalmente reportado em misturas com galactose, justamente porque esses monossacarídeos são os produtos da hidrólise da hemicelulose arabinogalactan (AG)^{33; 34}. Um dos poucos trabalhos que reporta a hidrogenação de arabinose a arabitol é o de Sifontes*et al.*³⁵. Nesse estudo, os autores investigaram a hidrogenação de uma série de açúcares promovida por Rutênio suportado em carvão. Os autores fizeram um estudo cinético e estimaram a energia de ativação da reação de hidrogenação de arabinose em cerca de 57kJ/mol, enquanto que, no caso da galactose, o valor obtido foi de 60,5kJ/mol. O modelo que melhor descreveu a cinética da reação de hidrogenação de arabinose foi o de Langmuir-Hinshelwood considerando que hidrogênio e arabinose adsorvem-se no mesmo tipo de sítio ativo.
2.3 O papel da técnica de micro-ondas na conversão de biomassa

No espectro eletromagnético a região correspondente à radiação de micro-ondas está localizada entre o infravermelho e as ondas de rádio, como mostrado na Figura 7. O comprimento de onda das micro-ondas varia de 1mm até 1m o que corresponde a frequências variando entre 0,3 e 300GHz.



Figura 7 - Região das micro-ondas no espectro eletromagnético

Em geral, a maioria dos sistemas reacionais tradicionais são aquecidos através de camisas ou em reatores tubulares em contato direto com chama. Essas técnicas, por serem relativamente "lentas", geram um gradiente de 37

temperatura no sistema reacional. Além disso, como o aquecimento convencional nunca é perfeitamente uniforme, há o aparecimento de pontos quentes que podem levar à degradação de produtos e reagentes. Esses problemas foram, em grande parte, o que impulsionou o estudo do aquecimento com micro-ondas para sistemas reacionais.

A utilização de micro-ondas promove um aquecimento com características únicas. A primeira grande diferença desse método de aquecimento é o fato de que nele a energia é transmitida diretamente da fonte ao meio reacional, evitando, por exemplo, aquecimento desnecessário do vaso de reação. Outro ponto importante é que o aumento da temperatura do meio reacional durante o aquecimento é uniforme, o que reduz a formação de subprodutos indesejados provenientes da degradação dos reagentes e produtos³⁶.

Essas particularidades do aquecimento via micro-ondas ocorrem por causa dos mecanismos diferentes envolvidos nesse fenômeno, denominados de aquecimento dielétrico. O primeiro mecanismo está relacionado à rotação de dipolo que é a mudança do alinhamento das moléculas, que possuem dipolos permanentes ou induzidos, sob ação de um campo eletromagnético. Assim, quando as moléculas estão sob ação de um campo, elas se alinham. Em seguida, quando o campo é removido, essas moléculas voltam ao estado desordenado, dissipando a energia absorvida para a orientação dos dipolos na forma de calor. A Figura 8 mostra um esquema simplificado desse mecanismo de aquecimento.



Figura 8 – Mecanismo do aquecimento dielétrico

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica e está relacionado ao calor dissipado durante a migração de íons numa solução sob ação de um campo eletromagnético.

Os dois parâmetros mais comumente utilizados para descrever o aquecimento de uma dada substância promovido por radiação eletromagnética são o fator de perda dielétrica ε " e a constante dielétrica ε '. A razão entre esses dois parâmetros (ε "/ ε ') é conhecida como fator de dissipação e está intimamente relacionada com a capacidade da substância em converter energia eletromagnética em energia térmica. De maneira simplista, quanto maior o valor numérico do fator de dissipação (δ) para uma dada substância, mais facilmente essa substância será aquecida sob ação de um campo eletromagnético. A Tabela 3 - Fatores de dissipação térmicaTabela 3 fornece o valor do fator de dissipação para alguns materiais.

Materiais	٤'	٤'	δ * 10 ⁴
Água 25 °C	32,3-45,6	39,8	6,7-13,9
NaClaq (0,1 M)	35,1-39,5	20,7-24,6	11-19,1
NaClaq (0,5 M)	13	15	14
Etilenoglicol	19-50	18-20	23
Etano	85 – 95	5-15	0

T I I A					~		
1 20012 3 -	Latoroc	d O	dicc	un a	220	torm	100
	יו מוטוכס	ue	นเออ	inau	Jau	LEIII	iica
					3		

Motivados por essas caraterísticas únicas do aquecimento via microondas e pela necessidade de se desenvolverem novas rotas para a conversão de celulose, Clark, J. H. *et al.*¹⁵ estudaram a despolimerização hidrotérmica da celulose sob ação de micro-ondas. Nesse trabalho, no entanto, as variáveis controladas foram apenas a temperatura e a densidade do campo da radiação micro-ondas. Os autores foram capazes de mostrar como a radiação microondas interage com as ligações de hidrogênios na matriz celulósica. Isso foi feito através da utilização de experimentos de troca próton/deutério associados à espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Os resultados mostraram que, a temperaturas abaixo de 180 ^oC, os grupos CH₂OH, indicados com (6) na Figura 9, estão impedidos de interagir com as micro-ondas por estarem fortemente envolvidos em ligações do tipo hidrogênio, tanto na celulose cristalina quanto na amorfa. Por esse motivo, abaixo dessa temperatura não teriam sido observadas diferenças estatisticamente significativas com relação à despolimerização da celulose utilizando aquecimento tradicional e micro-ondas.



Figura 9 - Interação de grupamentos da celulose com a radiação micro-ondas

Acima dessa temperatura, contudo, esses grupos (6) estão livres para sofrer rotação sob ação das micro-ondas, promovendo, assim, a transferência de energia térmica para sua vizinhança. Tendo em vista a limitada presença de água dentro da matriz celulósica, o mecanismo proposto para a despolimerização nessas condições supõe que rotações dos grupos (6) geram colisões entre os grupos (6) e (5) dentro do mesmo anel glicosídico, levando à formação de levoglucosano que pode ser facilmente hidrolisado a glicose. O mecanismo proposto ganha força quando os dados para temperaturas superiores a 180 ^OC são analisados. Esses dados mostram não só que a presença de levoglusosano ocorre somente nas reações assistidas por micro-ondas, mas também que o rendimento a glicose, utilizando micro-ondas, pode chegar nessas condições a 50 vezes o valor do rendimento obtido através do aquecimento tradicional.

Com o objetivo de estudar o efeito das micro-ondas na celulose cristalina, foram realizados experimentos em temperatura acima de 220 °C. O aumento na temperatura de reação foi acompanhado de um aumento da conversão e uma diminuição da seletividade. O mesmo comportamento foi observado quando se aumentou a densidade de potência do campo de micro-ondas para uma dada temperatura. Esse aumento na conversão pode ter sido em parte causado pela ação dos ácidos produzidos na degradação do HMF. A Figura 10 mostra o mecanismo proposto para hidrólise da celulose promovida por aquecimento com micro-ondas.



Figura 10 - Hidrólise de celulose assistida por micro-ondas. adaptado de ¹⁵

Os resultados obtidos de Clark, J. H. *et al.*¹⁵ mostram claramente que o aquecimento promovido por micro-ondas resulta não só em maiores conversões de celulose, mas também num aumento da seletividade em glicose quando comparado aos métodos de aquecimento convencionais.

2.4 Conversão direta de polissacarídeos em álcoois de açúcar.

O interesse industrial em produzir álcoois de açúcar numa só etapa a partir de polissacarídeos é bem antigo. Na literatura os primeiros trabalhos que estudam esse tipo de processo utilizando catalisadores sólidos ácidos tratam sobre a conversão direta de amido em sorbitol^{37; 38; 39}. No trabalho de Jacobs, P. et al.³⁷, os autores demonstram que é possível converter seletivamente amido em sorbitol, utilizando misturas físicas de H-USY com Ru/C, ou ainda utilizando um catalisador bifuncional 3% Ru/H-USY. Com esses sistemas

catalíticos, operando em um reator batelada com pressões entre 50-80 bar e temperaturas entre 150°C e 180°C é possível alcançar rendimentos superiores 90% de sorbitol em 30 minutos de reação. Além disso, os autores investigaram a importância do balanço entre a densidade de sítios ácidos e metálicos no catalisador bifuncional. Esse equilíbrio, segundo os autores é um parâmetro muito crítico, principalmente porque os catalisadores bifuncionais foram preparados por troca iônica. Na troca iônica, a inclusão de sítios metálicos pode alterar tanto a densidade quanto a força dos sítios ácidos de Bronsted.

Na literatura também é possível encontrar trabalhos na conversão direta de sacarose, um dissacarídeo, em sorbitol. Nesse caso as condições reacionais são muito mais brandas já que a sacarose é mais facilmente hidrolisada do que os polissacarídeos como amido, ou celulose. Falabella, E. *et al.*⁴⁰realizaram um estudo cinético da conversão de sacarose em sorbitol, utilizando um catalisadores bifuncionais do tipo rutênio suportado em zeólitas Y em um reator batelada (135°C e 12 atm). É interessante observar que nesse sistema as constantes de velocidade de hidrogenação de hidrólise possuem a mesma ordem de grandeza. Tendo em vista os resultados obtidos os autores mostram que a características de acidez e do catalisador bifuncional são o parâmetro mais importante para essa reação em particular.

No que toca a conversão de biomassa lignocelulósica, vale destacar o trabalho de Pakilvits*et al.*²⁰ que foi pioneiro na investigação de aspectos mecanísticos e cinéticos da conversão direta de celobiose, molécula modelo da celulose, em sorbitol. Nesse estudo, a hidrólise da celobiose era promovida pelo ácido sulfúrico, enquanto que à hidrogenação dos açúcares era catalisada por Ru/C. Os resultados mostram que existem pelo menos duas rotas para conversão de celobiose em sorbitol, como ilustrado na Figura 20. A primeira rota (1) consiste numa etapa de hidrólise do dissacarídeo seguida pela hidrogenação da glicose. Enquanto que na segunda rota (2) a celobiose é hidrogenada a celobitol, que é hidrolisado gerando uma molécula de sorbitol e uma molécula de glicose que é rapidamente hidrogenada.

Um dos pontos mais interessantes desse artigo é o fato de que os resultados indicam que a rota hidrogenação seguida de hidrólise, 2, pode ser mais eficiente que a rota 1 para determinados sistemas catalíticos e condições reacionais. Isso porque de acordo com os parâmetros cinéticos calculados, a energia de ativação para a hidrólise do celobitol é significativamente mais baixa do que a de hidrólise da celobiose. Em um segundo trabalho do mesmo grupo⁴¹, os autores investigaram a conversão direta de oligossacarídeos em sorbitol. Assim como no caso da celobiose, observou-se que os oligossacarídeos reduzidos são mais facilmente hidrolisados.

Bert Sels e colaboradores publicaram uma série de artigos na conversão de celulose em sorbitol^{42; 43; 44}. Em todos esses trabalhos os catalisadores utilizados foram do tipo Ru/USY. Além do catalisador bifuncional heterogêneo, traços de ácidos minerais como o ácido sulfúrico ou clorídrico foram utilizados para promover a hidrólise dos polissacarídeos. A ideia é que a hidrólise do polissacarídeo, celulose, em oligossacarídeos seja promovida pelos ácidos minerais. Esses oligossacarídeos então poderiam acessar os sítios ácidos do catalisador localizados em mesoporos e microporos, sofrendo hidrólise, formando glicose. Em seguida a glicose seria hidrogenada num sítio metálico vizinho. Com esse sistema, rendimentos superiores a 80% em sorbitol foram obtidos a partir de celulose, a 180°C, 24h e 50 bar. Além disso, os autores elucidaram as causas da desativação do catalisador, que no caso da Ru/USY é a dessilicação das zeólitas.

Na literatura, é possível encontrar variados catalisadores bifuncionais heterogêneos sendo empregados nessa reação. Entretanto a grande maioria dos trabalhos não apresenta testes de reciclo e os resultados são discutidos de maneira muito superficial^{45; 46; 47}, sem elucidar questões como desativação, estabilidade do catalisador ou economicidade do processo.

44

CAPÍTULO 3: SELEÇÃO DE CATALISADORES MONO E BIFUNCIONAIS PARA CONVERSÃO DIRETA DE CELULOSE EM SORBITOL.

3.1 Resumo

Nessa etapa inicial do trabalho experimental, realizou-se uma triagem (*screening*) de diferentes sólidos ácidos para a reação de hidrólise de celobiose. Além disso, investigou-se também o efeito de diferentes sítios ácidos ancorados em SBA-15 nessa reação. Finalmente a estabilidade hidrotérmica e reciclabilidade desses materiais também foram avaliadas.

Em uma segunda etapa do trabalho, a resina ácida comercial Amberlyst 15 (A15) foi impregnada com nanopartículas de rutênio (RuNPs) na preparação de um catalisador bifuncional 3% RuNPs/A15 para a síntese direta de sorbitol a partir de celobiose. A performance desse catalisador foi comparada com as performances de Ru/C e de uma mistura física de Ru/C e A15. Finalmente, se investigam as possíveis melhorias de performance do sistema com o aquecimento através de micro-ondas.

