

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Nº 75

P

P

E

Q



**TESE DE DOUTORADO**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES  
HETEROGÊNEOS PARA A GERAÇÃO DE  
ISOSSORBIDA A PARTIR DA CELULOSE**

*Jean Héilton Lopes dos Santos*

*Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Celmy Maria Bezerra de Menezes  
Barbosa*

*Prof. Dr. César Augusto Moraes de abreu*

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JEAN HÉLITON LOPES DOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A  
GERAÇÃO DE ISOSSORBIDA A PARTIR DA CELULOSE

RECIFE  
2017

**JEAN HÉLITON LOPES DOS SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A  
GERAÇÃO DE ISOSSORBIDA A PARTIR DA CELULOSE**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

S237d Santos, Jean Héilton Lopes dos.  
Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a geração de isossorbida a partir da celulose / Jean Héilton Lopes dos Santos. - 2017.  
174 folhas, il., tabs. e simbs.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

Inclui Referências, Apêndices e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Celulose. 3. Isossorbida. 4. Conversão. 5. Catalisadores heterogêneos. 6. Carvões ativados. I. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes (Orientadora). II. Abreu, César Augusto Moraes de (Orientador). III. Título

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-312

## **JEAN HELITON LOPES DOS SANTOS**

### **DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A GERAÇÃO DE ISOSSORBIDA A PARTIR DA CELULOSE**

Tese submetida ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos  
Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise  
Aprovado em: 15/08/2017.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Orientador acadêmico)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Orientador acadêmico)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler (Examinador científico externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Jorge Vinicius Fernandes Lima (Examinador científico externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Sebastião José de Melo (Examinador científico externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador científico interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador científico interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

A **Minha avó Raquel** (*in memoriam*) e minha **mãe Leni** que sempre confiaram em mim e me deram todas as condições necessárias para eu poder estudar, e que dignamente me apresentaram à importância da família e o caminho da honestidade e persistência.

Às mulheres da minha vida: **Marta** (esposa), **Anália** e **Beatriz** (filhas).

A Profa. **Celmy** que sempre me incentivou ao longo de minha graduação e pós-graduação com toda dedicação, paciência e carinho.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a DEUS, que sempre esteve comigo em todos os momentos de minha vida, proporcionando mais uma conquista em minha vida.

A Leni minha mãe, minhas irmãs Tania e Raquel, por sempre estarem me apoiando em todos os desafios, e pelo apoio constante e carinho em todas as horas.

A minha esposa Marta, foi fundamental na conclusão deste trabalho.

A estimada e querida orientadora Prof.<sup>a</sup> Celmy Barbosa, e ao Prof. Cesar Abreu pela convivência e conhecimentos adquiridos no desenvolvimento deste trabalho.

A meu amigo Celso Lima, Juan Alba e Valmir Lima pelo apoio nos experimentos reacionais e análises cromatográficas. E também ao amigo Fabio Nascimento pela imensa ajuda na resolução matemática da modelagem cinética.

Aos Coordenadores dos Laboratórios: Processos Catalíticos - LPC (Prof. Nelson Medeiros), Engenharia Ambiental e da Qualidade – LEAQ (Profa. Marta Duarte), Tecnologias Limpas – LaTecLim (Prof. José Geraldo), Laboratório de Cromatografia Instrumental – LCI (Prof. Schuler), todos no Departamento de Engenharia Química da UFPE, pelo apoio e uso das instalações no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Coordenador do Laboratório de Síntese de Catalisadores – LSCat da UFAL, Prof. Antonio Osimar, pelo suporte nas caracterizações e a sua equipe. Em especial aos colegas Fernanda Lima e Lenivaldo Valério.

Ao Prof. Dr. Elvis França do SEAMB/CRCN no apoio da caracterização por EDXFR e aos doutorandos July e Denilson, ambos do SEAMB.

A GranBio e ao Osmar Carvalho Netto e José Antonio Bressiani, pelo apoio e fornecimento da biomassa.

O autor agradece ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (Cetene) por fornecer equipamento e suporte técnico nos experimentos envolvendo microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Especialmente a Wilson Souza e ao Dyego Oliveira na assistência técnica durante os ensaios do (FTIR) e (MEV) respectivamente, desenvolvido no Cetene, Recife, PE, Brasil.

À **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP**, à **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP** e à **PETROBRAS**, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 28**, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

A UFPE, em especial ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, e a todos os professores do Programa da Pós-Graduação.

E a todos aqueles que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

*Que eu jamais me esqueça que Deus me ama infinitamente, que um pequeno grão de alegria e esperança dentro de cada um é capaz de mudar e transformar qualquer coisa, pois...*

*A vida é construída nos sonhos e concretizada no amor.*

(Chico Xavier)

*Cada dia que amanhece assemelha-se a uma página em branco, na qual gravamos os nossos pensamentos, ações e atitudes. Na essência, cada dia é a preparação de nosso próprio amanhã.*

(Chico Xavier)

## RESUMO

A conversão da biomassa em produtos químicos e combustíveis renováveis tem recebido uma atenção significativa como um meio para a sociedade sustentável. A biomassa mais abundante é a celulose, e sua conversão em produtos químicos finos é uma questão importante e um grande desafio nos campos de pesquisa de energia e meio ambiente. Muitos estudos relativos à conversão catalítica direta de celulose em produtos de química fina estão sendo desenvolvidos. Um intermediário importante desta síntese é a isossorbida, que tem aplicação ampla em produtos farmacêuticos, produtos químicos, polímeros e em biocombustíveis. Sua produção industrial ocorre pela desidratação de sorbitol usando um catalisador ácido forte. Entre os catalisadores heterogêneos, os catalisadores metálicos suportados têm sido apontados como uma escolha atraente para promoverem a transformação da celulose devido à sua atividade e estabilidade. O objetivo principal deste trabalho foi a obtenção da isossorbida a partir da conversão da celulose, utilizando catalisadores à base de Rutênio suportado em carvão ativado, funcionalizado. Foram preparados carvões e carvões ativados quimicamente (agentes ativantes  $ZnCl_2$  e  $HNO_3$ ) oriundos do bagaço de cana-de-açúcar do processo de etanol de segunda geração. Carvões estes denominados de  $CB_{Zn}$ ,  $CB_{HNO_3}$ , CB e CC (carvão comercial). Os catalisadores de Ru e Pd suportados em carvões ativados foram preparados por impregnação úmida, de forma a se obter um teor metálico de 5%. Na caracterização desses materiais foram utilizadas as técnicas como análise imediata, análise elementar, espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (FRX-EDS), difração de raios X (DRX), medida de área superficial por adsorção de  $N_2$  (BET), microscopia eletrônico de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (ATG), determinação do pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). Os produtos obtidos foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência. Foram estudadas transformações da celulose a isossorbida com 4 catalisadores: Ru/CC, Ru/ $CB_{Zn}$ , Pd/CC e Pd/ $CB_{Zn}$ . Condições experimentais: reator Parr sob pressão de  $H_2$  (3,5 MPa), massa de catalisador de 0,2 g, temperatura de 235°C, pH 4,5 do meio reacional, agitação de 500 rpm e tempo de reação de 6 horas; massa de celulose de 2 g em 200 mL de água deionizada. Resultados de EDXFR indicaram incorporação de 4,5% e 4,3% para Ru/CC e Ru/ $CB_{Zn}$ , 5,2% e 4,6% para Pd/CC e Pd/ $CB_{Zn}$ , a caracterização estrutural demonstrou que não houve mudanças significativas em suas estruturas. O carvão ativado com zinco apresentou uma acidez favorável abaixo do pH 5. As avaliações cinéticas evidenciaram uma conversão da celulose acima de 70%, com rendimentos máximos em isossorbida de 30, 25, 15 e 20% e seletividade máxima em isossorbida de 40, 33, 20 e 19% para os catalisadores Ru/CC, Ru/ $CB_{Zn}$ , Pd/CC e Pd/ $CB_{Zn}$ , respectivamente. À cinética de reação foram aplicados os modelos cinéticos pseudo-homogêneo e Langmuir-Hinshelwood, e foi evidenciado um bom ajuste para ambos os modelos, os quais descreveram bem os dados experimentais. O trabalho demonstrou uma perspectiva promissora de conversão da celulose para geração de produtos químicos finos, como a isossorbida.

Palavras-chave: Celulose. Isossorbida. Conversão. Catalisadores heterogêneos. Carvões ativados.

## ABSTRACT

The conversion of biomass into chemicals and renewable fuels has received significant attention as a means for sustainable society. The most abundant biomass is cellulose, and its conversion into fine chemicals is an important issue and a major challenge in the fields of energy and environment research. Many studies on the direct catalytic conversion of cellulose into fine chemicals are being developed. An important intermediary of this synthesis is isosorbide, which has broad application in pharmaceuticals, chemicals, polymers and biofuels. Its industrial production occurs by the dehydration of sorbitol using a strong acid catalyst. Among the heterogeneous catalysts, supported metal catalysts have been singled out as an attractive choice to promote cellulose transformation due to their activity and stability. The aim of this work was to obtain isosorbide from cellulose conversion using catalysts based on ruthenium supported on activated carbon. Chemically activated carbons and charcoals were prepared (activating agents  $ZnCl_2$  and  $HNO_3$ ) derived from sugarcane bagasse second-generation ethanol process. These carbons are referred to as  $CB_{Zn}$ ,  $CB_{HNO_3}$ ,  $CB$  and  $CC$  (commercial coal). The Ru and Pd catalysts supported on activated carbons were prepared by wet impregnation to obtain a mass metallic content of 5%. In the characterization of these materials, the following techniques were used: immediate analysis, elemental analysis, X-ray fluorescence spectroscopy by energy dispersion (FRX-EDS), X-ray diffraction (XRD), surface area measurement by adsorption of  $N_2$  (BET), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (ATG), pH determination of the zero charge point ( $pH_{PCZ}$ ). The products obtained were quantified by high performance liquid chromatography. Transformations of the cellulose to isosorbide with four catalysts were studied: Ru/CC, Ru/ $CB_{Zn}$ , Pd/CC and Pd/ $CB_{Zn}$ . Experimental conditions: Parr reactor under  $H_2$  pressure (3.5 MPa), catalyst mass of 0.2 g, temperature of 508K, pH 4.5 of the reaction medium, stirring of 500 rpm and reaction time of 6 hours; 2 g cellulose mass in 200 ml of deionized water. EDXFR results showed incorporation of 4.5% to 4.3% and Ru/CC and Ru/ $CB_{Zn}$ , 5.2% and 4.6% for Pd/CC and Pd/ $CB_{Zn}$ , structural characterization has shown that there were no changes significant in their structures. The zinc activated carbon had a favorable acidity below pH 5. The kinetic evaluations evidenced a cellulose conversion above 70%, with maximum yields in isosorbide of 30, 25, 15 and 20% and maximum selectivity in isosorbide of 40, 33, 20 and 19% for the Ru/CC, Ru/ $CB_{Zn}$ , Pd/CC and Pd/ $CB_{Zn}$ , respectively. To the reaction kinetics were applied kinetic models pseudo-homogeneous and Langmuir-Hinshelwood, and it was demonstrated a good fit for both models, which describe well the experimental data. The work demonstrated a promising perspective of conversion of cellulose to generation of fine chemicals, such as isosorbide.

Keywords: Cellulose. Isosorbide. Conversion. Heterogeneous catalysts. Activated charcoals.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> -	Diagrama esquemático dos processos de conversão da biomassa.....	26
<b>Figura 2</b> -	Evolução da geração de bagaço em relação à produção de cana-de-açúcar.....	28
<b>Figura 3</b> -	Estrutura química da celulose, em destaque a celobiose (monômeros)...	31
<b>Figura 4</b> -	Estrutura da celulose indicando a disposição da celulose, hemicelulose e lignina.....	32
<b>Figura 5</b> -	Açúcares que compõem as unidades da fração hemicelulose .....	33
<b>Figura 6</b> -	Modelo estrutural das hemiceluloses .....	34
<b>Figura 7</b> -	Precusores primários da lignina .....	35
<b>Figura 8</b> -	Modelo estrutural da lignina .....	36
<b>Figura 9</b> -	Alterações estruturais do complexo celulose, hemicelulose e lignina determinadas pelo pré-tratamento .....	38
<b>Figura 10</b> -	Algumas rotas possíveis a partir da hidrólise da celulose em glicose....	43
<b>Figura 11</b> -	Mecanismo de hidrólise ácida de celulose .....	44
<b>Figura 12</b> -	Fragmentação da cadeia de celulose provocada pela hidrólise .....	45
<b>Figura 13</b> -	Representação de parte da cadeia celulósica, com a ligação 1,4- $\beta$ -glicosídica .....	46
<b>Figura 14</b> -	Rotas químicas de hidrólise da celulose em glicose e em outros produtos .....	47
<b>Figura 15</b> -	Exemplos de produtos obtidos a partir da isossorbida .....	48
<b>Figura 16</b> -	Rota de obtenção de isossorbida .....	49
<b>Figura 17</b> -	Desidratação do sorbitol com formação da isossorbida, através do sorbitano. ....	49
<b>Figura 18</b> -	Carvão ativado da Carbomafra. (a) Carvão ativado comercial em pó, (b) estrutura porosa de um carvão ativado comercial por MEV.....	53
<b>Figura 19</b> -	Desidratações do sorbitol. . ....	61
<b>Figura 20</b> -	Vias de reação principais e reações químicas para a hidrodesoxigenação de sorbitol a 235°C. ....	63
<b>Figura 21</b> -	Mecanismo de reação para a conversão da celulose em isossorbida.....	70
<b>Figura 22</b> -	Esquema de reação na hidrólise/hidrogenação da celulose em sorbitol..	70
<b>Figura 23</b> -	Rotas primárias de conversão da glicose. ....	71
<b>Figura 24</b> -	Esquema de reação da hidrogenação hidrolítica da celulose para o sorbitol via glicose. ....	72
<b>Figura 25</b> -	Mecanismo para conversão da celulose em isossorbida.....	72
<b>Figura 26</b> -	Mecanismo de reação da celulose em outros produtos.....	73
<b>Figura 27</b> -	Esquema reacional simplificado para desidratação catalítica do sorbitol	74

<b>Figura 28</b> -	Curvas experimental e simuladas para a desidratação catalítica de sorbitol usando Amberlyst™ 35 seco (7,9 % m/m), velocidade agitação = 400 rpm, temperatura = 140°C, pressão 900 mbar. (a) Modelo reação primeira ordem (b) modelo Langmuir–Hinshelwood.....	74
<b>Figura 29</b> -	Esquema de reação simplificada para desidratação de sorbitol com equações cinéticas, com constante de velocidade e de taxas correspondentes.....	75
<b>Figura 30</b> -	Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.....	76
<b>Figura 31</b> -	Preparação dos carvões e carvões ativados.....	78
<b>Figura 32</b> -	Reator Parr modelo 4843 utilizado na avaliação catalítica. (a) Visão geral do equipamento e (b) interior do reator.....	86
<b>Figura 33</b> -	Curvas de análise termogravimétrica da biomassa.....	92
<b>Figura 34</b> -	Isoterma de adsorção/dessorção da biomassa.....	93
<b>Figura 35</b> -	Difratograma de raios-X para a biomassa.....	94
<b>Figura 36</b> -	Espectro FTIR para a biomassa.....	94
<b>Figura 37</b> -	Isotermas de adsorção/dessorção dos carvões: (a) Carvão ativado com ZnCl <sub>2</sub> , (b) Carvão ativado com HNO <sub>3</sub> , (c) Carvão biomassa e (d) Carvão comercial.....	97
<b>Figura 38</b> -	Difratogramas de raios X dos materiais: (a) biomassa in natura, (b) biomassa calcinada em atmosfera de N <sub>2</sub> (c) carvão ativado com HNO <sub>3</sub> (d) carvão ativado com ZnCl <sub>2</sub> .....	98
<b>Figura 39</b> -	Curvas de ATG dos materiais: (a) biomassa calcinada em atmosfera de N <sub>2</sub> (b) carvão ativado com HNO <sub>3</sub> (c) carvão ativado com ZnCl <sub>2</sub> .....	99
<b>Figura 40</b> -	Espectros de FT-IR da biomassa, carvão da biomassa, carvões ativados e do carvão comercial (CC).....	100
<b>Figura 41</b> -	Ponto de carga zero para os carvões preparados e o comercial. pH = 2 a 11; razão (m/v) = 0,01; agitação = 300 rpm e t = 24 h.....	102
<b>Figura 42</b> -	Isotermas obtidas da caracterização textural dos catalisadores preparados: (a) Ru/CC, (b) Pd/CC, (c) Ru/CB <sub>Zn</sub> , (d) Pd/CB <sub>Zn</sub> .....	104
<b>Figura 43</b> -	Difratogramas de raios-X dos suportes e catalisadores contendo Ru e seus suportes catalíticos.....	105
<b>Figura 44</b> -	Difratogramas de raios-X dos suportes e catalisadores contendo Pd e seus suportes catalíticos.....	106
<b>Figura 45</b> -	Espectros de FTIR dos catalisadores antes e após a impregnação dos metais Ru e Pd.....	107
<b>Figura 46</b> -	Espectros de FTIR dos catalisadores preparados.....	108
<b>Figura 47</b> -	Micrografias dos materiais: (a) CB <sub>Zn</sub> , (b) Ru/CB <sub>Zn</sub> e (c) Pd/CB <sub>Zn</sub> .....	109
<b>Figura 48</b> -	Micrografias dos materiais: (a) CC, (b) Ru/CC e (c) Pd/CC.....	110

<b>Figura 49</b> - Conversão do sorbitol a isossorbida. Condições operacionais: 0,2 g de Ru/CC, T=200°C, P <sub>H2</sub> =3,5 MPa, 20 g de sorbitol, V <sub>H2O</sub> =200 mL, agitação 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 3 h.....	111
<b>Figura 50</b> - Conversão de glicose a isossorbida. Condições operacionais: 0,2 g de Ru/CC, T=200°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 20 g glicose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, agitação 400 rpm, pH 4,5 e 7 horas de reação.....	112
<b>Figura 51</b> - Conversão de Glicose a isossorbida. Condições operacionais: 0,2 g de Ru/CC, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 4,5 pH, 10 g de glicose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, 500 rpm e tempo de reação de 7 h.....	113
<b>Figura 52</b> - Conversão da celulose. Efeito do tipo catalisador. Condições operacionais: 0,2 g de catalisador, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, pH 4,5 e agitação=500 rpm e tempo de reação de 6 h.....	114
<b>Figura 53</b> - Conversão da celulose. Comparativo de duas operações em batelada. Condições operacionais: 0,2 g de catalisador, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, pH 4,5 e agitação=500 rpm e tempo de reação de 6 h.....	114
<b>Figura 54</b> - Conversão de celulose a isossorbida. Catalisador Ru/CC. Condições operacionais: 0,2 g de catalisador, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, pH 4,5 com HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6 h.....	116
<b>Figura 55</b> - Conversão de celulose a isossorbida. Catalisador Ru/CB <sub>Zn</sub> . Condições operacionais: 0,2 g de catalisador, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.....	116
<b>Figura 56</b> - Conversão de celulose a isossorbida. Catalisador Pd/CC. Condições operacionais: 0,2 g de catalisador, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, pH 4,5 com HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6 h.....	117
<b>Figura 57</b> - Conversão de celulose a isossorbida. Catalisador Pd/CB <sub>Zn</sub> . Condições operacionais: m <sub>cat</sub> =0,2g, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, m <sub>cel</sub> = 2 g (celulose), V <sub>H2O</sub> =200 mL, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.....	117
<b>Figura 58</b> - Conversão da celulose. Evolução do rendimento para isossorbida. Condições operacionais: 0,2 g de catalisador, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h .....	118
<b>Figura 59</b> - Conversão da celulose. Evolução da seletividade dos produtos. Condições de operação: catalisador Ru/CC 0,2 g de catalisador, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.....	121
<b>Figura 60</b> - Conversão da celulose. Evolução da seletividade dos produtos. Condições de operação: catalisador Ru/CB <sub>Zn</sub> 0,2 g de catalisador, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.....	122

<b>Figura 61</b> - Conversão da celulose. Evolução da seletividade dos produtos. Condições de operação: catalisador Pd/CC 0,2 g de catalisador, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.....	122
<b>Figura 62</b> - Conversão da celulose. Evolução da seletividade dos produtos. Condições de operação: catalisador Pd/CB <sub>Zn</sub> 0,2 g de catalisador, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.....	123
<b>Figura 63</b> - Conversão da glicose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo pseudohomogêneo versus experimental. Condições operacionais: 0,2 g Ru/CC, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 10 g glicose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, pH 4,5 com adição de HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6,5 h.....	127
<b>Figura 64</b> - Conversão da glicose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo Langmuir-Hishelwood versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Ru/CC, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 10 g glicose, V <sub>H2O</sub> =200 mL, agitação=500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6,5 h.....	127
<b>Figura 65</b> - Mecanismo proposto de conversão da celulose em isossorbida.....	129
<b>Figura 66</b> - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo pseudo-homogêneo versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Ru/CC, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, pH 4,5 com HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6 h.....	129
<b>Figura 67</b> - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo pseudo-homogêneo versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Ru/CB <sub>Zn</sub> , T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h....	130
<b>Figura 68</b> - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo pseudo-homogêneo versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Pd/CC, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, pH 4,5 com HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6 h.....	131
<b>Figura 69</b> - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo pseudo-homogêneo versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Pd/CB <sub>Zn</sub> , T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h....	131
<b>Figura 70</b> - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo Langmuir-Hinshelwood versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Ru/CC, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, pH 4,5 com HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6 h.....	133

- Figura 71** - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo Langmuir-Hinshelwood versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Ru/CB<sub>Zn</sub>, T=235°C, P<sub>H2</sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h..... 133
- Figura 72** - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo Langmuir-Hinshelwood versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Pd/CC, T=235°C, P<sub>H2</sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, pH 4,5 com HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6 h..... 134
- Figura 73** - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo Langmuir-Hinshelwood versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Pd/CB<sub>Zn</sub>, T=235°C, P<sub>H2</sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h..... 134

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Composição média do bagaço e palha de cana-de-açúcar .....	29
<b>Tabela 2 -</b>	Diferenças entre celulose e hemicelulose .....	34
<b>Tabela 3 -</b>	Processos de pré-tratamentos da biomassa .....	39
<b>Tabela 4 -</b>	Aplicações da isossorbida na indústria do petróleo .....	50
<b>Tabela 5 -</b>	Classificação do resíduo bagaço de cana-de-açúcar do processo de Etanol 2G.....	78
<b>Tabela 6 -</b>	Variáveis empregadas na preparação dos carvões e carvões ativados...	79
<b>Tabela 7 -</b>	Informações sobre o carvão ativado da Carbomafra S.A.....	80
<b>Tabela 8 -</b>	Catalisadores preparados e nomenclaturas .....	81
<b>Tabela 9 -</b>	Característica da biomassa utilizada como matéria-prima.....	91
<b>Tabela 10 -</b>	Resultados obtidos da caracterização textural da biomassa, dos carvões preparados e o carvão comercial utilizados no trabalho.....	96
<b>Tabela 11 -</b>	Concentração de rutênio e paládio por EDXRF para os catalisadores preparados.....	103
<b>Tabela 12 -</b>	Caracterização textural por adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para os catalisadores preparados, do carvão comercial e do CB <sub>Zn</sub> .....	103
<b>Tabela 13 -</b>	Comparativo de resultados da conversão da celulose em isossorbida....	120
<b>Tabela 14 -</b>	Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos aplicados. Processo de conversão da glicose a isossorbida. Condições: 0,2g Ru/CC, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 10 g glicose, V <sub>H2O</sub> =200 mL, agitação=500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 7 h.....	128
<b>Tabela 15 -</b>	Valores dos parâmetros do modelo cinético pseudo-homogêneo. Processo de conversão da celulose a isossorbida. Condições operacionais: 0,2g catalisador, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.....	132
<b>Tabela 16 -</b>	Valores dos parâmetros do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Processo de conversão da celulose a isossorbida. Condições operacionais: 0,2g catalisador, T=235°C, P <sub>H2</sub> = 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H <sub>2</sub> O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h	135

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1,4 S	1,4 sorbitan
2G	Segunda geração
ATG	Análise Termogravimétrica
B1	Biomassa com granulometria média de 0,500 – 0,300 mm
B2	Biomassa com granulometria média de 0,212 – 0,150 mm
B3	Biomassa com granulometria média de 0,150 – 1,00 mm
BET	Braunauer, Emmet e Teller
BPA	Bisfenol-A
BTL	Biomass to Liquid
C.A (AC)	Carvão ativado
B	biomassa
CB <sub>Zn</sub>	Carvão 1 com agente ativante ZnCl <sub>2</sub>
CB <sub>HNO<sub>3</sub></sub>	Carvão 2 com agente ativante HNO <sub>3</sub>
CB <sub>N<sub>2</sub></sub>	Carvão 3
CC	Carvão Comercial
Cel	celulose
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CRCN/CNEN	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste, unidade da Comissão Nacional de Energia Nuclear
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
DRX	Difração de raios-X
EDXRF	Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
G	Glicose
HPA	Heteropoliácidos
IR	Índice de refração
IS	Isossorbida
LH	Langmuir-Hinshelwood
LaTecLim	Laboratório de Tecnologias Limpas
LCI	Laboratório de Cromatografia Instrumental
LEAQ	Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade
LPC	Laboratório de Processos Catalíticos
LSCat	Laboratório de Síntese de Catalisadores – LSCat da UFAL
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OP	Produtos
pH <sub>pcz</sub>	pH do ponto de carga zero
Pd/CB <sub>Zn</sub>	Catalisador de paládio em carvão ativado de biomassa
Pd/CC	Catalisador de paládio em carvão comercial
PET	Poliétileno tereftalato
PID	Proporcional integral derivativo

PPR-200	Planta de pirólise rápida de biomassa
RMSD	Desvio quadrático médio
rpm	Rotações por minuto
Ru/CB <sub>Zn</sub>	Catalisador de rutênio em carvão ativado de biomassa
Ru/CC	Catalisador de rutênio em carvão comercial
S	Sorbitol
SB	Outros Sorbitans
TG-FTIR	Termogravimetria acoplada a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco

## LISTAS DE SÍMBOLOS

$C_A$	Concentração molar do reagente A	$\text{mol.L}^{-1}$
$C_B$	Concentração molar do produto B	$\text{mol.L}^{-1}$
$C_C$	Concentração molar do produto C	$\text{mol.L}^{-1}$
$C_D$	Concentração molar do produto D	$\text{mol.L}^{-1}$
$C_E$	Concentração molar do produto E	$\text{mol.L}^{-1}$
$C_F$	Concentração molar do produto F	$\text{mol.L}^{-1}$
$k_1$	Constante de velocidade de desidratação do sorbitol (SB) em sorbitano (ST)	$\text{min}^{-1}$
$k_2$	Constante de velocidade de desidratação do sorbitano (ST) em isossorbida (IS)	$\text{min}^{-1}$
$k_3$	Constante de velocidade de formação de outros Sorbitanos (OT)	$\text{min}^{-1}$
$k_1$	Constante de velocidade de hidrólise da celulose	$\text{min}^{-1}$
$k_2$	Constante de velocidade de consumo da glicose em sorbitol	$\text{min}^{-1}$
$k_3$	Constante de velocidade de desidratação do sorbitol em 1,4 sorbitan	$\text{min}^{-1}$
$k_4$	Constante de velocidade de desidratação do sorbitol em outros produtos	$\text{min}^{-1}$
$k_5$	Constante de velocidade de desidratação do 1,4 sorbitan em isossorbida	$\text{min}^{-1}$
$K_A$	Constante de Adsorção da celulose	$\text{mol}^{-1}$
$K_B$	Constante de Adsorção da glicose	$\text{mol}^{-1}$
$K_C$	Constante de Adsorção do sorbitol	$\text{mol}^{-1}$
$K_D$	Constante de Adsorção do sorbitan	$\text{mol}^{-1}$
$m_b$	Massa de biomassa inicial carregada no reator	g
$m_{\text{cat}}$	Massa do catalisador	g
$m_{\text{cf}}$	Massa final do carvão ativado obtida ao término da pirólise	g
V	Volume	L
R	Rendimento	%
t	tempo	min
$U_{\text{mb}}$	Umidade percentual da biomassa	%

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
<b>2.1</b>	<b>Biomassa.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2</b>	<b>Cana-de-açúcar.....</b>	<b>27</b>
2.2.1	Bagaço de cana-de-açúcar.....	29
2.2.2	Constituição da celulose.....	31
2.2.3	Bagaço de cana oriundo do etanol de segunda geração.....	37
<b>2.3</b>	<b>Transformações da celulose.....</b>	<b>42</b>
2.3.1	Hidrólise.....	42
<b>2.4</b>	<b>Produção de isossorbida.....</b>	<b>47</b>
<b>2.5</b>	<b>Catalisadores metálicos.....</b>	<b>50</b>
<b>2.6</b>	<b>Materiais carbonáceos.....</b>	<b>52</b>
2.6.1	Carvões ativados.....	53
2.6.2	Carvões ácidos.....	55
<b>2.7</b>	<b>Catalisadores suportados em carvão ativado.....</b>	<b>59</b>
<b>2.8</b>	<b>Reações catalíticas para produção de sorbitol e isossorbida.....</b>	<b>61</b>
2.8.1	Mecanismos estudados na conversão de celulose a sorbitol e a isossorbida.....	70
2.8.2	Estudos cinéticos do processo de conversão de celulose e sorbitol em isossorbida .....	73
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	76
<b>3.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>76</b>
3.1.1	Matéria prima: biomassa residual.....	76
3.1.1.1	<i>Classificação granulométrica do resíduo de biomassa.....</i>	<i>77</i>
3.1.2	Preparação dos carvões ativados.....	78
<b>3.2</b>	<b>Preparação dos catalisadores.....</b>	<b>81</b>
3.2.1	Caracterização dos materiais preparados.....	81
3.2.1.1	Análise imediata e análise elementar.....	82
3.2.1.2	<i>Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia .....</i>	<i>82</i>
3.2.1.3	Área superficial específica- Medida de adsorção de N <sub>2</sub> .....	83
3.2.1.4	Difração de raios X.....	83
3.2.1.5	Análises termogravimétricas .....	83
3.2.1.6	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	84
3.2.1.7	Microscopia eletrônica de varredura .....	85
3.2.1.8	Determinação do pH do ponto de carga zero.....	85
<b>3.3</b>	<b>Avaliação catalítica.....</b>	<b>86</b>
3.3.1	Quantificação dos compostos por cromatografia líquida de alta eficiência.....	87
<b>3.4</b>	<b>Estudos cinéticos e modelagem do processo.....</b>	<b>87</b>
3.4.1	Estudos cinéticos.....	88
3.4.2	Modelagem do processo de conversão da celulose.....	88

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
<b>4.1</b>	<b>Caracterização da matéria-prima residual.....</b>	<b>91</b>
4.1.1	Análise imediata e análise elementar.....	91
4.1.2	Análise termogravimétrica .....	92
4.1.3	Área superficial específica – Medida de adsorção de N <sub>2</sub> .....	93
4.1.4	Difração de raios-X.....	93
4.1.5	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	94
<b>4.2</b>	<b>Caracterização dos carvões ativados.....</b>	<b>95</b>
4.2.1	Caracterização textural.....	95
4.2.2	Difração de raios-X.....	97
4.2.3	Análise termogravimétrica .....	99
4.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	100
4.2.5	Determinação do pH do ponto de carga zero .....	101
<b>4.3</b>	<b>Caracterização dos catalisadores preparados.....</b>	<b>102</b>
4.3.1	Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia.....	103
4.3.2	Caracterização textural por medida de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	103
4.3.3	Difração de raios-X .....	104
4.3.4	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	107
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura .....	108
<b>4.4</b>	<b>Avaliação cinética e modelagem.....</b>	<b>111</b>
4.4.1	Estudos cinéticos.....	111
4.4.2	Modelagem matemática do processo de conversão da celulose.....	124
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	137
<b>5.1</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>137</b>
<b>5.2</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>137</b>
	REFERENCIAS .....	139
	APENDICES .....	157
	ANEXOS .....	170

## 1 INTRODUÇÃO

A tendência mundial para o avanço científico e tecnológico na área de novos materiais destaca a importância da utilização, reutilização e reciclagem de resíduos industriais e agroindustriais como matéria-prima nos processos de produção, com o intuito de diminuir o uso de materiais nobres (DHYANI; BHASKAR, 2017). As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos, para a geração de produtos que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa como um recurso promissor por sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (RIBEIRO *et al.*, 2017a; ROMERO *et al.*, 2016; ZABED *et al.*, 2016).

Diante da necessária busca por essas fontes de energias limpas e renováveis, o estudo de biocombustíveis tem se apresentado como uma alternativa viável para a minimização destes problemas. Neste cenário, os biocombustíveis que vêm ganhando mais destaque são o etanol e o biodiesel (BRITISH PETROLEUM, 2012). No entanto, a pirólise é uma tecnologia bastante utilizada para a conversão de biomassa em hidrocarbonetos e combustíveis alternativos (CAI *et al.*, 2017).

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), a energia de biomassa representa cerca de 14% do fornecimento de energia primária no mundo. A biomassa lignocelulósica é o material mais abundante e renovável no mundo para a produção de biocombustíveis, que pode ser usado como uma alternativa para substituir os recursos fósseis. Resíduos agrícolas e resíduos florestais são as matérias-primas de biomassas mais promissoras por sua abundância e custo relativamente baixo (COLLARD; BLIN, 2014).

O Brasil se destaca neste cenário por ter sua matriz energética mais limpa que a maioria dos países, uma vez que a participação de fontes de energias renováveis é maior que a de fontes não renováveis, destacando-se a biomassa em terceiro lugar (EPE, 2016). Um exemplo de resíduo de biomassa que é amplamente gerado na produção de açúcar e álcool no Brasil, e em outros países como Índia, Cuba e China, é o bagaço da cana-de-açúcar, um resíduo lignocelulósico com grande potencial de transformação em um grande número de compostos químicos, incluindo o bioetanol (CARVALHO, 2011; EPE, 2016; KUMAR *et al.*, 2015).

A biomassa lignocelulósica é principalmente composta de celulose, hemicelulose e lignina. A celulose também tem sido objeto de estudos de pesquisa, uma vez que, pode ser convertida em sorbitol (MORITA *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2017b; XI *et al.*, 2013, ZHAO *et al.*, 2015), produto bastante utilizado na indústria alimentícia. Subsequentemente, a desidratação do sorbitol pode fornecer produtos químicos muito valiosos, como o anidrosorbitol

(sorbitano) e a isossorbida, uma plataforma química (DABBAWALLA *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2013; VILCOCQ *et al.*, 2012).

A isossorbida apresenta diversas aplicações especiais como na produção de cosméticos, na biomedicina, como uma alternativa promissora de bisfenol, também conhecido como BPA, substância química orgânica que constitui a unidade básica (intermediária) de polímeros e revestimentos de alto desempenho, principalmente plásticos policarbonatos para minimizar a poluição ambiental (CAO *et al.*, 2016; LIANG *et al.*, 2011). Na indústria farmacêutica, a isossorbida na forma de dinitrato, tem sua aplicação é importante no tratamento de angina peitoral e varizes de esôfago, uma vez que, diminui a pressão sanguínea e o ritmo cardíaco (GOHIL, 2009). A isossorbida também pode ser utilizada na produção de garrafas de polietileno tereftalato (PET) para aumentar sua rigidez em aplicações que demandam altas temperaturas (LIANG *et al.*, 2011).

Dessa forma, produzir isossorbida a partir de celulose é um desafio interessante no desenvolvimento das condições otimizadas do processo, notadamente na formulação de catalisadores contendo suporte preparado da decomposição do bagaço de cana-de-açúcar.

A isossorbida pode ser obtida através, com uso de catalisadores homogêneos e heterogêneos, da desidratação do sorbitol em altas temperaturas e na presença de catalisadores ácidos como o  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  e  $H_3PO_4$  (BHATIA, 2002; DUTTA; PAL, 2014). A catálise heterogênea permite o desenvolvimento de processos ambientalmente corretos que levam à formação seletiva de produtos de valor agregado a partir da celulose (DHEPE; FUKUOKA, 2008). Espera-se também que catalisadores sólidos sejam favoráveis para a conversão de celulose devido à sua facilidade de separação da mistura reacional, reutilização e aplicabilidade para várias condições de reação (KOBAYASHI *et al.*, 2011a).

Os catalisadores de rutênio (Ru) se apresentam como eficazes na transformação de celulose em carboidratos (LAZARIDIS *et al.*, 2017; DHYANI; BHASKAR, 2017). Materiais de carbono, como o carbono ativado e nanotubos de carbono são conhecidos como resistentes ao calor e tolerantes à água, por isso catalisadores com metais suportados em carvões ativados têm sido estudados (KRISTIANTO *et al.*, 2017; LAZARIDIS *et al.*, 2017; VAN DE VYVER *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2015).

Muitas pesquisas têm sido realizadas visando desenvolver um catalisador eficiente na reação de desidratação do sorbitol para isossorbida (CAO *et al.*, 2016; LEO *et al.*, 2016; LIMA, 2016; POLAERT *et al.*, 2013; RUSU *et al.*, 2015; VILCOCQ *et al.*, 2012; XIA *et al.*, 2011), assim como estudos relacionados a conversão da celulose em polióis (ALMOHALLA *et al.*,

2017; DUTTA; PAL, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2017a; SCHEITERLE *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2012; XI *et al.*, 2013; YAMAGUCHI *et al.*, 2015; ZOU *et al.*, 2016).

Diante do exposto, o objetivo principal desse trabalho foi estudar a transformação da celulose em isossorbida utilizando catalisadores metálicos suportados em carvões ativados preparados a partir da biomassa bagaço de cana-de-açúcar. Nesse sentido os seguintes objetivos específicos foram determinados:

- Preparar carvões a partir de bagaço de cana-de-açúcar de álcool de 2º geração;
- Ativar os carvões preparados, com solução de ácido nítrico ou cloreto de zinco, respectivamente;
- Preparar catalisadores contendo metal rutênio (Ru) ou paládio (Pd) suportados nesses carvões ativados;
- Realizar caracterização físico-química da biomassa por técnicas tais como: Análise imediata, Análise elementar, Análise termogravimétrica (ATG), Determinação de área superficial por adsorção de N<sub>2</sub> (BET), Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Realizar caracterização físico-química dos carvões preparados através das técnicas: BET, DRX, ATG, FTIR, e Determinação do pH do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>);
- Realizar caracterização físico-química dos catalisadores preparados através das técnicas: Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF), BET, DRX, FTIR e Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Realizar estudos cinéticos da transformação da celulose em isossorbida;
- Aplicar um modelo cinético capaz de representar os resultados das diferentes reações envolvidas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados aspectos teóricos relacionados à biomassa como material lignocelulósico, sua composição e os processos de transformação com valorização na produção de bioetanol e matéria prima para síntese de muitos produtos da química fina, como a isossorbida.

### 2.1 Biomassa

Biomassa é toda matéria orgânica de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de calor, seja para uso térmico industrial, geração de eletricidade e/ou que pode ser transformada em outras formas de energias sólidas (carvão vegetal e briquetes), líquidas (etanol e biodiesel) e gasosas (biogás de lixo) (ZHANG; SMITH, 2007).

A biomassa vegetal é a principal fonte de materiais renováveis da Terra sendo matéria-prima para a produção de celulose, bioenergia e outros produtos de interesse industrial. A biomassa vegetal e em particular materiais lignocelulósicos estão disponíveis em grandes quantidades e a baixo custo. São gerados através de práticas agrícolas e florestais, indústrias de celulose, de madeira e muitas agroindústrias contribuindo com o problema da poluição ambiental (MA *et al.*, 2012).

Entre as principais vantagens da biomassa vegetal estão o baixo custo de operação, a facilidade de armazenamento e transporte, possibilidade de reaproveitamento dos resíduos, alta eficiência energética, fonte energética renovável e limpa e emissão de menos gases poluentes que outras formas de energia como a obtida de combustíveis fósseis como o petróleo e o carvão mineral (ANEEL, 2010).

Os materiais mais comuns da biomassa são: a massa seca de material biológico; fração biodegradável de produtos e resíduos da atividade agrícola e florestal (cereais, forragens, produtos amiláceos, oleaginosas, produtos fibrosos e lenhosos, entre outros), assim como de resíduos sólidos industriais e urbanos (VARGAZ-GARCIA, 2007).

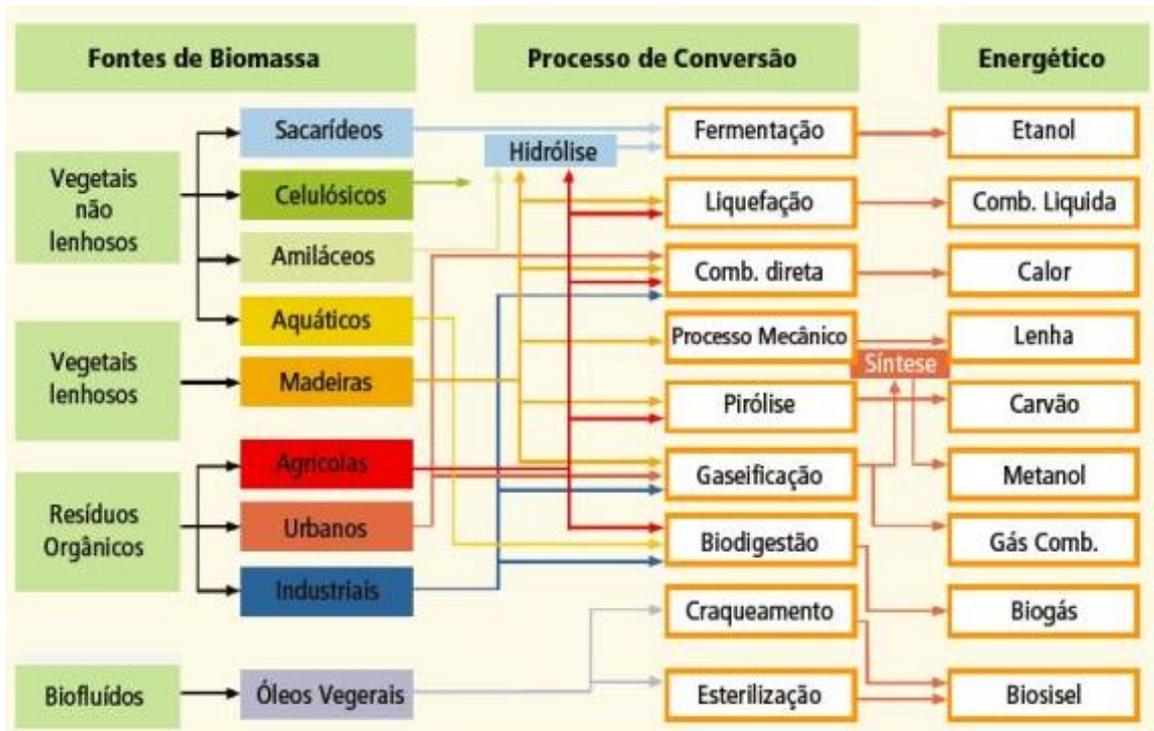
A composição química apresentada pelos materiais fibrosos possibilita as indústrias converterem essa biomassa em produtos de valor agregado, como energia, biocombustíveis e bioprodutos (RAGAUSKAS *et al.*, 2016; SARKAR *et al.*, 2012; SOMERVILLE *et al.*, 2010). Materiais fibrosos como palha (composta pela parte foliar da cana-de-açúcar e porção no ápice dos caules), bagaço da cana-de-açúcar, bambu ou capim-elefante destacando-se pelo alto teor de celulose em sua constituição (del RIO *et al.*, 2007; ZANINE *et al.*, 2007).