3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Reagentes

Tetraetilortossilicato (TEOS), 3-mercaptopropilmetoxisilano (3-MPTMS), celobiose, 5-hidroximetil furfural (HMF), glicose, Amberlyst-15 DRY (A15), rutênio em carvão (5% Ru/C), cloreto de rutênio (III) hidratado, acetona, etileno glicol anidro, polivinilpirrilidona (PVP) de peso molecular 10000 foram comprados do fornecedor Sigma Aldrich e utilizados sem nenhum processo de purificação.

Reagentes padrão analítico como: ácido clorídrico (37%), peróxido de hidrogênio (30%), ácido sulfúrico (96%) e ácido fosfórico também foram utilizados.

3.2.2 Preparação do catalisador bifuncional 3% RuNPs/A15

O catalisador bifuncional, 3% RuNPs/A15 foi preparado de acordo com o seguinte procedimento: nanopartículas de rutênio foram sintetizadas pelo método poliol, utilizando um procedimento adaptado do trabalho de Yan et al.⁴⁸. A primeira etapa do método consiste em dissolver 0.0371g de cloreto de rutênio e 0.167 g de PVP em 150ml de etileno glicol anidro. Essa solução, inicialmente de cor castanho avermelhado, é aquecida em refluxo (198°C) sob agitação vigorosa. Depois de três horas, uma solução coloidal de nanopartículas de rutênio de coloração marrom intenso é obtida. Para recuperar as nanopatículas, 750 ml de acetona foram adicionados à solução coloidal, que foi deixada sob agitação por mais 12h; em seguida, as nanopartículas foram recuperadas através de centrifugação e dispersadas em

água deionizada. Finalmente, a impregnação por via úmida dessas nanopartícuals em A15 foi realizada num evaporador rotativo utilizando uma razão massa/volume (g/ml) de 10.

3.2.3 Síntese de SBA-15

O protocolo de síntese utilizado nesse trabalho foi adaptado de Meynen et al.⁴⁹. Primeiro uma solução de ácido clorídrico foi preparada, misturando-se 20 ml de HCl (37%) e 130 ml de água deionizada. Depois, 4 g do *template* P123 foram adicionados à solução que, então, foi agitada até completa dissolução do P123. Em seguida, adicionaram-se 9.14 ml de TEOS à essa solução, que permaneceu sob agitação por 7.5 h à 45°C. A próxima etapa da síntese consiste no envelhecimento da solução, para tal a mistura permaneceu sem agitação a 80°C por 15.5 h. Finalmente, o precipitado branco foi lavado três vezes com água deionizada e calcinado a 550°C.

3.2.4 Funcionalização da SBA-15 com grupamentos ácidos do tipo SO3H.

O catalisador SBA-15-SO₃H foi preparado através da funcionalização de SBA-15 com grupamentos ácidos propil-sulfônico, utilizando o procedimento descrito no trabalho de Siril et al ⁵⁰. No presente trabalho, utilizou-se uma razão S/Si de 0.30 (SBA-15-S-0.3). Tipicamente, 1,5 g de SBA-15 foram suspendidos em 15 ml de tolueno e deixados por 1 h agitando em refluxo (115C^o). Subsequentemente, a quantidade adequada de 3-MPTMS foi adicionada à suspensão que continuou sob agitação por mais 24 h. Depois, o sólido foi recuperado e lavado 3 vezes com água deionizada. Para obter os grupamentos sulfônicos, ainda era é necessária uma etapa de oxidação. Essa etapa consiste em suspender o sólido em uma solução 30% de peróxido de hidrogênio e deixar essa suspensão sob agitação por 1 h. Em seguida, o sólido recuperado foi suspendido em uma solução 10% v/v e deixado sob agitação

por mais 1 h. Finalmente, o material foi recuperado, lavado 3 vezes com água deionizada e seco em forno a vácuo em temperatura ambiente.

3.2.5 Funcionalização da SBA-15 com grupamentos do tipo ácido fosfórico.

O catalisador funcionalizado com ácido fosfórico foi preparado de acordo com o protocolo descrito em Wu et al. ⁵¹. Tipicamente, 1g SBA-15 foi suspenso em acetona (40 ml), juntamente com a quantidade adequada de H₃PO₄ (85% w/w). Essa suspensão ficou sob agitação por 6 horas em temperatura ambiente. O solvente foi removido com o evaporador rotativo a 60 °C, o sólido recuperado foi calcinado a 500 °C (4 h). Os materiais preparados dessa maneira são designados pelo código SBA-15-P-X, onde X é a razão molar P/Si utilizada na preparação.

3.2.6 Caracterização

As microscopias de transmissão eletrônicas do catalisador 3% RuNPs/A15 foram realizadas utilizando-se o microscópio JEOL JEM 2100 LaB6 com voltagem de aceleração de 200kV. Na preparação das amostras para a microscopia, o catalisador foi ultrasonicado em metanol e suportado numa grade de filme fino de carbono em cobre (300 mesh). O tamanho de partícula foi medido a partir de distribuições com 300 partículas.

Os ensaios de difração de raios X (DRX) foram realizados pelo método do pó, utilizando o difratômetroPANalyticalX'Pert Pro HTS na faixa de 0.5 a 70 ° 2θ, com radiação Cu Kα.

Para monitorar a síntese das nanopartículas de rutênio, utilizou-se espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis). O equipamento utilizado para esse modelo foi um espectrofotômetro ThermoScientificevolution 260. A acidez 48

de Bronsted dos catalisadores foi determinada através de método de titulação descrito no trabalho de Onda A. *et al.*⁵², utilizando um titulador automático modelo, Mettler Toledo G20 Compact. A caracterização textural do catalisador 3% RuNPs/A15 foi realizada por fisissorção de nitrogênio no equipamento, Micromeritics ASAP 2420. Ensaios de ICP-OES do meio reacional foram realizados no equipamento ICP-OES-SoP, SpectroCiros CCD.

3.2.7 Avaliação catalitíca e análise

O screening dos catalisadores sólidos para hidrólise decelobiose foi realizado numa unidade 5000 Parr que consiste de 6 reatores com volume de 75ml, como mostrado na Figura 11. Nesses testes, 30 ml de uma solução 30 mmol de celobiose eram introduzidos no reator juntamente com 25mg de catalisador. O reator era aquecido até a temperatura de 150 °C com uma velocidade de agitação de 700 rpm. Quando a temperatura era atingida considerava-se o tempo zero e o reator era mantido nessas condições por 2 horas.



Figura 11 - Sistema de reatores Parr 5000

Os experimentos de conversão direta de celobiose em sorbitol foram realizados num reator Parr de 50 ml. A mistura reacional foi introduzida no reator, que foi evacuado 3 vezes com nitrogênio antes de se iniciar a rampa de aquecimento. Quando a temperatura adequada de reação era atingida, considerava-se o tempo zero e hidrogênio era introduzido no reator até que a pressão total fosse 40 bar. A agitação foi mantida em 800 rpm durante todos os testes. Um volume de 25ml de uma solução 30 mmol L⁻¹ de celobiose foi utilizada em todos os experimentos. Com relação à quantidade de catalisador, no caso da mistura física utilizaram-se 50mg de 5% Ru/C e 83 mg de A15. Nos experimentos onde somente 5% Ru/C foi utilizado, a quantidade total de catalisador no meio reacional foi de 50mg. Finalmente, no caso do catalisador bifuncional, (3%RuNPs/A-15), se utilizaram 83mg. Dessa forma, a quantidade de Ru no reator foi constante em todos os experimentos.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata e o desvio máximo observado em termos de rendimento foi inferior a 5%. A análise dos produtos de reação foi realizada com cromatografia líquida (HPLC), utilizando-se os detectores do tipo DAD, RID e a coluna Aminex-HPX-87H. O erro relativo padrão nos cálculos das concentrações com auxílio das curvas de calibração foi menor que 1% no domínio de concentrações analisado.

Todos as conversões, seletividade e rendimentos foram calculados de acordo com as equações abaixo:

Conversão de celobiose

= <u>
Concentração inicial - Concentração final</u> <u>
Concentração inicial</u>

Seletividade em um produto A

 Δ (*Concentração de A*)

 $-\Delta$ (*Concentração de celobiose*) * (*Coeficiente estequiométrico de A*)

Rendimento em um produto A

= Seletividade em um produto A * Conversão de celobiose

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Caracterização

3.3.1.1 Acidez

A acidez de Brønsted dos materiais foi caracterizada pelo método de titulação, os resultados são mostrados na *Tabela 4*.

Catalisador	Acidez de Brønsted teórica(meq/g)	Acidez Brønstedxperimental (meq/g)
SBA-15-P-0.6	10.02	5.85
SBA-15-P-0.3	5.01	4.35
SBA-15-P-0.15	2.50	3.19
SBA-15-S-0.3	5.01	0.18
Amberlyst 15	4.7	4.84
3%	1 56	4.62
RuNPs/A15	4.00	4.03

Tabela 4 - Caracterização de Acidez dos materiais

No caso do grupo de materiais SBA-15-P-X, o valor medido de acidez foi bem próximo aos valores teóricos, com exceção ao SBA-15-P-0.6, para o qual o valor medido foi 42% menor do que o teórico. Como esperado no caso do material SBA-15-S-0.3, a acidez de Brønsted medida foi bem inferior aos valores teóricos devido ao fato da síntese depender de duas etapas com baixos rendimentos: a ancoragem do mercaptosilanos e a subsequente oxidação desses grupos utilizando peróxido de hidrogênio. A acidez medida do catalisador bifuncional foi de 4.63 meq/g o que representa 96.4% da acidez de A15. Considerando que o *loading* teórico do catalisador é de 3% em massa de 52

Ru, é possível concluir que não houve um efeito significante na acidez do suporte (A15) depois da impregnação com as nano partículas de rutênio.

3.3.1.2 Espectroscopia de UV/visível

A síntese das nanopartículas de rutênio foi monitorada por meio de espectroscopia de UV-vis para garantir a complete redução dos precursores. Durante a síntese é possível observar uma série de mudanças de cor que correspondem a mudanças no estado de oxidação do metal como mostrado na



Figura 12 - Mudança de coloração durante a síntese de nanopartículas de Ru.

Figura 12.

Durante o processo de redução, pequenas alíquotas da solução foram retiradas e analisadas no espectrômetro. A *Figura 13* mostra o resultado das



Figura 13 - Espectroscopia de UV-vis durante a preparação das nanopartículas de Ru.

análises durante a síntese. No início da síntese é possível se identificar claramente o pico característico de Ru³⁺ no comprimento de onda de 351nm, o qual vai desaparecendo conforme o processo de redução ocorre, até desaparecer completamente, indicando a total redução dos precursores depois de 3h.

3.3.1.2 Difração de Raios X

O difratograma do catalisador bifuncional 3% RuNPs/A15, *Figura 14*, apresenta um pico mal definido em 2θ = 42.2° que corresponde ao plano de reflexão Ru (002). A baixa intensidade deste pico pode ser explicada pelo pequeno tamanho de cristalito das nanoparticúlas.



Figura 14 - Difração de Raios X do catalisador bifuncional

3.3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 16 mostra a micrografia do catalisador bifuncional 3% RuNPs/A15. De posse de uma série de imagens (15) foi possível determinar que o tamanho médio das partículas de Ru suportadas é de 4.25 nm, com um



Figura 15 - Medição de distância interplanardas partículas de Ru.



nanopartículas de rutênio.

3.3.1.2 Análise textural

Os dados de análise textural, tanto do catalisador bifuncional quanto da Amberlyst 15, são apresentadas na *Tabela 5*.

Tabela 5 - Análise textural

	Área BET (m²/g)	Volume de poro (cm ³ /g)
A15	40,8	0,27
3%RuNPs/A15	43,4	0,25

É possível observar que não houve mudanças significativas na área total calculada por BET. Em todas as análises as diferenças foram menores que 6%, estando assim dentro do erro experimental.

3.3.2 Screening de catalisadores para hidrólise de celobiose

A Figura 17 mostra os resultados obtidos com diferentes catalisadores na hidrólise de celobiose a 150°C, pressão autógena, após 2 horas de reação. A SBA-15 funcionalizada com ácido fosfórico, em um primeiro momento, se mostrou o catalisador mais ativo. Como esperado, aumentando-se a razão molar de P/Si de 0.15 até 0.6, a atividade aumenta. Mesmo a SBA-15-P-0.15 apresenta atividades bem mais altas que o material funcionalizado com grupos sulfônicos. Esse resultado também era esperado, já que de acordo com a caracterização de acidez, o grupo de materiais funcionalizados com ácido fosfórico exibe uma concentração de sítios ácidos de. Brønsted bem superior as observadas na SBA-15-S-0.15 e também na resina A15. Para fins de comparação, também se realizou um teste com SBA-15 sem qualquer modificação. Nesses testes, menos de 10% da celobiose foram convertidos em glicose.

Figura 17 - Hidrólise de celobiose, 150°C, 2h.



3.3.3 Testes de reciclo

Como a SBA-15 funcionalizada com ácido fosfórico foi o material mais ativo nos testes, decidiu-se realizar testes de reciclo e de lixiviação com esse material, para comparar com a resina A15. Num teste típico, o catalisador é recuperado por filtração depois da reação, lavado copiosamente com água, seco em ar e testado novamente. A Figura 18 mostra os resultados desses testes.





Apesar da alta atividade apresentada pela SBA-15-P-0.6 na primeira reação, após a primeira reação o rendimento em glicose e a seletividade caem dramaticamente. O rendimento obtido na segunda reação (6%) é estatisticamente idêntico aos obtidos com a SBA-15 sem grupamentos ácidos. Esse resultado indicou que os grupamentos ácidos estavam sendo completamente lixiviados durante a reação.

Os resultados com A15 também mostraram uma queda de atividade depois da primeira reação, também devida à lixiviação de grupos ácidos, como reportado anteriormente por Siril et. al ⁵³. Entretanto, a perda de atividade depois da segunda reação foi pouco expressiva, mostrando que a resina Amberlyst 15 apresenta um desempenho superior a SBA-15-P-0.15 quando se levam em conta múltiplos testes de reuso.

3.3.4 Testes de lixiviação

Uma das causas mais comuns de desativação de catalisadores ácidos preparados por ancoragem de grupamentos funcionais é a lixiviação⁵⁴. Para confirmar que a desativação severa sofrida pelo catalisador SBA-15-P-0.6 ocorreu devido à lixiviação dos grupamentos ácidos, fez-se necessário realizar um teste de lixiviação. Além disso, com o teste também foi possível esclarecer se o bom resultado obtido com esse material se deve ao fato de que esses grupamentos funcionaram como catalisador homogêneo. O teste foi realizado da seguinte forma: primeiro o catalisador foi inserido no reator juntamente com a mesma quantidade de água presente na reação. Esse catalisador permaneceu sob as mesmas condições de uma reação, entretanto ao invés da solução de substrato no reator havia apenas água deionizada, ou seja, uma lavagem. Depois disso a fase sólida e a líquida foram separadas em uma centrífuga 4000 rpm por 10 min.

O passo seguinte foi utilizar o sólido como catalisador para uma reação de hidrólise em um reator e em outro adicionar a fase liquida e celobiose de modo a alcançar a mesma concentração inicial que nos outros testes catalíticos. Esse experimento também foi feito com o catalisador SBA-15-S-0.3. Os resultados desse teste são mostrados na *Tabela 6*.

62

	Conversão de		RendimentoemGlico		
	Celobiose (%)		se (%)		
Catalisador	FaseL	Fase	FaseL	Fase	
	íquida	Sólida	íquida	Sólida	
SBA-15-P-0.6	94	14	88	9	
SBA-15-S-0.3	41	16	37	9	

Tabela 6 - Resultados dos testes de lixiviação

Depois desse processo de lavagem, ambas as fases sólidas converteram menos de 16% da celobiose, enquanto no caso das fases liquidas as conversões para o resíduo de lavagem da SBA-15-P-0.6 foi de 94% com um rendimento de 88% em glicose. No caso da SBA-15-S-0.3 a conversão foi de 41% e o rendimento de 37%. Esses resultados mostram que ambos os materiais sofrem lixiviação severa dos grupamentos ancorados e que os bons resultados obtidos se devem ao fato da reação ter sido catalisada por ácido fosfórico ou sulfúrico formados durante a lixiviação dos materiais funcionalizados. Devido à baixa estabilidade dos catalisadores SBA-15-P-0.6 e SBA-15-S-0.3 decidiu-se por utilizar Amberlyst 15 como catalisador ácido para a etapa seguinte do trabalho que é a de conversão direta de celobiose em sorbitol.

3.3.5 Conversão direta de celobiose a sorbitol

Para a conversão direta de celobiose em sorbitol, nanopartículas de rutênio pré sintetizadas foram suportadas em A15, resultando assim num catalisador bifuncional contendo sítios metálicos e sítios ácidos. O desempenho desse catalisador bifuncional, então foi comparada com 5% Ru/C comercial e também com uma mistura física de 5% Ru/C com A15. A *Figura 19* mostra que a curva de distribuição de produtos ao longo do tempo é completamente diferente para cada um dos 3 sistemas catalíticos. Isso ocorre devido as diferentes rotas de reações que podem ser favorecidas nesse sistema.



Figura 19 -Distribuição de produtos para os testes catalitícos de conversão direta de celobiose

Essas rotas são mostradas na Figura 20. Os resultados indicam que cada sistema catalítico favorece cada uma das reações mostradas na *Figura 20* de

forma diferente e por isso a curva de distribuição de produtos muda tanto de um catalisador para o outro. Por exemplo, quando o catalisador, 5% Ru/C, é utilizado a celobiose é seletivamente hidrogenada a celobitol. Na primeira hora o rendimento em celobitol atinge 94%. Apenas uma pequena quantidade de sorbitol é formada . Isso ocorre devido ao fato da atividade de hidrogenação desse catalisador ser muito superior à de promover a hidrólise dos dímeros. Depois da primeira hora o rendimento de celobitol desce gradualmente de 94% para72% devido à formação de produtos de hidrogenólise do sorbitol.



Figura 20 - Rotas para conversão direta de celobiose em sorbitol

Por outro lado, quando a mistura física de 5% de Ru/C e Amberlyst 15, foi utilizada, se observou quantidade significativa de sorbitol desde o início da reação. O rendimento em sorbitol atinge um máximo de 53% com 3h de reação, entretanto, com tempos mais longos de reação, esse rendimento começa a cair devido à degradação do sorbitol, como já reportado anteriormente por outros autores ^{55; 56; 57; 58; 59}.

Finalmente, quando o catalisador bifuncional, 3% RuNps/A15, é utilizado, a celobiose é completamente convertida depois de 4 horas de reação; além disso, o rendimento em sorbitol cresce gradualmente até atingir 81.6% depois de 5 horas de reação.

Além desses testes catalitícos, com objetivo de confirmar se o procedimento de preparação do catalisador, 3% RuNps/A15, era reprodutível, preparou-se uma segunda batelada do catalisador e realizou-se um teste catalitíco. Como pode ser visto na *Figura 21*, a distribuição de produtos obtida com a segunda batelada é idêntica a primeira quando o erro experimental é levado em conta.



Figura 21 - Reprodutibilidade do procedimento de preparação

Os resultado obtidos nessa etapa do presente trabalho vão ao encontro das observações feitas por W. Zhu et al. ⁶⁰ de que a seletividade a sorbitol na conversão direta de polissacarídeos é fortemente dependente da estabilidade dessa molécula no meio reacional. O desempenho superior do catalisador 66

bifuncional está ligado ao fato desse material ser menos ativo para hidrogenólise do sorbitol em comparação com os outros sistemas, evitando assim a formação de produtos de degradação. Vale ressaltar que, ao final de cada reação, uma análise de ICP foi realizada; nessas análises, não se detectou lixiviação de Ru, entretanto, como esperado, as amostras continham enxofre devido à lixiviação dos grupamentos ácidos.

3.3.6 Comparação do aquecimento micro-ondas com aquecimento tradicional Com intuito de se comparar o desempenho do sistema catalítico com aquecimento tradicional e aquecimento micro-ondas, foram realizados testes sob as mesmas condições de temperatura, pressão, agitação e concentrações iniciais num reator com aquecimento micro-ondas. O sistema utilizado é mostrado na *Figura 22*, denominado pelo fabricante, Milestone, de SynthWAVE e consiste em um vaso aquecido com agitação e pressurizado com um emissor de micro-ondas localizado abaixo do vaso de reação.



Figura 22 - SynthWAVE, sistema utilizado par os testes com aquecimento micro-ondas

O sistema permite através da variação da potência e um controle fino da temperatura de reação. Os testes foram realizados nas mesmas condições de agitação, pressão, temperatura e quantidade de catalisador. A *Figura 23* apresenta os resultados desses experimentos. Vale destacar que no caso do



Catalisador Bifuncional 3% RuNPs/A15

aquecimento convencional o tempo de indução, ou seja, o tempo que o reator leva para alcançar a temperatura de reação é de 25 minutos, enquanto que no caso do sistema com micro-ondas esse tempo é de apenas 3.5 minutos. Tendo isso em vista os resultados mostram um desempenho moderadamente melhor do sistema com a utilização de micro-ondas.

Figura 23 - Comparação de resultados entre aquecimento convencional e micro-ondas com o catalisador 3%RuNPs/A15

A performance superior do sistema com micro-ondas pode ser explicada pela diferença de perfil de temperatura no reator como ilustrado na *Figura 24*, adaptada do trabalho dedelaHoz, A. (2005) ⁶¹. No reator com aquecimento do tipo micro-ondas, praticamente todo sistema reacional está na temperatura de reação; entretanto, no caso de reatores tradicionais, há um gradiente da 69

temperatura inerente ao fato de que o aquecimento ocorre do exterior para o interior.

Esse gradiente de temperatura no reator com aquecimento convencional implica que a taxa de reação instantânea varie de acordo com a localização do volume de controle no reator, mesmo com a agitação. Diversos trabalhos na literatura mostram que as diferenças de desempenho em reações químicas observadas pelo aquecimento com micro-ondas podem ser explicadas por fenômenos de transferência de calor ^{61; 62}. Assim como no reator hidrotérmico após os testes as análises de ICP mostraram que houve lixiviação dos grupamentos funcionais ácidos.



Figura 24 - Perfil de temperatura (A) reator com micro-ondas, (B) aquecimento convencional

3.3.7 Conclusão e considerações

Nessa etapa do trabalho avaliou-se a performance de diferentes funcionalizações com grupamentos ácidos na SBA-15. Surpreendentemente, o resultado mostrou que, mesmo no caso de protocolos de síntese vastamente utilizados e citados na literatura, ocorre lixiviação severa dos grupamentos ácidos. A falta de testes de reciclo nesses trabalhos^{6364; 65; 66; 67} claramente visa a omitir o fato de que os bons resultados se devem a catálise homogênea. Adicionalmente, muitos desses trabalhos utilizam dados obtidos com esse tipo de material para estimar parâmetros cinéticos, utilizando modelos, claramente inadequados que partem da suposição de que o catalisador funciona via catálise heterogênea, quando na verdade a catálise é predominantemente homogênea.

A resina catiônica Amberlyst 15 se mostrou mais estável resultando em uma produção maior de glicose quando se consideram múltiplas reações. Por esse motivo, o catalisador bifuncional foi preparado pela impregnação de nanopartículas de Ru em Amberlyst 15. Esse catalisador bifuncional se mostrou muito ativo para conversão direta de celobiose em sorbitol, resultando em rendimentos de sorbitol maiores que 80% depois de 5h de reação. Esse valor é muito superior ao resultado obtido com a mistura física de Ru/C e A15. Como já reportado anteriormente uma explicação para essa diferença significativa de performance se deve ao fator da distância entre sítios de hidrogenação e de hidrólise ser muito menor no caso do catalisador bifuncional, minimizando assim a ocorrência de reações paralelas como a desidratação de glicose. Além disso, existem diferenças morfológicas significativas nas partículas de Ru presentes no catalisador bifuncional e no Ru/C. Essas diferenças influenciam na ocorrência de hidrogenólise do sorbitol no sistema.

Finalmente, comparou-se o aquecimento convencional com o promovido por micro-ondas. Os resultados mostraram um resultado positivo na utilização de micro-ondas, aumentando os rendimentos em sorbitol em 40%; entretanto, essas diferenças em rendimentos não apontam para qualquer efeito nãotérmico das micro-ondas. Na verdade, como já reportado anteriormente, a performance superior do aquecimento com micro-ondas se deve ao perfil homogêneo de temperatura obtido com esse método de aquecimento.

CAPÍTULO 4: PREPARAÇÃO DE ZEÓLITAS USY CONTENDO RUTÊNIO ATRAVÉS DO MÉTODO DO POLIOL ASSISTIDO POR MICRO-

72
ONDAS E APLICAÇÃO DESSES MATERIAIS NA CONVERSÃO DE BIOMASSA

4.1 Resumo

Como mostrado no capítulo anterior, materiais com grupamentos ácido ancorados através de funcionalização sofrem desativação severa nas condições de reação de hidrólise de polissacarídeos. Dessa forma, numa tentativa de explorar outra família de sólidos ácidos amplamente utilizados na indústria^{68; 69; 70; 71; 72; 73; 74}, decidiu-se estudar zeólitas Y ultraestabilizadas (USY) contendo Ru para conversão direta de polissacarídeos em álcoois polihídricos.

Assim como no capítulo anterior, o primeiro passo para desenvolver um catalisador bifuncional zeolítico, foi um *screenning*. Nesses experimentos foi possível entender quais eram as características desejáveis numa zeólita para promover a hidrólise de polissacarídeos.

Para preparar de maneira rápida e eficiente um catalisador bifuncional contendo Ru, sem afetar significativamente a acidez da zeólita, desenvolveu-se uma preparação inspirada no método do poliol, utilizando o aquecimento com micro-ondas. Com esse método é possível preparar zeólitas USY, contendo nanopartículas de Ru em menos de 5 minutos.