O Brasil, devido à sua biodiversidade, gera uma grande variedade de resíduos agrícolas e agroindustriais cujo bioprocessamento é de interesse econômico e social. Destacam-se os resíduos derivados de atividades tais como as indústrias de papel e celulose (cepilho, maravalhas e cavacos desclassificados de eucalipto e pinus), serrarias (serragem), usinas de açúcar e álcool (bagaço de cana-de-açúcar) e, de um modo geral, unidades de produção agrícola geradoras de resíduos de culturas como a palha de cereais e de milho, sabugo de milho, cascas de arroz e de aveia, dentre outros (ANEEL, 2010).

O acúmulo destes resíduos gera a deterioração do meio ambiente e perda de recursos, com contribuição significativa para o problema da reciclagem e conservação da biomassa. Assim, há uma crescente busca da utilização desses resíduos agroindustriais, devido à incessante demanda das atividades agrícolas. Diversos processos são desenvolvidos para utilização desses materiais, transformando-os em compostos químicos e produtos com alto valor agregado como álcool, papel, energia, ácidos orgânicos, entre outros (SCHEITERLE *et al.*, 2017).

A maior parte da energia produzida no Brasil vem das hidrelétricas, mas com as secas que geralmente acomete o País, as atenções se voltam para fontes alternativas como a biomassa da cana-de-açúcar e a utilização de fontes renováveis de energia vem crescendo no Brasil, frente às fontes não renováveis. A participação das energias renováveis na matriz energética brasileira alcançou o índice de 41%, de acordo com dados do balanço energético do Brasil de 2015, com os resultados do Ano Base: 2016 (EPE, 2017).

Existem rotas tecnológicas e produtivas bem diversificadas (Figura 1), para a utilização da biomassa com a finalidade de se produzir várias formas de energia, contudo, todas envolvem a transformação da biomassa, por meio de processos termoquímicos, bioquímicos e físico-químicos, em um produto intermediário, que por fim, será usado na geração de eletricidade e em outros fins. Com o objetivo de se aproveitar a energia presente em tais fontes foram desenvolvidos processos de conversão, que são classificados, segundo a natureza dos processamentos primários aplicados à biomassa em: termoquímicos, bioquímicos e físico-químicos (ANEEL, 2010).



**Figura 1** – Diagrama esquemático dos processos de conversão da biomassa.  
Fonte: ANEEL (2010).

Nos últimos anos vem sendo implantados alguns complexos fabris semelhantes ao de uma refinaria de petróleo, e que vem sendo chamado de biorefinaria. A biorefinaria ainda é um conceito relativamente recente, que possibilita a conversão de material vegetal em produtos químicos ou biocombustível, seguindo a mesma ideia de uma refinaria de petróleo, porém mais sustentável e com o mínimo de impacto ambiental do que a segunda. A sua exploração pela química pode promover uma química renovável, além de proporcionar grandes avanços técnico-científicos e econômicos para diversos segmentos. O conceito de biorefinaria intui um objetivo um tanto quanto ousado: substituir produtos e processos baseados em fontes de matérias-primas não renováveis, sobretudo o petróleo, por produtos e processos que utilizem a biomassa como matéria-prima (DENNY; KOK; REX, 2017; VAZ Jr., 2014)

Os produtos de uma biorefinaria podem ser agrupados em duas categorias: produtos de energia e produtos químicos e materiais. Dentre os produtos de energia destacam-se: gasosos – biogás, gás de síntese, hidrogênio, biometano; sólidos - lignina, carvão; líquidos - bioetanol, biodiesel, biocombustíveis-FT, bio-óleo. Dentre os produtos químicos e materiais são: químicos - produtos de alta tonelagem, da química fina e blocos de construção sintéticos; ácidos orgânicos - lático, succínico, propiônico, itacônico e outros derivados de açúcar; polímeros e resinas - plásticos derivados de amido, polietileno, polipropileno, polibutadieno, resinas

fenólicas, resinas furânicas; biomateriais - derivados da madeira, polpa, papel, celulose; alimentos e ração animal; fertilizantes, cosméticos, fragrâncias (DENNY; KOK; REX, 2017).

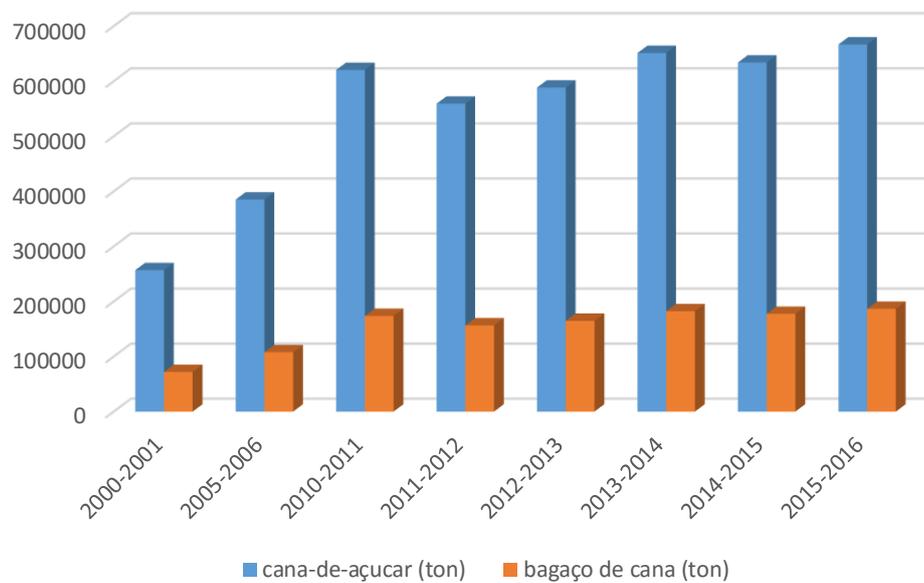
Para cada cenário deve ser observado a viabilidade técnica e econômica de cada tipo de biomassa e da tecnologia a ser empregada visando à otimização dos resultados. Entre os diferentes tipos de biomassas lignocelulósicas, o bagaço e a palha da cana-de-açúcar se destacam como fonte energética e no desenvolvimento de novos processos economicamente viáveis para o aproveitamento da componente lignocelulósica desta biomassa.

## 2.2 Cana-de-açúcar

Cana-de-açúcar é uma espécie de gramínea, com uma haste fibrosa espessa, fina, de formato cilíndrico, podendo atingir até 6 metros de altura, do gênero *Saccharum*. Originou-se no sudeste da Ásia e é cultivada em países tropicais e subtropicais em todo o mundo para a produção de açúcar e outros produtos. Sendo a cana-de-açúcar cultivada no Brasil um híbrido das espécies *Saccharum officinarum*, *Saccharum spontaneum*; *Saccharum robustum*; *Saccharum officinarum*; *Saccharum barberi*; *Saccharum sinensis* e *Saccharum edule* (MOZAMBANI *et al.*, 2006).

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, seguido por Índia e Austrália. Planta-se cana-de-açúcar em todas as regiões geográficas do Brasil, destacando-se o Centro-Sul (em áreas do oeste de São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso) e o Norte-Nordeste do País, o que permite dois períodos de safra ao ano (UNICA, 2017).

A produção de cana-de-açúcar no Brasil vem crescendo nos últimos anos. Na safra 2015/16 foram moídas 666.824 milhões de toneladas, com aumento de 5,0% em relação à safra 2014/15, como pode ser observado na Figura 2 (EPE, 2017).



**Figura 2** – Evolução da geração de bagaço em relação à produção de cana-de açúcar.  
Fonte: Adaptado da ÚNICA (2017) e EPE (2017).

Nas usinas de processamento a cana-de-açúcar pode ser utilizada para a fabricação de açúcar ou de álcool. Responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo, o Brasil deve alcançar taxa média de aumento da produção de 3,25%, até 2018/19, e colher 47,34 milhões de toneladas do produto, o que corresponde a um acréscimo de 14,6 milhões de toneladas em relação ao período 2007/2008. Para as exportações, o volume previsto para 2019 é de 32,6 milhões de toneladas de açúcar. O Brasil, baseando-se na extração de etanol da cana-de-açúcar, se destaca por ser o segundo maior produtor mundial. A produção de álcool por hectare de cana é em média 7500 litros, enquanto que um hectare de milho, principal fonte de extração dos Estados Unidos, produz 3000 litros do combustível, menores quantidades são obtidas na Europa tendo como fonte a beterraba e o trigo. Após a produção de açúcar e álcool, os resíduos são mais utilizados para geração de energia térmica e elétrica (MAPA, 2017).

Devido à elevada produção de cana-de-açúcar, estudos têm sido desenvolvidos visando aplicações dos resíduos gerados em grande quantidade provenientes dessas indústrias, sendo o bagaço e a palha da cana-de-açúcar, os mais representativos. Além disso, essas matérias-primas são abundantes, ricas em compostos lignocelulósicos e para sua aquisição demandam pouco investimento financeiro (LINO, 2015).

### 2.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar é a fração de biomassa (subproduto fibroso) resultante após os procedimentos de limpeza, preparo (redução através de jogos de facas rotativas niveladoras e desfibramento através de jogos de martelos oscilantes) e extração do caldo de cana-de-açúcar, para produção de açúcar e etanol (através de ternos de moagem ou de difusores). Representa de 24 a 40% da cana-de-açúcar processada, seus constituintes químicos são basicamente carbono, hidrogênio, oxigênio e fibras apresentando pequenas variações em função da variedade da cana-de-açúcar empregada e da localização geográfica de cultivo e sazonalidade (SANTOS *et al.*, 2012). Portanto não é uma biomassa homogênea, uma vez que apresenta variações em sua composição, assim como na sua estrutura morfológica, em função dos procedimentos de corte no campo e no processamento industrial.

A composição média do bagaço e palha de cana-de-açúcar encontra-se na Tabela 1.

**Tabela 1-** Composição média do bagaço e palha de cana-de-açúcar.

<b>Composição (Base seca) %</b>	<b>Bagaço</b>	<b>Fibra</b>	<b>Medula</b>	<b>Palha</b>
Celulose	46,6	47,7	41,2	45,1
Hemiceluloses*	25,2	25,0	26,0	25,6
Lignina	20,7	19,5	21,7	14,1
Organosolúveis	2-3			3,5
Aquosolúveis	2-3			
Cinzas	2-3			8
Umidade	48-52			9,7

\* Pentosanas e hexosanas.

Fonte: Adaptado de TRIANA-HERNANDEZ *et al.* (2014).

O bagaço de cana-de-açúcar constitui um dos mais significantes resíduos sólidos gerados pela indústria sucroalcooleira, e a cada ano estima-se um excesso de 12 a 15 milhões de toneladas (SOUZA *et al.*, 2015).

Mesmo após a extração da sacarose e outros nutrientes, o bagaço de cana-de-açúcar ainda contém muita matéria orgânica, sendo assim uma possível fonte de energia e de outros produtos de química fina. O álcool obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar é conhecido como etanol de segunda geração (etanol lignocelulósico). A tecnologia de conversão de biomassa lignocelulósica em açúcares fermentáveis para a produção de etanol vem sendo considerada como uma alternativa promissora para atender à demanda mundial por

combustíveis. Apesar de já existirem tecnologias disponíveis para o processamento da celulose, a maioria esbarra em dificuldades técnicas ou econômicas (DHYANI; BHASKAR, 2017; YAMAGUCHI *et al.*, 2016; ZABED *et al.*, 2016).

No Brasil, o bagaço e a palha da cana-de-açúcar são subprodutos disponíveis em maior quantidade. Considerando que a glicose é convertida em etanol, o aproveitamento integral da cana-de-açúcar poderá aumentar significativamente a produção de etanol por hectare, passando dos atuais 7.500 L para aproximadamente 14.000 L, sem necessidade de expansão da área cultivada (EPE, 2016).

Cada tonelada de cana-de-açúcar produz aproximadamente 250 quilos de bagaço e 204 quilos de palha/ponta, capazes de gerar 199,9 quilowatts.hora<sup>-1</sup> para venda (EPE, 2016). Grande parte do bagaço e da palha de cana-de-açúcar produzidos são utilizados pelas próprias usinas no aquecimento de caldeiras e geração de energia elétrica.

O bagaço de cana-de-açúcar também é empregado como material alternativo na construção civil, na fabricação de chapas de fibra, massa de papel, papelão e aglomerados e de vários solventes e matéria plástica (COSTA; BOCCHI, 2011). Além disso, do bagaço de cana-de-açúcar obtêm-se um composto hidrolisado para diversos fins como a produção de fármacos, produtos como furfural, síntese de compostos orgânicos e variadas aplicações na indústria química e farmacêutica e utilizado na alimentação animal (ANDRADE; COLODETTE, 2014).

Porém, a principal valorização do bagaço de cana-de-açúcar é, sem dúvida, o combustível, sendo fonte geradora de energia para as usinas. Em segundo plano, pode ser usado como fonte de celulose para indústrias de papel (ÚNICA, 2017). O mercado decidirá se o bagaço será destinado à queima para gerar bioeletricidade ou a produção de etanol celulósico, que é o uso mais nobre para o antes resíduo e agora co-produto, a produção de álcool de segunda geração, feito a partir da hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar, com possibilidade de aumentar a produção de etanol (ZABED *et al.*, 2016).

Uma classe de material renovável e biodegradável a partir da biomassa está despertando uma área de grande interesse para a pesquisa. Um bom exemplo, foi o desenvolvimento de um bioplástico (polímero polihidroxibutirato) fabricado a partir do bagaço da cana-de-açúcar estudado por Telles *et al.*, (2011), no qual o polihidroxibutirato pode ser usado na fabricação de vasos, colheres e sacolas plásticas, entre outros objetos.

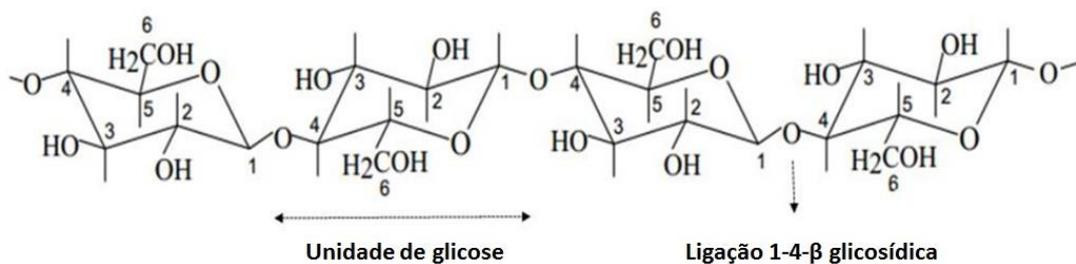
Sobre os usos futuros do bagaço de cana-de-açúcar, estudos apontam a viabilidade de produção de energia elétrica excedente e sua posterior comercialização à rede mediante a modernização dos sistemas atuais de cogeração e utilização do excedente de bagaço. Além do uso das fibras como matéria-prima para o incremento de produção de etanol, por processo de

hidrólise ácido-enzimático diluído, ou para a produção de outros biocombustíveis ou químicos, por processos de gaseificação, pirólise rápida ou Biomass to Liquid (BTL) (MICHAILOS; PARKER; WEBB, 2017).

O bagaço de cana-de-açúcar é matéria orgânica vegetal constituída de água, rica em polissacarídeos como a celulose, polioses (hemiceluloses) e lignina, compostos comumente encontrados nas paredes celulares (SANTOS *et al.*, 2012). Portanto, bagaço de cana-de-açúcar é uma fonte abundante de material lignocelulósico, sendo uma alternativa significativa para o aumento da produção de etanol e conversão em outros produtos de valor agregado.

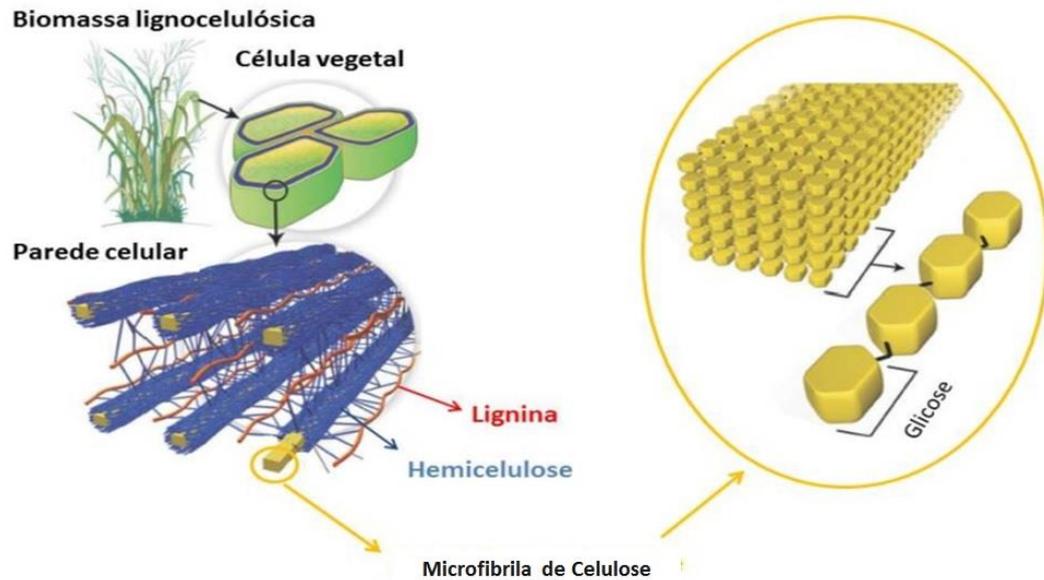
### 2.2.2 Constituição da celulose

A celulose (23% - 50% da matéria seca da biomassa lignocelulósica) é um polissacarídeo linear que contém até 15.000 unidades de  $\beta$ -D-glicoses unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4 carbono-carbono e por ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, as quais resultam em uma estrutura cristalina que confere alta insolubilidade à molécula e resistência à ação de produtos químicos (Figura 3), (MARABEZI, 2009; SUN *et al.*, 2004). As ligações intermoleculares são responsáveis pela rigidez e as ligações intramoleculares são responsáveis pela formação de fibrilas, estruturas altamente ordenadas que se associam formando as fibras de celulose (VÁSQUEZ *et al.*, 2007).



**Figura 3** – Estrutura química da celulose, em destaque a celobiose (monômeros)  
Fonte: Adaptado de MARABEZI (2009).

A estrutura da celulose está organizada em fibrilas, envoltas por uma matriz formada de lignina e hemiceluloses (Figura 4).



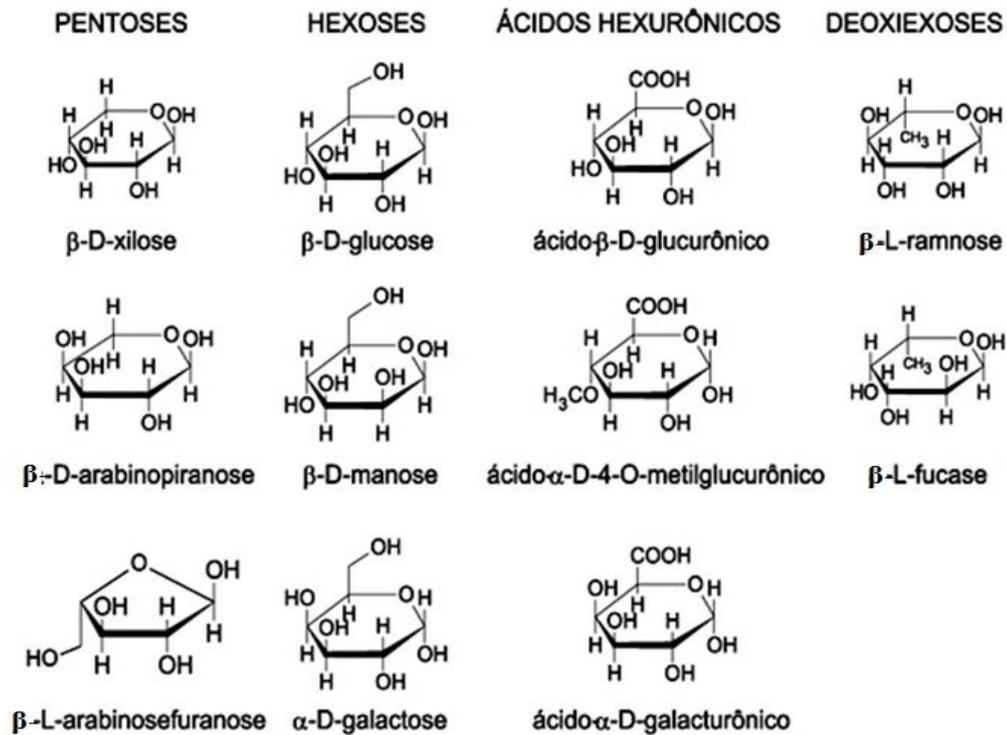
**Figura 4** - Estrutura da celulose indicando a disposição da celulose, hemicelulose e lignina.  
 Fonte: Adaptado de SANTOS *et al.* (2012).

Celulose na forma não cristalina, também denominada amorfa, está presente na fibrila, principalmente na parte mais externa da estrutura fibrilica que apresenta ligações de hidrogênio inter ou intrafibrilas, fracas individualmente, mas coletivamente resultam em uma grande força ligante, provendo a celulose de grande resistência ao ataque por hidrólise (FALABELLA *et al.*, 2012).

A celulose obtida através do pré-tratamento, separação da lignina e hemicelulose, é uma celulose microcristalina que apresenta regiões amorfas (arranjo estrutural rígido e desordenado) e regiões cristalinas (arranjo estrutural rígido e ordenado). Essas microfibrilas são clivadas transversalmente quando submetidas à hidrólise, em meio ácido, resultando em pequenos cristais denominados microcristalino (WETTSTEIN *et al.*, 2012).

Estas características, juntamente com o envoltório de lignina, conferem à macromolécula celulose grande resistência à hidrólise, o que ainda representa um desafio para a utilização dos materiais lignocelulósicos em aplicações biotecnológicas, como a produção de etanol de segunda geração (RAUD *et al.*, 2016). Para sua transformação em insumos químicos é utilizada a glicose obtida pela sua hidrólise.

A fração hemicelulósica (15% - 45% do material lignocelulósico seco) consiste em cadeias ramificadas de açúcares, cujas unidades incluem principalmente aldopentoses, como xilose e arabinose, e aldohexoses, como glicose, manose e galactose. Esta macromolécula contém ainda, ácidos hexurônicos, como os ácidos  $\beta$ -D-glucurônico, D-4-O-metilglucurônico e  $\beta$ -D-galacturônico, e deoxiexoses (Figura 5).



**Figura 5** – Açúcares que compõem as unidades da fração hemicelulose

Fonte: Adaptado de MORAIS, NASCIMENTO E MELO (2005).

A Figura 5 apresenta as moléculas em suas formas anoméricas ( $\alpha$  ou  $\beta$ ), ou seja, o carbono anomérico é aquele carbono que passa a ser quiral ou assimétrico (faz 4 ligações diferentes) depois de ocorrer a ciclização da molécula. A identificação da forma anoméricas ( $\alpha$  ou  $\beta$ ), é referenciada pela posição da hidroxila (- OH) de um carbono anomérico (um dos carbonos que faz parte do anel), de forma que, quando a hidroxila fica para baixo do plano do anel é uma ligação do tipo alfa e quando fica para cima é uma ligação do tipo beta. E as letras D ou L representam as propriedades das moléculas de desviarem a luz polarizada em ângulos para a direita (dextrógira) e esquerda (levógira).

A variedade de ligações e de ramificações, assim como a presença de diferentes unidades monoméricas, contribui para a complexidade da estrutura hemicelulósica e suas diferentes conformações (KOOTSTRA *et al.*, 2009). Diferentemente da celulose, a hemicelulose apresenta baixa massa molecular (100-200 unidades glicosídicas) e não contém regiões cristalinas, sendo, portanto, mais suscetível à hidrólise química em condições mais brandas. Porém, a fermentação dos açúcares de cinco carbonos (pentoses) ainda não é tão desenvolvida quanto os processos envolvendo a glicose (SUN; CHENG, 2002).

As principais características e diferenças da celulose e hemicelulose estão apresentadas na Tabela 2. O entendimento destas características é de fundamental importância para a

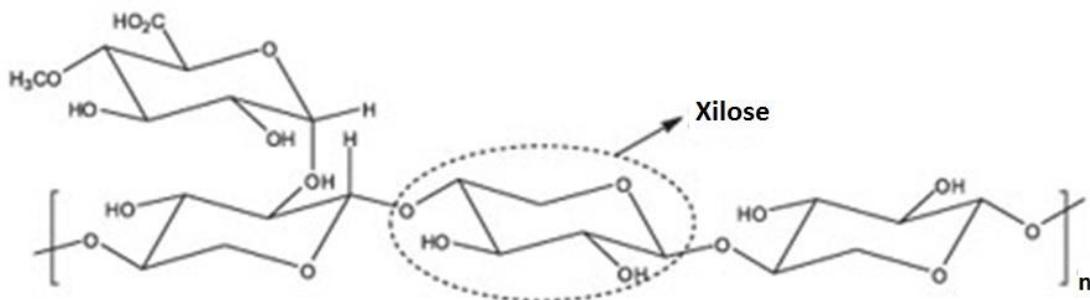
definição das estratégias de aproveitamento da biomassa como matéria-prima para a produção de bioetanol e de outras substâncias químicas.

**Tabela 2** - Diferenças entre celulose e hemicelulose.

<b>Celulose</b>	<b>Hemicelulose</b>
Unidades de glicose unidas entre si	Unidades de diferentes pentoses e hexoses ligadas entre si
Alto grau de polimerização (10000 a 15.000 unidades de glicose)	Baixo grau de polimerização (60 a 300 unidades de açúcares)
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
Apresenta regiões amorfas e cristalinas	Apresenta somente regiões amorfas
É atacado lentamente por ácido inorgânico diluído e quente	É atacado rapidamente por ácido inorgânico diluído e quente
É insolúvel em álcalis	É solúvel em álcalis

Fonte: PEREIRA JR.; COUTO; SANTA ANNA (2008)

A hemicelulose ou xilana, ao contrário da celulose, é formada por vários tipos de açúcares, sendo considerado, portanto, um heteropolímero (Figura 6). É constituído por pentoses ( $\beta$ -D-xilose e  $\alpha$ -L-arabinose), hexoses ( $\beta$ -D-manose,  $\beta$ -D-glicose e  $\alpha$ -D-galactose) e/ou ácidos urônicos (ácido  $\alpha$ -D-glucurônico, ácido  $\alpha$ -D-4-O-metilgalacturônico e ácido  $\alpha$ -D-galacturônico). Esse polissacarídeo é mais propenso à hidrólise. A xilana é o segundo polissacarídeo mais encontrado na natureza (KLOCK *et al.*, 2005).



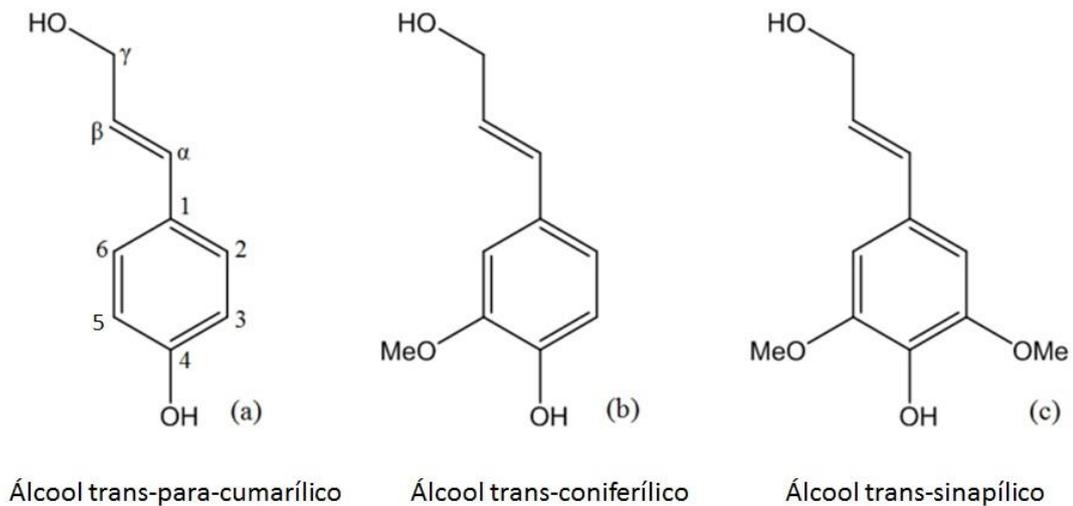
**Figura 6** - Modelo estrutural das hemiceluloses

Fonte: KLOCK *et al.* (2005).

A pré-hidrólise em condições suaves hidrolisa as hemiceluloses em açúcares (principalmente pentoses) que podem ser fermentados, obtendo-se etanol. As hemiceluloses são separadas por explosão a vapor (tratamento com vapor superaquecido e despressurização rápida), e obtém-se furfural como produto principal, que forma resinas com fenol ou ureia, ou

pode ser oxidado para ácido maleico. Por hidrogenação catalítica a hemicelulose produz xilitol que pode ser usado como umectante, adoçante, plastificante, aditivo de alimentos. A partir de xilose, manitol é produzido e apresenta aplicações como adoçante, plastificante, secante, entre outros (BAUDEL, 1999).

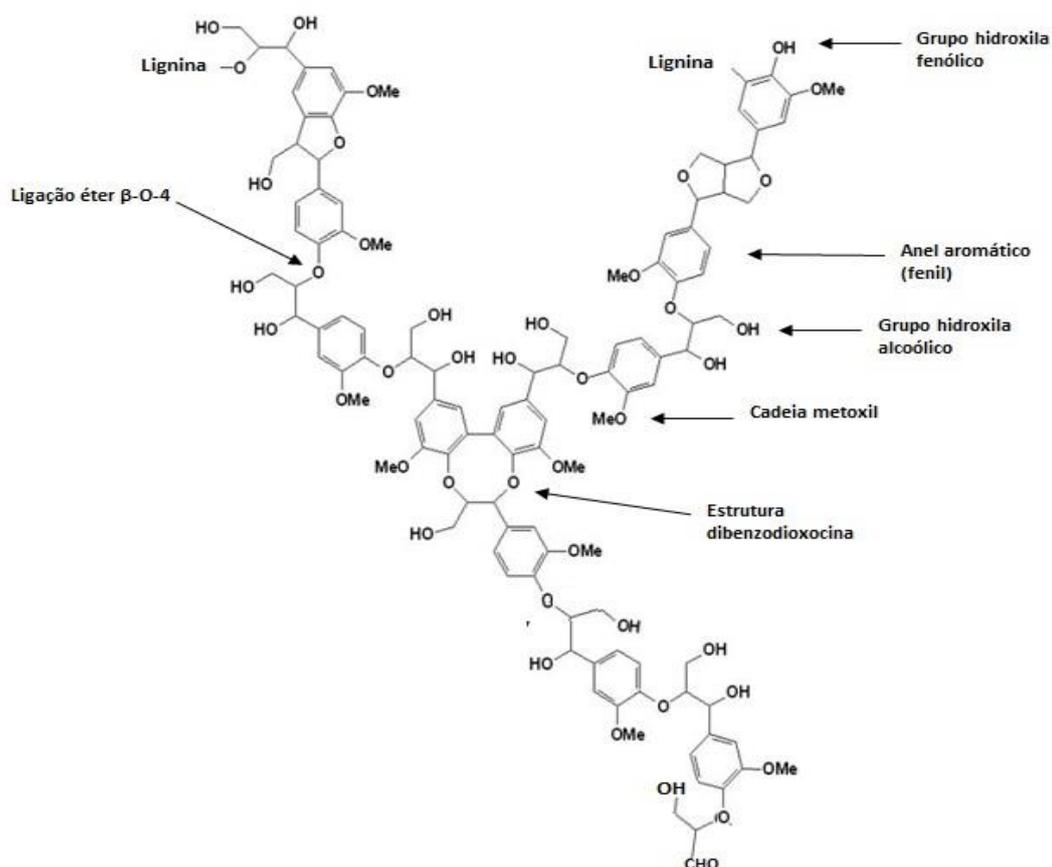
Já a estrutura química da lignina (10% - 30%) não está relacionada a moléculas simples de açúcar, no entanto, desempenha um papel fundamental para o sucesso da tecnologia de hidrólise, uma vez que dificulta o acesso à celulose. A estrutura da lignina apresenta forma tridimensional e é formada por unidades de p-propil fenol, com substituintes metoxila no anel aromático, unidas por ligações do tipo éter e que estabelecem ligações cruzadas entre si. Esta macromolécula é formada pela polimerização de três diferentes monômeros: álcool p-cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 7). A lignina representa um dos maiores estoques de carbono/energia da natureza e é uma fonte potencial de valiosos insumos para a indústria química (NASCIMENTO, 2007).



**Figura 7** - Precursores primários da lignina

Fonte: Adaptado de D'ALMEIDA (1988).

A lignina é formada por uma estrutura complexa que dá às plantas uma maior resistência mecânica (Figura 8). Este é um composto resistente à degradação química e enzimática e, como recobre os demais polissacarídeos, dificulta a obtenção de etanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar, pois impede o acesso aos demais tecidos. Porém, existem microrganismos e enzimas (como exemplo, espécies de *Pleurotus* e *Phanerochaete chrysosporium*) que realizam a sua degradação. Outras substâncias podem ser extraídas do material vegetal, como ceras, álcoois, lipídeos, esteroides, ácidos graxos, hidrocarbonetos e flavonoides. Alguns desses compostos extrativos podem ser tóxicos (RAUD *et al.*, 2016).



**Figura 8** – Modelo estrutural da lignina.

Fonte: Adaptado de NASCIMENTO (2007)

Além da baixa reatividade, comparada à celulose, a lignina é um dos componentes da biomassa que é a principal responsável pela micro-porosidade do material lignocelulósico. Assim, é possível o preparo de adsorventes de carbono à base de lignina, com áreas superficiais e volume poroso elevado e que podem ser comparados aos melhores adsorventes comerciais (ROYER *et al.*, 2009). Além da adsorção de metais, a lignina, também está sendo utilizada para remoção de outros materiais, tais como: tintas (KARAK *et al.*, 2016), surfactantes (STEWART *et al.*, 2016), pesticidas (FERNÁNDEZ-PÉREZ; GARRIDO-HERRERA; GONZÁLEZ-PRADAS, 2011), e derivados fenólicos (SANTOS *et al.*, 2011; YAVUZ *et al.*, 2010).

Estudos visando a utilizar matéria-prima de baixo custo, originada de resíduos agrícolas e/ou rejeitos industriais, na produção de carvões ativados, minimizam a relação custo/benefício do produto (ABREU *et al.*, 2015; FRAGA, 2013; GAO *et al.*, 2013; RAGAN; MEGONNELL, 2011; ROYER *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2011).

Os compostos fenólicos também podem ser obtidos a partir da lignina. Tais compostos incluem um vasto número de substâncias com propriedades antioxidantes, destacando-se o

ácido ferúlico que apresenta atividades antioxidantes, antimicrobiana, antiinflamatória, antitrombótica e anticancerígena (MUSSATO; DRAGONE; ROBERTO, 2007).

As ligninas são hidrofóbicas e podem ser transformadas em óleos com características semelhantes ao petróleo através da hidrogenólise. Processos pirolíticos da biomassa, que fornecem fenol e ácido acético como principais produtos, interessantes para a indústria química (SCHUCHARDT; RIBEIRO; GONÇALVES, 2001).

Outros materiais são considerados substâncias não-extrativas, pois compõem as cinzas (utilizada para uso como adsorventes) que restam quando a planta é queimada. Esses compostos são inorgânicos, conhecidos como sais ou minerais, como potássio, sílica, manganês, sódio, cálcio, entre outros. A composição das substâncias não-extrativas depende das condições de solo, de clima e meio ambiente.

### 2.2.3 Bagaço de cana do etanol de segunda geração

A produção de etanol a partir da cana-de-açúcar ocorre pela fermentação alcoólica da sacarose. Diante das perspectivas de se obter o etanol celulósico, o etanol obtido da sacarose e o obtido a partir do amido de milho (EUA), é chamado de etanol de primeira geração (BUCKERIDGE; DOS SANTOS; DE SOUZA, 2010). Com a produção de bioetanol de primeira geração no Brasil, a área de cultivo de cana-de-açúcar está se expandindo para atender à demanda nacional e internacional. Entretanto, para evitar a expansão desmedida das áreas de cultivo, têm-se desenvolvido processos biotecnológicos que permitam a utilização de biomassas residuais de composição lignocelulósica, abundantemente geradas nos setores agrícolas e florestais, para a produção de bioetanol de segunda geração. O etanol de segunda geração é produzido a partir da biomassa vegetal como bagaço da cana-de-açúcar, que é composta principalmente pela celulose. A quebra da celulose em moléculas simples de glicose permite a fermentação desse açúcar por micro-organismos e subsequentemente produção de etanol (FAEG, 2012).

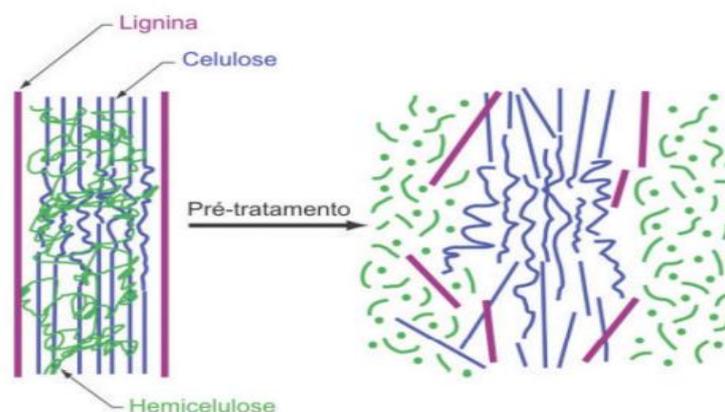
Perspectivas norte-americanas mais otimistas afirmam que em 2022 serão produzidos aproximadamente 60 bilhões de litros de biocombustíveis celulósicos ou de segunda geração. E nos últimos anos foram investidos 42% dos grãos de milho colhidos (114 milhões de toneladas/ano) na produção de bioetanol na tentativa de substituir 10% da demanda de gasolina. Os países europeus utilizam principalmente trigo e beterraba branca para produzir etanol de primeira geração. Já na China, as principais matérias-primas são milho, trigo e mandioca, enquanto no Canadá são milho e trigo (GUO; SONG; BUHAIN, 2015). O governo europeu está guiando o desenvolvimento de energia limpa estabelecendo metas de energia renovável,

apoiando a indústria, impostos subsídios, e com o financiamento de grandes projetos (SU; ZHANG; SU, 2015).

Tanto para a produção de etanol de primeira geração, a partir de cana-de-açúcar, quanto de segunda geração, a partir de biomassas de composição lignocelulósica, a via fermentativa é a via mais importante para a obtenção do álcool etílico no Brasil. Um dos fatores que torna a produção de bioetanol é o grande número de matérias-primas naturais e residuais existentes em todo país (PEREIRA Jr.; COUTO; SANTA ANNA, 2008).

No Brasil, o bagaço da cana-de-açúcar, também vem sendo muito estudado para o uso deste em geração de bioetanol de segunda geração, com enorme potencial especialmente por causa da grande disponibilidade desta matéria-prima. (BONASSA *et al.*, 2015; EPE, 2017; HORST, 2013; BERNADO NETO, 2009; SILVA, 2012; SOUZA *et al.*, 2015; ZABED *et al.*, 2016;). Algumas empresas brasileiras, incluindo a Embraer se juntaram para desenvolver biocombustíveis de aviação oriundos da cana-de-açúcar com a EUA General Electric e a Amyris, e lançaram o primeiro avião que utiliza biocombustíveis à base de bagaço de cana (SU; ZHANG; SU, 2015).

Para produção de bioetanol de segunda geração, o bagaço da cana-de-açúcar passa por um pré-tratamento necessário devido à forte ligação entre celulose, hemicelulose e lignina, e este processo tem o objetivo de retirar a maior parte da lignina e hemicelulose, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade. Isto implica na ruptura do complexo celulose-hemicelulose-lignina e na remoção de cada fração por técnicas de pré-tratamento para degradação enzimática (Figura 9). Depois o material é hidrolisado, liberando os açúcares fermentáveis, para então ocorrer a produção de álcool (KOVÁCS; SZAKACS; ZACCHI, 2009; OHGREN *et al.*, 2007).