Finalmente, o material preparado de acordo com essa metodologia foi avaliado para conversão direta de polissacarídeos em álcoois polihídricos.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Reagentes

Celobiose 98%, 5-hidroximetil furfural (HMF), glicose, amido solúvel, sorbitol, cloreto de rutênio (III) hidratado, acetona, etileno glicol anidro, foram comprados do fornecedor Sigma Aldrich e utilizados sem qualquer processo de purificação. O polissacarídeo Arabinogalactana foi adquirido do fornecedor Megazyme e utilizado sem qualquer processo de purificação. As zeólitas USY utilizadas nesse trabalho foram preparadas de acordo com a metodologia descrita por Silva *et al*⁷⁵.

4.2.3 Caracterização

As análises de microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X, espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis) e de espectrometria de emissão óptica (ICP-OES) foram realizadas com a mesma metodologia já descrita no capítulo 3.

Os experimentos de quimissorção de CO foram realizados conforme metodologia descrita na literatura^{42; 43}. Tipicamente, 50 mg do catalisador eram inseridos num reator tubular de quartzo e, então, pulsos de 5 µL de CO eram adicionados a vazão de 10mL/min de He realizados em intervalos de 2 minutos. A temperatura do experimento foi de 40°C. Os pulsos foram repetidos até que o sinal de dois deles seguidos resultasse na mesma intensidade no TCD, indicando a saturação da área metálica.

4.2.4 Avaliação catalítica

No screening de zeólitas para hidrólise de celobiose e nos experimentos com amido, todas as reações foram realizadas no SynthWAVE. Nesses testes, 4 ml de uma solução 10mg/ml de celobiose eram introduzidos no reator, juntamente com 20mg de catalisador. O reator era tratado com 20 bar de N₂ e aquecido até a temperatura de reação de 180 °C em 3 minutos. O tempo de cada experimento de hidrólise foi de 15 minutos. Essas mesmas condições foram utilizadas nos testes com amido.

Nas reações de conversão direta de celobiose em sorbitol sob aquecimento convencional, também se utilizou uma solução de concentração 10 mg/ml de celobiose e 20 mg de catalisador. O reator sofria uma purga primeiro com N₂ e, em seguida, pressurizado com 40 bar de gás hidrogênio. A temperatura de reação foi de 180°C, agitação de 1000rpm e, tipicamente, o tempo de reação de 30 minutos. Vale ressaltar que, devido ao tamanho do volume livre de H₂ no reator, a queda de pressão observada ao final de cada reação foi sempre inferior a 1 bar. Essas mesmas condições foram utilizadas para a avaliação sob aquecimento com micro-ondas no SynthWAVE.

No caso da conversão direta de arabinogalactana, uma suspensão contendo 10 mg/ml de arabinogalactana foi preparada e utilizada em todos os experimentos. As condições reacionais utilizadas foram as mesmas dos testes de conversão direta de celobiose em sorbitol, tanto com aquecimento convencional quanto com micro-ondas.

A análise cromatográfica dos produtos das reações com celobiose ou arabinogalactana utilizou exatamente a mesma metodologia descrita no capítulo 3. Nos experimentos de conversão direta de arabinogalactana, o cálculo dos rendimentos em galactitol e arabitol foram feitos com base na composição de açucares fornecida pela análise do fornecedor dos polissacarídeos e de acordo com a equações abaixo:

Rendimento Galactitol (G) =
$$\frac{Concentração de G}{(85.012 mmol/L)}$$

Rendimento Arabitol (A) =
$$\frac{Concentração de A}{(17.7 mmol/L)}$$

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Seleção de zeólitas USY para hidrólise de celobiose assistida por micro-ondas

Assim como na primeira etapa do presente trabalho, foi realizado um *screening*, com o objetivo de preparar um catalisador bifuncional para a conversão direta e seletiva de biomassa lignocelulósica em poliols. Essa etapa teve como objetivo determinar qual seria o melhor sólido ácido entre as zeolitas H-USY para se utilizar na síntese do catalisador bifuncional. Além disso, esses experimentos também visavam a relacionar quais as características em termos de mesoporosidade, densidade de sítios ácidos de Lewis e de Brônsted entre outras que afetavam positivamente ou negativamente o desempenho desses materiais na reação de hidrólise de celobiose. Nesse trabalho, para facilitar a correlação entre propriedades da zeólita e desempenho na reação de hidrólise, utilizou-se uma série de materiais denominados ADZX, sintetizados e caracterizados anteriormente por Sobrinho et al^{75; 76}. O número X indica o número de lavagens com ácido e calcinações a vapor sucessivas pelo qual o material passou como ilustrado na *Figura 25*.



Figura 25 - Tratamentos para preparação da série ADZX

A calcinação a vapor tem o objetivo de promover a desaluminização da zeólita, enquanto a lavagem ácida, que é feita em seguida, promove a lixiviação das espécies de alumínio extra rede, diminuindo o número de sítios ácidos de Lewis e aumentando a mesoporosidade efetiva. A *Tabela 7* apresenta as propriedades das zeólitas ADZ1, ADZ2 e ADZ3.

Catalisador	Si/AI superfície	Si/Al _{global}	Si/Al _{rede}	Mesoporosidade %	Área BET
				(vmeso/vtotal)	(m²/g)
ADZ1	4	3,8	5,4	22	744
ADZ2	15	11,2	16,2	34	806
ADZ3	35	27,8	33,4	38	811

Tabela 7- Caracterização das zeólitas ADZX

A *Figura 26* apresenta os resultados obtidos utilizando esses materiais na reação de hidrólise de celobiose assistida por micro-ondas.



Figura 26 – Resultados dos testes de hidrólise de celobioseno SynthWave com a série de zeólitas ADZX.

Os experimentos mostraram que existe uma grande diferença no desempenho desses catalisadores, tanto em termos de seletividade à glicose, quanto em termos de conversão. Como já esperado, a conversão aumentou expressivamente com aumento do grau de desaluminização, o que pode ser explicado pelo aumento da mesoporosidade. A presença de mesoporos é positiva para o desempenho dos catalisadores nessa reação pelo fato do diâmetro cinético da celobiose ser muito superior ao tamanho dos microporos 78

da zeólita Y, como mostrado na Figura 27, ou seja, os sítios presentes no interior de microporos são inacessíveis para as moléculas de celobiose. Entretanto, também é necessário se considerar que, além de mudanças na morfologia e propriedades texturais, os tratamentos ácidos e calcinações a vapor também mudam a acidez desses materiais. O aumento da seletividade pode ser entendido justamente como uma consequência dessas alterações, já que, conforme o número de tratamentos aumenta, a razão de sítios Bronsted/Lewis aumenta. Inúmeros trabalhos^{43; 73; 74; 77; 78} mostram que a reação de desidratação da glicose a hidroximetilfurfural é promovida preferencialmente por sítios de Lewis. Dessa forma, conforme essa razão BAS/LAS aumenta, existem menos sítios de Lewis na vizinhança de um dado sítio de Bronsted, desfavorecendo, assim, a desidratação da glicose devido à hidrólise da celobiose num sítio de Brônsted.



Zeólita HY – 7,5 Å





Figura 27- Comparação entre o tamanho de abertura de poro da zeólita Y e o diâmetro cinético da molécula de celobiose⁷⁹.

Apesar de uma série de fatores indicar que o desempenho superior da ADZ3 se deve preponderantemente ao aumento da mesoporosidade, existe uma outra possível explicação para esse fenômeno. As conversões maiores poderiam ser explicadas pela presença de sítios de Bronsted mais fortes nesse material. Com objetivo de elucidar se o parâmetro mais importante para a hidrólise de polissacarídeos, em se tratando desse grupo de materiais, era a acessibilidade ou a força dos sítios ácidos, decidiu-se comparar o desempenho desses materiais também para hidrólise de amido.

O amido é um polissacarídeo composto por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo alfa 1,4. Essas ligações são mais facilmente quebradas que as do tipo beta 1,4. A Figura 28 mostra uma comparação entre



 Amido – ligações alfa 1,4 glicosidicas – polissacarídeo



- Celobiose ligações beta 1,4 glicosídicas dissacarídeo
- Maiores problemas de acessibilidade porém as ligações são mais facilmente hidrolisáveis





celobiose e amido como substratos para hidrólise.

Os resultados dos testes de hidrólise com amido são mostrados na Figura 29. Nos testes de hidrólise de amido, as diferenças de desempenho entre a zeólita com maior mesoporosidade, ADZ3, e as demais foram ainda maiores. Nos testes com a celobiose, todas as zeólitas apresentaram





conversões muito baixas (>10%), entretanto, no caso do amido, apenas a zeólita ADZ3 apresentou conversões significativas. Esses resultados indicam que, de fato, a acessibilidade é o parâmetro mais importante na hidrólise de polissacarídeos catalisados por zeólitas.

4.3.2 Conversão one-pot de celobiose a sorbitol promovida pelo catalisador bifuncional 3%Ru/ADZ3

Seguindo a mesma lógica utilizada na primeira etapa do trabalho, onde A15 foi escolhida como suporte para a preparação de um catalisador bifuncional contendo sítios ácidos e metálicos, nesse caso os testes de hidrólises com diferentes zeólitas mostraram que a ADZ3 era o material mais adequado para a preparação de um catalisador bifuncional.

4.3.2.1 Preparação do catalisador bifuncional 3%Ru/ADZ3

Catalisadores zeolíticos contendo metais são amplamente aplicados na indústria, sendo utilizados, por exemplo, nos processos de reforma catalitíca⁸⁰ e *mildhydrocracking*(MHC)⁸¹. A preparação desse tipo de catalisador tradicionalmente pode ser feita de 2 maneiras, troca iônica ou impregnação. Outra abordagem é impregnar nanopartículas do metal pré-formadas através do método poliol ou com redução, utilizando boro hidreto de sódio²⁷. Nesses casos, a distribuição de tamanhos das partículas de metais pode ser muito bem controlada. Apesar de eficazes, esses métodos alternativos envolvem muitas etapas e reagentes caros. Além disso, a troca iônica, apesar de resultar em excelentes dispersões, modifica expressivamente as características de acidez do material. Nesse método, tanto a densidade quanto a força dos sítios ácidos de Brönsted são afetados.

Motivados pelos excelentes resultados obtidos por Antonetti et al. ^{82; 83} na preparação de catalisadores metálicos suportados em alumina pelo método de poliol utilizando micro-ondas, optou-se por estudar uma preparação rápida, na qual a impregnação da zeólita e a redução do precursor ocorrem simultaneamente, sob aquecimento com micro-ondas. As preparações foram realizadas num reator micro-ondas, modelo CEM *Discover* SP. Esse reator, além de permitir controle de temperatura, também possui uma câmera que permite visualizar a síntese em tempo real. Tipicamente, 200 mg da zeólitadesaluminizada, denominada ADZ3, foram misturados em 6ml de etileno glicol, contendo a quantidade adequada de cloreto de rutênio. A mistura foi aquecida no reator a uma temperatura de 198°C por 5 minutos. O catalisador foi recuperado e lavado em um funil de



Figura 30- Mudança de coloração durante a preparação do catalisador 3%Ru/ADZ3

Büchner com água deionizada e acetona para garantir a remoção total do etileno glicol. Em seguida, o catalisador passou por uma etapa de secagem no forno a vácuo à 80°C por 24h. Com a câmera foi possível observar a mudança de cor do precursor durante a síntese. Diferentemente do procedimento de síntese das nanopartículas de rutênio utilizadas para preparar o catalisador 3% Ru/A15, a escala de tempo não pode ser medida em minutos, mas sim em segundos, como mostrado na Figura 30.

Na Figura 30, a solução passa por diferentes colorações até que, com menos de 1 min de síntese, a solução fica muito escura e, por isso, não é possível continuar a observar mudança de coloração a olho nu. Utilizando espectroscopia UV-vis foi observado que, com esse tempo de preparação,

ainda havia Ru (III), indicando a presença de precursor não reagido e, por esse motivo, o tempo de síntese foi ajustado de maneira que a análise do filtrado por UV-vis não indicasse a presença de Ru em solução, como mostrado na Figura 31.



Figura 31- UV-vis da solução com 4 min de síntese do catalisador bifuncional

3% Ru/ADZ3

A partir de 4 min de síntese não se detectava mais o pico de Ru (III) nas análises. Para garantir que todo precursor fosse consumido, o tempo de preparação utilizado no presente trabalho foi de 5 minutos.

4.3.2.2 Caracterização do catalisador 3%Ru/ADZ3

A Figura 32 mostra o difratograma de Raios X do catalisador bifuncional e da zeólita ADZ3. No difratograma do catalisador 3%Ru/ADZ3 não é possível identificar claramente o pico do plano (002) $2\theta = 42.2^{\circ}$, correspondente ao Ru.

Isso provavelmente ocorre devido ao baixo teor de Ru no catalisador e ao

pequeno tamanho de partícula. É possível também notar uma diminuição da

intensidade dos picos, que não corresponde a uma diminuição de



Figura 32- Difração de raios X do catalisador bifuncional 3% Ru/ADZ3

cristalinidade, mas sim ao maior coeficiente de absorção do rutênio.

A análise termogravimétrica, mostrada na Figura X, do catalisador 3%Ru/ADZ3, mostrou que a diferença entre a perda de massa da zeólita ADZ3 e do catalisador bifuncional é inferior a 1%. Dessa forma, é possível concluir que, mesmo que existisse alguma substância adsorvida remanescente do procedimento de preparação que não seja água, como por exemplo o etilenoglicol, o acréscimo de concentração no meio reacional causado por esses contaminantes seria desprezível diante do erro dos métodos de análise.



Figura 33 - Análise Termogravimétrica dos materiais ADZ3 e 3%Ru/ADZ3

Com o objetivo de caracterizar o tamanho de partícula do catalisador e

a dispersão, utilizou-se a técnica de quimissorção por pulso com CO. A Figura 34mostra graficamente o resultado.



Figura 34 - Quimissorção de CO do catalisador 3% Ru/ADZ3

Considerando que a estequiometria de quimissorção do Ru com CO é

de 1:1⁴³ nas condições do experimento, os resultados indicam uma dispersão de 6.82 % e partículas de Ru com cerca de 19nm. No intuito de se compreender melhor qual foi a morfologia obtida com a preparação assistida por micro-ondas, realizou-se uma microscopia de transmissão eletrônica do catalisador, mostrada na Figura 35.

Surpreendentemente, a preparação resultou em uma morfologia exótica para a fase metálica do catalisador. Na microscopia, é possível identificar pequenos agregados de partículas de Ru, formando estruturas que lembram flores com tamanho médio de 27.6 nm. As partículas que compõem essas estruturas possuem tamanho médio de 2.8 nm. Essa morfologia torna ainda menos confiável a interpretação de área metálica exposta obtida na quimissorção de CO. Em primeiro lugar, o coeficiente estequiométrico de adsorção de CO/Ru varia com o tamanho de partícula, podendo ser aproximado como 1 para tamanho de partícula entre 3-6 nm⁸⁴. Como as partículas que formam as "flores" tem tamanho menor que 3nm e morfologia exótica, os resultados de dispersão e tamanho de partícula obtidos com a quimissorção não são confiáveis.



4.3.2.3 Avaliação catalítica com aquecimento convencional

Para garantir uma avaliação catalítica onde a reação química fosse a etapa limitante, utilizou-se o método das taxas iniciais⁸⁵ para determinar as condições reacionais necessárias para que avaliação fosse feita no regime

Figura 35 - Miscrografias do catalisador 3%Ru/ADZ3

cinético. A Figura 36 mostra que, nas condições utilizadas (35bar, 1000rpm), a taxa inicial não aumenta, por exemplo, com o aumento da pressão de H_2 utilizada, indicando que a solubilidade do hidrogênio não está determinando a

taxa. De forma semelhante, a taxa inicial também não aumenta com a agitação, indicando que a taxa de difusão externa também não é determinante para o cálculo da taxa global nas condições nas quais os testes catalíticos foram feitos. Por último, também se variou a massa de catalisador em cada reação. É possível notar que a taxa inicial, que em todos os casos é normalizada pela massa de catalisador, não variou. Isso significa que quando a quantidade de catalisador é dobrada a taxa não normalizada dobra, indicando que a reação de fator está sendo promovida pelo catalisador sólido.



Figura 36 - Testes para garantir reação como etapa limitante

95

As curvas de rendimento versus tempo em 3 temperaturas diferentes dos testes de conversão direta de celobiose em sorbitol são mostradas na



Figura 37- Série temporal do rendimento em sorbitol na conversão direta de celobiose, utilizando o catalisador 3%Ru/ADZ3

Figura 37.

À primeira vista, os resultados podem parecer muito similares aos dos testes com o catalisador 3%RuNps/A15 apresentados no capítulo 3. Entretanto, quando se leva em conta toda a distribuição de produtos ao longo do tempo, é possível verificar que, nesse caso, durante a reação, não foi detectada a produção de glicose. Além do procedimento de análise padrão para essa reação, as amostras também foram submetidas à análise com QTOF. Glicose

não foi detectada em nenhuma das amostras, mesmo utilizando-se essa técnica, com limite de detecção muito inferior à análise padrão. Uma provável explicação para esse resultado é que o catalisador promova quase que exclusivamente a rota de hidrogenação seguida de hidrólise como mostrado na Figura 20. Isso resultaria numa taxa bem menor de produção de glicose. Outra explicação seria que que a taxa de hidrogenação da glicose produzida nesse catalisador é mais alta. Um dos fatores que pode ter colaborado para uma taxa mais alta é o fato de que as partículas de Ru no catalisador possuem uma distribuição de tamanho médio muito uniforme, e com tamanho médio bem próximo do ótimo reportado, 3nm, para a hidrogenação de glicose em catalisadores de Ru^{30; 32} Além disso, por estarem agrupadas em "flores" de 25 nm, a grande maioria dessas partículas está concentrada na superfície externa do catalisador, permitindo, assim, que o catalisador promova a hidrogenação rápida de moléculas grandes, como conversão de celobiose em celobitol. Em resumo, a morfologia diferenciada das partículas de Ru nesse catalisador parece ter sido fundamental para que a rota de hidrogenação-hidrólise fosse favorecida em detrimento da rota hidrólise hidrogenação.

Dessa forma, os dados nos levam a acreditar que, no começo da reação, a celobiose é rapidamente hidrogenada a celobitol, que então é hidrolisado rapidamente, resultando em uma molécula de sorbitol e uma de glicose. A glicose produzida na hidrólise do celobitol é prontamente convertida em sorbitol. Entretanto, com o avanço da reação, o sorbitol vai sendo gradativamente consumido para formação de poliols menores como xilitol, propanodiol e etileno glicol.

97

4.3.2.3 Comparação entre o aquecimento convencional e micro-ondas.

Novamente com o objetivo de investigar possíveis melhorias de processo com a utilização do aquecimento micro-ondas, o sistema catalítico foi testado nas mesmas condições, 453K e 40 bar no reator Parr e no SynthWAVE. Os resultados desses testes estão agrupados na Figura 38.





Os resultados mostram que, com 5 minutos de reação, há uma diferença expressiva na distribuição de produtos entre os reatores. Entretanto, essa diferença pode ser explicada pelo fato de que o reator convencional leva 25 minutos para atingir a temperatura de reação de 453K. Durante essa etapa lenta de aquecimento, reações ocorrem, e isso se torna ainda mais crítico quando se leva em conta que o reator permanece cerca de 10 minutos na faixa

98

de temperatura entre 440K e 453K. Com 30 minutos de reação, a distribuição de produtos é idêntica nos reatores, sendo que o reator com micro-ondas apresenta um rendimento de 86% em sorbitol, que é marginalmente superior aos 82% obtidos no reator Parr. Quando se leva em conta a margem de erro, os resultados podem ser considerados iguais. Portanto, para o sistema em questão, o aquecimento de micro-ondas aparentemente não traz outras melhorias que não o perfil mais homogêneo de temperatura no reator.

Como os testes foram feitos em regime cinético, é possível concluir que, para o sistema em questão, não há a ocorrência dos chamados efeitos não térmicos do aquecimento com micro-ondas, que de acordo com a literatura^{61; 86; 87; 88; 89; 90; 91; 92; 93}, poderiam causar aumento de taxa de reação sem aumento da temperatura, ou ainda mudanças na cinética da reação.

4.3.2.4 Testes de reciclo.

Motivados pelos bons resultados com o catalisador 3%Ru/ADZ3, prosseguiu-se com os testes de reciclo para investigar a estabilidade do catalisador. A Figura 39 mostra os resultados dos testes de reciclo. Apesar de existir uma perda de atividade significativa entre a primeira reação e o segundo reciclo, essa diminuição é bem mais branda que a observada nos testes de reciclo de catalisadores de hidrólise apresentados no capítulo 3. Vale ressaltar também que a desativação pode ser considerada inexistente para o primeiro reciclo. Esse resultado é importante, já que, sendo a hipótese de desativação desprezível dentro do tempo de reação válida, é possível realizar estudos cinéticos com esse sistema catalítico.



Figura 39 - Testes de reciclo com o catalisador 3%Ru/ADZ3

4.3.3 Conversão direta de hemicelulose, arabinogalactana (AG), em alditols

Os bons resultados da conversão direta de celobiose em sorbitol com o catalisador 3%Ru/ADZ3 indicavam que esse catalisador poderia ser capaz de promover a conversão direta de biomassa lignocelulósica. Devido ao interesse das organizações Universityof Liverpool e a Unilever, financiadoras do projeto, nos polissacarídeos de 5 carbonos como o araban e o arabinogalactana, o arabinogalactana foi escolhido como o polissacarídeo para testar a conversão direta em alditols promovida por um catalisador sólido bifuncional.

Os produtos desejados nessa reação, como mostrado na Figura 40, são o galactitol e o arabitol, que são produtos da hidrogenação de galactose e arabinose, respectivamente. Alguns trabalhos já foram realizados para conversão desse polissacarídeo em alditols^{34; 94; 95; 96; 97}, inclusive utilizando zeólitas H-USY contendo Ru³³. Murzin, D. e colaboradores testaram zeólitas do tipo H-USY e H-Beta^{33; 34; 96} contendo Ru para produção de galactitol a arabitol a partir de arabinogalactana. O melhor rendimento reportado para essa reação é de 23% em alditols. Esse resultado foi obtido com um catalisador 2.5%Ru/H-USY, pressão de 31 bar, temperatura de 185 °C e tempos de reação superiores



Arabinogalactana

Figura 40 - Representação da estrutura do polissacarídeo Arabinogalactana e dos produtos desejados. a 250 minutos. A Figura 41 apresenta o resultado do teste de conversão direta de arabinogalactana, utilizando o catalisador 3%Ru/ADZ3, temperatura de 180 °C e pressão total de 40 bar.



Figura 41 – Conversão direta de AG, utilizando 3% Ru/ADZ3 com aquecimento

Com 10 minutos de reação, o rendimento em arabitol já supera 80%, enquanto o de galactitol atinge 40%. Essa diferença nas curvas de rendimento

dos dois álcoois de açúcar se deve ao fato de que a arabinose e a galactose não são uniformemente distribuídas na estrutura do arabinogalactana. Na realidade, o rendimento em arabitol cresce rapidamente no início porque a maior parte da arabinose está localizada nas cadeias laterais do polissacarídeo, que são mais hidrolisáveis. Vale ressaltar que, em 10 minutos de reação, o resultado já é superior, em termos de rendimento, ao reportado com 2.5%Ru/H-USY. Depois de 2 horas de reação, temos um rendimento em arabitol de 94% e de 77% para galactitol. Vale ressaltar que apenas uma pequena parcela, 6%, de produtos de degradação foi identificada.

Novamente com o objetivo de investigar o efeito do aquecimento com micro-ondas, a reação foi repetida no reator de micro-ondas, SytnhWAVE. A Figura 42 mostra o resultado desse experimento



Figura 42 - Conversão direta de AG assistida por micro-ondas

Novamente, o desempenho do sistema sob aquecimento com microondas é idêntico ao obtido com o sistema convencional, se a margem de erro for levada em conta. Com 2 horas de reação, o rendimento em galactitol atinge 89% e o de arabitol 88,78%. As diferenças na distribuição de produtos no início da reação se devem à diferença no tempo necessário para se alcançar a temperatura de reação. No caso do SynthWAVE, esse tempo é de 3 minutos, enquanto que no reator Parr é de 25 minutos. Dessa forma, durante a rampa de aquecimento do Parr, inevitavelmente ocorre hidrólise de uma parcela do polissacarídeo, o que, por sua vez, explica os resultados em termos de rendimento em produtos superiores em tempos iniciais.

Um catalisador contendo metal nobre, como o 3%Ru/ADZ3, só é viável do ponto de vista econômico se for estável nas condições reacionais. Com 104

intuito de verificar a reciclabilidade do catalisador, realizou-se um teste de reciclo. Entretanto, diferentemente do ocorrido com os testes com celobiose, observou-se uma desativação severa logo no primeiro reciclo, como pode ser visto na Figura 43.



Figura 43 - Teste de reciclo para conversão direta de AG, utilizando o catalisador 3% Ru/ADZ3

Com o objetivo de verificar se a desativação foi causada pela sinterização das partículas de Ru ou mudança de morfologia, amostras do catalisador depois do segundo reciclo foram enviadas para microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 44 mostra as micrografias do catalisador antes da reação e depois do segundo teste de reciclo. As imagens não 105

mostram mudanças morfológicas significativas, indicando que a causa da perda de atividade não se deve à sinterização das partículas de Ru. Além disso, as análises de ICP do meio reacional após as reações mostrou que não estava ocorrendo lixiviação de Ru.



Figura 44 - Micrografias do catalisador recem preparado a) e depois do teste de recilco b)

Como as causas de desativação devido a fase metálica foram excluídas, a causa, sem dúvida alguma, eram alterações ocorridas com a zeólita ADZ3. Um mês depois da desativação severa ser constatada, o trabalho de Bert Sells et al.⁴³ foi publicado, mostrando a desativação hidrotérmica de zeólitas via dessilicação. Para confirmar que a desativação era devido a dessilicação, amostras de ICP foram testadas novamente para Si e Al. Não foi constatada presença de Al nas amostras, entretanto todas as amostras continham quantidades expressivas de Si, indicando que a desativação ocorria pelo mecanismo descrito no trabalho do grupo de Bert Sells⁴³. É interessante notar que essa desativação não foi verificada na conversão de celobiose apenas porque os tempos de reações são bem inferiores a 2 horas. Na realidade, a desativação estava ocorrendo, mas de maneira lenta. Quando as amostras dos testes de conversão direta de celobiose foram submetidas a ICP, novamente confirmou-se que estava havendo desativação via desilicação.