**Figura 9** - Alterações estruturais do complexo celulose, hemicelulose e lignina determinadas pelo pré-tratamento.

Fonte: Adaptado de WANDERLEY (2012).

Existem diversos métodos, com diferentes rendimentos e efeitos distintos sobre a biomassa e conseqüente impacto nas etapas subsequentes. Esses métodos podem ser classificados como, pré-tratamentos físicos, químicos, biológicos ou uma combinação destes no intuito de reduzir a recalcitrância da biomassa lignocelulósica. Os pré-tratamentos químicos e combinados têm recebido uma maior atenção, já que removem a lignina sem degradar a cadeia celulósica. Como a lignina está quimicamente ligada às hemiceluloses, uma degradação parcial das hemiceluloses ocorre no processo de pré-tratamento químico (HIMMEL *et al.*, 2007; MOSIER, *et al.*, 2005).

Os processos de pré-tratamento da biomassa estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Processos de pré-tratamentos da biomassa

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

Fonte: Adaptado de BNDES (2008).

Na primeira fase do pré-tratamento o bagaço é lavado, cortado, desfiado e moído, para ocorrer a destruição da sua estrutura celular e torná-la mais acessível aos tratamentos químicos, físicos ou biológicos (ROSA; GARCIA, 2009).

O pré-tratamento é um dos principais problemas da produção do etanol de segunda geração e varia de acordo com o tipo de biomassa utilizado, o que torna o processo bastante

complexo. O custo do pré-tratamento é um dos principais problemas da produção de etanol de segunda geração (RABELO, 2010).

Os pré-tratamentos físicos mais utilizados para bagaço de cana na produção do etanol de 2ª geração são: explosão de vapor que consiste na utilização de alta temperatura 160 a 240°C e alta pressão e com adição de SO<sub>2</sub> para uma maior eficácia do tratamento (TENGBORD *et al.* 2001); termo-hidrólise, técnica semelhante à explosão de vapor, sendo a diferença a utilização de água quente pressurizada no lugar do vapor, obtendo uma melhor solubilização, porém como grande desvantagem o excessivo consumo de água (BERNARDO NETO, 2009).

No pré-tratamento químico o ácido causa a solubilidade da hemicelulose e lignina na ordem para expor a celulose para conversão. O ácido sulfúrico alcança altas taxas reacionais e com isso atinge o objetivo de melhorar a hidrólise da celulose (SUN; CHENG, 2002).

Já o pré-tratamento biológico resulta numa parcial deslignificação usando microrganismos (enzimas) semelhantes a fungos e bactérias para degradar a lignina. Durante o processo, estes microrganismos secretam enzimas extracelulares com peroxidases e lacases que ajudam a remover uma quantidade considerável de lignina da biomassa. O pré-tratamento biológico também pode ser usado combinado com outros processos. Este pré-tratamento é menos severo não requerendo ácidos, altas temperaturas e nem grandes tempos (HAMELINCK *et al.*, 2005).

No processo Organosol a reciclagem dos solventes (água, metanol, etanol e acetona) é necessária, pois além de reduzir os custos, os mesmos podem ser inibitórios ao crescimento dos microrganismos na posterior fermentação (HAMELINCK *et al.*, 2005).

Na produção do etanol celulósico as etapas podem ser distinguidas como: hidrólise química, enzimática e auto-hidrólise (BUCKERIDGE; DOS SANTOS; DE SOUZA, 2010). Neste processo de hidrólise são necessárias a utilização de rotas químicas ácidas ou enzimáticas para separar o açúcar e remover a lignina (SANTOS *et al.*, 2012). Apesar da complexidade das reações o fator ponderante no processo de hidrólise não é a cinética da reação, mas sim, a dificuldade em atingir a região cristalina da molécula de celulose pelos catalisadores. A forte ligação da celulose com a hemicelulose e a lignina se caracteriza como um dos fatores que controlam esse acesso (RAO *et al.*, 2006).

A hidrólise ácida não só hidrolisa a celulose, mas também as ligninas e as hemicelulose, gerando açúcares e subprodutos principalmente, difenóis, derivados de fenilpropano, cetonas, furfural e ácido acético, compostos que inibem o processo fermentativo, e possui severas condições de manuseio (pH e temperatura) e alto custo de manutenção devido a corrosão (MARTIN *et al.*, 2007).

A hidrólise enzimática é uma reação heterogênea catalisada pelas celulases, sendo distinguida por um substrato insolúvel (celulose) e um catalisador solúvel (enzimas). A completa hidrólise da celulose requer a ação combinada de múltiplas enzimas (celulases) com diferentes especificidades ao substrato (KOVÁCS; SZAKACS; ZACCHI, 2009). Tem a vantagem de não necessitar pH e temperaturas drásticas como pelo processo ácido.

Singh (2005) conseguiu extrair do bagaço de cana-de-açúcar, complexos de lignina-carboidrato. O estudo de preparação, purificação e caracterização destes complexos foi comparado com lignina comercial e uma das técnicas de caracterização utilizada foi a análise termogravimétrica.

A conversão hidrotérmica e a pirólise de biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) são processos para a obtenção de combustíveis e outros compostos químicos, principalmente devido à grande quantidade de grupos fenólicos existentes na estrutura da lignina (LIU, 2006).

Yang (2006) em seu trabalho de decomposição da biomassa Tamarix, para uma melhor compreensão da pirólise, estudou os três componentes (hemicelulose, celulose e lignina) utilizando análise termogravimétrica (TGA) como técnica de caracterização. Em um trabalho anterior, Yang (2004), estudou a pirólise de óleo de palma através da TG-FTIR.

Jondan *et al.* (2010) pensando em dar um tratamento preliminar ao resíduo bagaço de cana na obtenção do álcool celulósico, desenvolveram uma planta de pirólise rápida de biomassa PPR-200 estabelecida na Universidade de Campinas (UNICAMP), a primeira no Brasil a produzir óleo com reator de leito fluidizado, e começou a operar em 1998 com estudos em um reator de pirólise, adaptado para obter bio-óleo. O PPR-200 opera com uma capacidade de biomassa de 200 kg.h<sup>-1</sup> e é usado para testes exploratórios com várias matérias-primas vegetais, como resíduos de cana-de-açúcar (palha e bagaço). No pirolisador, 15% da biomassa é queimada para fornecer calor ao processo e o restante se transformando em bio-óleo (20-40%), carvão fino (20-30%), extrato ácido (10-15%) e gás de pirólise (15-35%).

Vários estudos ainda estão sendo desenvolvidos pela comunidade científica para o desenvolvimento de novos processos, e melhorias dos existentes, economicamente viáveis para o aproveitamento da componente lignocelulósica, como bagaço de cana-de-açúcar por exemplo, para produção de etanol de segunda geração (BONASSA *et al.*, 2015; DHYANI; BHASKAR, 2017; EPE, 2017; GUO; SONG; BUHAIN, 2015; SOUZA *et al.*, 2015; ZABED *et al.*, 2016;).

## 2.3 Transformações da celulose

### 2.3.1 Hidrólise

A hidrólise é uma reação de quebra de ligações químicas promovida por uma molécula de água. Nesse tipo de reação, uma molécula é dividida em duas partes, com uma das partes recebendo o íon  $H^+$  da água e a outra recebendo a hidroxila, porém, em condições brandas, poucas reações de hidrólise de moléculas orgânicas ocorrem em um intervalo de tempo que seja razoável. Para tornar a ocorrência dessas reações mais rápida são aplicados ácidos, bases ou enzimas como catalisadores que dão origem aos diferentes tipos de hidrólises, (hidrólise ácida, alcalina e enzimática), a hidrólise pura ou térmica e a hidrólise com líquidos iônicos (KOBAYASHI *et al.*, 2011b).

Na hidrólise ácida, catalisadores ácidos agem em grande parte das reações protonando oxigênios presentes nas ligações em compostos orgânicos, tornando-os mais suscetíveis ao ataque do par de elétrons disponíveis no oxigênio da molécula de água. A hidrólise ácida é a mais empregada para conversão de celulose e celobiose em glicose (WETTSTEIN *et al.*, 2012).

No caso da hidrólise básica, os íons hidroxila em meio aquoso atacam mais fortemente o carbono deficiente em elétrons ligado a um ou mais oxigênios. Neste processo, é formado um intermediário com carga negativa. Na hidrólise alcalina de celulose, os íons hidroxila promovem a quebra das ligações glicosídicas, e a glicose formada é em parte degradada pelo meio alcalino. Além disso, também ocorre a formação de ácidos orgânicos que consomem a hidroxila do meio, causando a necessidade de reposição de base (SANTOS *et al.*, 2012).

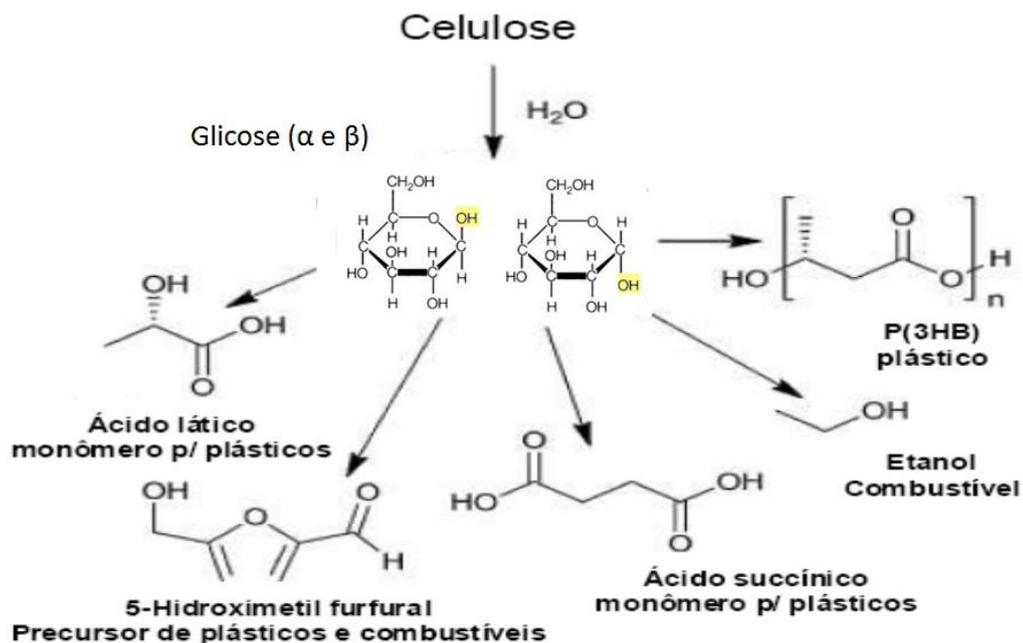
O processo de hidrólise enzimática requer o desenvolvimento de microrganismos capazes de hidrolisar a celulose, fermentar o açúcar, tolerar altas concentrações de etanol e baixo pH, para produzir exclusivamente o etanol (sem subprodutos indesejáveis). Celulases são enzimas que constituem um complexo capaz de atuar sobre materiais celulósicos, promovendo sua hidrólise. Estas enzimas são biocatalisadores altamente específicos que atuam em sinergia para a liberação de  $\beta$ -glicosidase (açúcares), dos quais glicose é o que desperta maior interesse industrial, devido à possibilidade de sua conversão em etanol (CASTRO; PEREIRA, 2010).

Na hidrólise pura ou térmica não há presença de catalisador, as condições de temperatura e pressão são mais drásticas aumentando a velocidade das reações de hidrólise.

A hidrólise com hidratos de sais fundidos pode ser considerada um caso especial de hidrólise ácida e pode ser empregada especialmente na hidrólise de celulose. Nesse meio,

hidratos de sais como  $ZnCl_2$ ,  $CaCl_2$  e  $LiCl$  facilitam a solubilização da celulose através da quebra das pontes de hidrogênio que mantêm suas cadeias unidas, tornando-a mais facilmente hidrolisável por um ácido presente na solução (ALMEIDA *et al.*, 2010).

A hidrólise de material celulósico para geração de monossacarídeos vem sendo vista como importante rota para geração de combustíveis e outros produtos químicos. A celulose é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose), apresenta carbonos ligados a átomos de oxigênio, sítios naturalmente deficientes em elétrons e suscetíveis a reações de hidrólise. As reações possibilitam a obtenção de glicose a partir deste polissacarídeo e a obtenção de inúmeros produtos por rotas químicas ou biotecnológicas (KOBAYASHI *et al.*, 2011b). Exemplos de produtos que podem ser obtidos a partir da celulose podem ser vistos na Figura 10.



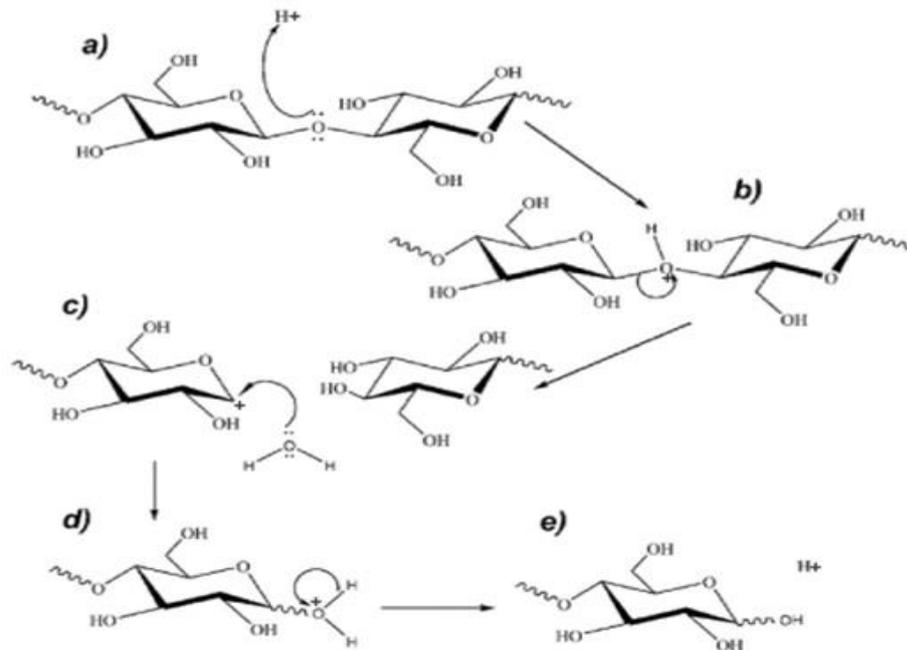
**Figura 10** - Algumas rotas possíveis a partir da hidrólise da celulose em glicose.  
Fonte: KOBAYASHI *et al.* (2011b).

A hidrólise de celulose, porém, não é facilitada pela presença de outras frações da biomassa, especialmente a lignina, que atua como proteção para a fração celulósica, dificultando o acesso de reagentes às cadeias de celulose (LU; HSIEH, 2010).

A utilização de hidratos de sais fundidos também pode ser usada para a realização de hidrólise, já que os hidratos possibilitam a dissolução completa da celulose, com o rompimento das pontes de hidrogênio que existem entre as hidroxilas das glicoses que formam a cadeia de celulose, tornando a celulose mais suscetível ao ataque de ácidos (OHNO; FUKAYA, 2009; THUMMLER *et al.*, 2010). Esse processo mostrou-se capaz de fragmentar a estrutura da

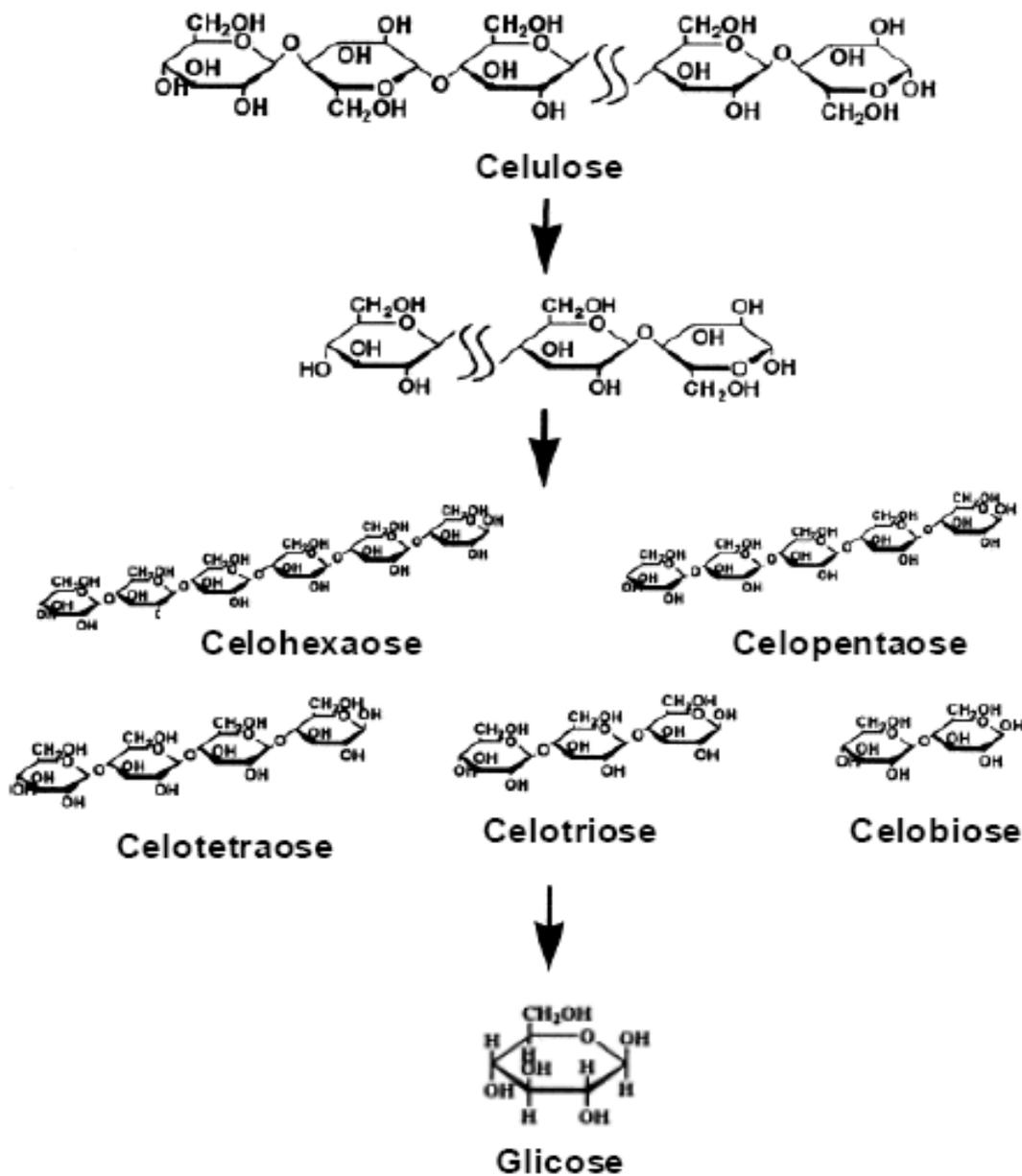
biomassa de forma fracionada, possibilitando, em um estágio mais brando, a hidrólise da hemicelulose, gerando açúcares de 5 carbonos; e em condições otimizadas, a hidrólise da celulose gerando glicose (ALMEIDA *et al.*, 2010).

O mecanismo para a quebra das ligações 1,4- $\beta$ -glicosídicas em meio ácido pode ser visto na Figura 11, no qual a hidrólise ácida inicia com a protonação do oxigênio glicosídico (a) com posterior quebra da ligação C<sub>1</sub>-O. O cátion gerado na etapa (b) é estabilizado pela deslocalização do par de elétrons existente sobre o oxigênio do anel glicosídico, adjacente a C<sub>1</sub>. O ataque nucleofílico da água sobre C<sub>1</sub> (c) com regeneração do ácido (d) e (e) encerra a etapa de despolimerização (se esta ocorrer no interior da cadeia da celulose, gerando novos terminais) ou de produção de glicose (quando ocorre hidrólise diretamente nos terminais). (OGEDA; PETRI, 2010).



**Figura 11** - Mecanismo de hidrólise ácida de celulose.  
Fonte: OGEDA; PETRI (2010).

A hidrólise de celulose não gera apenas a sua unidade fundamental, a glicose. Fragmentos de cadeia com 3 a 10 unidades de glicose, conhecidos como oligossacarídeos, são obtidos com frequência e reduzem o rendimento do processo por não poderem ser posteriormente convertidos em produtos de interesse. Dentre estes fragmentos o mais simples é a celobiose, que é composta de 2 unidades de glicose ligadas por uma ligação 1,4- $\beta$ -glicosídica, do mesmo tipo que forma a cadeia de celulose (Figura 12), (VANDERGHEN *et al.*, 2010).



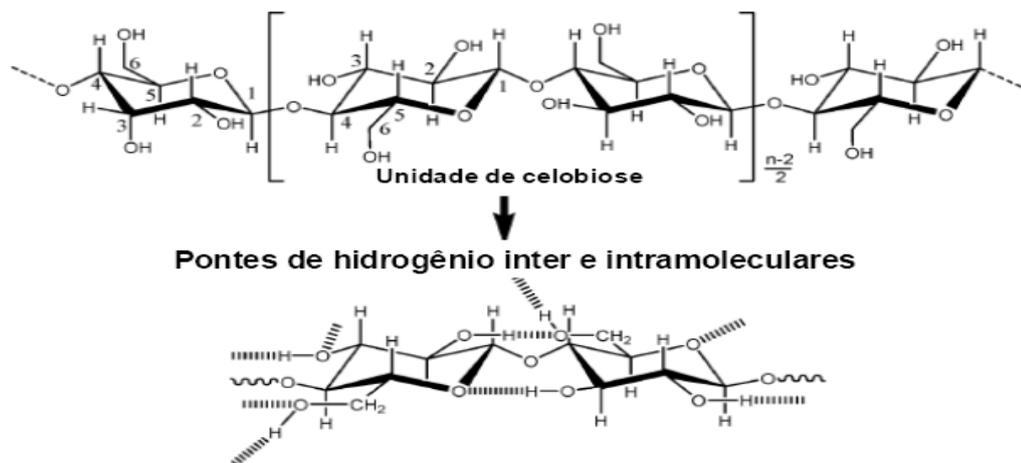
**Figura 12** – Fragmentação da cadeia de celulose provocada pela hidrólise.  
 Fonte: Adaptado de SASAKI (2000).

Nesse cenário, a utilização de sólidos ácidos em substituição a ácidos líquidos vem ganhando destaque na literatura porque diversos materiais vêm apresentando bons desempenhos nessa reação, com destaque para carvões sulfonados, que possuem alta atividade e seletividade para formação de glicose (OGEDA; PETRI, 2010).

Além disso, a hidrólise de celobiose também é vista como uma reação modelo para determinar a viabilidade de utilização de catalisadores diretamente para a hidrólise de celulose, já que apresenta o mesmo tipo de ligação  $\beta$ -1,4 glicosídica e ocorre pelo mesmo mecanismo proposto para a hidrólise de celulose. A realização da hidrólise da celobiose permite observar o potencial de quebra das ligações glicosídicas por catalisadores ácidos sem interferência da

cristalinidade da celulose ou problemas de insolubilidade da celulose em meio aquoso (OGEDA; PETRI, 2010).

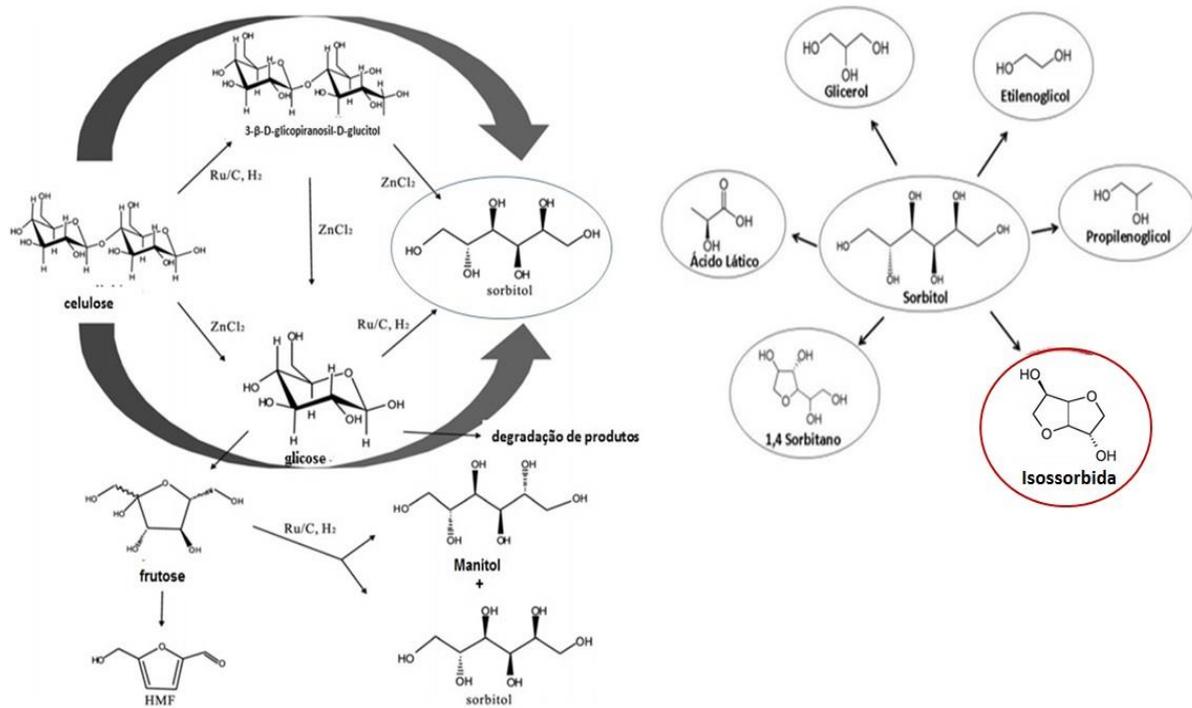
A conversão de celulose em produtos de maior valor agregado frequentemente passa por sua despolimerização, para a obtenção da glicose, sua unidade fundamental. A despolimerização é realizada através de reações de hidrólise da celulose. Na celulose, o tipo de ligação que mantém as moléculas de glicose unidas é a  $\beta$ -1,4-glicosídica. A estrutura da celulose, destacando a unidade dímera celobiose (duas moléculas de glicose unidas por uma ligação  $\beta$ -1,4) está apresentada na Figura 13.



**Figura 13** - Representação de parte da cadeia celulósica, com a ligação 1,4- $\beta$ -glicosídica.

Fonte: ZHOU *et al.* (2011).

Nas reações de hidrólise da celulose e da obtenção das moléculas de glicose, é possível a geração de uma ampla gama de produtos de maior valor agregado (sorbitol glicerol, etilenoglicol isossorbida, entre outros), por rotas fermentativas ou químicas (Figura 14), tornando assim a glicose uma molécula estratégica (ZHOU *et al.*, 2011).

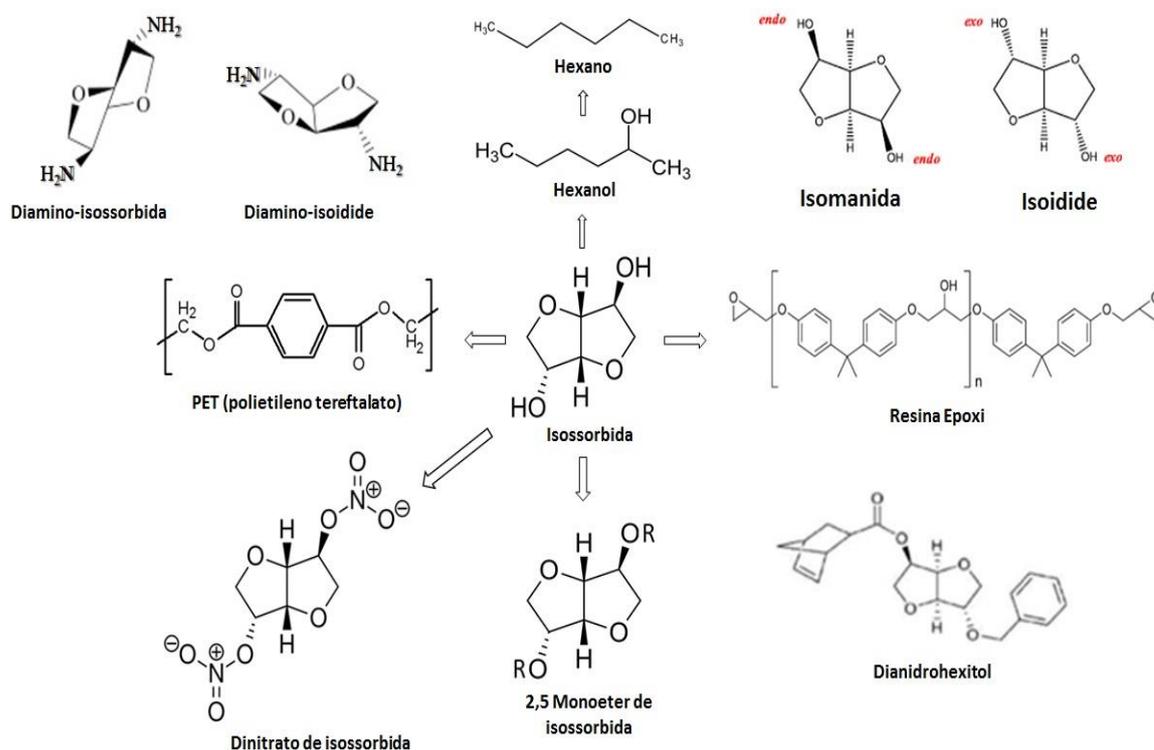


**Figura 14** - Rotas químicas de hidrólise da celulose em glicose e em outros produtos.  
 Fonte: Adaptado de LI *et al.*, (2014) e DE OLIVEIRA; FERREIRA; SOUZA, (2009).

## 2.4 Produção de isossorbida

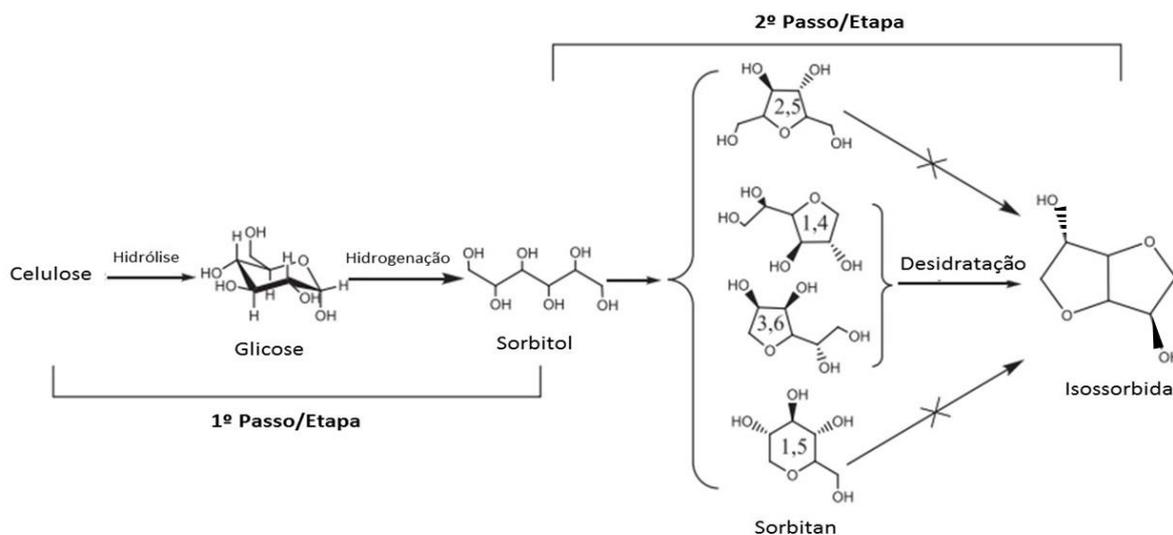
A isossorbida ( $C_6H_8N_2O_8$ ) é uma molécula de plataforma química promissora, devido à sua alta estabilidade com dois grupos de radicais OH simétricos e propriedades únicas, tem aplicações em muitos campos industriais, por exemplo, como aditivo para aumentar a resistência e rigidez de polímeros, e como um monômero para polímeros biodegradáveis (ALMEIDA; RABELLO, 2010; ROSE; PALKOVITS, 2012; ZHU *et al*, 2008). É bastante usada na forma de derivados na indústria farmacêutica como mononitrato e dinitrato de isossorbida e éter dimetílico.

A isossorbida, é solúvel em água e não tóxica, pode ser utilizada como um intermediário para os aditivos e estabilizadores em cosméticos, e na indústria de plásticos sendo uma alternativa de base biológica para o polietileno tereftalato (PET) e, apresenta uma temperatura de transição vítrea mais elevada do que o (PET) (GOHIL, 2009). Outra aplicação da isossorbida é na substituição do bisfenol, na produção de resinas de policarbonato e epóxi com elevada funcionalidade (FENG *et al.*, 2011). Exemplos de produtos oriundos da isossorbida estão apresentados na Figura 15.



**Figura 15** - Exemplos de produtos obtidos a partir da isossorbida.  
Fonte: Adaptado de LIMA (2016).

A isossorbida é produzida industrialmente pela desidratação do sorbitol (SCHRECK *et al.*, 2009), e também pela hidrólise da celulose a glicose e hidrogenação deste a sorbitol, e posterior desidratação do sorbitol conforme esquema apresentado na Figura 16 (XI *et al.*, 2014).

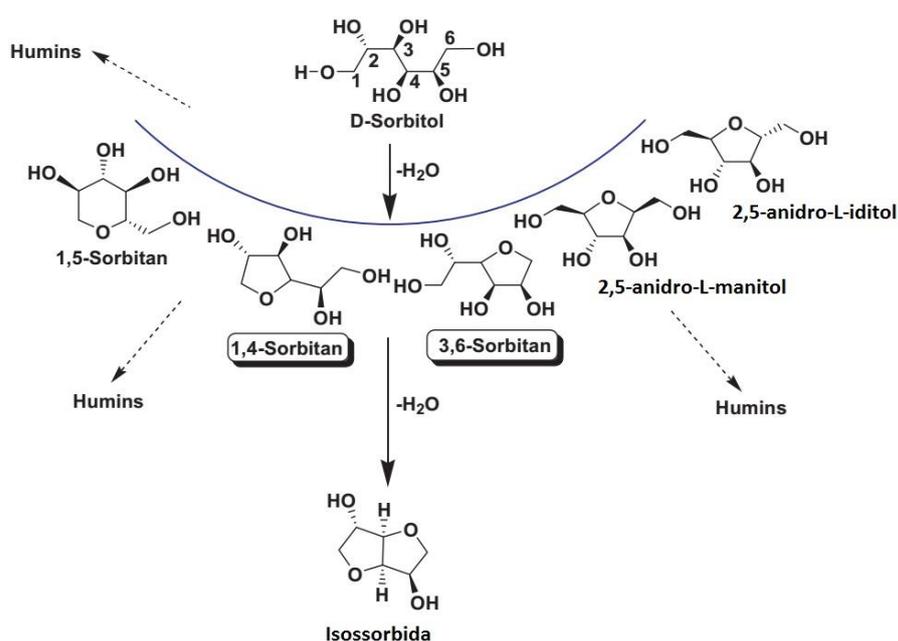


**Figura 16** - Rota de obtenção de isossorbida.  
Fonte: XI *et al.* (2014).

Estudos vêm sendo desenvolvidos para encontrar uma rota única nas reações diretas de conversão de lignocelulose, de forma que possam ser obtidos produtos como a isossorbida em

condições ótimas de alta conversão e catalisadores com alta seletividade (LIANG *et al.* 2011; XI *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2014).

O desafio na produção da isossorbida, a partir da desidratação do sorbitol, consiste no desenvolvimento das melhores condições de processo e do tipo de catalisador para proporcionar um alto rendimento, reduzindo assim os custos de produção, recuperação e purificação (HOLLADAY *et al.*, 2007; SCHRECK *et al.*, 2009). Outros intermediários podem ser formados, conforme esquema mostrado na Figura 17.



**Figura 17** - Desidratação do sorbitol com formação da isossorbida, através do sorbitano.  
Fonte: DABBAWALA *et al.* (2015).

O surgimento de produtos químicos derivados da cana-de-açúcar, especialmente produtos como a isossorbida, oferecem perspectivas atraentes com alto potencial para a indústria química. É esperado que a isossorbida atinja uma demanda de mercado anual de 45 kt até o ano de 2020 (PFÜTZENREUTER *et al.*, 2014).

Além das aplicações diversas, já relatadas, como cosméticos, biomedicina e fármacos (diurético, hidrocefalia, glaucoma e vasodilatadores), e de outras aplicações, tem um uso relevante na indústria do petróleo tais como mostrado na Tabela 4.

**Tabela 4** - Aplicações da isossorbida na indústria do petróleo.

<b>Aplicações da Isossorbida (Indústria do Petróleo)</b>	<b>Usos</b>
Aditivo para polímeros	Aumentar resistência e rigidez de polímeros
Monômero biodegradável	Polímeros
Substituição do etileno glicol <sup>a</sup>	Produção de PET
Substituição do Bisfenol-A (BPA) <sup>a</sup>	Produção de policarbonatos e resinas epóxi
Adesivos e selantes <sup>a</sup>	Diversos usos
Diesel (após esterificação) <sup>b</sup>	Diesel com cetano 52
Aditivo melhorado de cetano (após nitração) <sup>b</sup>	Booster de qualidade do diesel

Fonte: a - U.S. DOE; b - Patente Petrobras US2010064574A1

Para obter a isossorbida a partir de celulose é necessário um desenvolvimento das condições otimizadas do processo, notadamente na formulação de catalisadores homogêneos e heterogêneos.

## 2.5 Catalisadores metálicos

As reações catalíticas em presença de ácidos, sejam eles líquidos ou sólidos, estão entre as mais difundidas e estudadas na química. A catálise heterogênea com desenvolvimento de catalisadores sólidos ganhou aplicabilidade devido à facilidade de separação dos produtos, maior seletividade e uma grande vantagem do ponto de vista ambiental graças à maior possibilidade de reutilização, reciclagem ou eliminação, enquanto que para as reações catalisadas em meio líquido, os ácidos tornam-se um passivo ambiental de maior custo de tratamento. A participação de catalisadores ácidos está presente em inumeráveis processos da indústria química, tais como, craqueamento, desidratação, isomerização, alquilação e desproporcionamento (CAO *et al.*, 2016; LAZARIDIS *et al.*, 2017; YAMAGUCHI *et al.*, 2015).

Catalisadores comumente usados em reações de hidrogenação (ou redução) são metais de transição do Grupo VIII (Pt, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, Co, Ni), embora existam estudos deste tipo de reações que utilizam metais como Cu, Cr, Mn, Zn, entre outros.

A utilização de um suporte catalítico proporciona maior resistência mecânica e uma distribuição homogênea da fase ativa, possibilitando a obtenção de elevados valores de área superficial. Existem técnicas de incorporação da fase ativa ao suporte: impregnação, precipitação, co-precipitação, fusão e mistura física. A escolha do suporte é importante na

preparação de um catalisador, porque pode ter uma grande influência sobre sua atividade e desativação do catalisador (KOBAYASHI *et al.*, 2011a).

Rodriguez-Reinoso (1998), apresenta resultados de seus estudos no que se refere ao uso de carvão ativado como suporte e sua participação em reações catalíticas heterogêneas. O que faz do carvão ativado um suporte tão eficiente é a capacidade única que o mesmo apresenta de poder ter sua área superficial bastante modificada, em função dos grupos superficiais que podem estar presentes, a depender do tratamento químico usado; sendo que os grupos superficiais mais observados são os oxigenados.

Pereira (2005) mostra que catalisadores de metal suportado são utilizados em grande variedade de reações, incluindo hidrogenação, desidrogenação, hidrogenólise, oxidação, desproporcionamento e isomerização. A seleção do catalisador, ou de um sistema catalítico para um novo processo, requer muitas considerações técnicas e econômicas, dentre as quais se destaca a alta atividade e seletividade, a elevada capacidade de reciclagem e a filtrabilidade.

A desidratação catalítica, em meio ácido, foi estudada por Gu *et al.* (2009) usando sólidos ácidos como fosfatos de metal do grupo VI, aparecendo como potencial catalisador para a produção da isossorbida.

Moulijn *et al.* (2010), estudaram a conversão de celulose em isossorbida usando sais hidratados de  $ZnCl_2$  para hidrólise da celulose e desidratação do sorbitol e Ru/C para hidrogenação da glicose. Etapas intermediárias de separação e purificação foram necessárias.

Palkovits *et al.* (2011), estudaram a influência da força ácida e concentração na distribuição de produtos e conversão da celulose com catalisadores Ru/C. Verificaram a produção de álcoois C4-C8, formação de isossorbida ocorrendo com aumento da concentração ácida, na presença de  $H_4[Si(W_3O_{10})_4]$  e  $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ . Estudos anteriores reportaram que hexitóis e sorbitano foram os produtos mais formados.

Liang *et al.* (2011), utilizaram carvão ativado como suporte catalítico dos metais Ru, Pt e Pd na conversão da celulose em isossorbida, partindo da celulose microcristalina através de hidrólise da celulose e uma hidrogenação seletiva da glicose, usando uma quantidade de catalisador, a elevada temperatura 488K (215°C) e HCl. O catalisador Ru/C apresentou excelente seletividade para a produção de isossorbida, com 44% de rendimento, comparado aos catalisadores de Pt/C e Pd/C que produziram apenas 4% de isossorbida com seletividade para ácido levulínico e com outros produtos de degradação, sorbitanos, sendo formados em maior quantidade.

Conversão direta de celulose para formação de isossorbida sobre catalisadores mesoporosos de  $NbOPO_4$  via processo sequencial baseado na força ácida foi estudada por Xi

*et al.* (2013), em que a celulose foi inicialmente hidrolisada para glicose e então hidrogenada para sorbitol sobre um catalisador bifuncional contendo 5%Ru/NbOPO<sub>4</sub> em pH 2. A etapa de desidratação, com o mesmo catalisador, levou à formação 1,4- e 3,6-sorbitano, enquanto 1,5- e 2,5-sorbitano foram estáveis na segunda desidratação.