4.3.4 Conclusões e considerações

Nessa etapa do trabalho avaliou-se o desempenho na hidrólise de celobiose de zeólitas Y com diferentes características de acidez e texturais. Os resultados indicaram que um catalisador zeolitíco para a reação de hidrólise de polissacarídeos deve possuir uma baixa razão BAS/LAS para minimizar a ocorrência de reações indesejadas como a desidratação da glicose. Com relação às características texturais, fica claro que, como a acessibilidade dos oligossacarídeos e polissacarídeos é o fator mais crítico nessa reação, quanto maior a mesoporosidade melhor o desempenho do catalisador.

Em seguida, desenvolveu-se uma metodologia de preparação de catalisadores bifuncionais, contendo partículas de Ru suportadas em uma zeólita. Essa metodologia se baseia no método do poliol para síntese de nanopartículas. A grande diferença do método desenvolvido é a utilização de
micro-ondas, que torna possível preparar esse tipo de catalisador em menos de 5 min. O catalisador preparado por esse método, denominado de 3%Ru/ADZ3 foi testado para a conversão direta de celobiose assistida por micro-ondas. A utilização desse sistema resultou em rendimentos em sorbitol superiores a 80% em menos de 30 minutos. Esse resultado é muito superior ao obtido no capítulo 3 com o catalisador 3% RuNP/A15, com o qual altos rendimentos eram obtidos numa escala de horas. Além disso, testes de reciclo mostraram que o catalisador 3% Ru/ADZ3 é estável por pelo menos 3 ciclos de reações. Novamente, a comparação entre o aquecimento com micro-ondas e o aquecimento convencional mostrou que o aquecimento com micro-ondas não resulta numa melhoria expressiva em termos de rendimento aos produtos desejados.

Na última etapa do trabalho, o catalisador 3%Ru/ADZ3 foi testado para a conversão do polissacarídeo arabinogalactana. O desempenho do catalisador foi excelente comparado aos resultados reportados na literatura. O resultado da comparação entre micro-ondas e aquecimento convencional teve resultado similar a todas as outras feitas nesse trabalho, indicando melhorias marginais. Os testes de reciclo, no caso dessa reação, indicaram desativação severa após a primeira reação. Essa desativação se deve a dessilicação que ocorre com a zeólita nas condições reacionais, não tendo sido percebida nas reações com celobiose, provavelmente devido ao tempo curto de reação de 30 min.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

5.1 O grande desafio da hidrólise de polissacarídeos com catalisadores sólidos

Como mostrado no capítulo 2, muitos sólidos ácidos diferentes já foram testados para hidrólise de polissacarídeos, principalmente da celulose. Infelizmente, apesar de alguns trabalhos conseguirem resultados satisfatórios em termos de rendimentos em açúcares fermentáveis, a imensa maioria utiliza catalisadores com preparações complexas e reagentes de alto valor agregado. Isso não seria um problema se testes de desativação ou reciclo fossem apresentados juntos. Entretanto, esses trabalhos frequentemente apresentam a preparação de um material muito especial como, por exemplo, uma resina catiônica com grupamentos sulfônicos, ou carvões com sítios ácidos e tratados com halogêneos e só apresentam os resultados de rendimento. Poucos são os trabalhos que têm o cuidado de avaliar se a catálise ocorrendo é de fato heterogênea (pois processos de lixiviação podem promover catálise homogêa), ou se materiais tão caros estão sofrendo desativação. O ideal seria um catalisador de baixo custo e relativamente estável em condições hidrotérmicas.

Além disso, a maioria dos trabalhos publicados carece de uma verificação de existência de efeitos difusivos, não evidenciando se parâmetros foram determinados em regime cinético.

Nesse trabalho, os dados mostram que mesmo procedimentos de sínteses já validados para síntese de materiais ácidos via ancoragem de grupos funcionais resultam em materiais pouco estáveis, e mais ainda, que os bons resultados obtidos com materiais como SBA-15 funcionalizada com grupamentos sulfônicos se devem à catálise homogênea. No presente trabalho, também se investigou a utilização de zeólitas, que são os catalisadores ácidos mais utilizados na indústria. Os resultados mostraram que para utilizar esse tipo de material na hidrólise, é necessário se obter uma zeólita com elevada mesoporosidade, elevada acidez de Bronsted, mas com baixa acidez de Lewis. Esse tipo de zeólita pode ser obtida por desaluminizações sucessivas via calcinação a vapor com lixiviação ácida entre cada uma dessas calcinações para remover o AI extra rede que aumenta a acidez de Lewis. O grande problema novamente é a estabilidade, ainda que sejam muito tolerantes a água na fase vapor em fase condensada, como é o caso das reações de hidrólise, esses materiais desativam, ainda que de maneira mais lenta, via desilicação.

5.2 A "filosofia one-pot": realizar várias reações em um só equipamento é sempre vantajoso?

Nos últimos anos, o interesse da academia em realizar múltiplas reações utilizando único mesmo е um catalisador num reator cresceu significativamente, como mostra a Figura 45. É comum nesses trabalhos, incluindo o dos artigos publicados com os dados apresentados nessa tese, uma introdução explicando as vantagens inerentes à filosofia one-pot. As vantagens mais citadas são a diminuição do CAPEX de uma possível operação industrial, a possibilidade de deslocar equilíbrio químico em reações onde ele é significativo, ou ainda a possibilidade de converter um intermediário instável

nas condições reacionais em um produto mais estável. Essa última vantagem é uma das que mais motivou o presente trabalho, já que a hidrogenação dos açúcares imediatamente depois da hidrólise dos polissacarídeos evita a ocorrência de desidratação.

Essas vantagens são razões justas para se investigar a possibilidade de integrar duas ou mais reações em um reator, entretanto poucos desses trabalhos^{42; 43} reconhecem os problemas advindos desse tipo de processo e muitas vezes inerentes a ele. Um dos maiores problemas frequentemente negligenciado é que, com algumas exceções, quando duas ou mais reações são realizadas em um mesmo reator as condições reacionais não são as ótimas para nenhuma das reações. Por exemplo, as hidrogenações de açúcares com catalisadores de Ru normalmente são realizadas em temperaturas entre 100°C e 120°C, mas nesse trabalho as reações one-pot foram em sua maioria realizadas a 180°C devido a necessidade de temperaturas mais altas para a hidrólise dos polissacarídeos.Nesse caso específico, contudo, essa mudança não traz grandes problemas.

Outra grande desvantagem que está relacionada intimamente a processos *one-pot* é a dificuldade de se encontrar um único sistema catalítico estável, eficiente e economicamente viável para promover essa rede de reações. No presente trabalho, desenvolveu-se um catalisador bifuncional, 3% Ru/ADZ3, cuja preparação não é especialmente complicada, e que se mostrou muito eficiente na conversão de polissacarídeos em álcoois. Entretanto, esse catalisador é pouco estável nas condições reacionais. Analisando tal fato do ponto de vista econômico, é possível dividir o catalisador em 2 componentes com preços muito diferentes: zeólita, rutênio. Zeólitas, como já explicado nesse trabalho, são componentes de catalisadores largamente utilizados na indústria e relativamente de baixo custo; por outro lado, o Ru é um metal nobre com em média preço superior à 12 dólares americanos por grama. No presente trabalho, a desativação do catalisador observada é causada pela à dessilicação da zeólita, mas inviabiliza a utilização do catalisador como um todo. Dessa

forma, seria necessário recuperar o Ru do catalisador e em seguida com uma nova batelada de zeólita preparar o catalisador. Essa operação é claramente inviável do ponto de vista econômico, levando-se em conta o fato de que o catalisador provavelmente desativa com 4 bateladas no caso da celobiose e com 1 batelada no caso da arabinogalactana. Infelizmente, muitos dos trabalhos que apresentam processos integrados ou *one-pot* com novos sistemas catalíticos, esquecem ou omitem teste de estabilidade e desativação.



Figura 45 - Relatório de publicações contendo one-pot nas áreas de conhecimeto de química e engenharia química gerado pela base Webof Science

5.3 Considerações sobre a efetividade e aplicabilidade do aquecimento com micro-ondas

Assim como a filosofia one-pot, nos últimos anos o interesse pelo aquecimento com micro-ondas como ferramenta de intensificação de exponencialmente processos cresceu como mostra na Figura 46. Especialmente em reações em meio aquoso, como já explicado nesse trabalho, existem inúmeras vantagens na utilização de micro-ondas, algumas relacionadas a efeitos térmicos como o fato de o aquecimento ser específico e muito mais homogêneo e interagir de maneira diferente como matérias diferentes. Mas existem muitos trabalhos que advogam pela existência de um efeito não térmico da radiação micro-ondas, como, por exemplo, mudanças na cinética e até em mecanismos de uma dada reação ou etapa reacional. Entretanto, nesse trabalho não foi possível observar esse tipo de efeito em nenhuma das reações estudadas. Recentemente, alguns trabalhos têm sido publicados apontando a não existência desse tipo de efeito. Muitas vezes, melhorias nos resultados de reações que eram explicados pelo efeito não térmico, advêm da má interpretação de dados. Essas melhorias podem ser explicadas, por exemplo, por superaquecimento da fase metálica do catalisador98 durante a reação ou ainda pelas diferenças de perfil de temperatura entre o reator com aquecimento convencional e o com microondas. Essas melhorias são amplificadas ainda mais quando se trabalha fora de condições onde a reação é a etapa limitante. No caso das reações estudadas nesse trabalho todas as melhorias observadas são pequenas e podem ser explicadas pela diferença de perfil de temperatura no reator.

Analisando os resultados do presente trabalho e também a literatura, fica claro que há vantagens na utilização de micro-ondas, entretanto esse trabalho corrobora a tese da não existência de efeitos não térmicos. Outro ponto importante, sobre a utilização de micro-ondas é a aplicabilidade a processos de grande escala. O *scale-up* de sistemas com micro-ondas traz desafios de engenharia e também questões de segurança de processos. Por esse motivo é muito mais interessante a aplicação dessa técnica em processos industriais de pequenos volumes, como indústria farmacêutica, e, por exemplo, na

114

preparação de materiais de alto valor agregado, como catalisadores, nanomaterias diversos, polímeros especiais, etc..



Figura 46-Relatório de publicações contendo Microwave nas áreas de conhecimeto de química e engenharia química gerado pela base Web of Science

5.4 Sugestões para novos trabalhos

Uma das contribuições mais relevantes do presente trabalho foi uma nova metodologia para preparação de zeólitas contendo metal suportado, utilizando aquecimento com micro-ondas. Essa metodologia foi explorada para preparar o catalisador bifuncional, 3%Ru/ADZ3. Uma possível continuação do trabalho seria estudar as razões para formação de partículas com a morfologia exótica, mostradas na Figura 35, e investigar de que maneira seria possível controlar a morfologia e tamanho de partícula variando alguns parâmetros durante a preparação. Outro possível caminho seria estudar essa preparação para outros metais que não o Ru. Finalmente, também seria possível estudar a aplicabilidade de catalisadores preparados por essa metodologia para diversas outras reações.

BIBLIOGRAFIA

- 1 ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 9, p. 686-694, 2002/09/01 2002. ISSN 0001-4842. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1021/ar010065m >.
- 2 HIMMEL, M. E. et al. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. **Science**, v. 315, n. 5813, p. 804-7, Feb 9 2007. ISSN 1095-9203 (Electronic)
- 0036-8075 (Linking). Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17289988 >.
- 3 MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science,** v. 38, n. 4, p. 522-550, 2012. ISSN 03601285.
- FELDMAN, D. Wood—chemistry, ultrastructure, reactions, by D. Fengel and G. Wegener, Walter de Gruyter, Berlin and New York, 1984, 613 pp. Price: 245 DM. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, v. 23, n. 11, p. 601-602, 1985. ISSN 1543-0472. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1002/pol.1985.130231112 >.
- 5 AGBOR, V. B. et al. Biomass pretreatment: fundamentals toward application. **Biotechnol Adv,** v. 29, n. 6, p. 675-85, Nov-Dec 2011. ISSN 1873-1899 (Electronic)
- 0734-9750 (Linking). Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21624451 >.
- 6 WANG, J.-S. et al. Hierarchical chirality transfer in the growth of Towel Gourd tendrils. **Scientific Reports,** v. 3, p. 3102, 10/31/online 2013. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1038/srep03102 >.