Xi *et al.* (2014), estudaram a produção catalítica da isossorbida a partir da celulose utilizando catalisadores heterogêneos NbOPO<sub>4</sub>, com diferente acidez, em processo sequencial em duas etapas usando uma combinação de dois catalisadores, sendo o 5%Ru/NbOPO<sub>4</sub> em pH 2 para a hidrólise-hidrogenação da celulose e o NbOPO<sub>4</sub> em pH 2 para a desidratação posterior para isossorbida. A acidez do sólido catalítico foi importante na formação da isossorbida e o catalisador com acidez mais elevada foi menos favorável à produção de isossorbida. A mais alta produção de isossorbida ocorreu no tempo de reação de 18 horas, com a conversão do sorbitano para isossorbida sendo a etapa controladora da reação.

Diante desses resultados, neste trabalho foram preparados carvões a partir do bagaço de cana-de-açúcar, do etanol de segunda geração, que foi ativado quimicamente para conferir acidez ao material e dessa forma ser usado como suporte para os metais Ru e Pd na reação de transformação de celulose em isossorbida.

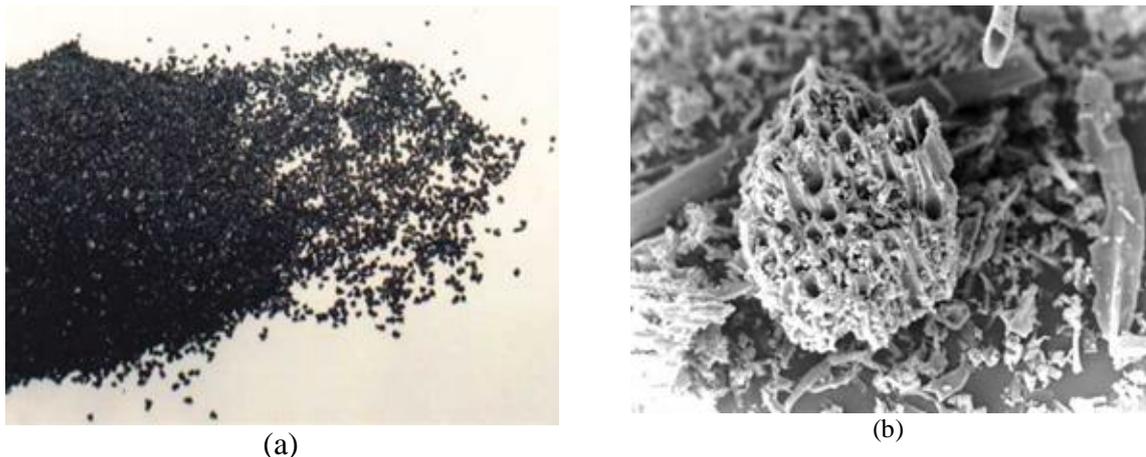
## 2.6 Materiais carbonáceos

A ativação química de materiais carbonáceos é importante opção para geração de carvões ativados de altas superfícies específicas e volume de poros. Suas vantagens em relação à ativação física se relacionam com um melhor controle da distribuição do tamanho de poros e um melhor rendimento mássico dos carvões ativados devido à inibição de algumas reações de formação de alcatrão que ocorrem durante os tratamentos térmicos (FRAGA, 2013).

Resíduos de bambu e castanha ativados com hidróxido de potássio (GONZÁLES-GARCIA *et al.*, 2013), coque de petróleo ativado com ácido fosfórico (RAMBABU *et al.*, 2013), fibras de algodão ativadas com carbonato de potássio (CHEN *et al.*, 2013), casca de arroz ativada com ácido fosfórico (SOMASUNDARAM *et al.*, 2013), espiga de milho ativada com hidróxido de potássio (SONG *et al.*, 2013), lignina ativada com hidróxido de potássio (GAO *et al.*, 2013), celulose ativada com cloreto de zinco (YUE *et al.*, 2013), carvão ativado por CO<sub>2</sub> (KOBAYASHI; YABUSHITA; FUKUOKA, 2015), espiga de milho ativada com ácido fosfórico (RIBEIRO *et al.*, 2016), são alguns dos trabalhos publicados com opções para a geração de carvões ativados.

### 2.6.1 Carvões ativados

O Carvão Ativado (C.A) é uma forma de carbono tratado para aumentar significativamente suas propriedades de adsorção, eliminando odores, mau gosto e substâncias orgânicas dissolvidas. É um material poroso (Figura 18) e de origem natural, importante devido às suas propriedades adsorptivas. Sua característica física mais significativa é a sua área superficial interna, desenvolvida durante o processo de produção. Este produto carbonáceo possui uma estrutura porosa que proporciona uma área superficial interna de 600 a 1.200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A área é produzida por oxidação e o material carbonáceo desenvolve uma rede porosa que irá reter a substância a ser adsorvida. Os carvões ativados são fornecidos principalmente em duas formas físicas: em pó (pulverizados) e os granulados. Os pulverizados possuem tamanho predominantemente menor que a malha 80 mesh (ASTM igual a 0,18 mm de abertura), e os granulados predominantemente maiores que a mesma malha (CARBOMAFRA, 2013).



**Figura 18** – Carvão ativado da Carbomafra. (a) Carvão ativado comercial em pó, (b) estrutura porosa de um carvão ativado comercial por MEV.

Fonte: CARBOMAFRA, (2013).

Carvão ativado pode ser produzido a partir de lignina com um processo que envolve duas etapas sequenciais. Na primeira fase, a lignina é carbonizada por pirólise a temperatura de 600 a 850°C. Neste processo, um material não poroso é obtido que deve ser ativado. A ativação do carvão produzido é a segunda etapa. Esta ativação pode ser obtida pelo método físico de tratar o carvão com um gás oxidante, tais como vapor ou CO<sub>2</sub>, em uma faixa de temperatura de 600 a 850°C. Outra opção é o método químico de impregnação carbonizar com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, NaOH, ou utilizados como catalisadores, seguido por aquecimento sob um fluxo de nitrogênio a 450 a 850°C (GUO; ROCKSTRAW, 2006).

A lignina é um resíduo comumente estudado como precursor para carvões ativados. O interesse nesse resíduo se deve a grande quantidade de lignina obtida no processamento de biomassa na indústria de papel. Desta forma, a grande maioria dos trabalhos publicados utiliza lignina oriunda de processos de produção de papel (FRAGA, 2013). No entanto, estudos recentes têm tido interesse também na grande quantidade de lignina obtida do bagaço-de-cana oriundo da indústria de açúcar e álcool.

Suhas, Carrot e Ribeiro (2007) realizaram estudos de análise da superfície química e textural das propriedades de carvões ativados com base em lignina, indicando que carvões de lignina sob apropriadas condições de ativação, podem possuir áreas com superfície de até 2000  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  e volumes de poros que se aproximam a 1  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ , podendo estes materiais apresentar em fase aquosa capacidades adsorptivas de poluentes metálicos que são comparáveis aos carvões ativados comerciais.

A ativação de lignina pode ser interessante porque carvões ativados preparados a partir de materiais com alto conteúdo de lignina mostraram maior quantidade de poros de maiores dimensões em comparação com carvões ativados de materiais com mais celulose, que foram essencialmente microporosos (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Materiais com grandes áreas superficiais e maiores tamanhos de poros podem ser usados em aplicações mais nobres, como catalisadores ou suportes de catalisadores.

Além disso, o alto teor de carbono aromático naturalmente presente na lignina também é uma característica desejável para a obtenção de carvões ativados com altos rendimentos (RAGAN; MEGONNELL, 2011).

Lignina oriunda de processos de hidrólise vem sendo estudada para produção de carvões ativados (ROMERO-ANAYA *et al.*, 2011). Esse tipo de lignina passa a ser interessante porque é a lignina obtida no processo de produção de etanol de segunda geração que atrai cada dia maior atenção e já possui diversas unidades comerciais anunciadas no mundo. Porém o número de trabalhos nessa área ainda é muito reduzido (ADINAVEEN *et al.*, 2013; KRISTIANTO *et al.*, 2017).

Embora todas sejam nomeadas ligninas, Mansouri e Salvadó (2006) compararam em seu trabalho características diversas de ligninas de várias origens, incluindo a lignina Kraft, a Organosolv e a lignina gerada pela hidrólise do processo de etanol lignocelulósico e mostraram que as amostras possuíam diferenças físicas e químicas marcantes.

Zhao *et al.* (2011) estudaram o efeito do tratamento com carvão ativado (de monómeros de lignina) obtido da hidrólise alcalina do bagaço de cana, para uso na separação e purificação do ácido p-cumárico. A adição de 3% de carvão ativado removeu 78,10% dos compostos de

cor presentes na reação de adsorção. Estes monómeros influenciaram significativamente na separação e purificação do ácido p-cumárico.

Cao *et al.* (2013), estudaram o processo de carbonização de lignina para melhorar a qualidade do carvão de biomassa e TG-FTIR foi aplicado para investigar a cinética da carbonização de lignina. Três estágios de perda de massa (secagem, pirólise e carbonização) foram observados abaixo de 900°C e outro estágio (estágio de rearranjo estrutural) com uma ligeira perda de massa foi notado entre 900 e 1200°C. A pirólise da lenhina começou a 200°C e o carvão foi inicialmente formado até 500°C juntamente com a evolução intensiva de voláteis, incluindo diversos compostos de fenil. O carbono amorfo foi formado entre 500 e 900°C, enquanto a maioria das estruturas dos anéis de benzeno foram transformadas em estruturas aromáticas com emissão de CO. Quando a temperatura aumentou de 900°C para 1400°C, a maioria das ligações C-C foram clivadas e uma nova estrutura de carvão.

Adinaveen *et al.* (2013), também produziram um carbono ativado a partir de bagaço de cana-de-açúcar. O material foi caracterizado por difração de raios-X para avaliar a evolução de cristalitos de carbono e de sílica durante a ativação. Estudos de espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier mostraram a presença de grupos funcionais e de sílica no composto de carbono. A morfologia da amostra de carbono foi determinada por microscopia eletrônica de varredura. A distribuição do tamanho de poros e medida de área de superfície e volume de poros dos compostos de carbono (CC) foram determinados. As condutividades dos CC também foram determinadas e as amostras mostraram-se com boas propriedades eletroquímica.

### 2.6.2 Carvões ácidos

Os tratamentos superficiais são importantes para a geração de carvões ativados específicos para determinadas aplicações (RIOS *et al.*, 2003).

Sólidos ácidos seguem as definições de acidez de Bronsted e Lewis, ou seja, o sólido apresenta a tendência de doar um próton ou aceitar um par de elétrons. Vários compostos são classificados como sólidos ácidos, como (TANABE *et al.*, 1989):

- Carvões sulfonados;
- Minerais argilosos: caolinita, bentonita, atapulgita, zeólitas, argilas, entre outros;
- Ácidos suportados: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>3</sub> suportados em sílica alumina;
- Resinas trocadoras de íons;

- Misturas de óxidos:  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{BeO}_2\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , e outros;
- Materiais inorgânicos:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , e outros.

A busca por sólidos ácidos foi iniciada visando à substituição de ácido sulfúrico e fluorídrico, usados como catalisadores em vários processos. Os sólidos ácidos teriam a vantagem de não produzirem efluentes de difícil tratamento, serem mais facilmente recicláveis e possibilitarem o uso de materiais menos nobres nas unidades de processo (SUNAJADEVI; SUGUNAN, 2005).

Algumas das sínteses em que os sólidos ácidos poderiam ser usados com vantagem seriam as nitrações, halogenações, isomerizações, acilações, desidratações, esterificações, craqueamento, hidrólises, alquilações de Friedel-Crafts, reações de ciclização, como Diels-Alder, síntese de piridina e outras (ZHOU *et al.*, 2011). Os sólidos ácidos são empregados em reação, de esterificação, hidrólise, desidrogenação, craqueamento, isomerização, polimerização, entre outros. No entanto, algumas características são desejáveis, como: estabilidade térmica, tolerância ao meio aquoso, acidez adequada de acordo com o tipo de reação (predominância de acidez de Bronsted ou Lewis) (FRAGA, 2013).

Nos últimos anos, além de serem vistos como importante classe de materiais para uso em processos tradicionais da indústria química, os sólidos ácidos também vêm sendo estudados para processos de conversão de biomassa em produtos químicos (FUKUOKA, 2015; KOBAYASHI; YABUSHITA; LAZARIDIS *et al.*, 2017; KRISTIANTO *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2015).

Dentre os processos de conversão de biomassa em que sólidos ácidos vêm sendo aplicados estão a gaseificação, a pirólise, a liquefação e a hidrólise. No caso das reações de hidrólise, os carvões sulfonados são sólidos ácidos que ganham destaque, devido a sua alta atividade e grande seletividade à formação de glicose (KOBAYASHI *et al.*, 2011b; ZHOU *et al.*, 2011).

O carvão ativado naturalmente apresenta grupos oxigenados resultantes do processo de ativação com vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2$ . Todavia, a quantidade desses grupos oxigenados geralmente é baixa. Uma maneira de aumentar o número de grupos oxigenados na superfície do carvão ativado é através da utilização de agentes oxidantes como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  (CHAND *et al.*, 2009; EL-HENDAWY, 2003). Durante o processo oxidativo, diferentes grupos podem ser formados na superfície do carvão.

Nos processos de ativação química os precursores mais utilizados como agentes químicos são: ácido fosfórico, cloreto de zinco, hidróxidos de metais alcalinos e/ou ácido sulfúrico, seguida por aquecimento em torno de 600°C. Neste processo todos os agentes químicos usados são desidratantes, o que influencia a decomposição pirolítica e assim inibe a formação de coque na entrada dos poros. A temperatura aplicada é, então, menor que no caso da ativação física e ainda garante uma melhor estrutura porosa nesse processo químico (AHMADPOUR; DO, 1996; ROQUAIROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando a utilizar matéria prima de baixo custo, originadas de resíduos agrícolas e/ou rejeitos industriais, na produção de carvões ativados, que minimizaria a relação custo/benefício desse produto. Nas últimas décadas, vários trabalhos têm sido realizados sobre a preparação e caracterização de carvão ativado a partir do bagaço de cana-de-açúcar utilizando várias técnicas de ativação (ADINAVEEN *et al.*, 2013; ALTINTIG; KOSE; ANGIN, 2013; JUANG, WU; TSENG, 2002; MEDEIROS, 2008; ROYER *et al.*, 2009; XIA *et al.*, 2011).

O rendimento do processo de carbonização é determinado, em parte, pelo mecanismo de desidratação do material lignocelulósico, que é função do precursor e das condições experimentais usadas (RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 1998).

Quando apenas o bagaço é utilizado como matéria-prima, o CA obtido apresenta partículas de pequeno diâmetro (< 0,25mm) e o rendimento, em relação às matérias-primas originais, fica em torno de 13-15 %. Entretanto, quando são empregados materiais aglomerantes (melaço de cana, melaço de beterraba, xarope de milho ou alcatrão), é possível obter CA granular com partículas de diâmetros entre 0,3 e 1,4 mm, e o rendimento aumenta para 25-49% (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000; PENDYAL *et al.*, 1999a,b).

Devnarain, Arnold e Davis (2002) produziram carvões ativados a partir do bagaço de cana-de-açúcar, do continente sul-africano, utilizando método físico de processamento, em um forno pirolítico, seguido de gaseificação com vapor. Condições de processamento viáveis foram determinadas por variação da temperatura, tempos de espera e de pressão parcial de vapor de água no reator a uma taxa de aquecimento de 283K.min<sup>-1</sup>. Os autores verificaram que o aumento da temperatura e a pressão parcial de vapor de água, aumenta o grau de ativação num tempo de residência menores, produzindo, assim, carvões ativados com, por exemplo, uma área superficial BET de 995 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Os carvões ativados que exibem as melhores propriedades foram produzidos por pirólise a 953K em 1 hora, seguida por ativação com vapor a 1173K durante 2 horas. Os resultados revelam que carvão ativado produzido a partir de bagaço de cana tem um potencial significativo de aplicação, como adsorvente, por exemplo.

Gonçalves *et al.* (2006), prepararam carvões ativados a partir de diferentes misturas de bagaço e melação de cana-de-açúcar. A relação mássica bagaço: melação variou de 1:0 a 1:2. Cada mistura foi prensada, formando pellets, os quais foram submetidos a uma pirólise sob fluxo de  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ , a  $1123\text{K}$  por 1 hora. Os carvões pirolisados foram ativados com  $\text{CO}_2$ , sob fluxo de  $75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , a  $1123\text{K}$  durante 30 min. A caracterização dos carvões ativados foi realizada pela análise de isotermas de adsorção física de  $\text{N}_2$  ( $77 \text{ K}$ ), pH e descoloração de soluções de melação de cana (1% p/v). A área superficial específica dos carvões variou de 272 a  $455 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  com predominância de micro e mesoporos. Os carvões ativados preparados com pequena adição de melação apresentaram-se tão eficientes na descoloração de soluções açucaradas quanto um carvão ativado comercial, utilizado como referência. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pôde-se verificar que o bagaço e melação de cana-de-açúcar apresentaram-se como matérias primas de grande potencial para a produção de carvão ativado granular. Essas características tornam os CA de bagaço e melação de cana-de-açúcar uma alternativa interessante para a descoloração, pois apresentam boas propriedades de adsorção além de terem um baixo custo de produção, devido as matérias-primas estarem disponíveis em abundância.

Rivera-Utrilla *et al.* (2011), realizaram estudo a partir de diversos tipos de carvões visando à obtenção de materiais modificados com grupos funcionais. Os pesquisadores analisaram o efeito de tratamentos químicos com  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_3$  ou  $\text{HNO}_3$ , dentre outros, nas propriedades texturais e químicas nos carvões empregados, destacando-se os preparados a partir da casca de amêndoa, casca de coco, espiga de milho e caroço de azeitona. De uma maneira geral as propriedades químicas e texturais foram alteradas, com aumento da acidez devido ao aumento da concentração de grupos ácidos, aumento de grupos superficiais que se decompõem em CO e  $\text{CO}_2$ .

Dilek, Esra e Ennil (2013) prepararam carvões ativados a partir de biomassa obtidos através da pirólise, tendo o material resultante sido ativado quimicamente com solução de cloreto de zinco. As influências de variáveis de processo tais como a temperatura de ativação e a razão de impregnação nas propriedades texturais e química superficial dos carvões ativados foram investigadas. Os dados experimentais indicaram que as isotermas de adsorção foram descritas pela equação de equilíbrio isotérmica de Langmuir. As condições ótimas resultaram em carbono ativado com área superficial BET e volume total de poros correspondendo  $801,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  e  $0,393 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente. Este estudo mostrou que carbonos ativados de elevada área de superfície podem ser preparados a partir de biomassa utilizando cloreto de zinco como agente de ativação.

Abreu *et al.* (2015), produziram carvão ativado a partir de bagaço de cana-de-açúcar, segundo a metodologia proposta por Schettino Jr. (2004), com algumas modificações. Inicialmente o bagaço de cana foi carbonizado em mufla a 300°C por 2 horas. Posteriormente, a amostra carbonizada foi ativada por impregnação com solução de ZnCl<sub>2</sub> (18,4 mol.L<sup>-1</sup>) na razão mássica de 1:3. Após este procedimento a mistura foi submetida à ativação em um reator de inox. O material assim preparado apresentou características texturais que apontam para uso como adsorvente e suporte catalítico.

Seixas, Gimenes e Machado, (2016), trabalhando com bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça (Usina-PR), sintetizaram carvões ativados através de dois métodos distintos de preparação. O primeiro consistiu na simples carbonização das amostras de bagaço de cana-de-açúcar em forno mufla, em atmosfera ambiente, com rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> e patamar de 2 h, a diferentes temperaturas (400, 500, 600, 700 e 800°C). O segundo método consistiu na preparação de carvão ativado através da carbonização do bagaço de cana-de-açúcar, nas mesmas condições, seguido de uma ativação química com NaOH. O CA ativado com NaOH apresentou a maior área específica dentre as amostras analisadas (1505 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), além de um elevado desenvolvimento da mesoporosidade do material (área de mesoporos 484 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). A amostra carbonizada a 500°C também apresentou área específica com valor elevado (1328 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), com um alto desenvolvimento da microporosidade do CA (área de microporos 827 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

O carvão ativado oriundo do bagaço de cana-de-açúcar, devido às suas propriedades, analisadas neste tópico, apresenta potencial para ser utilizado como suporte catalítico ou como catalisador, em processos de transformação de carboidratos, oriundos de material celulósico, com a formação de novos produtos químicos de alto valor agregado.

## **2.7 Catalisadores suportado em carvão ativado**

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente ligadas à sua composição e método de preparação (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

A eficiência de um catalisador depende de muitos fatores, especialmente da natureza do material poroso utilizado como suporte e do precursor do catalisador (ROMANENKO *et al.*, 2007). Os autores afirmam que os materiais carbonáceos são de grande interesse para a preparação direta de catalisadores eficientes, devido a uma variedade de estruturas viáveis e das propriedades da superfície.

Os catalisadores Ru/C são largamente utilizados em laboratórios de pesquisas nas reações de hidrogenação de carboidratos. Estes catalisadores apresentam uma elevada área superficial e são quimicamente estáveis em ambientes agressivos (OKAL; JANIÁK, 2009).

Os estudos da síntese, caracterização e utilização de catalisadores Pd/C e Ru/C tem sido desenvolvidos de longa data. Neles, destaca-se a necessidade de uma boa caracterização do suporte, tanto textural quanto quimicamente, pois, como se sabe, o carvão ativado é um suporte catalítico peculiar, por apresentar elevada área superficial, ampla distribuição de diâmetros de meso e microporos, baixa interação com a fase metálica, além de uma extensa diversidade de origens, minerais e vegetais (SIMONOV *et al.*, 1988).

Jen, Hsu e Lin (2007) mostraram que os catalisadores Ru/C são amplamente utilizados na indústria para vários tipos de reações de hidrogenação catalítica em síntese orgânica, incluindo os compostos aromáticos.

Yan *et al.* (2010) utilizaram catalisadores de metais nobres em carbono ativo, como Ru/C, Pd/C, Rh/C, Pt/C de nanopartículas na hidredesoxigenação de fenóis derivados de lignina em alcanos combinados com líquidos iônicos e ácidos Brøsted. A conversão da mistura de monômeros e dímeros obtidos na degradação da lignina de madeira foi muito alta, com conversão de monômero de 94,0% e dímeros de 82,3%.

Wang *et al.* (2012), realizaram a conversão de celulose a polióis com utilização de catalisadores de Ru suportados em nanotubos de carvões (CNT). Os resultados experimentais mostram que a celulose pode ser convertida em polióis C2-C6 com o rendimento até 38% catalisado por Ru/CNT com 4% em peso de carga de Ru à temperatura de 225°C e a pressão de H<sub>2</sub> de 6 MPa em reação de 30 min. A conversão de celulose em polióis catalisados por Ru/CNT é uma reação de dois passos, de celulose para polióis, os CNT promovem a celulose para se converter em açúcares de redução por hidrólise e, o segundo passo, o Ru catalisa a conversão do açúcar redutor em polióis por hidrogenação.

Sun *et al.* (2013), estudaram um método de produção de isossorbida a partir da celulose em que a estratégia depende de um catalisador de Ru bifuncional suportado em Fosfato de nióbio mesoporoso em uma atmosfera de H<sub>2</sub> sob pressão sem adição de qualquer ácido solúvel. Mais de 50% de rendimento de isossorbida com uma conversão de celulose quase 100% pode ser obtida em 2 h. Além disso, os tamanhos apropriados das nanopartículas de Ru suportadas evitam a hidrogenólise desnecessária de sorbitol.

Yamaguchi *et al.* (2015), utilizaram catalisadores de metais suportados em carvões ativadas e resinas ácidas na conversão de celulose em isossorbida. Os catalisadores estudados foram 2%Ru/C e 4%Ru/C, 2%Pt/C e 4%Pt/C mais a resina Amberlyst 70. Os melhores



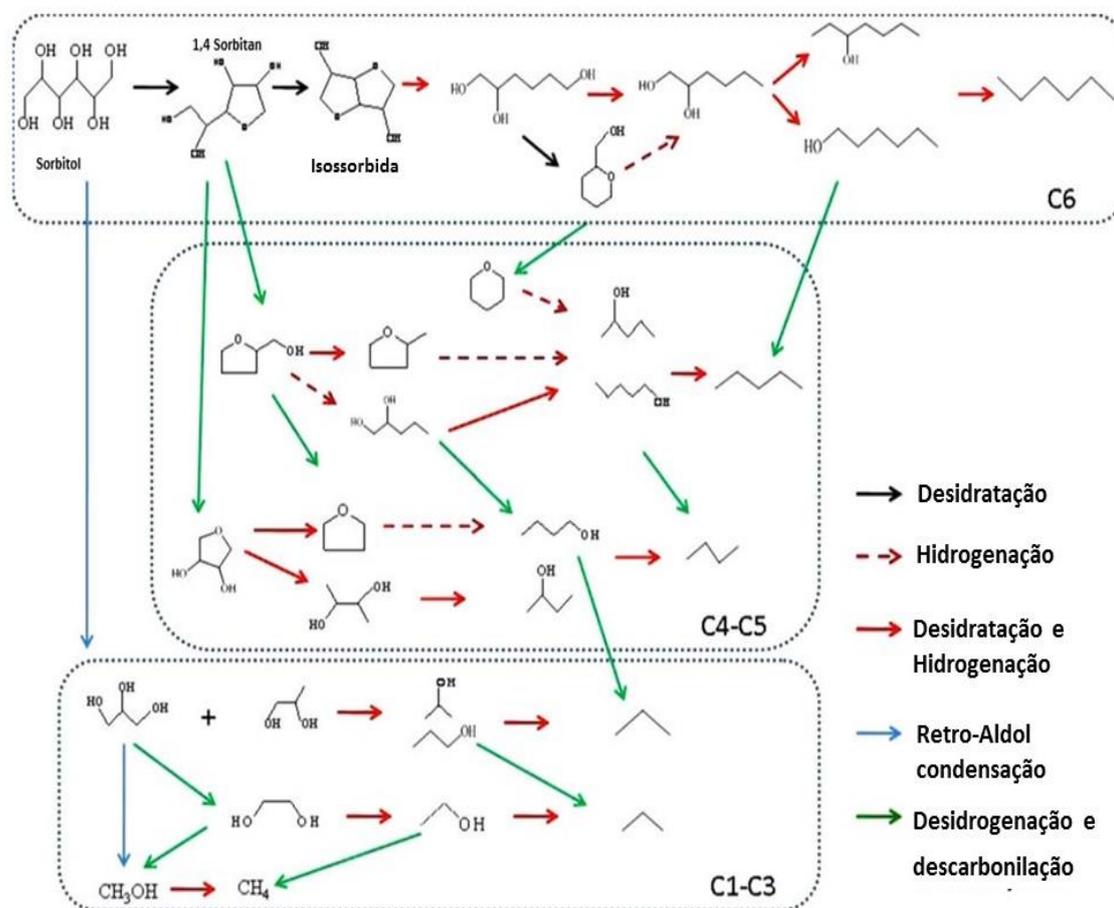
No entanto, a catálise heterogênea se sobressai com vantagens como a possibilidade de poder explorar diversos tipos de catalisadores heterogêneos, muitos deles viáveis para recuperação, reativação e reutilização. Nesse sentido estudos vêm sendo desenvolvidos com óxidos de metais modificados (KHAN *et al.*, 2013; MORITA *et al.*, 2014; XIA *et al.*, 2011), zeólitas (KOBAYASHI *et al.*, 2015), metais fostatados (GU *et al.*, 2009; RUSU *et al.*, 2015; XI *et al.*, 2014), metais suportados (KIM; DUMESIC; HUBER, 2013; LI; HUBER, 2010); e as resinas ácidas Amberlyst (POLAERT *et al.*, 2013) que devido à sua forte acidez e considerável estabilidade térmica, também se apresentam como material interessante para utilização (KOMANOYA *et al.*, 2013).

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos em reações de desidratação do sorbitol e alguns deles são expostos a seguir:

Gu *et al.* (2009), estudaram a atividade dos catalisadores fosfatados: TiPO, ZrPO e SnPO sobre o sorbitol para a formação de isossorbida. Foi utilizado reator de leito fixo, com fluxo de alimentação de 10% de sorbitol em massa, nas temperaturas de 200, 250 e 300°C por 2 horas. Os resultados evidenciaram desempenhos dos catalisadores com rendimento para a isossorbida de 42,6%, 46,9% e 62,7%, com conversão de sorbitol de 93,9%, 53,4% e 70,8% para os catalisadores estudados, confirmando a utilização de catalisadores com sítios ácidos como promissora.

Li e Huber (2010), estudaram uma série de reações possíveis do sorbitol em catalisador de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 4% em massa de Pt. Foi observado que o sorbitol é rapidamente desidratado formando o 1,4 sorbitan, em seguida desidratado novamente formando a isossorbida. Silva (2008) também chegou ao mesmo resultado, porém verificou que se a velocidade de alimentação do reator for baixa a isossorbida reage novamente formando outros produtos (1,4:3,6-Dianidro-D-manitol, isidoide).

Huber e Ning (2010), identificaram as reações intermediárias na hidredesoxigenação do sorbitol com catalisador de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que contém tanto sítios metálicos (Pt) quanto ácidos (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), verificando uma grande variedade de reações ocorrendo nesse processo, incluindo quebra de ligações C – C, C – O e reações de hidrogenação. As ligações C – C são quebradas através de reações de aldolização reversa e descarboxilação que ocorrem nos sítios metálicos. Já as ligações C – O são quebradas através de reações de desidratação que ocorrem nos sítios ácidos do catalisador. O sorbitol inicialmente sofre desidratação e fechamento do anel para produzir moléculas cíclicas com 6 carbonos ou reações de aldolização reversa para produzir polióis, principalmente com três carbonos. A isossorbida é o principal produto final da desidratação do sorbitol, conforme mostrado na Figura 20.



**Figura 20** - Vias de reação principais e reações químicas para a hidrodesoxigenação de sorbitol a 235°C.

Fonte: HUBER; NING (2010).

De Almeida *et al.* (2010), estudaram a hidrólise de bagaço de cana-de-açúcar em meio de  $ZnCl_2$  fundido para obtenção de isossorbida. A fração celulósica que foi hidrolisada a glicose, passou por uma etapa de hidrogenação, utilizando-se catalisador 5%Ru/C, tendo convertido a maior parte da glicose em sorbitol. Em uma segunda etapa, o sorbitol foi desidratado pela ação de resinas ácidas Amberlyst, de modo a se obter isossorbida. Esta rota vem sendo desenvolvida com foco em escala industrial pela BiCHEM, empresa localizada em Eindhoven, Holanda e produto da joint venture entre BIOeCon e PETROBRAS.

Vyver *et al.* (2010), trabalharam com catalisadores ácidos sólidos, incluindo carbono modificados por acidificação, zeólitas, óxidos metálicos e nanocompósitos, que mostraram promissoras propriedades catalíticas no estudo da hidrólise da celulose em glicose. Melhores rendimentos em glicose foram observados quando a reação ocorreu na presença do catalisador CMK-3 sulfonado com rendimento de 75% em glicose.

Xia *et al.* (2011), estudaram o poder hydrogenante dos sulfatos de níquel, cobre e alumínio sobre sorbitol para formação de isossorbida. Melhor resultado foi obtido para o sulfato de cobre calcinado a 650°C, com uma conversão de 99,7% e seletividade de 67,5%.

Liang *et al.* (2011), estudaram a conversão da celulose em isossorbida utilizando catalisador de Ru/C em meio ácido clorídrico na temperatura de 215°C. As condições de reação envolvidas foram: 0,2 g de celulose, 20 mg de Ru/C, 10 mL de H<sub>2</sub>O, HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, 6,0 MPa de H<sub>2</sub>, para um rendimento de aproximadamente 44% de isossorbida.

Wang *et al.* (2012), pesquisaram a conversão de celulose em polióis, utilizando catalisadores em nanotubos de carbono (Ru/CNT). Os fatores de influência, como teor de Ru, tempo de reação, temperatura de reação e pressão de H<sub>2</sub>, foram investigados. Os resultados experimentais mostraram que a celulose pode ser convertida em polióis C2-C6 com o rendimento de até 38% catalisada por Ru/CNT, com 4% em massa de Ru, à temperatura de 225°C e à pressão de hidrogênio de 6 MPa no tempo de reação de 30 min. Os nanotubos de carbono promovem a conversão da celulose em açúcar, por hidrólise, e o Ru catalisa a conversão de açúcar a polióis por hidrogenação.

Zhang *et al.*, (2012), utilizaram catalisador Ru/C e ácido fosfórico para a conversão direta de celobiose em sorbitol sob atmosfera de hidrogênio. A influência da temperatura de reação no rendimento de sorbitol foi investigada com o tempo de reação para encontrar as condições ótimas para aumentar o rendimento de sorbitol. Um rendimento otimizado de sorbitol 87,1%, foi obtido a 185°C e 3 MPa de H<sub>2</sub> durante 1 h, com catalisador 15% em massa e solução de 0,05% de ácido fosfórico.

Vilcoq *et al.*, (2012), estudaram o efeito do equilíbrio de catalisadores metal/ácido Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a transformação catalítica de sorbitol em meio aquoso, utilizando-se quatro misturas mecânicas de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100:0, 50:50, 25:75, 0:100). A seletividade da hidrogenação pode ser melhorada com novas fases metálicas e novos suportes e com uma acidez mais forte na água. Os autores concluíram que na ausência de platina, o principal composto formado é a isossorbida.

Komanoya *et al.* (2013), prepararam um catalisador Ru suportado em carbono mesoporoso CMK-3, o qual apresentou uma elevada atividade e durabilidade para a hidrólise da celulose em glicose em água quente a 230°C. O catalisador Ru/CMK-3 também hidrolisou a celobiose em glicose em água quente a 100°C.

Li *et al.* (2013b), avaliaram a conversão de sorbitol em isossorbida em meio de hidrato de sal fundido (ZnCl<sub>2</sub>, 70% em massa em água). A desidratação é a principal reação, inicialmente 1,4 e 3,6-anidrosorbitol são os principais produtos que são posteriormente

convertidos em isossorbida, dois outros anidro-hexitóis (1,5 e 2,5) formados em quantidades menores não sofrem desidratação adicional. A temperatura na faixa de 150 a 200°C é um fator crucial, pois a baixa temperatura a taxa de reação é baixa, mas a seletividade é elevada, a temperatura elevada (acima de 200°C) a taxa é elevada, mas são produzidas quantidades extensas de subprodutos. A conversão completa de sorbitol com alta seletividade para isossorbida (> 85% em base molar) foi alcançada.

Polaert *et al.* (2013), desenvolveram um trabalho referente a desidratação do sorbitol em isossorbida na presença de um catalisador ácido (resina Amberlyst 35), em um sistema livre de solvente e sob aquecimento por micro-ondas. O rendimento obtido foi de até 70%. Estudos cinéticos foram realizados entre 120 e 160°C utilizando cargas de catalisadores diferentes. Vários modelos considerando reações 1ª ordem ou equações do tipo Langmuir-Hinshelwood foram estudados. Os parâmetros cinéticos obtidos foram avaliados e concluiu-se que a cinética da reação é apenas descrito corretamente por um modelo do tipo Langmuir- Hinshelwood, incluindo o equilíbrio de adsorção-dessorção de sorbitol.

Li *et al.* (2013a), estudaram a hidrólise e hidrogenação de celobiose (4-O-β-D-glucopiranosil-D-glicose) em solvente de ZnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O para otimizar as condições de conversão de lignocelulose (o recurso mais abundante renovável) em sorbitol (D-glucitol). A água a pH neutro não permite a hidrólise de celobiose nas condições dos experimentos (até 125°C, 4 h), mas permite a hidrogenação relativamente rápida de celobiose em 3-β-D-glucopiranosil-D-glucitol sobre um catalisador Ru/C na presença de H<sub>2</sub>. Em presença do ZnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ocorre a hidrólise no intervalo de temperaturas estudadas (75-125°C) e simultaneamente a hidrogenação (H<sub>2</sub>, Ru/C), embora a uma taxa inferior àquela em água neutra. Assim, é possível uma conversão de celobiose em sorbitol em um único reator.

A hidrólise é a reação limitante da velocidade, mas a seletividade ao sorbitol é determinada pela taxa de hidrogenação. Como resultado, os autores relataram que a hidrólise e a hidrogenação simultâneas da celobiose reduzem reações como degradação e isomerização, permitindo uma elevada conversão da celobiose com uma seletividade extremamente elevada para sorbitol (rendimento de 95% de sorbitol). A otimização das condições de reação (quantidade de catalisador, pressão parcial de hidrogênio, temperatura de reação, composição do hidrato de sal fundido) permitiram produzir sorbitol com elevado rendimento.

Xi *et al.* (2013), estudaram a conversão seletiva da celulose em sorbitol com Ru/NbOPO<sub>4</sub>, e os parâmetros: influência da temperatura de reação, pressão de hidrogênio, tempo de reação e as quantidades de Ru foram estudados. Os resultados mostraram que o elevado rendimento de cerca de 59-69% de sorbitol, com a conversão de celulose acima de 90%

foi obtida devido ao efeito sinérgico entre os sítios ácidos e nanopartículas de Ru sobre catalisador de Ru/NbOPO<sub>4</sub>. Foi observado que o catalisador com uma quantidade elevada de ácido foi mais favorável para a produção de sorbitol.

Outros estudos a respeito da desidratação do sorbitol visando a produção da isossorbida, através da catálise heterogênea foram realizados utilizando catalisadores de níquel depositado em suportes mesoporosos como P-SO<sub>3</sub>H (ZHANG *et al.*, 2014a), zeólita ZSM-5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, bentonita, TiO<sub>2</sub> (LIANG *et al.*, 2014), SBA-15 (DABBAWALA *et al.*, 2015). O carvão ativado é estudado como suporte para metais mais nobres como platina, paládio e rutênio.

Liang *et al.* (2014), estudaram a atividade de catalisadores de níquel em diversos suportes nas reações de hidrogenação e desidrogenação da celulose em diferentes etapas. A etapa de desidratação ocorreu a 250°C, pressão interna de 0,1MPa de N<sub>2</sub>, agitação em 1200 rpm, 40% de níquel em cada suporte e duas horas de reação. Foi observado que a falta de hidrogênio favorece a hidrogenólise, entretanto, o efeito da acidez do suporte teve caráter decisivo e uma vez que o sorbitol seja adsorvido pelo suporte, poderá sofrer uma reação de ciclo desidratação nos sítios ácidos da superfície e formar sorbitan e isossorbida.

Xi *et al.* (2014), evidenciaram a obtenção de isossorbida através da reação catalítica da celulose utilizando catalisadores NbOPO<sub>4</sub>. A reação foi realizada por um processo sequencial de dois passos, onde a celulose foi em primeiro lugar despolimerizada com um catalisador de Ru/NbOPO<sub>4</sub>-pH 2 por hidrólise e hidrogenação e, em seguida, o sorbitol e sorbitano resultante foram diretamente convertidos em isossorbida na presença de um catalisador ácido. Também foi investigado a influência de diferentes catalisadores sólidos na desidratação direta do sorbitol em isossorbida, e os autores constataram que o catalisador NbOPO<sub>4</sub> com pH 2 se mostrou com o melhor desempenho e foi usado no processo sequencial. Resultados mostraram um rendimento de 56,7% de isossorbida.

Zhang *et al.* (2015), estudaram um catalisador mesoporoso baseado em um polímero hidrofóbico e ácido, o P-SO<sub>3</sub>H e *Amberlyst-15* na conversão do sorbitol a isossorbida, em uma autoclave sob temperatura de 175°C e pressão de 2 MPa de N<sub>2</sub>. A hidrofobicidade do P-SO<sub>3</sub>H mostrou-se mais vantajosa para a produção da isossorbida, alcançando uma produção de 50% de isossorbida quando a conversão do sorbitol atingiu 99%, após 6 horas de reação. Este catalisador apresentou uma regenerabilidade de 5 ciclos. No estudo com a resina *Amberlyst-15* atingiu-se uma produção máxima de cerca de 30% de isossorbida com 6 horas de reação. Após esse período, a isossorbida foi parcialmente consumida e detectou-se a formação de 1,4-anidro-d-sorbitol.

Dabbawalla *et al.* (2015), realizaram estudos visando à conversão do sorbitol a isossorbida a partir de catalisadores SBA-15, funcionalizado com os ácidos areno-sulfônico e propil-sulfônico. Utilizando um reator de baixa pressão e temperatura a 170°C, obtiveram conversão de 100% do sorbitol para uma seletividade máxima em isossorbida de 68%, tanto para catalisadores ácidos de Lewis como de Bronsted, e identificando como coprodutos o 1,4-sorbitan.

Otomo *et al.* (2015), estudaram a desidratação do sorbitol em isossorbida utilizando vários tipos de zeólitas como catalisadores heterogêneos. Entre os catalisadores testados a zeólita do tipo BEA (Beta) apresentou um desempenho catalítico notavelmente alto, especialmente, a zeólita beta com a relação Si/Al de 75, que foi designado como Beta (75), e como resultado obteve uma conversão de sorbitol de 100% e um rendimento de até 80% em isossorbida nas seguintes condições: catalisador Beta (75), concentração de sorbitol de 7,5 mmol, 15 mL água, temperatura de 180°C e tempo de reação de 25 horas. Os autores alegaram que a estrutura tridimensional da zeólita por ter poros grandes, é favorável para aumentar a difusão do sorbitol e dos produtos. A zeólita Beta (75) ainda provou ser reutilizável sem perda de atividade após calcinação a 550°C.

Rusu *et al.* (2015), propuseram desenvolver um processo heterogeneamente catalisado, ambientalmente amigável e sustentável para a produção de isossorbida por desidratação de sorbitol em dois passos. No primeiro passo de desidratação foram formados dois tipos de monoanidrosorbitóis: o primeiro tipo (1,4- e 3,6-anidrosorbitol) reage sequencialmente à isossorbida e o segundo tipo (1,5- e 2,5-anidrosorbitol) é estável para uma posterior desidratação. A presença do catalisador heterogêneo fosfato de boro (BP) no reator descontínuo teve uma grande influência sobre a taxa de reação. Os catalisadores trivalentes B-, Al-, Fe-, Ce- e La-fosfato (MeP), assim como os Zr-fosfatos quadrivalentes (ZrP-1 e ZrP-2) foram estudados em fase líquida utilizando reatores autoclave sob pressão de 20 MPa de N<sub>2</sub> a temperaturas variando entre 150 e 250°C para tempos de reação entre 0,5 e 24 h. Verificaram que dependendo do pH do meio reacional, as moléculas de água desempenham um papel significativo na reação, e observaram um efeito significativo quando se utilizou 100% em massa de pó de sorbitol em vez de solução aquosa de sorbitol a 70% em massa como material de partida. A temperatura e o tempo de reação influenciaram fortemente o desempenho catalítico. Uma pressão de 2 MPa antes da reação não afeta o desempenho do catalisador BP. As condições ótimas para BP numa solução aquosa de sorbitol a 70% em massa são 250°C durante 8 h resultando numa seletividade de 79,9% em isossorbida. Já o sorbitol fundido, foi desidratado com uma taxa de reação mais

elevada do que a solução aquosa de sorbitol a 70% em massa, e as condições ótimas estabelecidas para o BP, foram 220°C durante 8 h atingindo 75,5% de seletividade em isossorbida.

Lima (2016) estudou a desidratação do sorbitol para isossorbida utilizando catalisador de Ni suportado em carvão ativado preparado a partir de bagaço de cana-de-açúcar. O carvão ativado produzido apresentou área superficial específica de 22 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, que aumentou significativamente após a funcionalização com valor obtido de 225 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, tornando-o compatível com carvões ativados de outras biomassas. Os testes catalíticos de desidratação do sorbitol foram realizados em reator Parr nas temperaturas de 220 e 240°C, pressão interna de 4 Mpa de hidrogênio. Os melhores resultados foram obtidos nos experimentos realizados em temperatura mais elevada. O catalisador de Ni suportado em carvão ativado oriundo do bagaço apresentou seletividade de 17,7% para a isossorbida e rendimento de 33% em isossorbida, enquanto o catalisador suportado em carvão comercial (C-147, carbomafra) apresentou seletividade de 21% para isossorbida e rendimento de 42% em isossorbida.

Ribeiro *et. al.* (2017a), utilizaram catalisadores à base de rutênio na conversão direta de celulose para sorbitol. Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente em diferentes suportes: carvão ativado (AC), CNT, grafite (GIT), grafeno (GEN), preto de carbono P80 (P80), xerogel de carbono (XG), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e Zeólita (HY). Os desempenhos dos catalisadores foram avaliados na hidrogenação catalítica da celulose. Os catalisadores preparados foram altamente eficientes, permitindo a conversão de celulose superior a 75% após 5 h de reação. A seletividade mais elevada para o sorbitol (mais de 60%) foi obtida quando utilizado CNT como suporte catalítico. Condições experimentais: reação sob fluxo de H<sub>2</sub> abaixo de 5 MPa, T igual a 205°C, celulose (750 mg) e catalisador (300 mg) foram adicionados a 300 mL de água em um reator de aço inoxidável de 1000 mL (Parr Instruments, EUA Mod.5120) sob agitação a 150 rpm e t de 5 h.

Almohalla *et. al.* (2017), verificaram o uso de catalisadores bifuncionais heterogêneos demonstrando um efeito cooperativo dos heteropolíácidos (HPA) e nanopartículas de Ru suportadas em materiais de carbono ativado (1190 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) na conversão de celulose em alcanodióis (principalmente propileno glicol e etilenoglicol). Os testes catalíticos de hidrogenólise hidrolítica de celulose foram realizados em um reator de aço inoxidável (Parr Instruments, USA Mod. 5120) de 1000 mL, e foram colocados 300 mL de água, 750 mg de celulose e 300 mg de catalisador no reator, com agitação de 150 rpm, e em seguida aquecido sob a 205°C. Os autores evidenciaram que os catalisadores de HPA à base de tungstênio

revelaram-se altamente ativos e seletivos para o etilenoglicol e que a adição de pequenas quantidades de Ru aumentou os rendimentos de sorbitol, etileno glicol e propileno glicol.

Ribeiro *et al.* (2017b), estudaram o desempenho dos catalisadores de Ru em diferentes suportes, na reação de hidrogenação catalítica da celulose. Os catalisadores se mostraram eficientes com conversão de celulose superior a 75% após 5 horas de reação, apresentando seletividade para sorbitol (60%) usando nanotubos de carbono.

Lazaridis *et al.* (2017), analisaram o desempenho de catalisadores de Ru e Pt suportados em carvão ativado micro e mesoporoso, na hidrogenação hidrolítica de celulose microcristalina e em bolas, em água, a 180°C e a uma pressão de hidrogênio de 2 Mpa, na conversão de celulose e seletividade para vários produtos. Os catalisadores foram preparados com cargas do metal variando de 1-5% em massa, método de redução do metal (H<sub>2</sub> a 350°C ou NaBH<sub>4</sub>) e acidificação (sulfonação) do suporte de AC. Os resultados indicaram que a Pt é significativamente mais seletivo em relação aos hexitóis (sorbitol e manitol) em comparação com Ru, em meios as reações ricas de glicose, como os oferecidos pela celulose bola moída que é facilmente hidrolisada. O catalisador de 5% em peso de Pt/AC-SO<sub>3</sub>H proporcionou rendimento de hexitóis de 69,5% (a conversão de 96,1% em massa) em comparação com 10,9% (a uma conversão de 95,2% em peso) obtida pelo catalisador de Ru, sendo este último também seletivo em relação ao glicerol e ao propano-1,2-diol (propileno glicol). No entanto com uma carga de metal de 3% em massa de Ru/AC-SO<sub>3</sub>H, foi mais favorável para a produção de hexitóis (rendimento de 44,5%, com conversão de 94,8% em massa) com catalisadores de Ru.

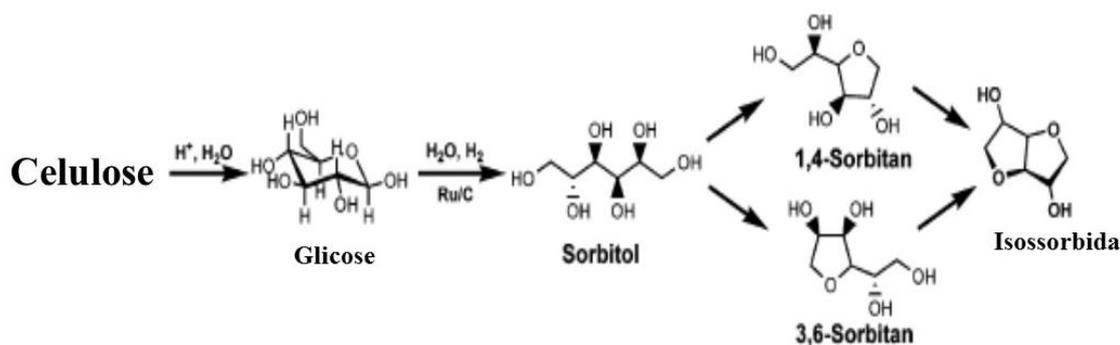
Ribeiro *et al.* (2017) estudaram catalisadores mono e bimetálicos de Ru e Ni em dois suportes diferentes (carvão ativado e nanotubos de carbono) na hidrogenação catalítica de celulose para o sorbitol. Os autores verificaram que quando foi incorporado no níquel ao catalisador de rutênio suportado, efeito promotor foi observado, com um aumento na conversão e seletividade para sorbitol, que foi explicado pela interação entre ambos os metais. Foram conseguidos rendimentos em sorbitol na ordem de 50-60% após 5 horas de reação para os catalisadores Ru-Ni/AC e Ru-Ni/CNT. Além disso, um rendimento de mais de 70% de sorbitol foi possível após 1 hora de reação, quando os catalisadores de Ru-Ni foram moídos em conjunto com a celulose.

Os estudos aqui relatados demonstram que as reações de transformação de biomassa ocorrem favoravelmente frente a catalisadores heterogêneos com características ácidas. Nesse sentido, utilizar carvões ativados apresentando superfícies ácidas e preparados a partir de resíduos de biomassa (exemplos: bagaço de cana-de-açúcar e lignina) na utilização como

suporte catalítico ou catalisador na produção de isossorbida pode ser promissor para reações de hidrólise, hidrogenação e desidratação, em relação à custo e eficiência.

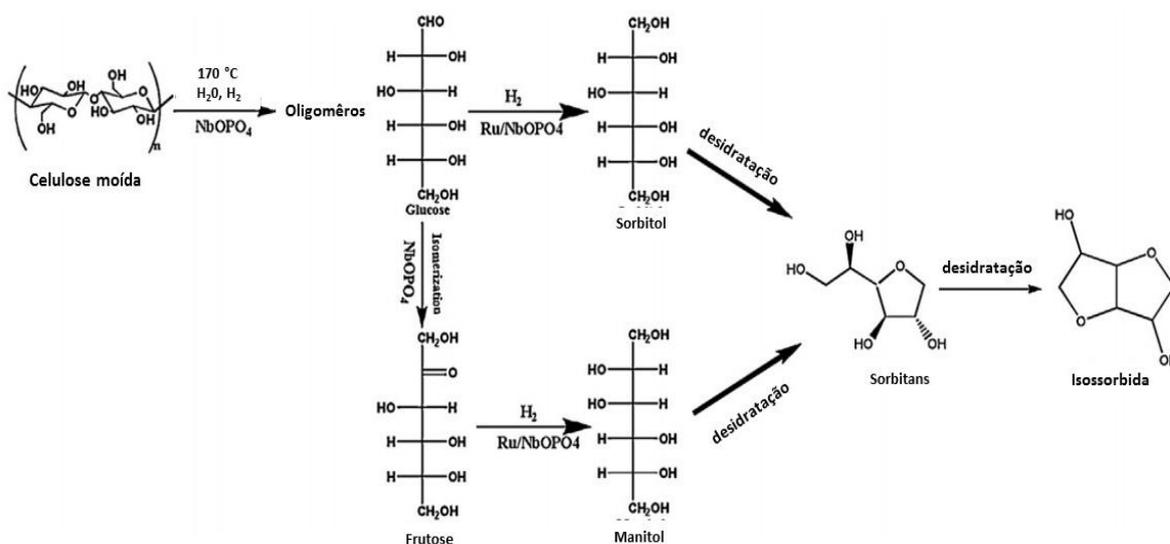
### 2.8.1 Mecanismos estudados na conversão de celulose a sorbitol e a isossorbida

Liang *et al.* (2011), propuseram um mecanismo de reação (Figura 21) da celulose a isossorbida em que a glicose é seletivamente hidrogenada para sorbitol, produzindo um rendimento elevado de isossorbida de 44% sob as condições de reações utilizadas, 6 h a 215°C, 6,0 MPa de H<sub>2</sub> e 0,10 mol.L<sup>-1</sup> de HCl.



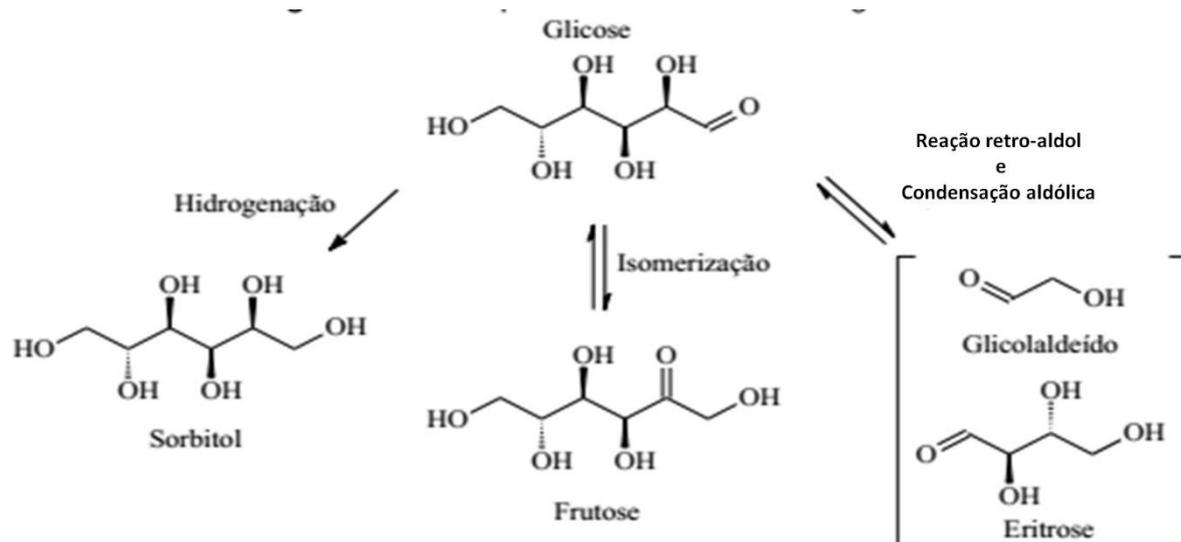
**Figura 21** - Mecanismo de reação para a conversão da celulose em isossorbida.  
Fonte: LIANG *et al.* (2011).

Xi *et al.* (2013), descreveram um processo catalítico (Figura 22) para celulose moída na conversão em sorbitol utilizando um catalisador Ru/NbOPO<sub>4</sub>-pH<sub>2</sub> bifuncional.



**Figura 22** - Esquema de reação na hidrólise/hidrogenação da celulose em sorbitol.  
Fonte: XI *et al.* (2013)

Leal (2014) realizou testes catalíticos partindo da celulose para obtenção de monossacarídeos, e mostrou que o catalisador tem uma grande potencialidade na conversão de celulose principalmente em polióis de cadeia curta, partindo do princípio de que a celulose deve ser hidrolisada a glicose, para só depois então o monômero ser transformado, tem-se três rotas reacionais principais e mais prováveis para o sistema empregado: isomerização, hidrogenação e hidrogenólise, como apresentado na Figura 23.

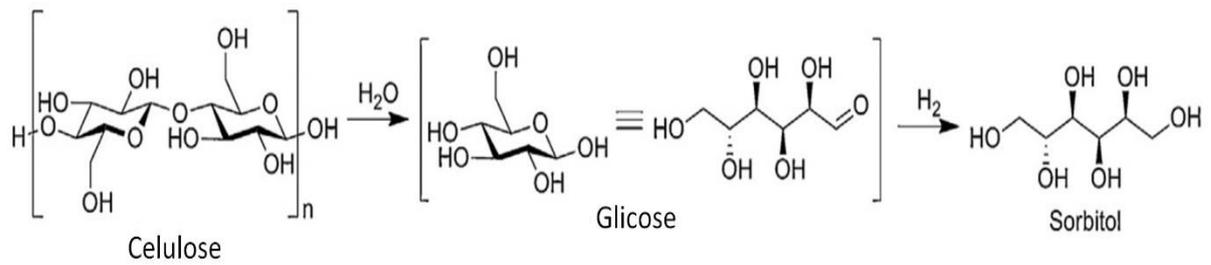


**Figura 23** - Rotas primárias de conversão da glicose.

Fonte: Adaptado de OOMS *et al.* (2014).

Tendo em vista esses três possíveis caminhos de reação, além da desidratação, foi investigada a formação de prováveis produtos oriundos destas vias e de prováveis reações que estes produtos possam sofrer. O autor concluiu que a conversão de celulose foi diretamente afetada pelas variáveis tempo e temperatura, de modo que tempos longos de reação e temperaturas mais altas favoreceram a conversão do substrato. A atuação de Pd favoreceu o rendimento para etileno glicol e a produção de acetol.

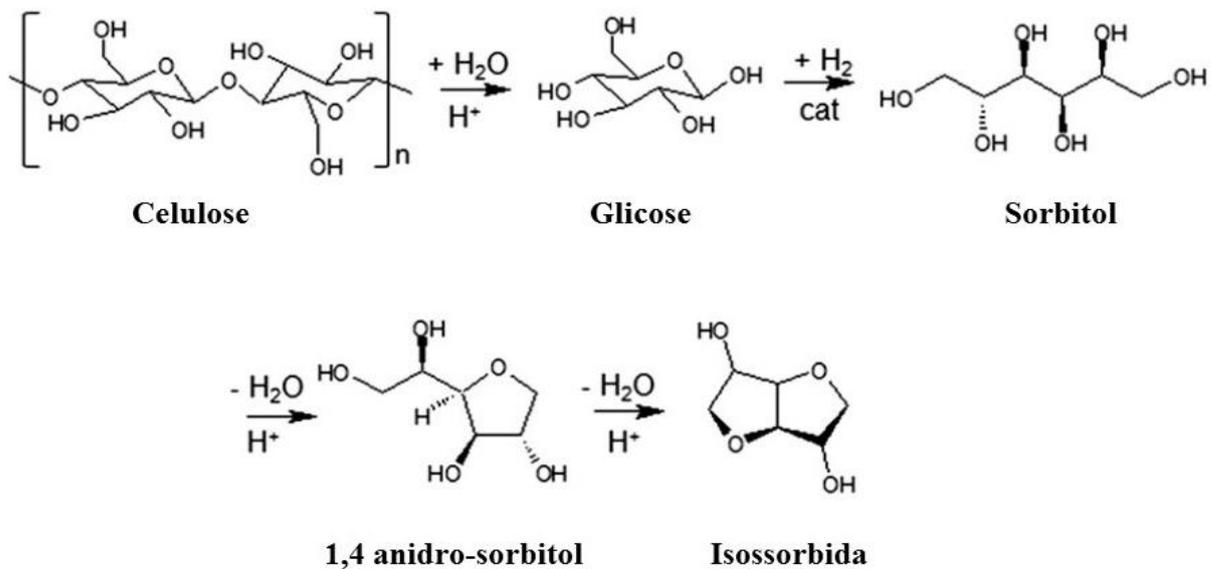
Yabushita, Kobayashi e Fukuoka (2014) realizaram reações de hidrogenação catalítica da celulose em sorbitol (Figura 24) utilizando vários catalisadores suportados. Os autores obtiveram um rendimento de 69% em sorbitol nas seguintes condições: catalisador Ru (1%)/CNT (nanotubos de carbono), tratamento da celulose com  $H_3PO_4$ , temperatura igual a  $185^\circ C$  tempo de reação de 24h e  $P_{H_2}$  igual a 5 MPa.



**Figura 24** - Esquema de reação da hidrogenação hidrolítica da celulose para o sorbitol via glicose.

Fonte: YABUSHITA; KOBAYASHI E FUKUOKA (2014).

Yamaguchi *et al.* (2015), estudaram a conversão da celulose em isossorbida utilizando um reator de fluxo com temperatura de 190°C, pressão de H<sub>2</sub> 5 MPa, tempo de reação de 16 horas com agitação a 600 rpm, a massa do catalisador 4%Ru/C 0,2 g, massa de celulose de 0,324 g e 3,0 g de catalisador. A conversão obtida da celulose em isossorbida foi de 55,8% para o catalisador de rutênio suportado e a Amberlyst 70 em água, demonstrando que a conversão catalítica direta da celulose em produtos químicos úteis é uma poderosa técnica para o uso de biomassa lignocelulósica. O mecanismo proposto pelos autores para conversão da celulose em isossorbida pode ser visto pela Figura 25.



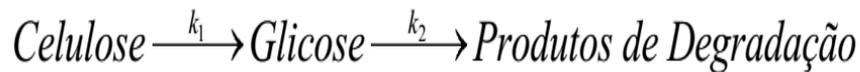
**Figura 25** - Mecanismo para conversão da celulose em isossorbida.

Fonte: YAMAGUCHI *et al.* (2015)

Propor um mecanismo de reação é importante para prever os possíveis caminhos da reação, e a formação de prováveis produtos oriundos destas vias, de forma que visando a realizar os estudos cinéticos adequados a cada possível etapa da reação.

### 2.8.2 Estudos cinéticos do processo de conversão de celulose e sorbitol em isossorbida

O estudo cinético da hidrólise de celulose foi primeiramente realizado por Saeman (1945). Baseado em experimentos usando madeira de pinheiro de Douglas em um reator de baletada, a hidrólise ácida diluída foi descrita usando duas reações, de ordem um, homogêneas consecutivas, representadas pelo esquema de reação Figura 26.



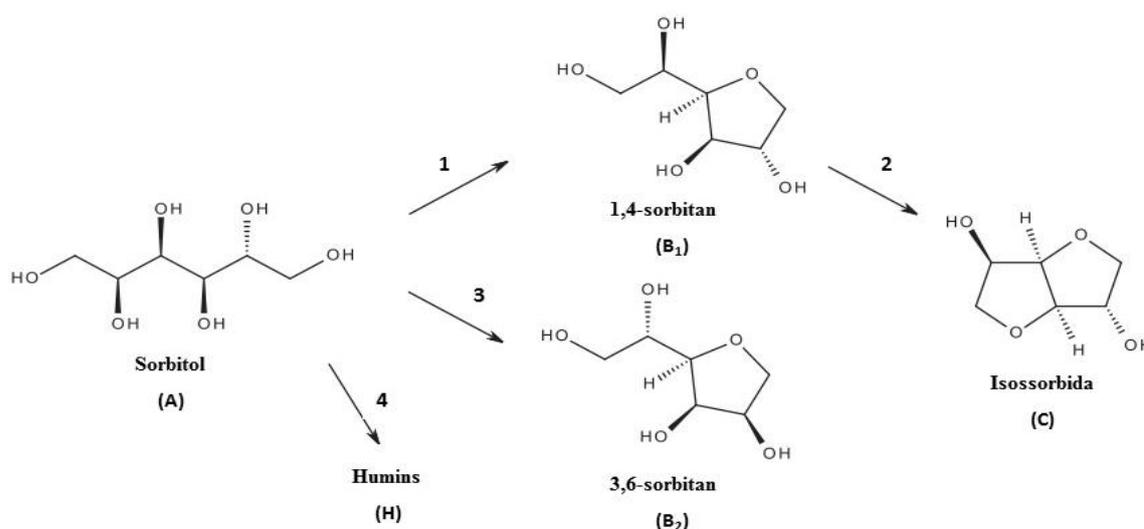
**Figura 26** - Mecanismo de reação da celulose em outros produtos.  
Fonte: SAEMAN, (1945).

Este modelo considera a hidrólise de celulose para produzir glicose, a qual pode ser transformada em outros produtos. Ambas as reações (de produção e decomposição de glicose) são consideradas irreversíveis (GAMEZ *et al.*, 2006; RODRIGUEZ-CHONG *et al.*, 2004).

A literatura apresenta poucos estudos cinéticos relativos à transformação de celulose na formação de isossorbida.

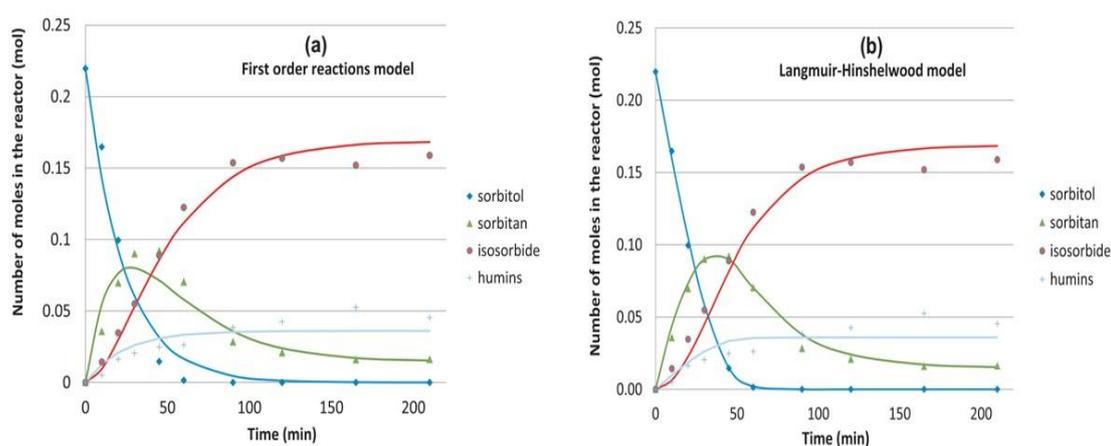
A hipótese mais comum usada para modelar a cinética da conversão da celulose ou da desidratação do sorbitol envolve reações de primeira ordem. Modelo cinético heterogêneo, baseado no formalismo Langmuir-Hinshelwood também é abordado, onde estão envolvidas diferentes etapas na transformação catalítica tais como adsorção dos reagentes, reação nos sítios ativos na superfície do catalisador e dessorção dos produtos.

Estudos de estimativas de parâmetros para a reação de conversão de sorbitol a isossorbida foi realizado por Polaert *et al.* (2013). O esquema reacional descrito na Figura 27 e os resultados analíticos de GC-MS apontam na formação de muitos produtos intermediários durante a formação de isossorbida, mas todos eles em pequenas quantidades, insuficientes para serem considerados para o estudo cinético.



**Figura 27** - Esquema reacional simplificado para desidratação catalítica do sorbitol. Fonte: POLAERT *et al.* (2013).

Em seu estudo, os autores (Polaert *et al.*, 2013) consideraram dois modelos cinéticos: o primeiro envolve reações de primeira ordem, que é a hipótese mais comum usada para modelar a cinética da desidratação do sorbitol; e o segundo é um modelo cinético heterogêneo, baseado no formalismo Langmuir-Hinshelwood (Figura 28) e concluíram que a cinética da desidratação do sorbitol em isossorbida em Amberlyst 35 seca foi descrita corretamente por um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood, incluindo o equilíbrio adsorção-dessorção do sorbitol, que é o único composto que pode considerar neste estudo.



**Figura 28** - Curvas experimental e simuladas para a desidratação catalítica de sorbitol usando Amberlyst<sup>TM</sup> 35 seco (7,9 % m/m), velocidade agitação = 400 rpm, temperatura = 140° C, pressão 900 mbar. (a) Modelo reação primeira ordem (b) modelo Langmuir-Hinshelwood.

Fonte: POLAERT *et al.* (2013).

Dabbawala *et al.* (2015), estudaram o comportamento catalítico dos catalisadores (TS e MSA) e compararam com o aspecto cinético, a fim de obter mais informações sobre os produtos de formação com suas barreiras de ativação usando ambos os catalisadores. Com base no mecanismo de reação de desidratação de sorbitol (Figura 29) e dados experimentais, o esquema de reação simplificado é proposto com constantes de velocidade ( $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ ) e as equações de taxa correspondentes (1) - (4) derivam do esquema de reação. O sorbitol produz sorbitano ou outros produtos (reações paralelas) e sorbitano ainda desidrata para produzir isossorbida (reação consecutiva). A constante  $k_1$  representa a desidratação do sorbitol (SB) em sorbitano (ST), a constante  $k_2$  representa a desidratação do sorbitano (ST) em isossorbida (IS) e a constante  $k_3$  corresponde à formação de outra desidratação e degradação por produtos (OT) a partir de sorbitol ou sorbitano.



$$\text{Sorbitano (ST)} = 1,4 - \text{Sorbitano} + 1,5 - \text{sorbitano} \\ \text{ou} \\ 3,6 - \text{Sorbitano}$$

$$\frac{D[\text{SB}]}{dt} = -k_1 [\text{SB}] - k_3 [\text{SB}] \quad (1)$$

$$\frac{D[\text{ST}]}{dt} = k_1 [\text{SB}] - k_2 [\text{ST}] \quad (2)$$

$$\frac{D[\text{IS}]}{dt} = k_2 [\text{ST}] \quad (3)$$

$$\frac{D[\text{OT}]}{dt} = k_3 [\text{SB}] \quad (4)$$

**Figura 29** – Esquema de reação simplificada para desidratação de sorbitol com equações cinéticas, constante de velocidade e de taxas correspondentes.

Fonte: DABBAWALA *et al.* (2015).

Para determinar a ordem de reação, foram realizados os ensaios de zero, primeira e segunda ordem.

Li *et al.* (2014), Oltmanns, Palkovits e Palkovits (2013) e Yamaguchi *et al.* (2015) também propuseram um modelo cinético para a desidratação do sorbitol assumindo a reação de primeira ordem para todos os passos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos materiais e equipamentos utilizados neste trabalho com o desenvolvimento das etapas: obtenção da matéria-prima, preparação e ativação dos carvões preparados a partir da matéria prima e do carvão comercial, preparação e caracterização físico-química dos catalisadores de Ru e Pd suportados em carvão ativado, avaliação cinética e modelagem do processo de conversão da celulose em isossorbida através de reações catalíticas em reator Parr e quantificação dos produtos da reação.

A metodologia seguida neste trabalho, com as etapas desenvolvidas estão apresentadas na Figura 30.



**Figura 30** – Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.

#### 3.1 Materiais

Reagentes, equipamentos e outros materiais utilizados na realização deste trabalho encontram-se relacionados no Apêndice A.

##### 3.1.1 Matéria prima: biomassa residual

Para a escolha da biomassa foram avaliados fatores como: abundância da cultura no Brasil, tempo de plantio, disponibilidade para coleta das amostras e características intracelulares. A matéria-prima utilizada neste trabalho foi o bagaço de cana-de-açúcar da variedade de *Saccharum officinarum*, com a idade estimada de um ano de plantio, oriundo do

processo de produção de etanol celulósico de segunda geração (Etanol 2G), fornecido pela empresa GranBio, Unidade situada em São Miguel dos Campos, Alagoas, Brasil, que possui uma capacidade inicial de produção de 82 milhões de litros de etanol por ano, sendo 20 milhões do processo de segunda geração.

O bagaço de cana foi utilizado como fonte de carbono para a preparação dos carvões, e foi obtido após sequência típica de produção de etanol de segunda geração, constituída de um pré-tratamento ácido, neutralização, hidrólise enzimática e por fim uma fermentação, realizado pela própria Granbio.

A fábrica da GranBio utiliza a tecnologia de pré-tratamento PROESA® da empresa italiana BetaRenewables (empresa do Grupo M&G), as enzimas da dinamarquesa Novozymes e as leveduras da holandesa DSM.

Na etapa de pré-tratamento ácido, foi adicionada ao bagaço de cana cana-de-açúcar uma solução de ácido sulfúrico 1% v/v com relação sólido:líquido de 1:3 kg.L<sup>-1</sup>. A reação ocorreu durante 30 min a 121°C. Após a reação, o produto foi neutralizado com solução de hidróxido de amônio até pH 5.

Na hidrólise enzimática foram utilizadas as enzimas da Novozymes e *Accellerase Duet* da Genencor com carga de cada material calculada previamente. Além disso, foi utilizado biocida Biozyn F (0,05 g.L<sup>-1</sup>) e surfactante PEG4000 (5% m/m). A temperatura empregada foi de 50°C com 200 rpm de agitação. O processo foi conduzido em batelada, alimentada com 5 kg de material seco pré-tratado nos tempos 0, 3, 6 e 12 h.

A fermentação foi realizada com uma levedura na concentração de 5 g.L<sup>-1</sup>. O pH foi ajustado para 6 com solução de hidróxido de amônio. A temperatura empregada foi de 27°C e a agitação de 200 rpm. Após o término da fermentação, foi realizada uma centrifugação para remoção do resíduo sólido que saiu do processo com cerca de 70% de umidade e foi posteriormente seco até 9,7% de umidade.

Ao final deste pré-tratamento, a fábrica descarta este resíduo (bagaço de cana reprocessado) contendo alto teor de lignina e pode ser utilizado para preparação de carvões ativados.

#### *3.1.1.1 Classificação granulométrica do resíduo de biomassa*

O resíduo de biomassa empregado na preparação dos carvões ativados foi classificado quanto a sua granulometria conforme Tabela 5:

**Tabela 5** – Classificação do resíduo bagaço de cana-de-açúcar do processo de Etanol 2G.

Granulometria (mm)	Nomenclatura da biomassa
0,500 – 0,300	B1
0,212 – 0,150	B2
0,150 – 0,100	B3

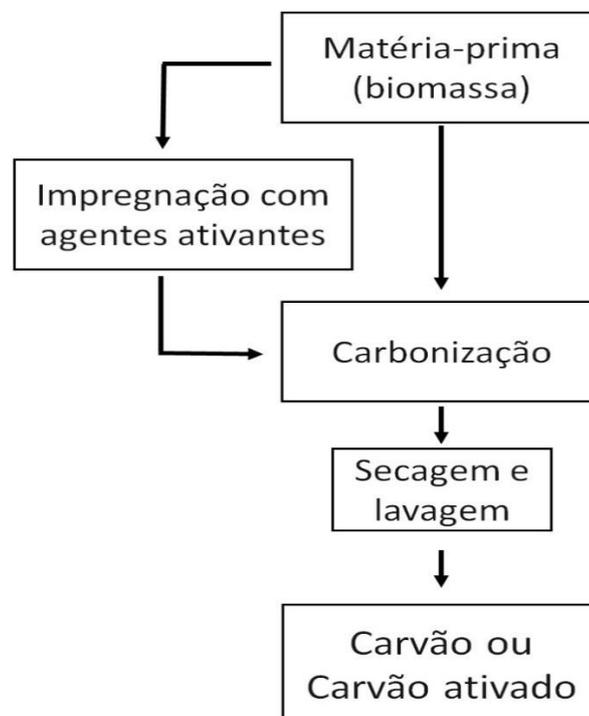
Após a classificação da granulometria, foi escolhido o material B1 para ser carbonização, pois é apresentou granulometria similar ao carvão ativado comercial, utilizado para fins de comparação.

### 3.1.2 Preparação dos carvões ativados

Os carvões ativados foram preparados no Laboratório de Processos Catalíticos, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, da UFPE.

Na preparação desses materiais foram utilizados ácido nítrico p.a. e cloreto de zinco p.a. 97%, ambos da Sigma-Aldrich e água deionizada, também utilizada nas etapas de lavagem.

As etapas de preparação dos carvões e carvões ativados foram realizadas conforme Fraga (2013) e estão apresentadas na Figura 31.



**Figura 31** - Preparação dos carvões e carvões ativados.  
Fonte: Adaptado de FRAGA (2013).

A preparação com ativação química que possibilitou o uso de temperaturas mais brandas na pirólise, além de um melhor controle do tamanho de poros. A rota de preparação com ativação química foi realizada a partir de uma impregnação da biomassa com os agentes químico cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ) ou ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).

A preparação inicia-se com a impregnação da biomassa com o agente ativante. Para o ácido nítrico, a massa de agente utilizada foi 3 vezes a massa de resíduo, ou seja, 10 g da biomassa para 30 mL de  $\text{HNO}_3$  (20%) em um béquer de vidro de 100 mL de capacidade, e a impregnação foi realizada diretamente sobre a biomassa. No caso do cloreto de zinco, foi preparada a solução contendo 10 g do  $\text{ZnCl}_2$  para um volume final de 50 mL utilizando água deionizada como solvente e em um béquer de vidro de 250 mL de capacidade, e foi adicionada 10 g da biomassa a solução de  $\text{ZnCl}_2$ . Em ambas as preparações, o impregnado ficou sob agitação constante de 600 rpm por 1 hora a temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , de forma que a homogeneização fosse a melhor possível. Ao fim do tempo de mistura, o material impregnado foi filtrado a vácuo e seco em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 12 horas.

Após a secagem, o material impregnado foi realizado a etapa de pirólise/carbonização, utilizando um reator de leito fixo de quartzo de 1 polegada de diâmetro, em forno tubular bipartido (Lindenberg/Blue M). O reator foi mantido em fluxo de nitrogênio com vazão de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para manter a atmosfera sem oxigênio.

O forno foi programado para uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para todos os carvões preparados. A temperatura e tempo final de pirólise/carbonização, bem como sua identificação final, está descrito na Tabela 6.

**Tabela 6** - Variáveis empregadas na preparação dos carvões e carvões ativados.

Amostras	Agente ativante	Temperatura de pirólise ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo de pirólise (h)	Nomenclatura
Carvão biomassa 1	$\text{ZnCl}_2$	450	4	$\text{CB}_{\text{Zn}}$
Carvão biomassa 2	$\text{HNO}_3$	450	4	$\text{CB}_{\text{HNO}_3}$
Carvão biomassa 3	-	450	4	CB
Carvão comercial	-			CC

Após a pirólise/carbonização foi realizada a etapa de lavagem com água deionizada a temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , e filtração a vácuo, até pH neutro, com o objetivo de remover produtos residuais formados e retirada total dos íons remanescentes em excesso, do agente ativante, ainda presentes.

Finalmente, após a lavagem, o carvão foi para secagem final à temperatura de 110°C em estufa por mais 12 horas para remoção da água e obtenção do carvão ativado.

Para todas as amostras de carvões preparados (ativados e sem ativação), foi calculado o percentual de queima (Equação 1), que representa a massa da matéria de partida perdida devido às reações de gaseificação na ativação.

$$\%queima = \frac{m_b - m_{cf}}{m_b} * 100 \quad (1)$$

em que:  $m_b$  é a massa (g) de biomassa inicial carregada no reator,  $m_{cf}$  é a massa (g) final do carvão ativado obtida ao término da pirólise.

Além disso, também foi calculado o rendimento global do processo pela Equação 2:

$$\%Rendimento = \left( 1 - \frac{(m_b - U_{mb}) - m_{cf}}{m_b - U_{mb}} \right) * 100 \quad (2)$$

sendo:  $m_b$  a massa (g) de biomassa carregada no reator para carbonização,  $U_{mb}$  a umidade percentual (%) da biomassa,  $m_{cf}$  a massa (g) de carvão ativado obtida ao término do processo de ativação.

Também foi usado neste trabalho, a título comparativo, o carvão ativado pulverizado (carbono 147) fornecido pela Carbomafra S.A., cujas características básicas encontram-se na Tabela 7:

**TABELA 7** - Informações sobre o carvão ativado da Carbomafra S.A.

<b>Análise</b>	<b>Resultado</b>
Umidade	Máximo 5%
Cinzas	Máximo 4%
Granulometria	0,500 mm (35 mesh)
Área superficial	700 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>

O carvão de biomassa que apresentar a melhor caracterização, será escolhido como suporte catalítico para impregnação dos metais Ru e Pd.

### 3.2. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores contendo Ru e Pd foram preparados pelo método de impregnação úmida, com excesso de solvente, com modificação devido ao tipo de carvão utilizado, partindo de soluções aquosas de  $\text{RuCl}_3$  ou de  $\text{PdCl}_2$ , sais precursores, cuja concentração foi calculada para obtenção de catalisadores contendo 5% em massa, dos respectivos metais.

Inicialmente, os suportes e o sais precursores cloreto de rutênio (III) hidratado  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e o cloreto de paládio  $\text{PdCl}_2$  foram submetidos a secagem prévia a  $120^\circ\text{C}$  por 24 horas.

Em um béquer de 100 mL foram colocadas 5 g de carvão ativado (suporte catalítico) e acrescentou 50 mL de solução aquosa contendo um dos sais precursores Ru (0,625 g do  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  em 50 mL de água deionizada) ou Pd (0,417 g do  $\text{PdCl}_2$  em 50 mL de água deionizada) determinada previamente. O béquer contendo a mistura foi colocado em um agitador magnético e ficando em agitação por 12 horas à temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , o material foi filtrado e seco em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 12 horas. Após a secagem, o material impregnado foi para etapa de calcinação e redução, realizada em forno tubular bipartido de calcinação, com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  até atingir  $400^\circ\text{C}$  sob fluxo de nitrogênio a  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e hidrogênio a  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , permanecendo nesta temperatura por mais 2 horas apenas sob fluxo de hidrogênio a  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , conforme o procedimento realizado por Zanutelo (2013).

Na Tabela 8 estão listados os catalisadores preparados com a nomenclatura determinada para cada um.

**Tabela 8** – Catalisadores preparados e nomenclaturas.

Catalisador	Nomenclatura
Ru/Carvão 1	Ru/CB <sub>Zn</sub>
Ru/C (Carbomafra)	Ru/CC
Pd/Carvão 1	Pd/CB <sub>Zn</sub>
Pd/C (Carbomafra)	Pd/CC

#### 3.2.1 Caracterização dos materiais preparados

Os materiais preparados, carvões ativados e catalisadores, foram caracterizados com conforme suas características físico-químicas e morfológicas, e relação entre suas propriedades catalíticas.

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho foram: análise imediata e análise elementar, estrutura cristalina por decomposição de precursores e formação dos óxidos por análise termogravimétrica (TG), difração de raios-X (XRD), área superficial específica por BET (adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K), espectrometria de fluorescência de raios-X de dispersão de energia, estrutura morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho FT-IR, ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>).

### *3.2.1.1 Análise imediata e análise elementar*

Os procedimentos utilizados para a análise química imediata (ANEXO 1) para determinação do teor de matéria volátil, teor de cinzas, teor de umidade e teor de carbono fixo (CF), foram realizados segundo a norma ABNT NBR 8112/83. Na aplicação desta última norma foram adotadas, como normas complementares, a NBR 5734/83 e NBR 6923/81. A Análise Elementar é uma técnica para determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio em uma amostra, baseada no método de Pregl-Dumas, em que as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica).

### *3.2.1.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia*

A técnica de Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (*EDXRF*) consiste em um processo de excitação seguido por um processo de emissão de raios-X característicos provenientes dos elementos químicos presentes na amostra, possibilitando a determinação da composição química dos elementos presentes nas amostras, e permite análises qualitativas e quantitativas do material (NASCIMENTO FILHO, 1999).

O espectrômetro EDX-720 da Shimadzu é realizado em um tubo de raio-X de ródio, no qual a tensão e a corrente elétrica são controladas, um detector semicondutor de Si (Li) e 4 tipos diferentes de colimadores (1, 3, 5 e 10 mm), o resfriamento foi realizado por nitrogênio líquido. As amostras foram analisadas durante 100 segundos utilizando o colimador de 3 mm para cada grupo analítico. As medições foram realizadas a uma pressão atmosférica inferior a 30 Pa com o prazo máximo de 35%. Antes da análise, a calibração de energia e resolução foi feita usando o padrão interno A-750 fornecido pela Shimadzu. A qualidade deste procedimento de rotina foi avaliada por meio do monitoramento das concentrações de Fe, Cr, Ni e Mn no SUS padrão interno, também fornecido pela Shimadzu. Ao usar o software EDX (SHIMADZU, 2005), as concentrações de elementos químicos foram calculadas com base em curvas analíticas de

acordo com o protocolo estabelecido por Souza *et al.* (2013). Para a qualidade do procedimento analítico, os materiais de referência dos sais de rutênio e paládio (elementos de rastreio) foram analisados concomitantemente com as amostras. As incertezas analíticas ampliadas no nível de confiança de 95% foram estimadas pela combinação de incertezas individuais relacionadas à precisão (replicações analíticas) e precisão das curvas analíticas. Normalmente, a técnica EDXRF permite a quantificação de todos os elementos químicos mais pesados do que o sódio ( $Z > 11$ ).