- 7 SINGHVI, M. S.; CHAUDHARI, S.; GOKHALE, D. V. Lignocellulose processing: a current challenge. **RSC Advances**, v. 4, n. 16, p. 8271, 2014. ISSN 2046-2069.
- 8 SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, v. 30, n. 5, p. 279-291, 2003. ISSN 1476-5535. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1007/s10295-003-0049-x >.
- 9 ZAKZESKI, J. et al. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. **Chemical Reviews,** v. 110, n. 6, p. 3552-3599, 2010/06/09 2010. ISSN 0009-2665. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1021/cr900354u >.
- SUHAS; CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L. Lignin from natural adsorbent to activated carbon: A review. Bioresource Technology, v. 98, n. 12, p. 2301-2312, 9// 2007. ISSN 0960-8524. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406004056 >.
- 11 SOUSA-AGUIAR, E. F. et al. Some important catalytic challenges in the bioethanol integrated biorefinery. **Catalysis Today,** v. 234, p. 13-23, 2014. ISSN 09205861.
- 12 MURZIN, D. Y. et al. Chapter 3 Catalytic Hydrogenation of Sugars. In: (Ed.). Biomass Sugars for Non-Fuel Applications: The Royal Society of Chemistry, 2016. p.89-133. ISBN 978-1-78262-113-3.
- WERPY, T. P., G. Top Value Added Chemicals From Biomass. ENERGY, D. O. USA 2004.

- REN, H.; ZHOU, Y.; LIU, L. Selective conversion of cellulose to levulinic acid via microwave-assisted synthesis in ionic liquids. Bioresour Technol, v. 129, p. 616-9, Feb 2013. ISSN 1873-2976 (Electronic)
- 0960-8524 (Linking). Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23337540 >.
- 15 FAN, J. et al. Direct microwave-assisted hydrothermal depolymerization of cellulose. J Am Chem Soc, v. 135, n. 32, p. 11728-31, Aug 14 2013. ISSN 1520-5126 (Electronic)
- 0002-7863 (Linking). Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23895516>.
- 16 AZUMA, J. et al. Refinery of Biomass by Utilization of Specific Effects of Microwave Irradiation. Procedia Chemistry, v. 4, p. 17-25, 2012. ISSN 18766196.
- 17 VERMA, P. et al. Microwave-assisted pretreatment of woody biomass with ammonium molybdate activated by H2O2. **Bioresour Technol,** v. 102, n. 4, p. 3941-5, Feb 2011. ISSN 1873-2976 (Electronic)
- 0960-8524 (Linking). Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21177099 >.
- 18 ZHANG, Z.; ZHAO, Z. K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid. Bioresour Technol, v. 101, n. 3, p. 1111-4, Feb 2010. ISSN 1873-2976 (Electronic)
- 0960-8524 (Linking). Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19800219 >.
- 19 LI, J. et al. Simultaneous hydrolysis and hydrogenation of cellobiose to sorbitol in molten salt hydrate media. Catalysis Science & Technology, v. 3, n. 6, p. 1565, 2013. ISSN 2044-4753

- 20 NEGAHDAR, L. et al. Kinetic investigation of the catalytic conversion of cellobiose to sorbitol. Applied Catalysis B: Environmental, v. 147, p. 677-683, 2014. ISSN 09263373.
- 21 HUANG, Y.-B.; FU, Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 1095, 2013. ISSN 1463-9262

1463-9270.

- 22 RINALDI, R. et al. Which controls the depolymerization of cellulose in ionic liquids: the solid acid catalyst or cellulose? **ChemSusChem,** v. 3, n. 2, p. 266-76, Feb 22 2010. ISSN 1864-564X (Electronic)
- 1864-5631(Linking).Disponívelem:<</th>http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20155777 >.
- 23 KOBAYASHI, H. et al. Water-tolerant mesoporous-carbon-supported ruthenium catalysts for the hydrolysis of cellulose to glucose. **ChemSusChem**, v. 3, n. 4, p. 440-3, Apr 26 2010. ISSN 1864-564X (Electronic)
- 1864-5631(Linking).Disponívelem:<</th>http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20198680 >.
- 24 ZHANG, Z.; ZHAO, Z. K. Solid acid and microwave-assisted hydrolysis of cellulose in ionic liquid. Carbohydr Res, v. 344, n. 15, p. 2069-72, Oct 12 2009. ISSN 1873-426X (Electronic)
- 0008-6215 (Linking). Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19703684 >.
- LI, H.; LI, H.; DENG, J.-F. Glucose hydrogenation over Ni–B/SiO2 amorphous alloy catalyst and the promoting effect of metal dopants. **Catalysis Today**, v.

74, n. 1–2, p. 53-63, 5/15/ 2002. ISSN 0920-5861. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101005302 >.

- WISNIAK, J. et al. Hydrogenation of Xylose to Xylitol. Product R&D, v. 13,
 n. 1, p. 75-79, 1974/03/01 1974. ISSN 0091-1968. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1021/i360049a015 >.
- 27 MISHRA, D. K. et al. Selective hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over HY zeolite supported ruthenium nanoparticles catalysts. **Catalysis Today,** v. 232, p. 99-107, 2014. ISSN 09205861.
- 28 GUO, X. et al. Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over Ru/ZSM-5 catalysts. Chinese Journal of Catalysis, v. 35, n. 5, p. 733-740, 2014. ISSN 18722067.
- 29 MISHRA, D. K.; DABBAWALA, A. A.; HWANG, J.-S. Poly (styrene-codivinylbenzene) amine functionalized polymer supported ruthenium nanoparticles catalyst active in hydrogenation of xylose. **Catalysis Communications,** v. 41, p. 52-55, 2013. ISSN 15667367.
- 30 AHO, A. et al. Structure sensitivity in catalytic hydrogenation of glucose over ruthenium. **Catalysis Today**, v. 241, p. 195-199, 2015. ISSN 09205861.
- 31 DÉCHAMP, N. et al. Kinetics of glucose hydrogenation in a trickle-bed reactor. **Catalysis Today,** v. 24, n. 1–2, p. 29-34, 6/16/ 1995. ISSN 0920-5861. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619500019C >.
- 32 SIMAKOVA, I. L. et al. Structure Sensitivity in Catalytic Hydrogenation of Galactose and Arabinose over Ru/C Catalysts. **Catalysis Letters**, 2016. ISSN 1011-372X

- 33 MURZIN, D. Y. et al. Hemicellulose arabinogalactan hydrolytic hydrogenation over Ru-modified H-USY zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 93-105, 2015. ISSN 00219517.
- 34 FABA, L. et al. Hemicellulose hydrolysis and hydrolytic hydrogenation over proton- and metal modified beta zeolites. Microporous and Mesoporous Materials, v. 189, p. 189-199, 2014. ISSN 13871811.
- 35 SIFONTES HERRERA, V. A. et al. Sugar hydrogenation over a Ru/C catalyst. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v. 86, n. 5, p. 658-668, 2011. ISSN 02682575.
- 36 LIDSTRÖM, P. et al. Microwave assisted organic synthesis—a review. Tetrahedron, v. 57, n. 45, p. 9225-9283, 11/5/ 2001. ISSN 0040-4020. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402001009061 >.
- 37 JACOBS, P.; HINNEKENS, H. Single-step catalytic process for the direct conversion of polysaccharides to polyhydric alcohols: Google Patents 1990.
- 38 KRUSE, W. M.; WRIGHT, L. W. Polyhydric alcohol production using ruthenium zeolite catalyst: Google Patents 1976.
- 39 _____. Polyhydric alcohol production using RU on clay supports: Google Patents 1976.
- 40 BARBOSA, C. et al. Kinetic evaluation of hydrogenation of sucrose over ruthenium containing Y zeolites. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters,** v.

68, n. 2, p. 291-298, Nov 1999. ISSN 0133-1736. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000087377600018>.

- 41 NEGAHDAR, L. et al. Direct cleavage of sorbitol from oligosaccharides via a sequential hydrogenation-hydrolysis pathway. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 166-167, p. 460-464, 2015. ISSN 09263373.
- 42 ENNAERT, T. et al. The importance of pretreatment and feedstock purity in the reductive splitting of (ligno)cellulose by metal supported USY zeolite. **Green Chem.**, 2015. ISSN 1463-9262

1463-9270.

43 ENNAERT, T. et al. Conceptual Frame Rationalizing the Self-Stabilization of H-USY Zeolites in Hot Liquid Water. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 2, p. 754-768, 2015. ISSN 2155-5435

2155-5435.

- 44 GEBOERS, J. et al. Efficient hydrolytic hydrogenation of cellulose in the presence of Ru-loaded zeolites and trace amounts of mineral acid. Chem Commun (Camb), v. 47, n. 19, p. 5590-2, May 21 2011. ISSN 1364-548X (Electronic)
- 1359-7345(Linking).Disponívelem:<</th>http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21461442 >.
- TATHOD, A. P.; DHEPE, P. L. Efficient method for the conversion of agricultural waste into sugar alcohols over supported bimetallic catalysts.
 Bioresour Technol, v. 178, p. 36-44, Feb 2015. ISSN 1873-2976 (Electronic)

0960-8524 (Linking). Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25453932 >.

- 46 NIU, Y. et al. Ru supported on zirconia-modified SBA-15 for selective conversion of cellobiose to hexitols. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 198, p. 215-222, 2014. ISSN 13871811.
- 47 NEGOI, A. et al. The hydrolytic hydrogenation of cellulose to sorbitol over M (Ru, Ir, Pd, Rh)-BEA-zeolite catalysts. **Catalysis Today,** v. 223, p. 122-128, 2014. ISSN 09205861.
- 48 YAN, X.; LIU, H.; LIEW, K. Y. Size control of polymer-stabilized ruthenium nanoparticles by polyol reduction. **Journal of Materials Chemistry,** v. 11, n. 12, p. 3387-3391, 2001. ISSN 09599428

13645501.

- 49 MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170-223, 2009. ISSN 13871811.
- 50 SIRIL, P. F. et al. Optimising catalytic properties of supported sulfonic acid catalysts. **Applied Catalysis A: General,** v. 364, n. 1-2, p. 95-100, 2009. ISSN 0926860X.
- 51 WU, B.; TONG, Z.; YUAN, X. Synthesis, characterization and catalytic application of mesoporous molecular sieves SBA-15 functionalized with phosphoric acid. **Journal of Porous Materials,** v. 19, n. 5, p. 641-647, 2011. ISSN 1380-2224

1573-4854.

52 ONDA, A.; OCHI, T.; YANAGISAWA, K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. **Green Chemistry,** v. 10, n. 10, p. 1033-1037, 2008. ISSN 1463-9262. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1039/B808471H >.

- 53 SIRIL, P. F.; CROSS, H. E.; BROWN, D. R. New polystyrene sulfonic acid resin catalysts with enhanced acidic and catalytic properties. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 279, n. 1, p. 63-68, 2008. ISSN 13811169.
- 54 KARAKI, M. et al. Synthesis and characterization of acidic ordered mesoporous organosilica SBA-15: Application to the hydrolysis of cellobiose and insight into the stability of the acidic functions. Journal of Catalysis, v. 305, p. 204-216, 2013 2013. ISSN 0021-9517. Disponível em: < https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00861187 >.
- 55 LAZARIDIS, P. A. et al. d-Glucose hydrogenation/hydrogenolysis reactions on noble metal (Ru, Pt)/activated carbon supported catalysts. **Catalysis Today,** v. 257, p. 281-290, 2015. ISSN 09205861.
- 56 LEO, I. M. et al. Sorbitol hydrogenolysis to glycols by supported ruthenium catalysts. **Chinese Journal of Catalysis,** v. 35, n. 5, p. 614-621, 2014. ISSN 18722067.
- 57 WANG, H. et al. Direct incorporation of tungsten into ordered mesoporous alumina and enhanced selectivity for converting cellulose to ethylene glycol. **Journal of Porous Materials,** v. 22, n. 4, p. 919-925, 2015. ISSN 1380-2224

1573-4854.

58 HAUSOUL, P. J. et al. Unravelling the Ru-Catalyzed Hydrogenolysis of Biomass-Based Polyols under Neutral and Acidic Conditions. **ChemSusChem**, v. 8, n. 19, p. 3323-30, Oct 2015. ISSN 1864-564X (Electronic)

1864-5631(Linking).Disponívelem:<</th>http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26448526 >.

- 59 JIA, Y.; LIU, H. Selective hydrogenolysis of sorbitol to ethylene glycol and propylene glycol on ZrO2-supported bimetallic Pd-Cu catalysts. **Chinese Journal of Catalysis,** v. 36, n. 9, p. 1552-1559, 2015. ISSN 18722067.
- 60 ZHU, W. et al. Efficient hydrogenolysis of cellulose into sorbitol catalyzed by a bifunctional catalyst. **Green Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 1534, 2014. ISSN 1463-9262

1463-9270.

- 61 DE LA HOZ, A.; DIAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chemical Society Reviews,** v. 34, n. 2, p. 164-178, 2005. ISSN 0306-0012. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1039/B411438H >.
- 62 STRAUSS, C. R. Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis—Are There Any Nonthermal Microwave Effects? Response to the Highlight by N. Kuhnert. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 41, n. 19, p. 3589-3591, 2002. ISSN 1521-3773. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20021004)41:19<3589::AID-ANIE3589>3.0.CO;2-Q >.
- 63 DEMMA CARÀ, P. et al. Enhanced Heterogeneous Catalytic Conversion of Furfuryl Alcohol into Butyl Levulinate. **ChemSusChem,** v. 7, n. 3, p. 835-840, 2014. ISSN 1864-564X. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201301027 >.
- 64 WU, B.; TONG, Z.; YUAN, X. Synthesis, characterization and catalytic application of mesoporous molecular sieves SBA-15 functionalized with phosphoric acid. **Journal of Porous Materials,** v. 19, n. 5, p. 641-647, 2012. ISSN 1573-4854. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1007/s10934-011-9515-4 >.
- 65 AMARASEKARA, A. S.; OWEREH, O. S. Synthesis of a sulfonic acid functionalized acidic ionic liquid modified silica catalyst and applications in the

hydrolysis of cellulose. **Catalysis Communications,** v. 11, n. 13, p. 1072-1075, 7/26/ 2010. ISSN 1566-7367. Disponível em: < //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736710001536 >.

- 66 GILL, C. S.; PRICE, B. A.; JONES, C. W. Sulfonic acid-functionalized silicacoated magnetic nanoparticle catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 251, n. 1, p. 145-152, 10/1/ 2007. ISSN 0021-9517. Disponível em: < //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951707002680 >.
- 67 LIU, Y.-L. et al. Chitosan–Silica Complex Membranes from Sulfonic Acid Functionalized Silica Nanoparticles for Pervaporation Dehydration of Ethanol–Water Solutions. **Biomacromolecules,** v. 6, n. 1, p. 368-373, 2005/01/01 2005. ISSN 1525-7797. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1021/bm049531w >.
- 68 THILAKARATNE, R.; TESSONNIER, J.-P.; BROWN, R. C. Conversion of methoxy and hydroxyl functionalities of phenolic monomers over zeolites. **Green Chem.**, 2016. ISSN 1463-9262

1463-9270.

69 MARTÍNEZ, C. et al. Stabilized hierarchical USY zeolite catalysts for simultaneous increase in diesel and LPG olefinicity during catalytic cracking. **Catalysis Science & Technology,** v. 3, n. 4, p. 972, 2013. ISSN 2044-4753

2044-4761.

70 REZAEI, P. S.; SHAFAGHAT, H.; DAUD, W. M. A. W. Aromatic hydrocarbon production by catalytic pyrolysis of palm kernel shell waste using a bifunctional Fe/HBeta catalyst: effect of lignin-derived phenolics on zeolite deactivation. **Green Chem.**, 2016. ISSN 1463-9262

1463-9270.

 WANG, H. et al. Efficient Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose on Mesoporous HZSM-5 Supported Ru Catalysts. Topics in Catalysis, v. 58, n. 10-11, p. 623-632, 2015. ISSN 1022-5528

1572-9028.

- 72 VAN DE VYVER, S.; ROMAN-LESHKOV, Y. Metalloenzyme-Like Zeolites as Lewis Acid Catalysts for CC Bond Formation. **Angew Chem Int Ed Engl,** v. 54, n. 43, p. 12554-61, Oct 19 2015. ISSN 1521-3773 (Electronic)
- 1433-7851 (Linking). Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26465652 >.
- 73 BUI, L. et al. Domino reaction catalyzed by zeolites with Bronsted and Lewis acid sites for the production of gamma-valerolactone from furfural. Angew Chem Int Ed Engl, v. 52, n. 31, p. 8022-5, Jul 29 2013. ISSN 1521-3773 (Electronic)
- 1433-7851 (Linking). Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23757377 >.
- 74 WEINGARTEN, R. et al. Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites. **Journal of Catalysis,** v. 279, n. 1, p. 174-182, 2011. ISSN 00219517.
- SOBRINHO, E. V. et al. Disproportionation of ethylbenzene over deeply dealuminated Y zeolites. Applied Catalysis A: General, v. 127, n. 1–2, p. 157-164, 6/22/1995. ISSN 0926-860X. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0926860X95000666 >.
- 76 SOBRINHO, E. V. Preparação e caracterização da zeólita Y com alto teor de silício obtida por desaluminização em série. 1993. (Doutorado). Programa de pós graduação em engenharia química da Universidade Federal de São Carlos, Universidade de São Carlos

- 77 CHAMBON, F. et al. Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 105, n. 1-2, p. 171-181, 2011. ISSN 09263373.
- MOLINER, M.; ROMAN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M. E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water.
 Proc Natl Acad Sci U S A, v. 107, n. 14, p. 6164-8, Apr 6 2010. ISSN 1091-6490 (Electronic)
- 0027-8424 (Linking). Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20308577 >.
- 79 CHEN, J.; LU, F.; XU, J. Formation of uniform hollow nanocages with heteroatom-doped MCM-41 structures. **RSC Advances**, v. 5, n. 7, p. 5068-5071, 2015. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1039/C4RA13959C >.
- 80 LANE, G. S.; MODICA, F. S.; MILLER, J. T. Platinum/zeolite catalyst for reforming n-hexane: Kinetic and mechanistic considerations. **Journal of Catalysis,** v. 129, n. 1, p. 145-158, 1991/05/01 1991. ISSN 0021-9517. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002195179190018Y >.
- GALIASSO TAILLEUR, R. R. Catalyst Deactivation during Upgrade of Light Catalytic Cracking Gas Oil to Ultralow-Sulfur and Low-Aromatic Diesel.
 Energy & Fuels, v. 22, n. 3, p. 1509-1518, 2008/05/01 2008. ISSN 0887-0624. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1021/ef700713v >.
- 82 RASPOLLI GALLETTI, A. M. et al. A novel microwave assisted process for the synthesis of nanostructured ruthenium catalysts active in the hydrogenation of phenol to cyclohexanone☆. Applied Catalysis A: General, v. 350, n. 1, p. 46-52, 2008. ISSN 0926860X.

- 83 ANTONETTI, C. et al. Novel microwave synthesis of ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes active in the selective hydrogenation of p-chloronitrobenzene to p-chloroaniline. **Applied Catalysis A: General,** v. 421-422, p. 99-107, 2012. ISSN 0926860X.
- 84 YANG, C.-H.; GOODWIN, J. G. Particle size dependence for CO chemisorption on supported Ru catalysts. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, v. 20, n. 1, p. 13-18, 1982. ISSN 1588-2837. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1007/BF02063576 >.

85 NEGAHDAR, L. Kinetic investigation of the hydrolytic hydrogenation of oligosaccharides to sorbitol. 2014. Aachen University

- 86 MAYERS, C. P.; HABESHAW, J. A. Depression of Phagocytosis: A Nonthermal Effect of Microwave Radiation as a Potential Hazard to Health. International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry and Medicine, v. 24, n. 5, p. 449-461, 1973/01/01 1973. ISSN 0020-7616. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1080/09553007314551331 >.
- 87 PERREUX, L.; LOUPY, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. **Tetrahedron,** v. 57, n. 45, p. 9199-9223, 11/5/ 2001. ISSN 0040-4020. Disponível em:

 //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004040200100905X >.
- SHAZMAN, A. et al. Examining for possible non-thermal effects during heating in a microwave oven. Food Chemistry, v. 103, n. 2, p. 444-453, // 2007. ISSN 0308-8146. Disponível em: < //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814606006704 >.
- 89 HORIKOSHI, S.; KAJITANI, M.; SERPONE, N. The microwave-/photoassisted degradation of bisphenol-A in aqueous TiO2 dispersions revisited: Reassessment of the microwave non-thermal effect. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 188, n. 1, p. 1-4, 4/30/ 2007. ISSN 1010-

6030. Disponível em: //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603006005855 >.

90 GALEMA, S. A. Microwave chemistry. Chemical Society Reviews, v. 26, n. 3, p. 233-238, 1997. ISSN 0306-0012. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1039/CS9972600233

http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/1997/CS/cs9972600233 >.

- 91 ROY, I.; GUPTA, M. N. Non-thermal effects of microwaves on proteasecatalyzed esterification and transesterification. **Tetrahedron**, v. 59, n. 29, p. 5431-5436, 7/14/ 2003. ISSN 0040-4020. Disponível em: < //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402003008676 >.
- WROE, R.; ROWLEY, A. T. Evidence for a non-thermal microwave effect in the sintering of partially stabilized zirconia. Journal of Materials Science, v. 31, n. 8, p. 2019-2026, 1996// 1996. ISSN 1573-4803. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1007/BF00356621

http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00356621>.

93 JACOB, J.; CHIA, L. H. L.; BOEY, F. Y. C. Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials. Journal of Materials Science, v. 30, n. 21, p. 5321-5327, 1995// 1995. ISSN 1573-4803. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1007/BF00351541</p>

http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00351541>.

KUSEMA, B. T. et al. Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified mesoporous catalyst. Catalysis Today, v. 196, n. 1, p. 26-33, 11/30/2012. ISSN 0920-5861. Disponível em: < //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586112001174 >.

<

- KUSEMA, B. T. et al. Selective Hydrolysis of Arabinogalactan into Arabinose and Galactose Over Heterogeneous Catalysts. Catalysis Letters, v. 141, n. 3, p. 408-412, 2011. ISSN 1572-879X. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1007/s10562-010-0530-x >.
- 96 MAKI-ARVELA, P. et al. Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses-a review. **Chem Rev,** v. 111, n. 9, p. 5638-66, Sep 14 2011. ISSN 1520-6890 (Electronic)
- 0009-2665 (Linking). Disponível em: < http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21682343 >.
- 97 MURZIN, D. Y. et al. Arabinogalactan hydrolysis and hydrolytic hydrogenation using functionalized carbon materials. **Catalysis Today**, v. 257, Part 2, p. 169-176, 11/15/ 2015. ISSN 0920-5861. Disponível em: < //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058611400501X >.
- 98 ROMANO, P. N. et al. Microwave-Assisted Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol Employing a Green and Noble Metal-Free Copper Catalyst. ChemSusChem, v. 9, n. 24, p. 3387-3392, 2016. ISSN 1864-564X. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201601398 >.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

- 1 ALMEIDA, J.M.A.R. ; DA VIÀ, L. ; DEMMA CARÀ, P. ; CARVALHO, Y. ; ROMANO, P.N. ; PEÑA, J.A.O. ; SMITH, L. ; Sousa-Aguiar, E.F. ; LOPEZ-SANCHEZ, J.A. . Screening of mono- and bi-functional catalysts for the one-pot conversion of cellobiose into sorbitol. Catalysis Today (Print) , v. 1, p. 1-7, 2016.
- 2 Sousa-Aguiar, Eduardo F.; ALMEIDA, JOÃO M. A. R. DE ; ROMANO, PEDRO N. ; FERNANDES, RODRIGO P. ; CARVALHO, YURI . GREEN CHEMISTRY: THE EVOLUTION OF A CONCEPT. Química Nova (Impresso), v. 1, p. 1, 2014.
- 3 ROMANO, PEDRO N. ; DE'ALMEIDA, JOÃO M. A. R. ; CARVALHO, YURI ; PRIECEL, PETER ; FALABELLA'SOUSA-AGUIAR, EDUARDO ; LOPEZ-SANCHEZ, JOSE A. . Microwave-Assisted Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol Employing a Green and Noble Metal-Free Copper Catalyst. ChemSusChem (Weinheim. Print) , v. 9, p. 3387-3392, 2016.
- 4 CARVALHO, Y. ; ALMEIDA, J. M. A. R. ; ROMANO, P. N. ; FARRANCE, K. ; DEMMA CARÀ, P. ; PEREIRA, N. ; LOPEZ-SANCHEZ, J. A. ; SOUSA-AGUIAR, E. F. . Nanosilicalites as Support for β-Glucosidases Covalent Immobilization. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 1, p. 1-11, 2017.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- 1 1 ALMEIDA, JOÃO M. A. R. DE ; CARVALHO, YURI ; ROMANO, P. N. ; CARA, P. D. ; VITOR SOBRINHO, E. ; SANCHEZ, J. A. L. ; SOUSA-AGUIAR, EDUARDO F. 5 min microwave assisted preparation of Ru loaded H-USY zeolites and its application in the microwave assisted one-pot conversion of biomass into polyhydric alcohols. 2016. (18Th IZC).
- 2 ALMEIDA, J. M. A. R. DE ; CARA, P, D. ; ROMANO, P. N. ; CARVALHO, YURI ; SOUSA-AGUIAR, EDUARDO F. ; SANCHEZ, J. A. L. One-Pot Conversion of Cellobiose into Sugar Alcohols Over Bifunctional Catalysts 2015. (3rd CATBIOR).
- 3 3 CARVALHO, YURI ; ALMEIDA, JOÃO M. A. R. DE ; ROMANO, P. N. ; FARRANCE, K. ; CARA, P. D. ; PEREIRA JUNIOR, N. ; SANCHEZ, J. A. L. ; SOUSA-AGUIAR, EDUARDO F. . Does size matter? Application of nanozeolites on enzyme immobilization for efficient conversion of biomass.. 2016. (18Th IZC).
- 4 A ROMANO, P. N.; ALMEIDA, J. M. A. R. ; CARVALHO, Y. ; PRIECEL, P. ; SOUSA-AGUIAR, EDUARDO F. ; SANCHEZ, J. A. L. . Selective Hydrogenation of Biomass Derived Furfural to 2-methylfuran a promising biofuel candidate 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).