### 3.2.1.3 Área superficial específica - Medida de adsorção de $N_2$

As medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio e determinação da área superficial específica (BET) dos carvões ativados preparados e dos catalisadores foram realizadas fazendo uso de um analisador Quantachrome Surface Area & Pore Size analyzer Nova 1000, no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da UFPE e no Laboratório de Síntese de Catalisadores – LSCat da UFAL. A determinação de volume poroso e tamanho médio de poros também foi realizada.

Foram pesadas 0,2 g das amostras e submetidas a uma degaseificação prévia sob vácuo à temperatura de 100°C durante 3 hora objetivando a remoção de possíveis impurezas adsorvidas nas superfícies. As isotermas de adsorção e dessorção foram medidas a 77 K, com intervalo de pressão relativa entre 0,01-0,989, usando  $N_2$  com 99,99% de pureza. As áreas superficiais específicas foram calculadas usando o método de BET variando a pressão relativa ( $P/P_0$ ) de 0,05-0,35.

### 3.2.1.4 Difração de raios X

As análises por DRX dos materiais preparados foram realizadas no Difrátômetro de Raios-X BRUKER, modelo D8 ADVANCE, da Universidade Federal de Alagoas, por meio de uma fonte de radiação de Cu- $K\alpha$  com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  de 5° a 80° com passo de 0,05° e passo no tempo de 1,0s. Análises realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores – LSCat da UFAL.

### 3.2.1.5 Análises termogravimétricas

A análise termogravimétrica determina a variação de massa de uma amostra em função da temperatura. A curva resultante (ATG) fornece informações sobre estabilidade térmica,

composição da amostra inicial e compostos intermediários que por ventura se formem no decorrer da análise. A partir da derivada de curva TG se obtém a curva DTG, que em outras palavras dá ideia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo. Da curva DTG também podem ser visualizados com boa aproximação, o início e o término de cada evento de perda de massa.

Medidas de análise termogravimétrica da biomassa tratada, carvões (ativados e comercial) e catalisadores, foram realizadas usando uma termobalança STA 6000 da marca Perkin Elmer. As amostras foram analisadas na faixa de temperatura de 30 a 900 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de N<sub>2</sub> de 20 mL.min<sup>-1</sup>.

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Limpas (LaTecLim), do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e no Laboratório de Síntese de Catalisadores – LSCat da UFAL.

### *3.2.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier*

Trata-se de um método analítico com grande aplicação na área de química orgânica e também no estudo de minerais e compostos inorgânicos. A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) fornece resultados qualitativos e quantitativos, podendo ser aplicada para análise de amostras gasosas, líquidas e sólidas de características cristalina e/ou amorfa (COZZOLINO, 2015).

Apesar de cada substância apresentar um espectro bem definido, independente da molécula, alguns grupos funcionais dão origem a bandas específicas como característica de certas ligações e podem ser usadas para informações estruturais de substâncias químicas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de absorção no infravermelho BRUKER FT-IR Vertex 70 do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE, utilizando a técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR), usando KBr como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 0,7 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 8 ton.cm<sup>-2</sup>, formando uma pastilha fina e translúcida.

Os espectros de FTIR foram obtidos para a biomassa tratada, carvões preparados e catalisadores, em comprimentos de onda na faixa de 4500 cm<sup>-1</sup> a 500 cm<sup>-1</sup> e com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.1.7 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) é uma técnica que permite avaliar o tamanho e morfologia das partículas, e foi utilizada esta técnica tanto para os carvões ativados como para os catalisadores contendo Ru e Pd. Quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido à confiabilidade e principalmente devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDS). Os materiais foram inicialmente metalizados, e em seguida, analisados no microscópio da marca MEV Quanta 200FEG 30 kV (FEI). Ensaios de análises realizadas no CETENE no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LAMM) responsável pelo gerenciamento da microscopia óptica e eletrônica, preparação de amostras e análise de materiais.

### 3.2.1.8 Determinação do pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) é definido como o pH do material adsorvente ou sólido poroso no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo (VIEIRA *et al.*, 2009).

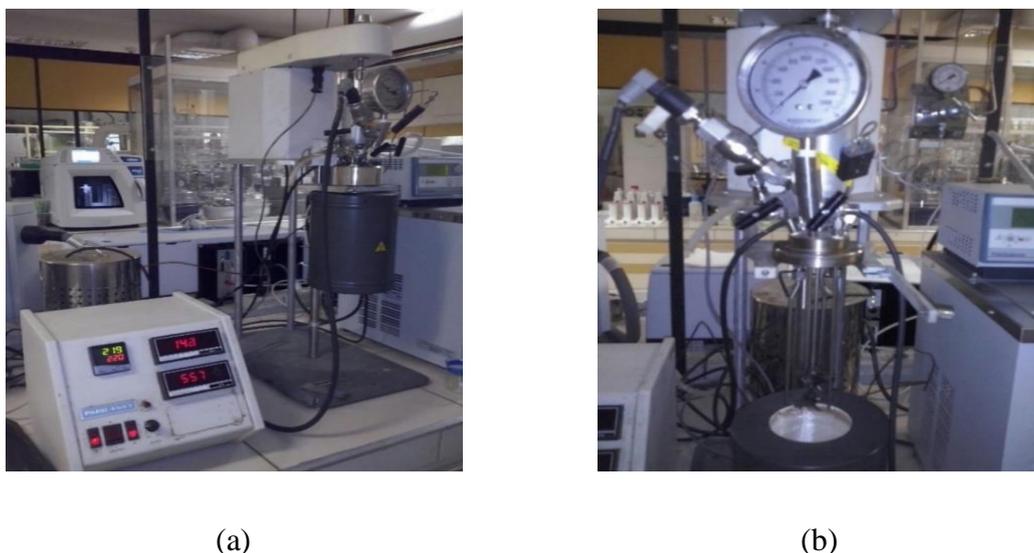
O conhecimento do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  permite prever a ionização de grupos funcionais de superfície e sua interação com as espécies em solução. Em soluções de pH superior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do sólido adsorvente é carregada negativamente e poderá interagir com espécies positivas. Por outro lado, em soluções de pH inferior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do sólido é carregada positivamente e poderá interagir com espécies negativas (FIOL e VILLAESCUSA, 2008). Assim, os carvões ácidos têm um  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  menor do que 7, enquanto que os básicos têm um  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  maior do que 7 (DAIFULLAH *et al.*, 2007).

Os valores foram estimados por medidas de pH antes ( $\text{pH}_{\text{inicial}}$ ) e depois ( $\text{pH}_{\text{final}}$ ) do contato com o sólido. Nos ensaios, 0,25 g do adsorvente foram colocados em 25 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  ultrapura, com uma faixa inicial de pH de 2 a 11, e o pH das soluções foi ajustado com HCl ou NaOH ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). As soluções foram agitadas durante 24 h e ao final desse tempo as soluções foram filtradas e o pH final foi medido no pHmetro da marca Quimis com eletrodo de vidro, de acordo com o método descrito por Regalbuto (2006).

As análises para determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) foram realizadas no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) e no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), ambos no Departamento de Engenharia Química da UFPE.

### 3.3 Avaliação catalítica

Inicialmente foram realizados testes catalíticos com intuito de obter a isossorbida partindo do sorbitol, e posteriormente da glicose, utilizando apenas o catalisador de Ru/CC. A partir dos resultados encontrados, foram pré-estabelecidas as condições operacionais para serem usadas nas reações de conversão da celulose a isossorbida, que segue as etapas de hidrólise da celulose e posterior hidrogenação da glicose a sorbitol no qual sofre desidratação, produzindo a isossorbida. Os estudos foram realizados no Laboratório de Tecnologias Limpas (LaTecLim), do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em um Reator Parr (Figura 32). As condições experimentais utilizadas foram ajustadas de acordo com os resultados obtidos por Liang *et al.* (2011).



**Figura 32** - Reator Parr modelo 4843 utilizado na avaliação catalítica. (a) Visão geral do equipamento e (b) interior do reator

Para cada reação foram utilizados 200 mL de água deionizada, 2,0 g de celulose e 0,2 de catalisador, no pH 4,5. Para os catalisadores de Ru e Pd suportados em carvão comercial, foi adicionada solução de HCl ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) para ajustar o pH até 4,5, uma vez que, a mistura reacional (água + catalisador + celulose) dentro do reator para estes catalisadores foi pH 6,5. Antes de iniciar o aquecimento o sistema reacional foi purgado com nitrogênio, para a retirada total do oxigênio presente. Realizada a purga, a pressão interna do sistema reacional foi ajustada em 3,5 MPa de  $\text{H}_2$ , e temperatura de  $235^\circ\text{C}$ . A pressão total do sistema após atingir a temperatura de  $235^\circ\text{C}$  foi de 5,8 MPa, e o sistema foi mantido sob agitação de 500 rpm durante 360 minutos. Os tempos determinados para retirada das alíquotas foram  $t = 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330$  e 360 minutos, sendo retirado o volume de 1 mL para cada

alíquota, que foram filtradas em filtro de micropore de 0,45  $\mu\text{m}$  e posteriormente analisadas, sem diluição, por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Após o fim da reação, a solução residual foi filtrada a fim de se obter a mistura sólida de celulose e catalisador, para determinação da celulose residual pelo método gravimétrico direto, descrito no item 3.4.1.

Também foram realizadas reações independentes nos tempos de 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos, na qual em cada reação foram utilizados as mesmas condições experimentais do estudo anterior. As amostras foram retiradas apenas ao fim de cada reação, visando verificar o erro relativo em relação a reação do estudo anterior, em que foi tirado alíquotas a cada 30 minutos e a conversão intermediária da celulose foi obtida por balanço de massa.

### 3.3.1 Quantificação dos compostos por cromatografia líquida de alta eficiência

Após a realização de testes cinéticos, as alíquotas retiradas foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) a fim de determinar concentrações de reagente e produtos, de cada reação realizada. As análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia Instrumental (LCI), da UFPE, utilizando o Cromatógrafo marca CG, com Detector de índice de refração (IR), nas seguintes condições: coluna AMINEX HPX 87H (300 x 7,8 mm), temperatura de 60°C; fase móvel: água acidificada com ácido sulfúrico com concentração 0,5 mmol.L<sup>-1</sup>; fluxo: 0,6 mL.min<sup>-1</sup>; volume da amostra: 20 $\mu\text{l}$ . As amostras não sofreram diluições. A coluna de separação escolhida foi baseada em estudos da literatura (XIA *et al.*, 2011, SUN *et al.*, 2011; TANG *et al.*, 2010; LI; HUBER, 2010; GU *et al.*, 2010). O software *Peaksimple* foi utilizado para tratamento dos dados cromatográficos (APENDICE B).

Foram construídas curvas analíticas (faixas de 0,1 a 10 g.L<sup>-1</sup>) em que as concentrações dos constituintes presentes nas amostras retiradas do reator a intervalos de tempo pré-determinados foram quantificadas (APÊNDICE C). Os limites de detecção de 2x10<sup>-5</sup> g.L<sup>-1</sup> e limite de quantificação de 1x10<sup>-4</sup> g. L<sup>-1</sup> foram calculados conforme o ANEXO B.

## 3.4 Estudos cinéticos e modelagem do processo

Inicialmente, os estudos cinéticos foram realizados a partir da reação de desidratação do sorbitol a isossorbida, e da hidrogenação da glicose a sorbitol, e posterior desidratação a isossorbida. Após a identificação dos produtos obtidos nessas reações, foram realizados os estudos cinéticos para a conversão de celulose em isossorbida.

### 3.4.1 Estudos cinéticos

A conversão da celulose correspondente ao percentual de reagente consumido, e é determinada com base na diferença de massa de celulose antes e depois da reação (método gravimétrico).

A quantidade absoluta de massa de catalisador presente sendo conhecida (uma vez que não reage), foi possível determinar a quantidade absoluta em massa de celulose final residual através da Equação 3:

$$m_{\text{celulose final}} = m_{\text{celulose inicial}} - (m_{\text{residual}} - m_{\text{catalisador}}) \quad (3)$$

sendo,  $m_{\text{residual}}$  a massa final seca após o termino da reação e  $m_{\text{catalisador}}$  a massa de catalisador inicial.

Sabendo a massa de celulose que não convertida, misturada ao catalisador, encontra-se a quantidade de celulose que reagiu por diferença da massa inicial de celulose.

Calcula-se a conversão da celulose com base na massa de celulose seca inicial pela Equação 4:

$$\text{Conversão (\%)} = \left( \frac{m_{\text{celulose reagida}}}{m_{\text{celulose inicial}}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

O rendimento em isossorbida foi calculado pela Equação 5:

$$\text{Rendimento}_{\text{isossorbida}} (\%) = \left( \frac{\text{moles isossorbida}}{\text{moles glicose em celulose reagida}} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

A seletividade da isossorbida foi calculada com base na conversão de celulose, Equação 6:

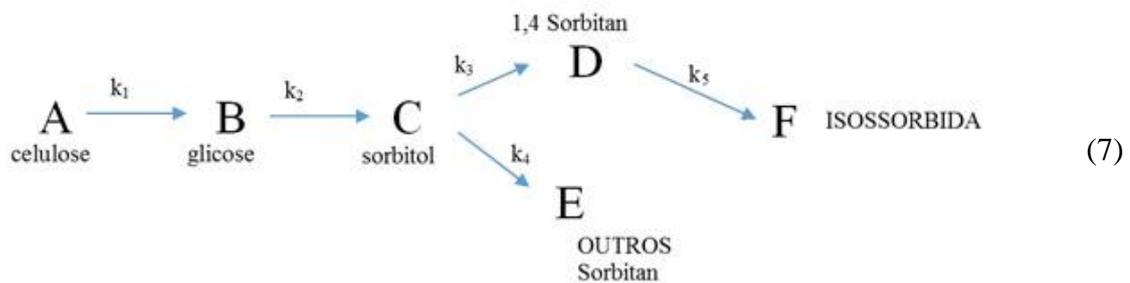
$$\text{Seletividade}_{\text{isossorbida}} (\%) = \left( \frac{\text{rendimento}_{\text{isossorbida}} (\%)}{\text{conversão}_{\text{celulose}} (\%)} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

### 3.4.2 Modelagem do processo de conversão da celulose

O mecanismo de reação proposto neste trabalho (Equação 7) foi adaptado nos mecanismos propostos na literatura por Liang *et al.* (2011), Xi *et al.* (2014) e Yamaguchi *et al.* (2015).

Os modelos cinéticos adotados foram adaptados aos utilizados por Polaert *et al.* (2013), Oltmanns, Palkovits e Palkovits (2013), Li *et al.* (2014), Yamaguchi *et al.* (2015) e Dabbawala *et al.* (2015). Os modelos propostos identificam a possibilidade de formação de produtos intermediários antes da produção da isossorbida. Dessa forma foram testados dois modelos cinéticos de reações: pseudo-homogêneo (1ª ordem) e heterogêneo (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson- LHHW), visando à obtenção de parâmetros cinéticos confiáveis para descrever o desenvolvimento da reação.

O primeiro envolve reações de primeira ordem (Equações 8 a 13), que é a hipótese mais comum usada para modelar a cinética da desidratação do sorbitol conforme Yamaguchi *et al.* (2011). O segundo é um modelo cinético heterogêneo, baseado no formalismo Langmuir-Hinshelwood (Equações 14 a 19). Estão envolvidas diferentes etapas na transformação catalítica tais como adsorção dos reagentes, reação nos sítios ativos na superfície do catalisador e dessorção dos produtos.



### 1º Modelo – Pseudo-homogêneo (1ª ordem)

$$\frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (8)$$

$$\frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (9)$$

$$\frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B - k_3 C_C - k_4 C_C \quad (10)$$

$$\frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC_D}{dt} = k_3 C_C - k_5 C_D \quad (11)$$

$$\frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC_E}{dt} = k_4 C_C \quad (12)$$

$$\frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC_F}{dt} = k_5 C_D \quad (13)$$

## 2º Modelo – Langmuir-Hinshelwood

$$\frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC_A}{dt} = \frac{-k_1 K_A C_A}{(1 + K_B C_B + K_C C_C)} \quad (14)$$

$$\frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC_B}{dt} = \frac{k_1 K_A C_A - k_2 K_B C_B}{(1 + K_B C_B + K_C C_C)} \quad (15)$$

$$\frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC_C}{dt} = \frac{k_2 K_B C_B - k_3 K_C C_C - k_4 K_C C_C}{(1 + K_B C_B + K_C C_C)} \quad (16)$$

$$\frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC_D}{dt} = \frac{k_3 K_C C_C - k_5 K_D C_D}{(1 + K_B C_B + K_C C_C)} \quad (17)$$

$$\frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC_E}{dt} = \frac{k_4 K_C C_C}{(1 + K_B C_B + K_C C_C)} \quad (18)$$

$$\frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dC_F}{dt} = \frac{k_5 K_D C_D}{(1 + K_B C_B + K_C C_C)} \quad (19)$$

sendo:  $C_x$  é número de moles de  $x$  no reator ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $t$  é tempo (min),  $m_{\text{cat}}$  é massa do catalisador (kg),  $k_i$  constante velocidade cinética de reação ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $K_x$  constante de adsorção de  $x$  ( $\text{mol}^{-1}$ ).

Recursos do software *MATLAB*® foram utilizados para modelagem do processo, na qual foi utilizado a função **nlinfit** para a estimativa dos parâmetros da regressão não-linear, usando o método dos mínimos quadrados. O sistema de equações diferenciais dos modelos foi resolvido com o uso da função interna **ode45**, que faz uso do método numérico de *Runge-Kutta* híbrido de 4ª e 5ª ordens. A qualidade estimativa dos parâmetros foi examinada a partir do indicador: soma dos quadrados dos resíduos. Também foram desenvolvidos gráficos de dispersão dos resíduos para confirmar a aleatoriedade dos mesmos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados referentes à preparação, caracterização e avaliação dos catalisadores utilizados na conversão da celulose e derivados, visando à obtenção seletiva de isossorbida. Estudos cinéticos foram realizados em reator de leito de lama, tendo os resultados permitido a proposição de um esquema de reação, sobre o qual foi aplicada uma modelagem matemática. As soluções das equações dos modelos foram submetidas a ajustes experimental versus calculado, dando origem a uma avaliação paramétrica.

### 4.1 Caracterização da matéria-prima residual

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi biomassa de bagaço de cana-de-açúcar da variedade de *Saccharum officinarum*, com a idade estimada de um ano de plantio, oriundo do processo de produção de etanol celulósico de segunda geração (Etanol 2G), fornecido pela empresa GranBio. Esse resíduo foi a fonte de carbono para a preparação dos carvões. O material recebido foi previamente tratado pela Granbio, como citado na metodologia (item 3.1.1). Esse resíduo deve ser basicamente composto por lignina e a depender dos processos de tratamento realizados, pode conter algum teor de carboidrato presente ainda.

#### 4.1.1 Análise imediata e análise elementar

Na Tabela 9 encontram-se os resultados da análise imediata e elementar para a biomassa utilizada neste trabalho, bagaço de cana-de-açúcar e comparando com resultados da literatura.

**Tabela 9.** Característica da biomassa utilizada como matéria-prima.

Biomassa	Análise imediata				Análise elementar				
	Umidade	Carbono fixo	Materiais voláteis	Cinzas	C	H	N	Outros	O*
	<u>5,30</u>	<u>19,2</u>	<u>67,01</u>	<u>8,5</u>	<u>37,8</u>	<u>5,12</u>	<u>1,18</u>	<u>9,24</u>	<u>46,6</u>
1	----	17,2	82,31	7,8	45,3	6,8	0,5	0,3	47,1
2	44,3	16,1	79,3	4,6	42,1	5,3	0,6	0,7	46,7
3	----	----	----	----	47,8	5,9	0,5	0,03	45,7

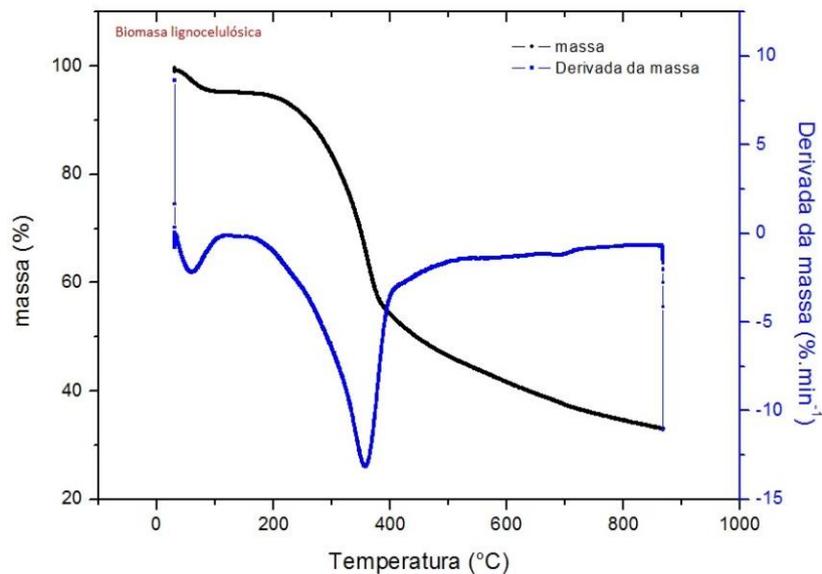
\*Calculado por diferença; 1- RAMOS E PAULA et al., (2011); 2 – ARANTES, (2014); 3 – HORST, (2013).

Verificou-se analisando os dados da Tabela 9 que os teores de carbono (fixo e C), H e O estão dentro da faixa esperada para esse tipo de biomassa e são coerentes com os teores de cinzas encontrados (ARANTES, 2014; DA SILVA; GONÇALVES; FREITAS, 2016; HORST,

2013; RAMOS E PAULA *et al.*, 2011; VALE *et al.*, 2011) considerando que se trata de um resíduo de cana-de-açúcar que foi pré-tratado. Diferenças encontradas podem ser justificadas pelo fato de que os materiais não possuem a mesma característica, não são da mesma localização geográfica, do mesmo tipo de solo, o que interfere na composição química dos resíduos e conseqüentemente nos resultados obtidos. A condição meteorológica também é um aspecto que também deve ser levado em consideração, uma vez que pode influenciar principalmente na umidade. Também há que se considerar os métodos de análise empregados, que podem interferir nos resultados.

#### 4.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) em atmosfera inerte realizada para a biomassa está apresentada na Figura 33.



**Figura 33** - Curvas de análise termogravimétrica da biomassa.

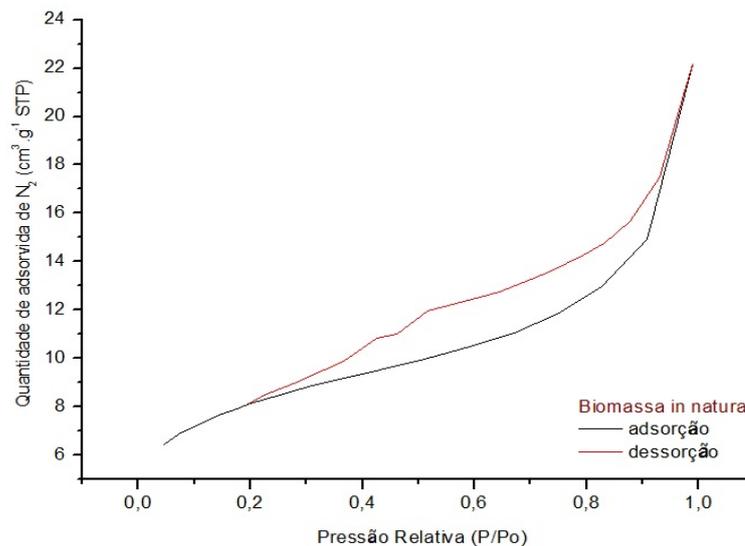
Nas curvas ATG podem ser observados dois estágios bem definidos de perda de massa para a biomassa utilizada neste trabalho. A primeira perda de massa aparece em temperatura menor que 100°C devido provavelmente à evaporação de água fisicamente adsorvida. A segunda perda de massa ocorre na faixa de temperatura entre 200°C e 400°C. Entre 200°C e 230°C pode ocorrer degradação de algum carboidrato ainda presente no material. Uma perda de massa mais acentuada acontece em 350°C onde a amostra é reduzida até 75% da massa inicial e corresponde possivelmente a processos de degradação da lignina atribuídos a ruptura

de ligações inter-unidades. Essa perda de massa também pode estar relacionada com a perda de água a partir da condensação de grupos na superfície interna dos poros.

Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Singh *et al.*, (2005) que estudaram a decomposição térmica da lignina de diversas biomassas. Para Dominguez (2008) a degradação térmica da lignina acontece na faixa de 200 a 450°C e em temperaturas acima de 400°C que corresponde ao processo de pirólise da lignina, reações de decomposição e de condensação de anéis aromáticos são possíveis. Portanto, temperaturas superiores a 450°C são adequadas para a calcinação dos materiais para obtenção de carvões.

#### 4.1.3 Área superficial específica – Medida de adsorção de N<sub>2</sub>

A Figura 34 representa a isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para a biomassa.

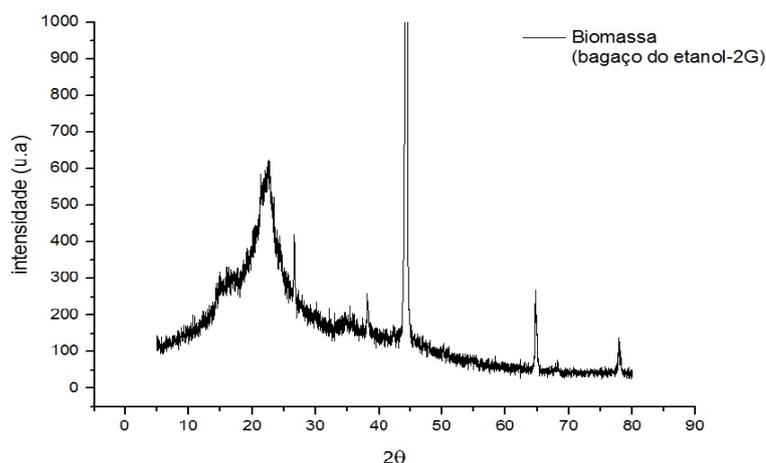


**Figura 34** - Isoterma de adsorção/dessorção da biomassa.

Verifica-se a existência de um material com porosidade muito baixa levando a uma baixa área superficial (28,57 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), característico desta biomassa in natura. Resultados obtidos por da Silva; Gonçalves e Freitas, (2016) confirmam essa afirmativa.

#### 4.1.4 Difração de raios-X

O difratograma de raios-X (DRX) da biomassa pode ser observado na Figura 35.

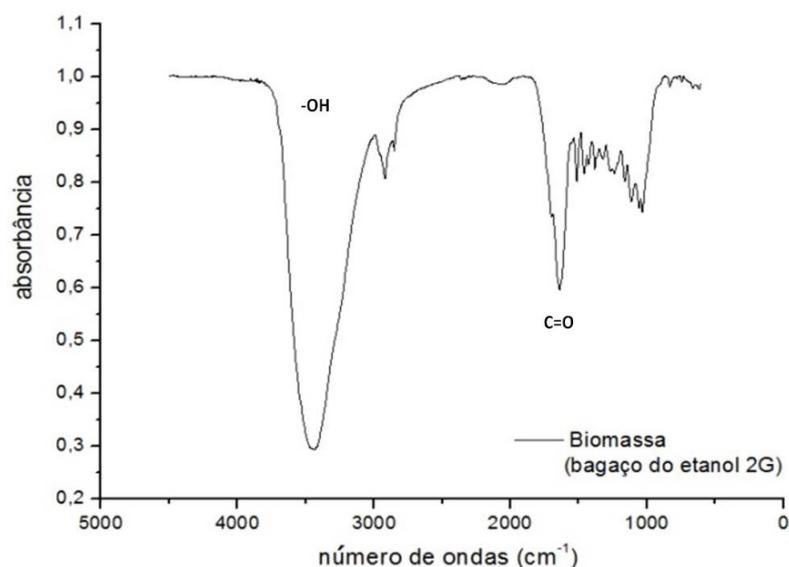


**Figura 35** - Difratograma de raios-X para a biomassa.

O difratograma de raios X obtido para a biomassa apresentou regiões amorfas e cristalinas. Verifica-se um pico largo próximo aos valores de  $2\theta = 22^\circ$ , plano cristalográfico (002) correspondente à celulose nativa conforme Guimarães *et al.*, (2010). Além disso, observou-se a presença de outros picos de difração que podem ser atribuídos aos componentes inorgânicos presentes na biomassa, destacando-se a presença de  $\text{SiO}_2$ .

#### 4.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

O espectro de absorção na região do IV por transformada de Fourier (FTIR) para a biomassa usada neste trabalho pode ser observado na Figura 36.



**Figura 36** - Espectro FTIR para a biomassa.

Analisando o espectro FTIR para a biomassa é possível identificar bandas espectrais específicas atribuídas aos grupos funcionais existentes no bagaço. Bandas existentes na região de 3640-3200  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à vibração axial da hidroxila (OH), e está relacionada a presença de álcoois e fenóis com ligação de hidrogênio. Estes grupos funcionais podem ser atribuídos à celulose e a lignina. Já as bandas registradas entre 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à deformação axial de alcanos, normalmente grupos metil e metilenos ( $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ), e se apresentam com a intensidade da absorvância baixa, devido possivelmente ao processo de tratamento do bagaço.

O aparecimento da banda muito discreta em 1721  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramento das carbonilas ( $\text{C}=\text{O}$ ), vibrações de ácidos carboxílicos e cetonas. Tais grupos são característicos da hemicelulose conforme Silverstein (2006). Sua diminuição está associada à redução percentual de hemicelulose na biomassa, pois em função da sua característica amorfa a hemicelulose é mais susceptível a quebra das suas ligações.

Bandas situadas entre 1610-1516  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos ( $\text{C}=\text{C}$ ) de grupos aromáticos isolados da lignina sendo observado um pico estreito relativo à vibração da quinona ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ) e dos anéis aromáticos, atribuídos à lignina. Outra atribuição dos grupos aromáticos da lignina encontra-se na banda situado entre 900-675  $\text{cm}^{-1}$ . Os resultados mostram a presença de um pico muito discreto em 830  $\text{cm}^{-1}$ , caracterizado pela deformação angular de ligações de hidrocarbonetos ( $\text{C}-\text{H}$ ) provenientes de grupos aromáticos da lignina de acordo com Silverstein, Bassler, Morrill (1979); Sarkanen; Lai (1971).

Um provável pico muito discreto em 1250  $\text{cm}^{-1}$  pode ser caracterizado pelos grupos acetatos, predominantes em hemicelulose, por esta possuir grupos acetil em sua estrutura. O pré-tratamento realizado no bagaço de cana-de-açúcar possivelmente removeu parte significativa da fração hemicelulósica.

## **4.2 Caracterização dos carvões ativados**

### **4.2.1 Caracterização textural**

Os resultados da análise textural da biomassa calcinada a 450°C em atmosfera de  $\text{N}_2$ , e dos carvões que além da calcinação à mesma temperatura, passaram pelo processo de ativação com  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{HNO}_3$  e também para o carvão comercial estão apresentados na Tabela 10.

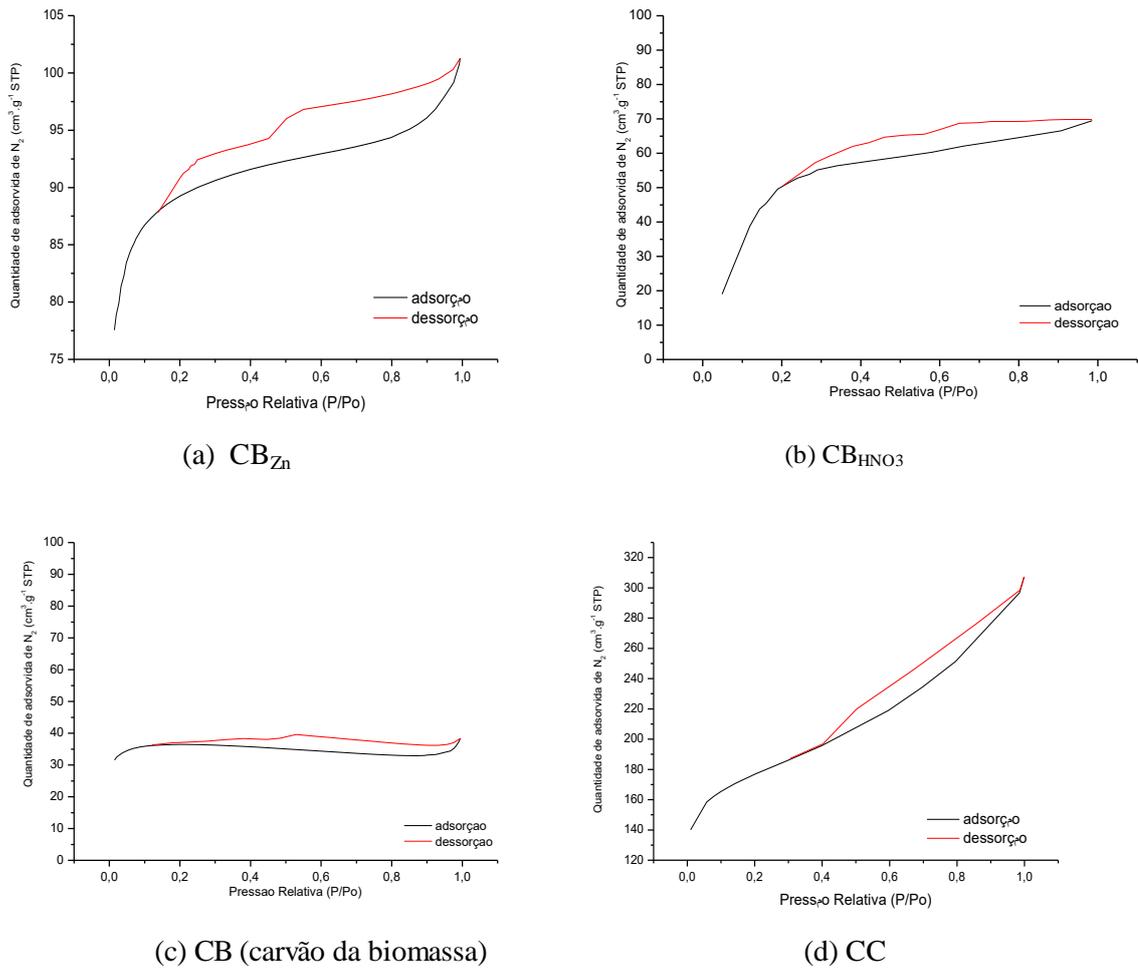
**Tabela 10** - Resultados obtidos da caracterização textural da biomassa, dos carvões preparados e o carvão comercial utilizados no trabalho.

<b>Materiais</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área superficial Langmuir (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área microporo (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de microporos BJH (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de mesoporos BJH (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro médio dos poros BJH (Å)</b>	<b>Volume total de poros BJH (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
CB <sub>Zn</sub>	341	400	291	0,11	0,037	17,9	0,15
CB <sub>HNO<sub>3</sub></sub>	219	237	187	0,11	0,074	15,3	0,18
CB	141	183	134	0,05	0,002	14,7	0,05
B biomassa	28	40	19	0,03	0,001	22,9	0,03
CC	702	807	350	0,23	0,083	24,0	0,31

Analisando os resultados da Tabela 10 é possível afirmar que o processo de ativação química com ZnCl<sub>2</sub> e com HNO<sub>3</sub>, respectivamente, proporciona significativo aumento da área superficial BET do carvão ativado já que ele atua degradando a estrutura do material, formando-se mais poros. Comparado ao HNO<sub>3</sub>, o ZnCl<sub>2</sub> apresentou carvões com superfícies específicas superiores. Valores de área superficial mais elevada são citados na literatura (FRAGA, 2013; MAHMOUD *et al.*, 2012).

Pode-se observar também um maior desenvolvimento da área superficial de microporos. O diâmetro médio de poro obtido para o carvão calcinado a 450°C e para aquele submetido à calcinação e ativação com cloreto de zinco foi de 14,72 e 17,96 Å, respectivamente, enquanto que a amostra de carvão ativado comercial granular apresentou diâmetro médio superior aos demais, equivalente a 24 Å. Este resultado está de acordo com o encontrado por Viana (2006) para o carvão ativado que foi caracterizado por poros de pequenas dimensões. A diminuição dos valores encontrados para o diâmetro médio dos poros em relação a biomassa pode estar relacionada ao efeito da presença do cloreto de zinco nos poros.

As superfícies específicas dos carvões foram determinadas por adsorção de nitrogênio. Como pode ser observada na Figura 37, a ativação do carvão da biomassa de cana-de-açúcar teve um efeito físico bem determinado. Maiores volumes de nitrogênio foram adsorvidos, sendo isto refletido numa maior área superficial, como observado na Tabela 10, onde maiores volumes de poro foram obtidos após a ativação e foram observadas pequenas mudanças ao nível dos microporos presentes.

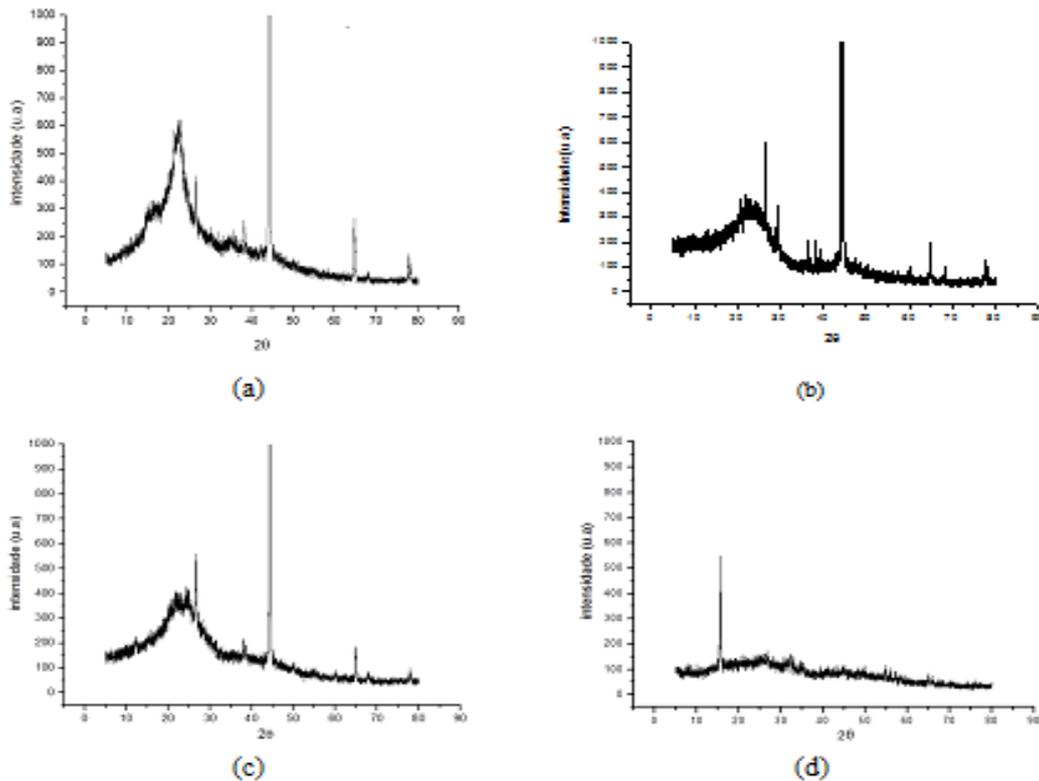


**Figura 37** - Isothermas de adsorção/dessorção dos carvões: (a) Carvão ativado com  $ZnCl_2$ , (b) Carvão ativado com  $HNO_3$ , (c) Carvão biomassa e (d) Carvão comercial.

As isothermas analisadas apresentam histerese, fenômeno associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. A curva de adsorção não coincide com a de dessorção e é possível observar que o volume de  $N_2$  adsorvido pela biomassa calcinada e ativada com  $ZnCl_2$  é maior, comprovando o maior desenvolvimento da porosidade na amostra submetida à ativação química. Isothermas do tipo IV sem platô em altas pressões, o que caracteriza carvões ativos com micro e mesoporos, são mais evidentes nos carvões ativados.

#### 4.2.2 Difração de raios-X

Com base nos resultados de difração de raios-X apresentados na Figura 38 observa-se que os carvões preparados apresentaram padrão de raios-X similares aos apresentados na literatura, onde pode ser verificada a presença dos picos característicos desses materiais, conforme apresentado por Beck *et al.* (1992).



**Figura 38** - Difratoogramas de raios X dos materiais: (a) biomassa, (b) biomassa calcinada em atmosfera de  $N_2$  (c) carvão ativado com  $HNO_3$  (d) carvão ativado com  $ZnCl_2$ .

Analisando os difratogramas apresentados na Figura 38 para os carvões ativados observou-se que todos eles não apresentam linha de base horizontal, o que indica que a maior parte das amostras é amorfa. Entretanto, alguns picos de difração emergem da linha de base, indicando a presença de pequena quantidade de material cristalino.

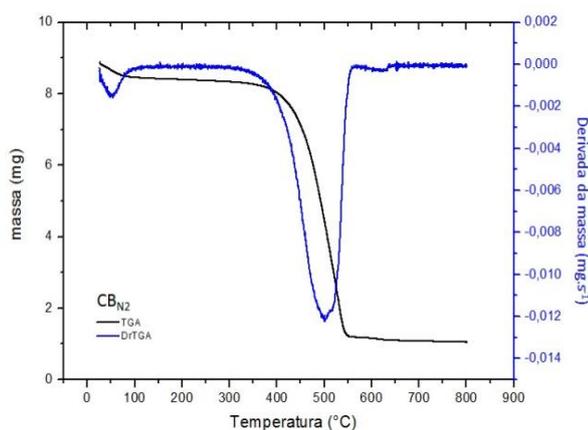
Os difratogramas apresentados na Figura 38 (a), (b) e (c), mostram uma banda larga na faixa de  $10\text{-}20^\circ$  com baixa intensidade e outra banda entre  $35\text{-}50^\circ$ , ambas atribuídas a carbono amorfo com orientação em forma aleatória. Bandas largas em torno de  $2\theta = 22,5^\circ$  correspondem às reflexões da estrutura micrografítica desordenada, característica dos carvões ativados conforme Schetino *et al.*, (2007) e Nakajima *et al.*, (2012).

O difratograma da Figura 38 (d) do carvão ativado com  $ZnCl_2$  apresenta resultado de um material menos amorfo com a presença de um pico bem definido em  $2\theta = 17^\circ$ . Deng *et al.*, (2009), observaram que o difratograma de raios X para carvões ativados com diferentes proporções de  $ZnCl_2$  para madeira, mostrou a presença de picos em torno de  $23^\circ$ , devido à estrutura do grafite hexagonal (JCPDS 75-1621). Isto indica que o  $ZnCl_2$  contribuiu para aumentar o ordenamento dos sólidos, embora a estrutura amorfa ainda predomine.

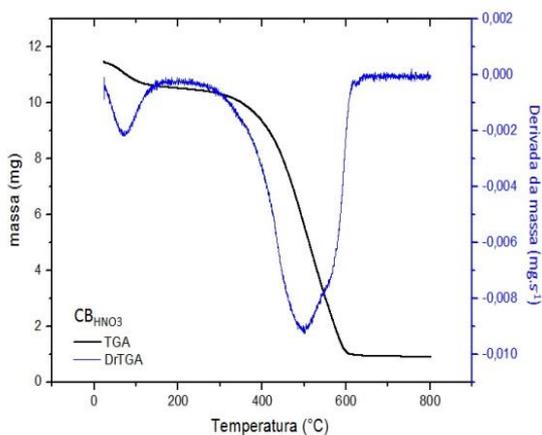
A importante característica observada nos difratogramas dos carvões ativados é que os picos característicos da parte orgânica da biomassa não estão presentes, mostrando que esta foi convertida durante o processo de calcinação em gases voláteis e carvão, material de interesse.

#### 4.2.3 Análise termogravimétrica

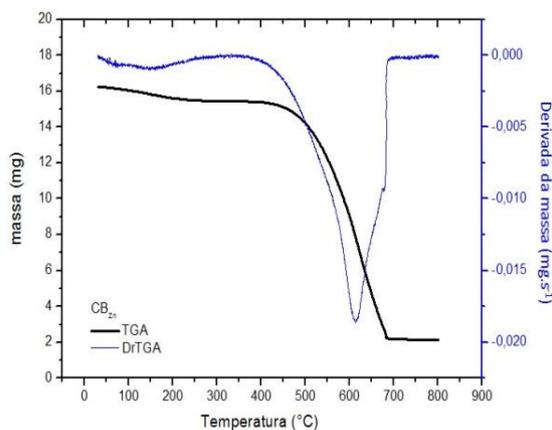
É apresentado na Figura 39 as curvas termogravimétricas (ATG) dos carvões preparados.



(a) CB



(b) CB<sub>HNO3</sub>



(c) CB<sub>Zn</sub>

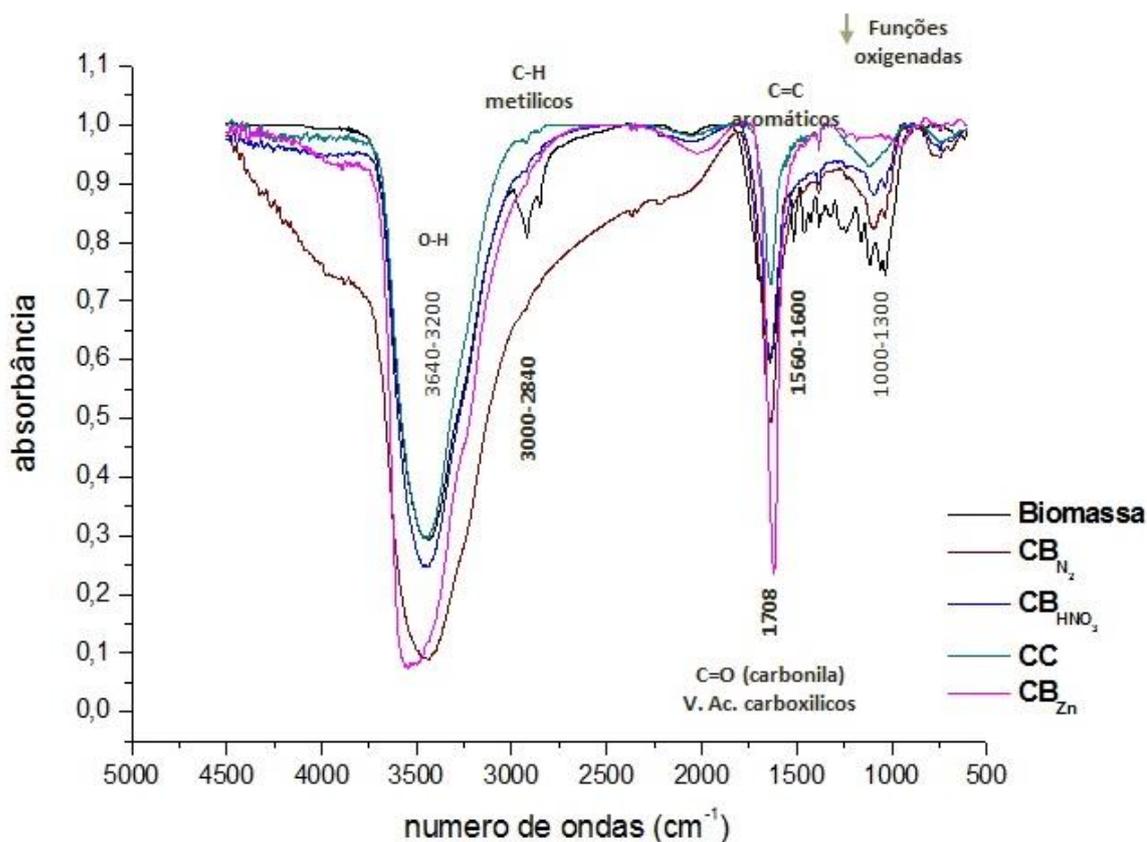
**Figura 39**- Curvas de ATG dos materiais: (a) biomassa calcinada em atmosfera de N<sub>2</sub> (b) carvão ativado com HNO<sub>3</sub> e (c) carvão ativado com ZnCl<sub>2</sub>.

Nas curvas ATG podem ser observados os mesmos estágios definidos de perda de massa da biomassa, analisada anteriormente. A primeira perda de massa aparece em temperatura menor que 100°C devido provavelmente à evaporação de água fisicamente adsorvida. A segunda perda de massa, para os três carvões preparados, ocorre na faixa de temperatura superior à encontrada para a biomassa in natura, variando na faixa de aproximadamente 350°C

a 550°C para o carbono preparado a partir da biomassa calcinada em atmosfera de N<sub>2</sub>, de 300 a 650°C para o carvão ativado com HNO<sub>3</sub> e na faixa de 480°C e 680°C para o carvão ativado com ZnCl<sub>2</sub>, evidenciando a maior estabilidade dos carvões ativados preparados.

#### 4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 40 apresenta os espectros na região FTIR do carvão ativado com ZnCl<sub>2</sub> e carvão comercial.



**Figura 40** – Espectros de FT-IR da biomassa, carvão da biomassa, carvões ativados e do carvão comercial (CC).

Analisando os espectros da Figura 40, observou-se a banda em 3400-3440 cm<sup>-1</sup>, que segundo Puziy (2002) pode atribuída às vibrações de estiramento das ligações O-H de água fisissorvida nos carvões. Segundo Chen e Zhao (2013), essa banda também em pode ser atribuída a hidroxila fenólica ou a hidroxila em grupos ácido carboxílicos.

Por outro lado, observou-se o desaparecimento da banda em 2925 cm<sup>-1</sup>, nos espectros dos carvões ativados, referente ao estiramento da ligação C-H de grupos metílicos e metilênicos, comuns em materiais lignocelulósicos, de acordo com Lima *et al.*, (2012) e Ramos

*et al.*, (2009). Já a banda a  $1708\text{ cm}^{-1}$  é correlacionada pela maioria dos autores com o grupo carbonila (C=O) em grupos ácido carboxílico (-COOH).

A aromatização dos carvões foi confirmada pela banda em  $1560\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos C=C de compostos aromáticos como os grupos quinônicos e/ou carboxílicos, já esperada em material carbonizado de acordo com Reinoso *et al.*, (2006) e confirmado Chen *et al.*, (2013) e Shamsijazeyi e Kaghazchi (2010).

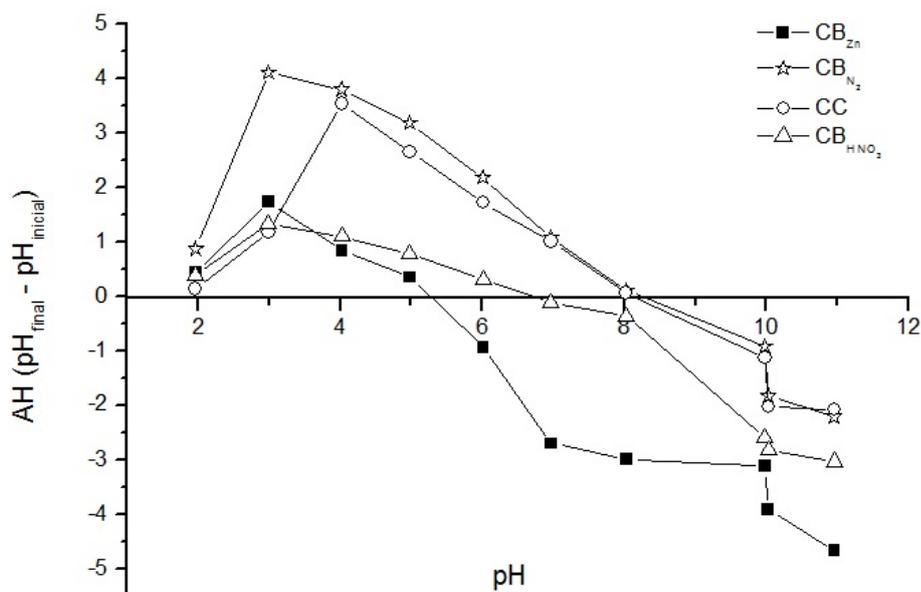
Bandas discretas na região de  $1040\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados à  $\text{OH}^-$  de acordo com Reinoso *et al.*, (2006) ou a grupos C-O, incluídos os álcoois e fenóis conforme Yacob *et al.*, (2008).

Comparando-se os espectros, nota-se que ocorre o desaparecimento ou diminuição de grande parte das funções oxigenadas presentes na região  $1200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  assim como observado no trabalho de Guo e Lua (2002) e o surgimento de bandas em  $1560\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$  relacionada à ligação dupla carbono-carbono aromático.

Verifica-se então uma similaridade entre eles, indicando que as temperaturas de carbonização e os diferentes agentes ativantes não influenciaram a natureza dos grupos funcionais, formados na superfície dos carvões. Porém, quando comparados ao espectro do precursor foram observadas mudanças significativas na forma e intensidade das bandas nos espectros dos carvões.

#### 4.2.5 pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) da superfície do carvão é um indicativo dos grupos funcionais presentes. Os resultados do ponto de carga zero para os carvões preparados e o comercial estão apresentados na Figura 41.



**Figura 41** – Ponto de carga zero para os carvões preparados e o comercial. pH 2 a 11; razão (m/v) = 0,01; agitação 300 rpm e t = 24 h.

Observou-se na Figura 41 para o carvão preparado em fluxo de nitrogênio e o carvão ativado comercial (147) apresentaram  $pH_{PCZ}$  igual a 8,0 sugerindo um caráter básico dos materiais. Os valores de  $pH_{PCZ}$  dos carvões ativados preparados a partir da biomassa foram 5,2 para o carvão ativado com  $ZnCl_2$  e 6,8 para o carvão ativado com  $HNO_3$  respectivamente. O processo de ativação com  $HNO_3$  e  $ZnCl_2$ , respectivamente, provocou uma oxidação superficial, introduzindo sítios ácidos oxigenados. A acidez está normalmente relacionada a complexos carboxila, lactona e fenol.

Dessa forma, processo de ativação levou à obtenção de carvões com características ácidas e esses resultados foram utilizados para estudar a influência do pH dos carvões nos testes cinéticos. Como o pH da superfície do carvão  $C_{HNO_3}$  foi superior ao observado para o carvão  $CB_{Zn}$  este resultado pode ser um indicativo de que os carvões possuem diferentes grupos funcionais (ou quantidade) presentes na sua superfície, o que ficou evidenciado na análise de FTIR realizada.

### 4.3 Caracterização dos catalisadores preparados

Como os resultados da caracterização dos carvões ativados mostrou maior eficiência em área superficial específica e acidez para o carvão ativado com  $ZnCl_2$  ( $CB_{Zn}$ ), esse material foi escolhido como suporte na preparação dos catalisadores de Ru e Pd. Também foram preparados catalisadores utilizando o carvão comercial como suporte.

#### 4.3.1 Espectrometria fluorescência de Raio-X por dispersão de energia

Os resultados obtidos por Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (*EDXRF*) da análise da concentração de rutênio e paládio presentes nos catalisadores preparados estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11** – Concentração de rutênio e paládio por EDXRF para os catalisadores preparados.

Metal	Ru/CC	Ru/CB <sub>Zn</sub>	Pd/CC	Pd/CB <sub>Zn</sub>
Ru	4,5	4,3	-----	-----
Pd	-----	-----	5,2	4,6

De acordo com os resultados da Tabela 11, verificou-se que o método de impregnação dos metais, baseado em 5% de teor dos metais, foi satisfatório.

#### 4.3.2 Caracterização textural por medida de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

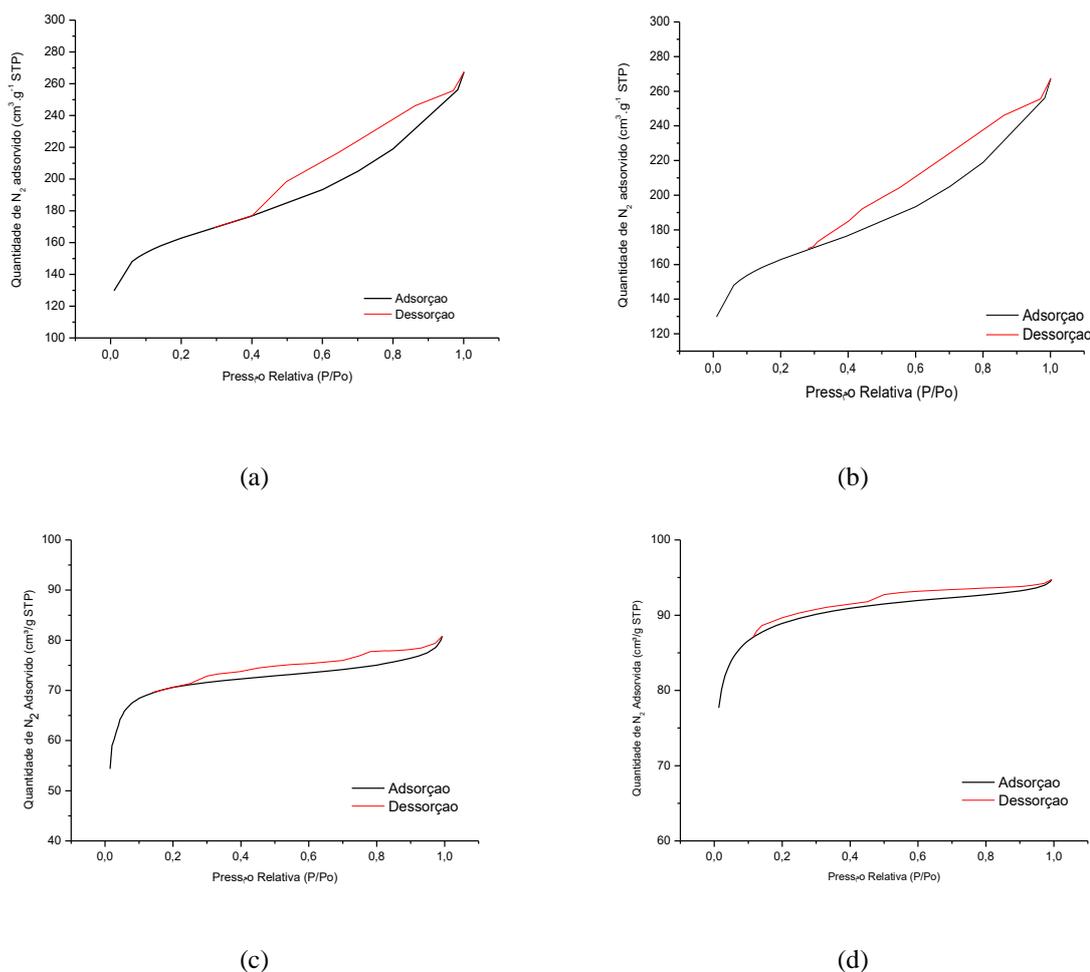
Resultados da caracterização textural dos catalisadores preparados encontram-se na Tabela 12, e as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> por BET para os mesmos materiais estão na Figura 42.

**Tabela 12** - Caracterização textural por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para os catalisadores preparados, do carvão comercial e do CB<sub>Zn</sub>.

Materiais	Área superficial BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Área microporo (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vol microporos (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vol mesoporos (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vol total poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio dos poros (Å)
Ru/CC	615	305	0,16	0,07	0,23	22,58
Pd/CC	598	315	0,13	0,06	0,19	20,21
CC	702	350	0,23	0,08	0,31	24,01
Ru/CB <sub>Zn</sub>	317	231	0,11	0,01	0,12	17,74
Pd/CB <sub>Zn</sub>	339	289	0,12	0,03	0,15	17,13
CB <sub>Zn</sub>	341	291	0,11	0,03	0,15	17,96

A análise de área superficial dos catalisadores é necessária para saber sobre a efetiva incorporação dos metais na superfície do catalisador. Dados da Tabela 11 mostram os catalisadores metálicos com áreas superficiais específicas menores que as dos respectivos

suportes. Esta redução na área superficial pode ser atribuída à presença dos metais, ou de seus óxidos, diminuindo o tamanho dos poros, de forma que esta oclusão parcial dos poros impacta na queda do valor da área superficial. Também foi observada uma diminuição na área de microporos possivelmente causada pela deposição dos metais nos poros, diminuindo o diâmetro dos mesmos. Esses resultados corroboram com os encontrados por Yan *et al.*, (2013b).



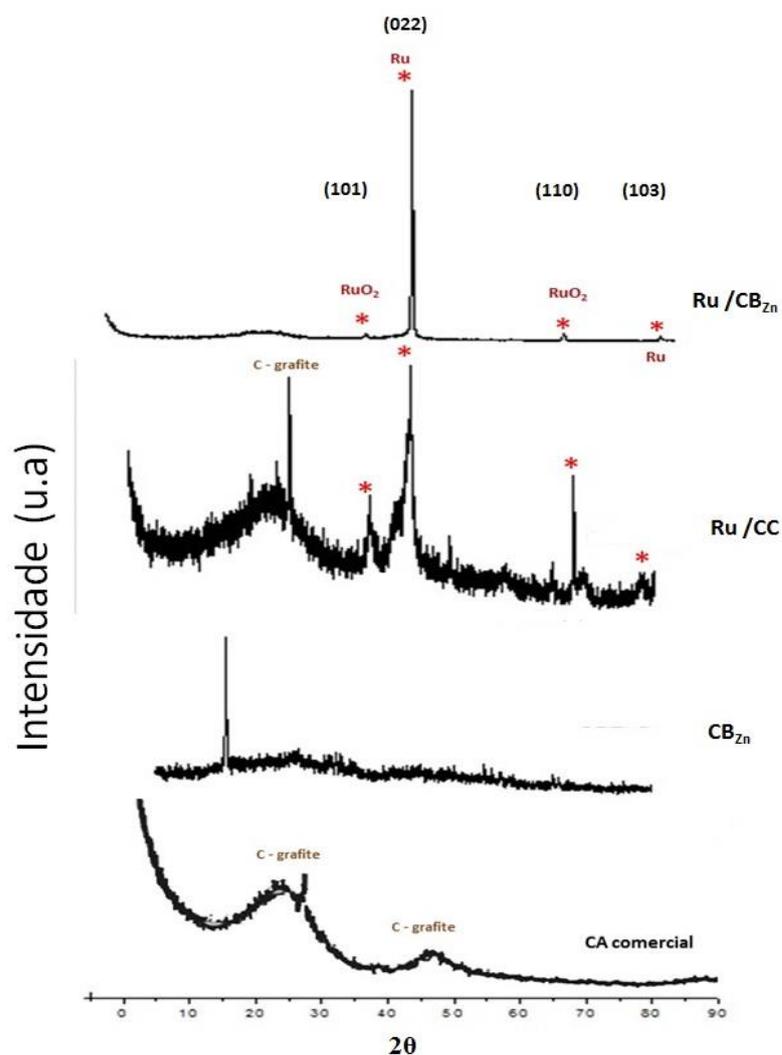
**Figura 42** - Isothermas obtidas da caracterização textural dos catalisadores preparados: (a) Ru/CC, (b) Pd/CC, (c) Ru/CB<sub>Zn</sub>, (d) Pd/CB<sub>Zn</sub>

Pela análise dos gráficos da Figura 42, observa-se a mesma tendência encontrada para o suporte, carvão ativado com ZnCl<sub>2</sub> e carvão comercial, com isothermas do tipo IV indicando presença de microporos e mesoporoso, confirmado pelo diâmetro médio dos poros.

#### 4.3.3 Difração de raios-X

Os catalisadores preparados foram analisados por difratometria de raios-X para comparar sua estrutura, após os procedimentos de impregnação e redução dos metais. Os

difratogramas de raios-X dos catalisadores preparados estão apresentados nas Figuras 43 e 44. Observam-se os picos característicos de Ru e Pd caracterizando como materiais cristalinos. A identificação destes picos foi feita por comparação com os padrões do banco de dados existentes no JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction) conforme Gonçalves, (2012).

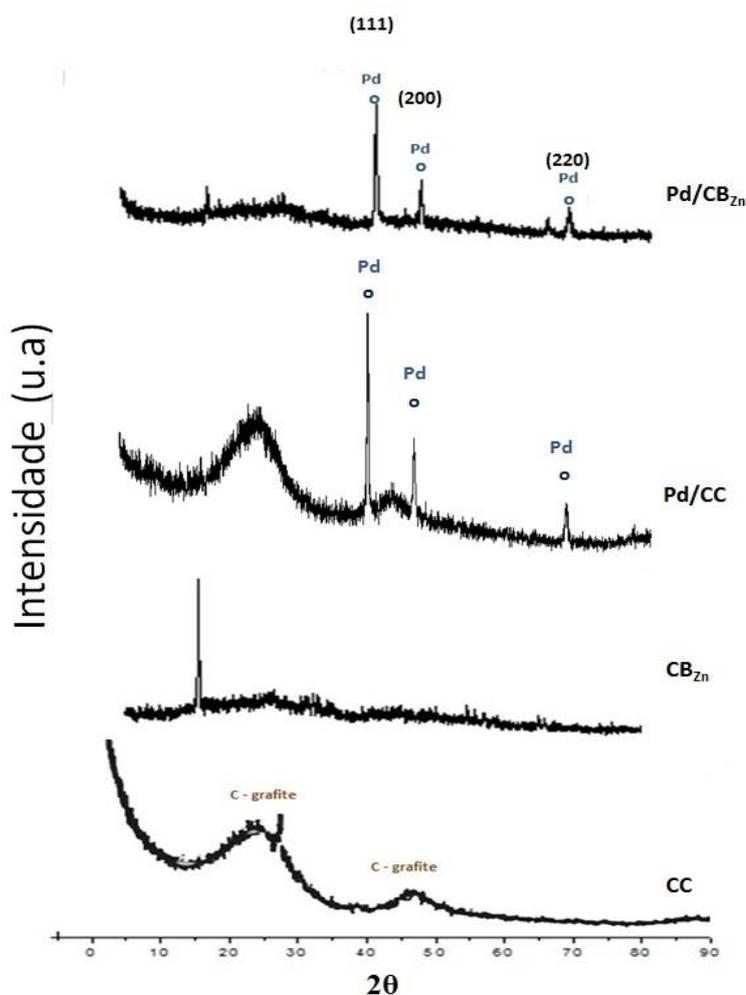


**Figura 43** - Difratogramas de raios-X dos suportes e catalisadores contendo Ru e seus suportes catalíticos.

No DRX para o catalisador Ru/CC (Figura 43) verificou-se o aparecimento de um pico bem definido na região de  $2\theta = 39^\circ$  e de dois picos nas regiões de  $2\theta = 68^\circ$  e  $36^\circ$  que podem ser indexados aos planos (101) e (110) do  $\text{RuO}_2$  cristalino (JCPDS, nº 43-1027). E os picos nas regiões de  $2\theta = 42,2^\circ$  e  $78^\circ$  podem ser indexados aos planos de (022) e (103) de Ru metálico (JCPDS, nº 06-0663). O pico de difração em  $2\theta = 25,8^\circ$  é atribuído a carbono de grafite (002) (JCPDS89-7213). A existência de óxido de Ru em ambos os catalisadores pode ser devido ao

processo de redução, à dispersão do Ru na superfície do catalisador ou ainda à posição do Ru em lugares menos acessíveis à redução, sendo mais acentuada no catalisador Ru/CB<sub>Zn</sub>.

Trabalhos de pesquisa realizados por Su *et al.* (2007), Bicudo (2012), Lazaridis *et al.* (2017), Lic *et al.* (2017) e Ren *et al.* (2017) empregando catalisadores de Ru suportados em carvão ativado evidenciam a presença de picos semelhantes aos encontrados neste trabalho.

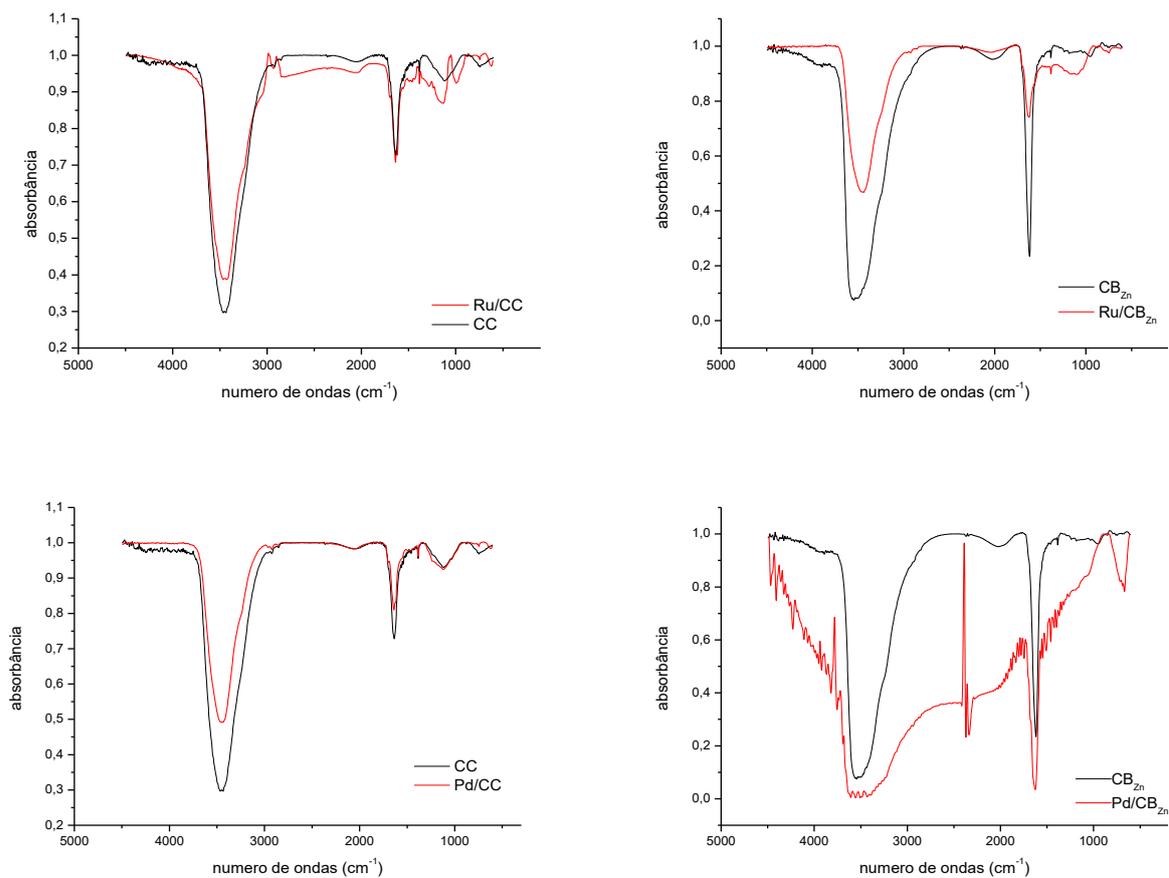


**Figura 44** - Difratomogramas de raios-X dos catalisadores contendo Pd e seus suportes catalíticos

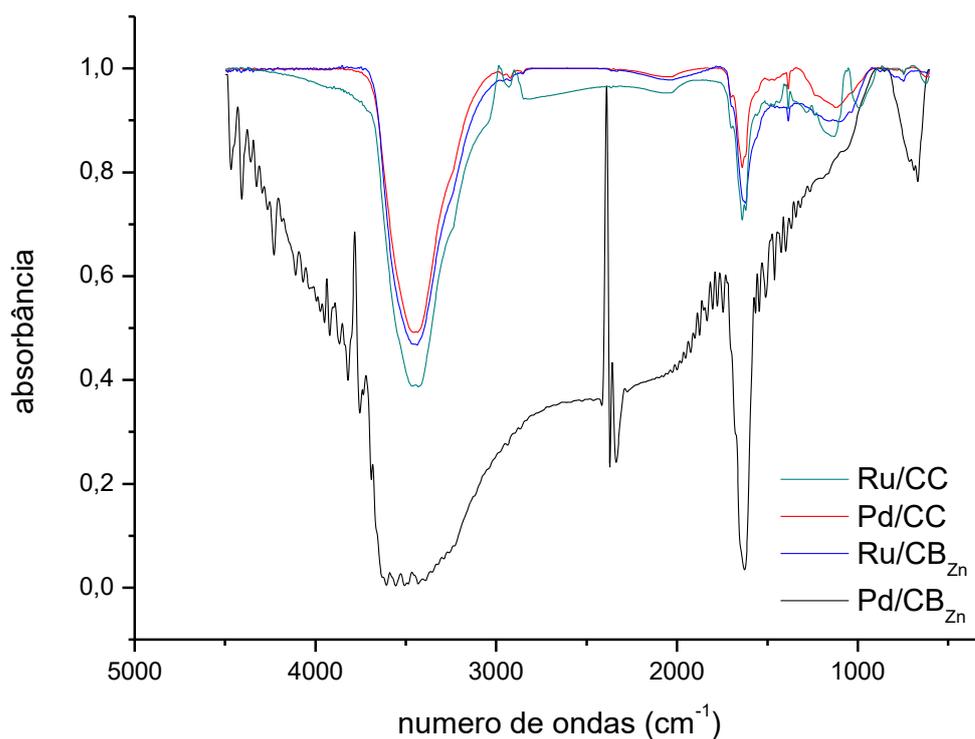
Analisando os DRX dos catalisadores de Pd/CC e Pd/CB, apresentados na Figura 44, observa-se para ambos os catalisadores o aparecimento de três picos definidos na região de  $2\theta = 40^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $67^\circ$ , podendo ser indexados aos planos de (111), (200) e (220), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) do paládio puro. Observa-se ainda, que não houve modificação significativa na estrutura do suporte, com a incorporação do metal, em ambos os casos. Estes resultados corroboram com os encontrados por Singh *et al.* (2008), Ping-Le *et al.* (2013), Leal (2014), Brinkley (2015), Viditha; Srilatha e Himabindu (2016).

#### 4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier dos catalisadores sintetizados e comparados com seus suportes catalíticos, individualmente, são mostrados na Figura 45, e os espectros de infravermelho por transformada de Fourier para os catalisadores preparados são mostrados na Figura 46.



**Figura 45** – Espectros de FTIR dos catalisadores antes e após a impregnação dos metais Ru e Pd.



**Figura 46** – Espectros de FTIR dos catalisadores preparados.

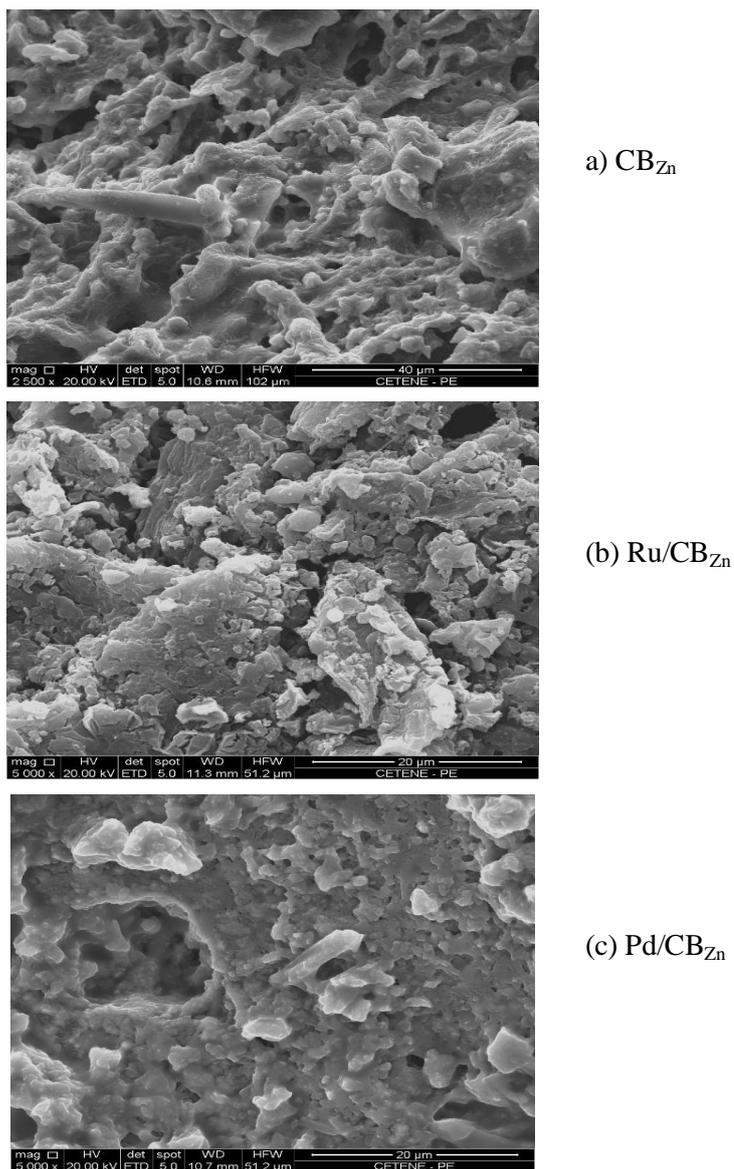
Analisando os espectros apresentados na Figura 45 e 46 observou-se que os catalisadores preparados apresentam poucas evidências de modos vibracionais de ligações envolvendo paládio e rutênio, respectivamente. As exceções foram para uma banda leve na região entre 470-600  $\text{cm}^{-1}$  (ligação metal-O), banda fraca na região de 1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à ligação metal-OH, também encontrados por Nakamoto (1986).

A banda de baixa intensidade em 1560  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionada à ligação metal-(C=C).

Os catalisadores Pd/CC e Ru/CC se apresentam semelhantes.

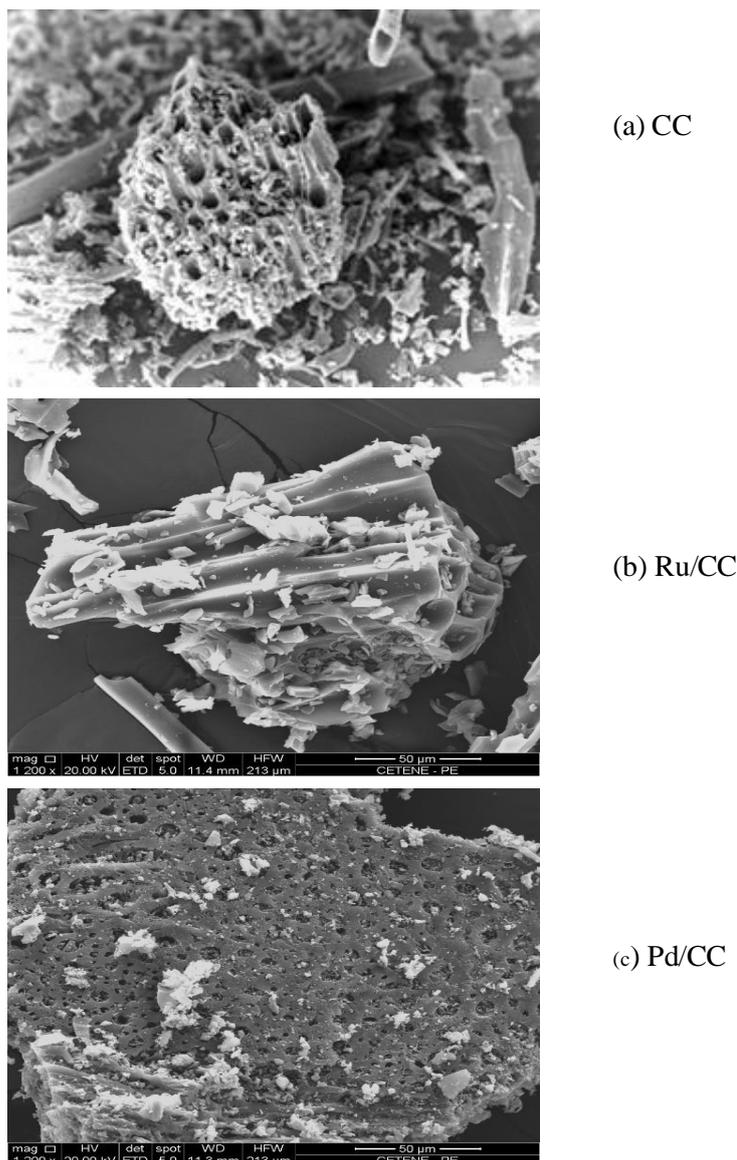
#### 4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias do carvão  $\text{CB}_{\text{Zn}}$  e dos catalisadores Ru/ $\text{CB}_{\text{Zn}}$  e Pd/ $\text{CB}_{\text{Zn}}$ , podem ser visualizadas na Figura 47, enquanto que na Figura 48 são mostradas as micrografias do carvão ativado comercial CC e dos catalisadores Ru/CC e Pd/CC.



**Figura 47** – Micrografias dos materiais: (a)  $\text{CB}_{\text{Zn}}$ , (b)  $\text{Ru}/\text{CB}_{\text{Zn}}$  e (c)  $\text{Pd}/\text{CB}_{\text{Zn}}$

No carvão  $\text{CB}_{\text{Zn}}$  observa-se uma estrutura não definida, podendo ter havido influência dos componentes da biomassa de origem desse material. A complexidade do material de origem e também as possíveis variações no grau de carbonização podem ter contribuído para esse arranjo estrutural. Assim, esse carvão pode exibir diferentes tamanhos e formas de partículas e várias feições morfológicas, que estão relacionadas ao material do qual se originou, bem como ao processo de carbonização realizado em laboratório. Na micrografia do catalisador  $\text{Ru}/\text{CB}_{\text{Zn}}$  e  $\text{Pd}/\text{CB}_{\text{Zn}}$  verificou-se a deposição de rutênio e paládio recobrando parcialmente a superfície e os poros do carvão ativado  $\text{CB}_{\text{Zn}}$ .



**Figura 48** – Micrografias dos materiais: (a) CC, (b) Ru/CCC e (c) Pd/CC

As micrografias da Figura 48 (a-c) sugerem que a deposição de rutênio e paládio também recobrem parcialmente a superfície e os poros do carvão comercial. Os catalisadores com Pd/CC e Ru/CC apresentaram a formação de pequenos aglomerados de partículas o que é evidente a deposição de metal nos catalisadores.

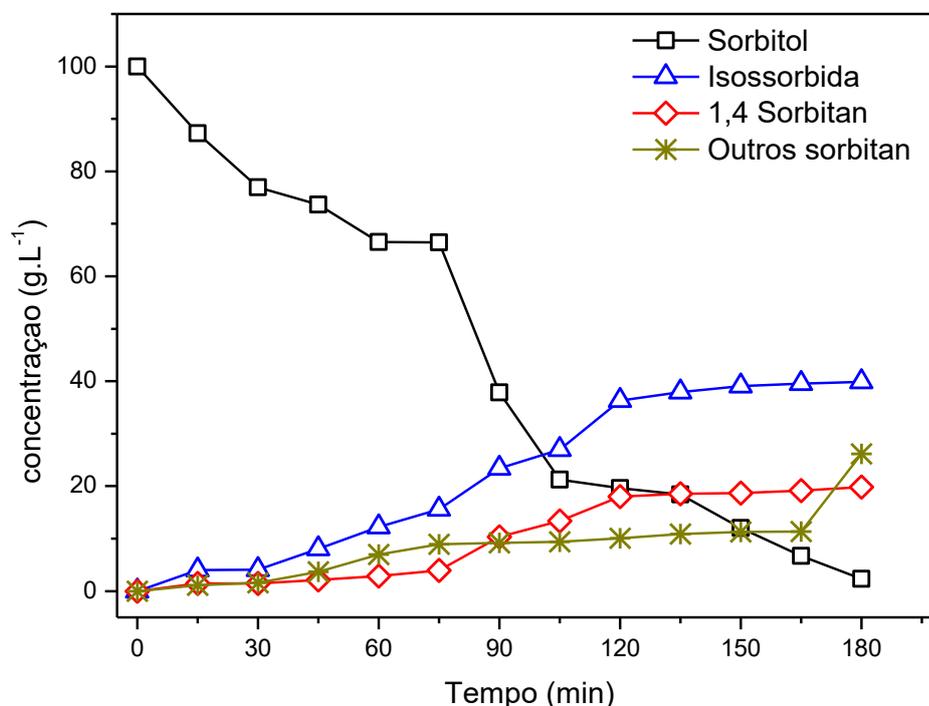
Esses resultados, além de sugerirem a formação dos catalisadores, corroboram com os dados de análise de área superficial e distribuição de poros mostrados na Tabela 11, uma vez que a diminuição nos valores de área superficial, volume de poros e diâmetro médio dos poros está relacionada ao recobrimento parcial dos poros dos carvões CC e CB<sub>Zn</sub>, respectivamente.

#### 4.4 Avaliação cinética e modelagem

Com vistas à conversão da celulose em isossorbida foram utilizados no processamento deste carboidrato os catalisadores Ru/CC, Pd/CC, Ru/CB<sub>Zn</sub> e Pd/CB<sub>Zn</sub>. Inicialmente, foram realizados estudos de conversões secundárias utilizando apenas o catalisador Ru/CC, para se verificar a presença da isossorbida formada através da desidratação do sorbitol (Figura 49). Em seguida foi avaliada a conversão da glicose a isossorbida (Figuras 50 e 51). Na sequência, e foram realizados os experimentos com a celulose microcristalina. Os resultados estão representados em termos de frações residuais dos componentes ( $[C_i/C_{j0}] \times 100$ ;  $i =$  componente,  $j_0 =$  reagente), enquanto os dados brutos obtidos encontram-se no APÊNDICE D.

##### 4.4.1 Estudos cinéticos

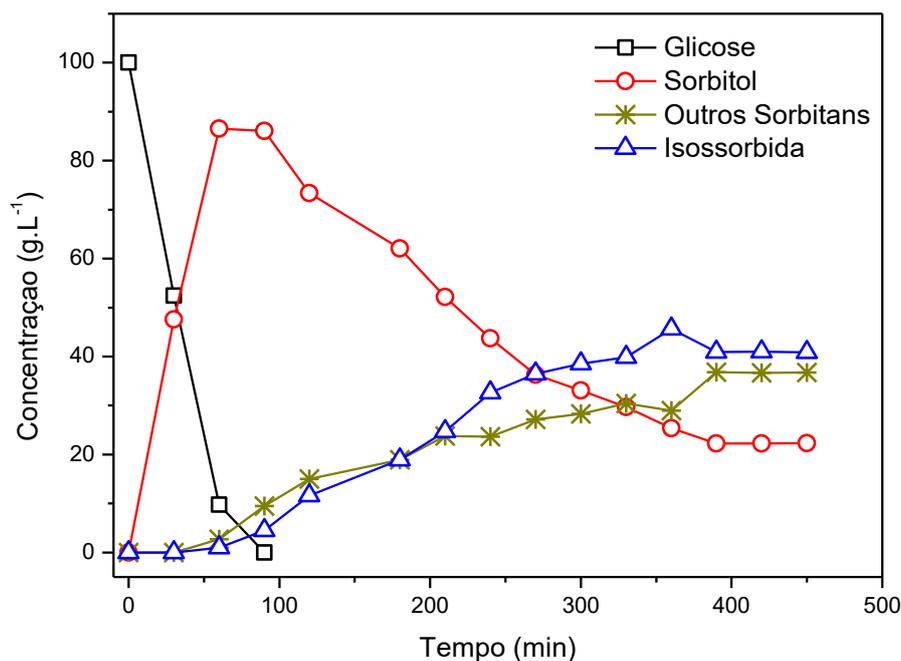
Inicialmente, foram realizados estudos de conversões secundárias utilizando apenas o catalisador Ru/CC, para verificar a presença da isossorbida formada através da desidratação do sorbitol (Figura 49) e em seguida a conversão da glicose a isossorbida (Figuras 50 e 51), e só depois foram realizados os processamentos com a celulose microcristalina.



**Figura 49** – Conversão do sorbitol a isossorbida. Condições operacionais: 0,2 g de Ru/CC,  $T=200^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=3,5$  MPa, 20 g de sorbitol,  $V_{\text{H}_2\text{O}}=200$  mL, agitação 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 3 h.

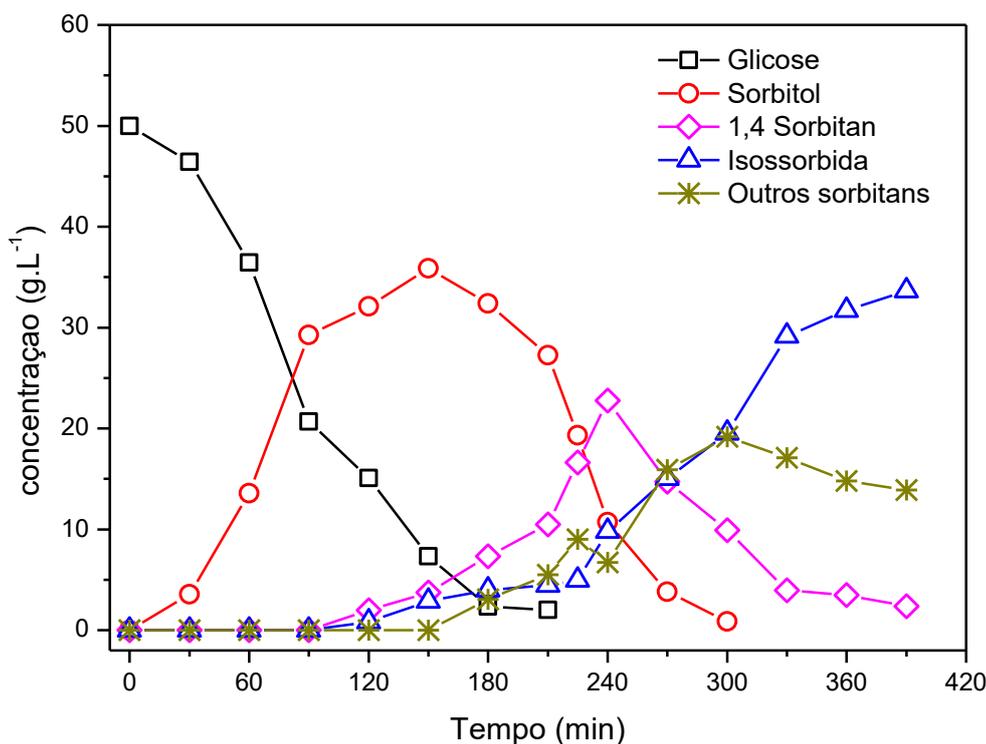
O processamento do sorbitol a isossorbida permitiu um rendimento de cerca de 40% no tempo 150 minutos.

Diante deste resultado com o sorbitol, intermediário normalmente obtido via hidrogenação da glicose, buscou-se realizar o processamento direto a partir do monossacarídeo em direção à isossorbida (Figura 50). As mesmas condições foram adotadas e em uma segunda operação (Figura 51), promoveu-se um aumento da temperatura de 200°C para 235°C.



**Figura 50** - Conversão de glicose a isossorbida. Condições operacionais: 0,2 g de Ru/CC, T=200°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 3,5 MPa, 20 g glicose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, agitação 400 rpm, pH 4,5 e 7 horas de reação.

A reação de conversão partindo da glicose (Figura 50) mostrou que o rendimento em isossorbida foi semelhante ao encontrado para o sorbitol. Verificou-se que a glicose foi convertida em sorbitol aos 90 minutos de reação e aos 300 minutos obteve-se rendimento máximo de 40% em isossorbida (APENDICE E).



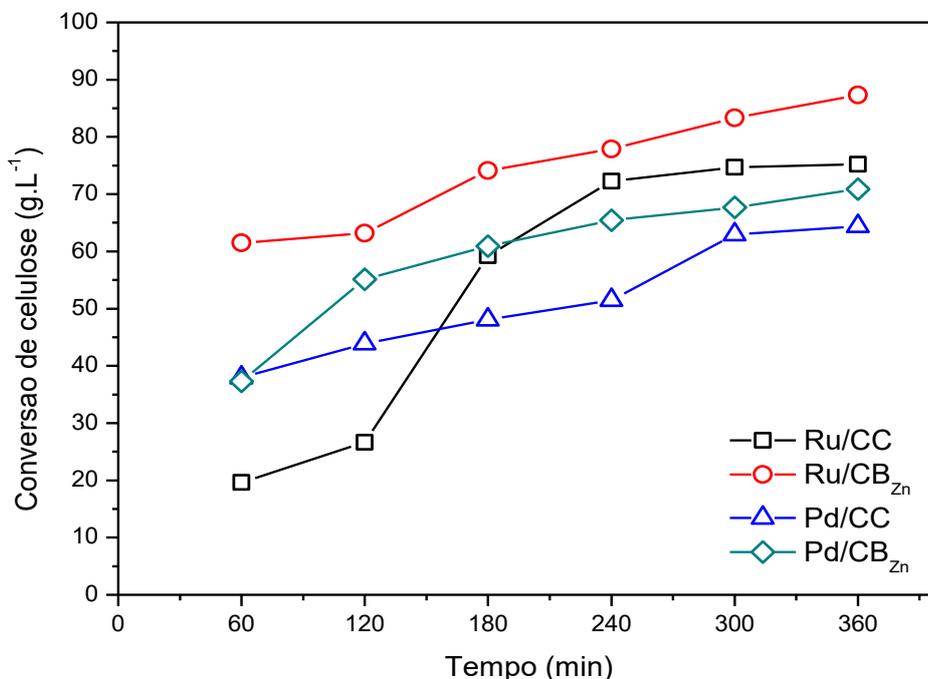
**Figura 51** - Conversão de glicose a isossorbida. Condições operacionais: 0,2 g de Ru/CC, T=235°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 3,5 MPa, 4,5 pH, 10 g de glicose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm e tempo de reação de 7 h.

Foi observado no comportamento representado na Figura 51, que ao se reduzir a massa do reagente e aumentando-se a temperatura para 235°C, a isossorbida foi obtida com um rendimento similar aquele obtido no processo conduzido a partir da glicose a 200°C. No entanto, foi evidenciado que com o aumento da temperatura o sorbitol foi todo consumido em 300 minutos, destacando o efeito da temperatura mais localizado sobre a desidratação do sorbitol. Esses resultados são compatíveis com aqueles encontrados por Xi et al. (2013), Rusu et al. (2015), Dabbawalla (2015), Otomo et al. (2015) e Ribeiro et al. (2017). Estes autores obtiveram isossorbida com rendimentos variando de 59 a 80% em operações de desidratação do sorbitol.

Considerando as experiências preliminares com o catalisador Ru/CC, desde a conversão do sorbitol e diretamente a partir da glicose, em que foi vista que a possibilidade de obtenção da isossorbida com rendimentos acima de 40%, foram realizados os processamentos da celulose a isossorbida, admitindo que a possível hidrólise da celulose seja a fonte de glicose. Outros catalisadores de rutênio e paládio foram testados.

As experiências de conversão da celulose com os diferentes catalisadores mostraram os resultados das etapas de reação envolvendo desde a celulose até à isossorbida. Na Figura 52

estão representados os resultados de conversão da celulose para os catalisadores Ru/CC, Pd/CC, Ru/CB<sub>Zn</sub> e Pd/CB<sub>Zn</sub>, nas condições operacionais estabelecidas na metodologia desenvolvida com o catalisador Ru/CC.

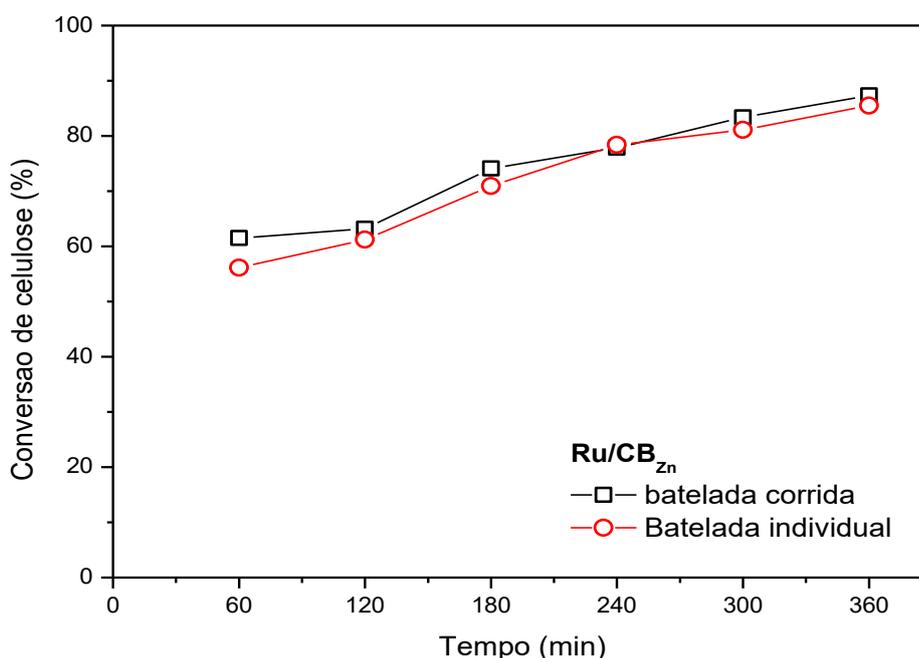


**Figura 52** - Conversão da celulose. Efeito do tipo catalisador. Condições operacionais: 0,2 g de catalisador, T=235°C, P<sub>H2</sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, pH 4,5 e agitação 500 rpm, tempo de reação de 6 h.

Considerando o tipo de catalisador de rutênio e paládio, de diferentes composições segundo o suporte, colocou-se foco nas avaliações cinéticas (Figura 52) de processamento da celulose, com resultados mostrando conversões de 87%, 75%, 70% e 65% para os catalisadores Ru/CB<sub>Zn</sub>, Ru/CC, Pd/CB<sub>Zn</sub> e Pd/CC, respectivamente. Enfatizando a acidez do catalisador Ru/CB<sub>Zn</sub> como indicação para uma melhor decomposição da celulose via hidrólise, busca-se justificar uma melhor conversão obtida com este sistema em relação ao demais catalisadores. De modo semelhante, resultados encontrados por Han e Lee (2012), relativos à conversão da celulose a sorbitol (celulose 50 mg, 165°C, 5 MPa H<sub>2</sub>, 24 h de reação), revelaram conversões de celulose de 79,2%, 81% e 70% para os catalisadores 10%Ru/AC, 10%Ru/AC-SO<sub>3</sub>H e 10%Pd/AC-SO<sub>3</sub>H, respectivamente. Recentemente, outros autores conseguiram converter celulose com catalisadores sólidos. Xi *et al.* (2013) obtiveram uma conversão acima de 75% no processo catalítico de celulose para sorbitol utilizando catalisador Ru/NbOPO<sub>4</sub>-pH<sub>2</sub> bifuncional. Yabushita; Kobayashi e Fukuoka (2014) utilizaram o catalisador Ru(1%)/CNT

convertendo celulose em sorbitol, em reação de 24 horas a 185°C. Leal (2014) mostrou 80% de conversão da celulose com um catalisador ácido de 2% PdW<sub>x</sub>C/C.

A fim de se verificar consistências dos processamentos da celulose foram conferidos balanços de massa resultantes de duas operações em batelada. A primeira foi operada com retirada de amostras de 30 em 30 min até os 360 min. A segunda foi conduzida em bateladas individuais com retirada das amostras ao final de cada operação, sendo estas em tempos de 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos. A Figura 53 ilustra os resultados comparativos destas operações, utilizando o catalisador Ru/CB<sub>Zn</sub>.

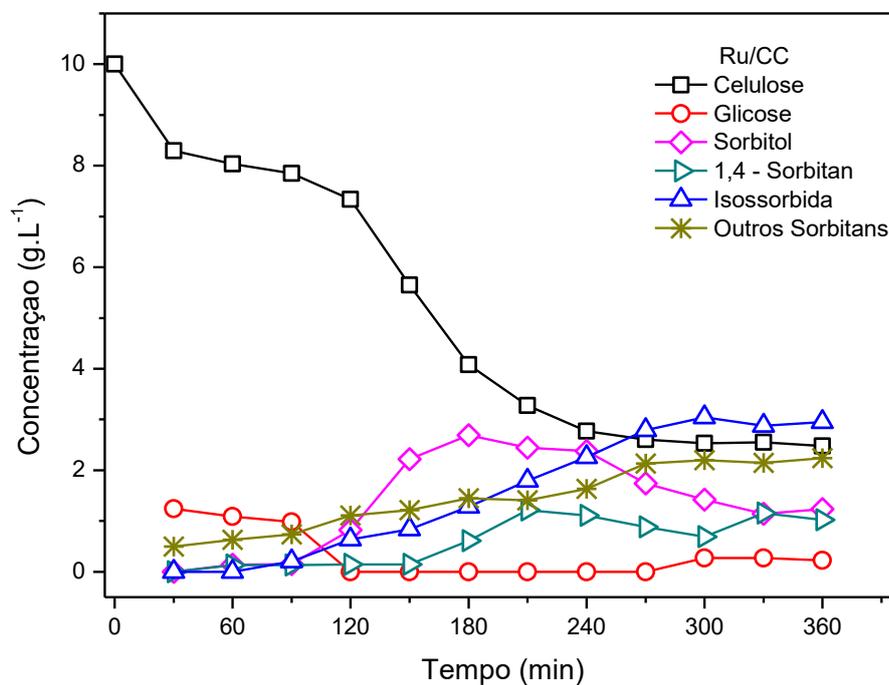


**Figura 53** – Conversão da celulose. Comparativo de duas operações em batelada. Condições operacionais: 0,2 g de catalisador, T=235°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, pH 4,5 e agitação=500 rpm e tempo de reação de 6 h.

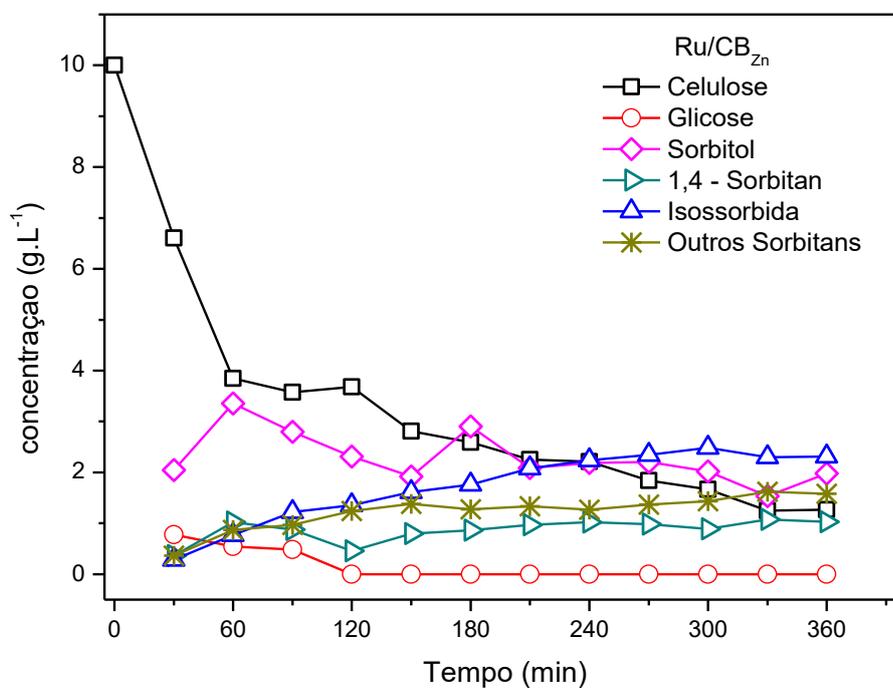
De acordo com a Figura 53 foi possível observar que não houve diferenças significativas entre as operações de conversão da celulose por diferença no balanço de massa. A maior diferença encontrada foi para o tempo de 60 minutos, com um erro relativo de 8,8% e um desvio padrão de 3,82. E nos demais tempos o erro relativo foi menor que 5% e desvios padrões menores que 2,31 (APENDICE F).

Considerando que as operações em batelada com amostragens no decorrer do tempo mostraram resultados com relativa boa precisão, foram destacados os parâmetros de operação e eficiência de diferentes operações com os catalisadores de rutênio. As Figuras de 54 a 57 mostram os resultados das operações de celulose a isossorbida expressos em termos dos

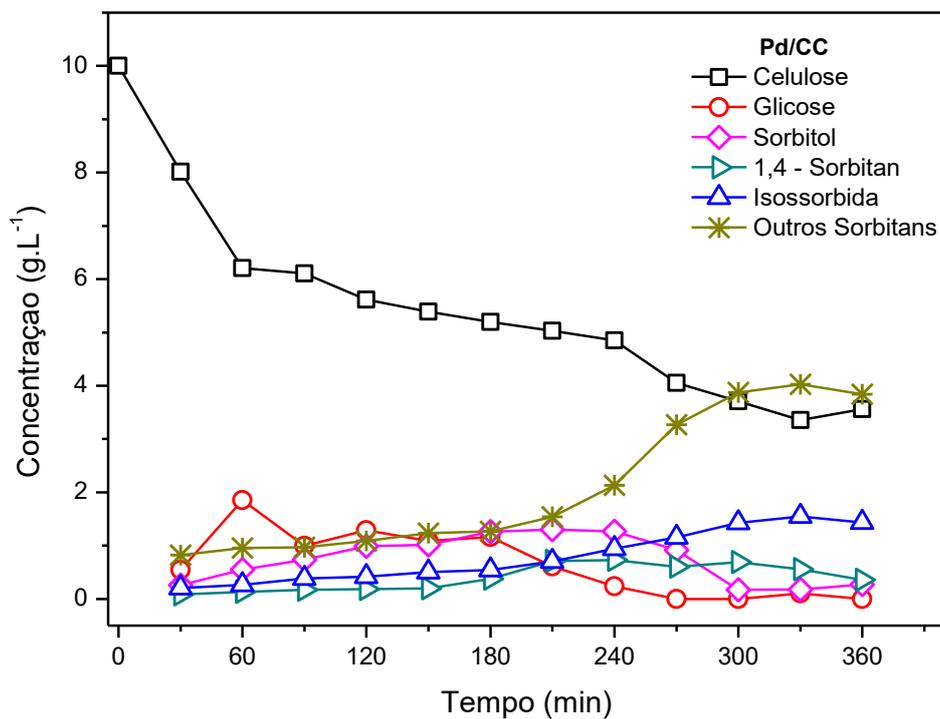
rendimentos e as seletividades encontradas nas operações com os catalisadores Ru/CC, Pd/CC, Ru/CB<sub>Zn</sub> e Pd/CB<sub>Zn</sub>.



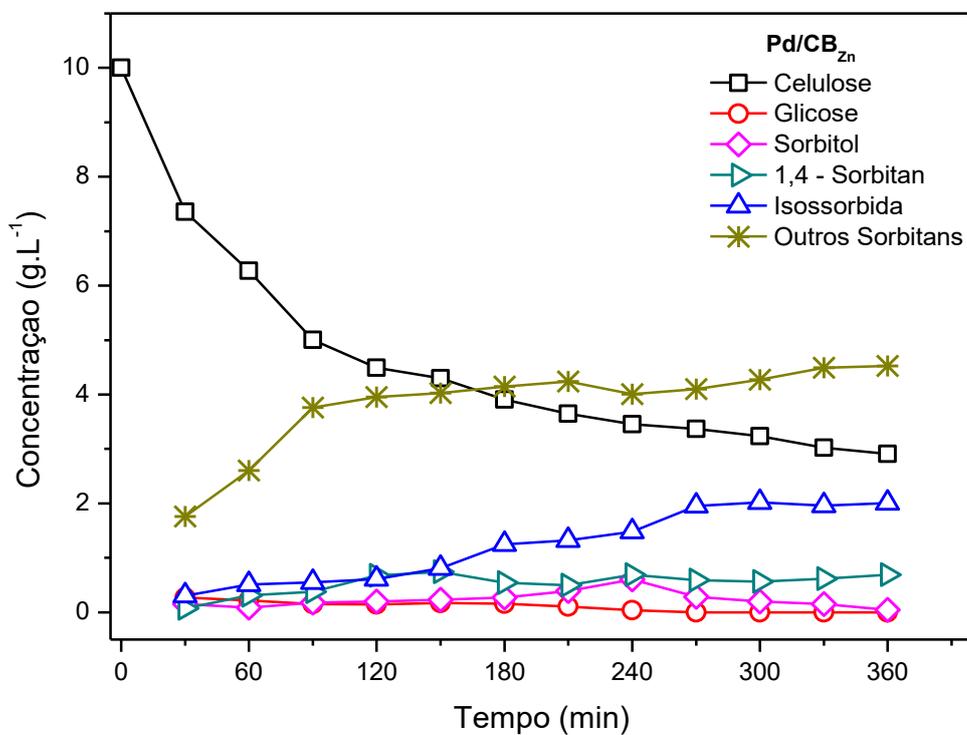
**Figura 54**- Conversão de celulose a isossorbida. Catalisador Ru/CC. Condições operacionais: 0,2 g de catalisador, T=235°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 com HCl e tempo de reação de 6 h.



**Figura 55** - Conversão de celulose a isossorbida. Catalisador Ru/CB<sub>Zn</sub>. Condições operacionais: 0,2 g de catalisador, T=235°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.



**Figura 56** - Conversão de celulose a isossorbida. Catalisador Pd/CC. Condições operacionais: 0,2 g de catalisador,  $T=235^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=3,5\text{ MPa}$ , 2 g celulose, 200 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , pH 4,5 com HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6 h.

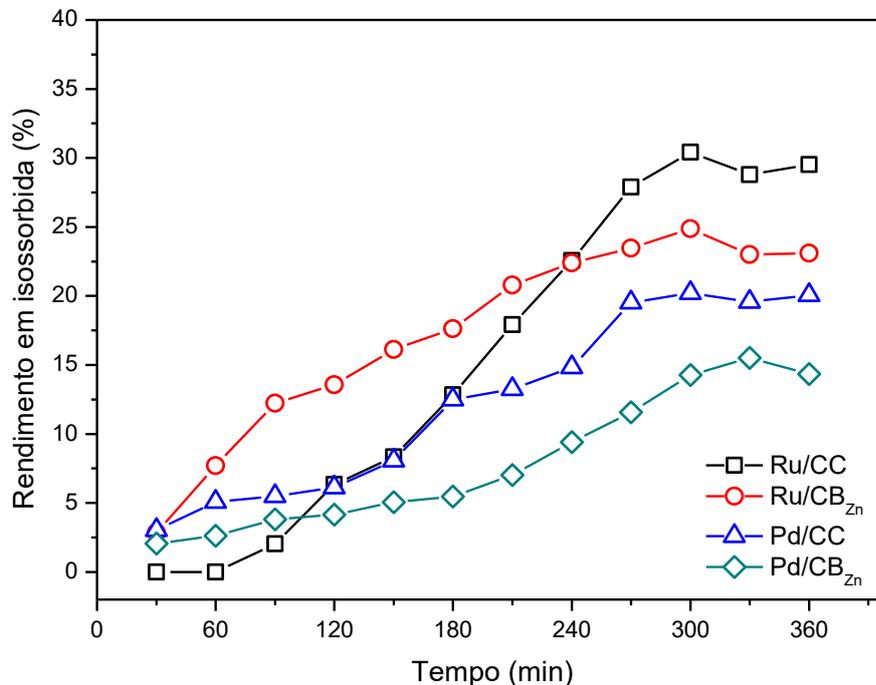


**Figura 57** - Conversão de celulose a isossorbida. Catalisador Pd/CB<sub>Zn</sub>. Condições operacionais: 0,2 g de catalisador,  $T=235^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=3,5\text{ MPa}$ , 2 g celulose, 200 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.

A partir das evoluções foi observada que a formação da isossorbida ocorreu em sua concentração máxima após 300 minutos, estabelecendo-se a seguinte sequência de ordem de eficiência  $Ru/CC > Ru/CB_{Zn} > Pd/CB_{Zn} > Pd/CC$ , com rendimentos respectivos de 32, 25 e 20 e 15% (Figura 58), calculados conforme equações do ANEXO C. Neste tempo de operação, com os diferentes catalisadores, observou-se comportamentos similares aquele visto no processamento preliminar de conversão da glicose a isossorbida. Destaque pode ser dado ao que foi observado nas Figuras 54 a 57, em que tanto a glicose como o sorbitol são produzidos com aproximadamente a mesma velocidade com que são consumidos, que são resultados também obtidos por Liang *et al.* (2011).

Avaliando os resultados obtidos destacam-se aqueles para os sistemas  $Ru/CC$  e  $Ru/CB_{Zn}$ , levando em consideração o tempo de operação de cinco horas, bastante inferior aos tempos utilizados por outros autores (16 – 24 horas) para chegarem à conversão da celulose em isossorbida de cerca de 50% (Xi *et al.*, 2014, em 24 horas, 230 °C; Yamaguchi *et al.*, 2015, em 16 horas, 190°C).

Na Figura 58 está representada a evolução do rendimento em isossorbida a partir da conversão da celulose para os catalisadores estudados.



**Figura 58** - Conversão da celulose. Evolução do rendimento para isossorbida. Condições operacionais: 0,2 g de catalisador,  $T=235^{\circ}C$ ,  $P_{H_2}= 3,5 MPa$ , 2 g celulose, 200 mL de  $H_2O$ , 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.

Pode ser observado que a celulose foi convertida em isossorbida após cinco horas de operação na presença dos catalisadores Ru/CC, Ru/CB<sub>Zn</sub>, Pd/CB<sub>Zn</sub> e Pd/CC. Constata-se que os catalisadores de Ru, foram mais ativos que aqueles de Pd, fato também evidenciado nos trabalhos desenvolvidos por Liang *et al.* (2011), Kobayashi *et al.* (2011) e Yamaguchi *et al.* (2014).

Na Tabela 13 estão comparados os resultados encontrados neste trabalho com aqueles desenvolvidos recentemente por outros autores.

**Tabela 13** – Comparativo de resultados da conversão da celulose em isossorbida.

Rendimento (%)	Catalisadores	S (m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	P (Mpa)	T (°C)	Catalisador (g)	Celulose (g)	t (h)	V <sub>H2O</sub> (mL)	Autores
44	Ru/C								
--	Pt/C	N/I	6	215	0,02	0,2	6	10	Liang et al. (2011)
--	Pd/C								
35	Ru/C								
2,1	Pt/C	N/I	6	235	0,02	0,2	6	10	Liang et al. (2011)
3,5	Pd/C								
25	Ru5%NbO	165							
26	Ru5%mNbO	295							
28	Ru5%P/NbO	---	6	220	0,06	0,6	10	30	Sun et al. (2013)
27	Ru5%P/mNbO	285							
32	Ru5%NbPO	270							
43	Ru5%mNbPO	274							
13	5%Ru/NbOPO <sub>4</sub> -pH2	285			0,1				
19	5%Ru/C+NbOPO <sub>4</sub> -pH2	N/I + 360	4	230	0,2	0,24	24	15	Xi et al. (2014)
55,8	Ru/C*+Ambelyst 70	N/I	5	180	0,2 + 3,0	0,324	16	40	Yamaguchi et al. (2015)
29,9	Pt/C*+Ambelyst 70			190					
<b>32</b>	Ru/CC	615							
<b>25</b>	Ru/CB <sub>Zn</sub>	317	3,5	235	0,2	2	6	200	<b>Este trabalho</b>
<b>15</b>	Pd/CC	598							
<b>20</b>	Pd/CB <sub>Zn</sub>	339							

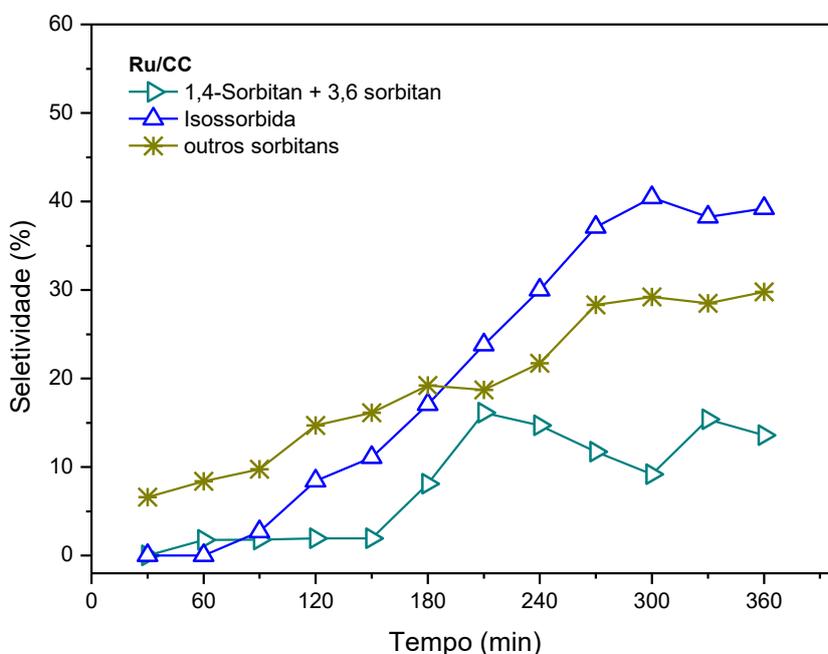
S – Área superficial BET; P – Pressão; T- Temperatura; t – tempo, V<sub>H2O</sub> – Volume de água.

\*Carbano black BP2000 área superficial de 1337 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (LAZARO et al. 2010); N/I – não informado;

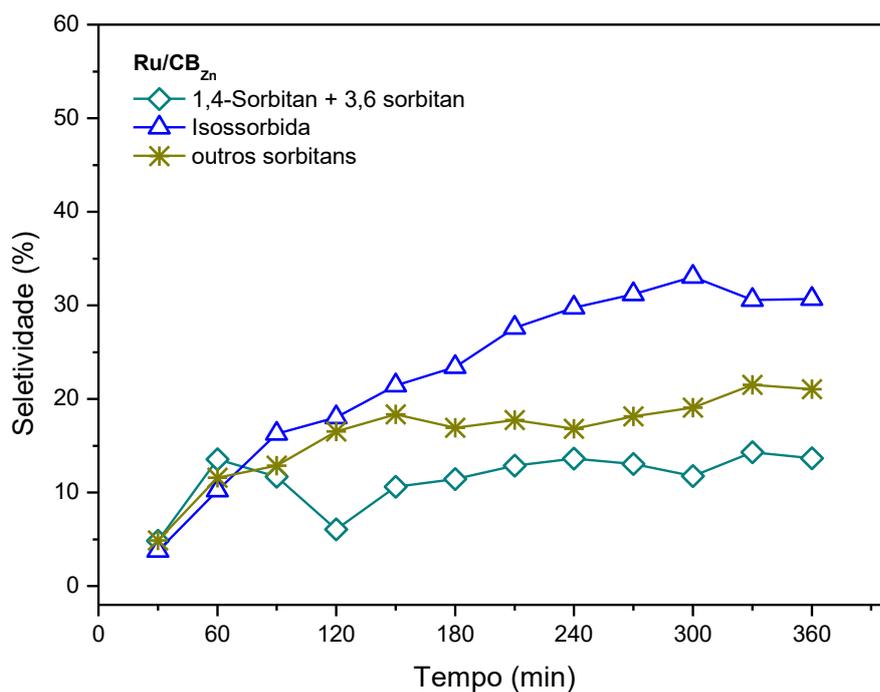
Conforme o que se relata na Tabela 12, os resultados obtidos neste trabalho, utilizando os catalisadores Ru/CC, Ru/CB<sub>Zn</sub>, Ru/CC e Ru/CB<sub>Zn</sub>, estão de acordo com alguns resultados encontrados por outros autores citados, com destaque para os catalisadores Ru/CC e o Ru/CB<sub>Zn</sub>. Considerando as condições utilizadas neste trabalho - catalisador bifuncional de hidrolise/hidrogenação e desidratação, pressão e tempo de reação inferiores aos utilizados por Sun *et al.* (2013), Xi *et al.* (2014) e Yamaguchi *et al.* (2015) - os catalisadores de rutênio podem ser identificados com desempenho superior em 31% em relação a Xi et al (2014) e semelhantes aos reportados por Liang *et al.* (2011), Sun *et al.* (2013) e Yamaguchi *et al.* (2015) conforme Tabela 12.

De um modo geral, indica-se que os catalisadores preparados suportados em carvões ácidos oriundos do resíduo do bagaço da cana-de-açúcar são promissores para se obter a isossorbida a partir da celulose, com destaque para o catalisador Ru/CB<sub>Zn</sub> que obteve um bom rendimento comparado com os supracitados.

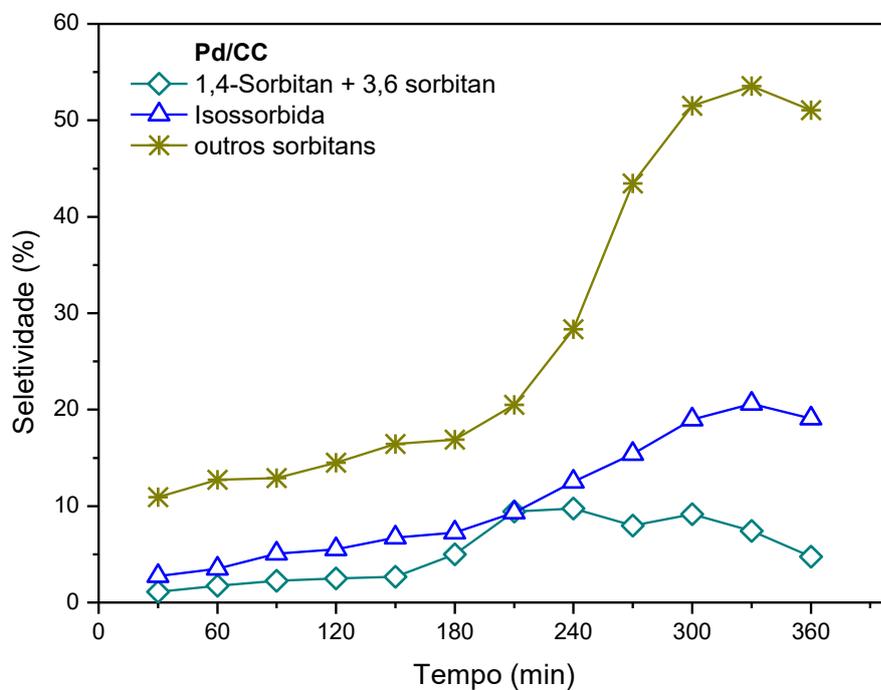
Os resultados obtidos expressos em termos das seletividades em isossorbida na presença dos diferentes dos catalisadores (expressão da seletividade) foram de 40, 33, 26 e 20% após cinco horas de operação para os catalisadores Ru/CC, Ru/CB<sub>Zn</sub>, Pd/CB<sub>Zn</sub> e Pd/CC, respectivamente. As evoluções das seletividades da isossorbida e dos outros produtos formados estão apresentadas nas Figuras de 59 a 62.



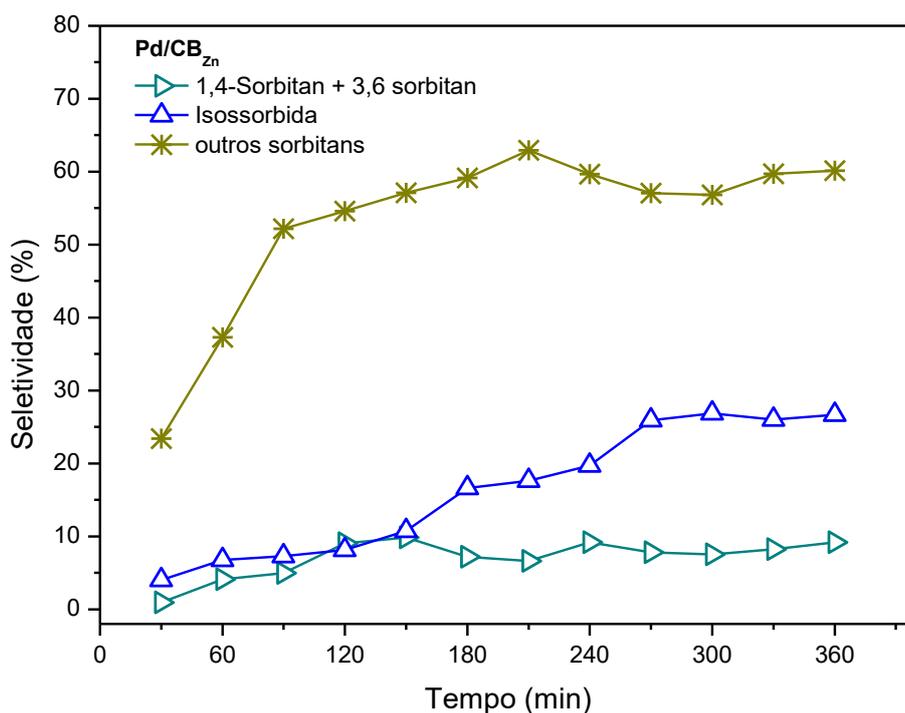
**Figura 59** – Conversão da celulose. Evolução da seletividade dos produtos. Condições de operação: catalisador Ru/CC 0,2 g de catalisador, T=235°C, P<sub>H2</sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.



**Figura 60** – Conversão da celulose. Evolução da seletividade dos produtos. Condições de operação: catalisador Ru/CB<sub>Zn</sub> 0,2 g de catalisador, T=235°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.



**Figura 61** – Conversão da celulose. Evolução da seletividade dos produtos. Condições de operação: catalisador Pd/CC 0,2 g de catalisador, T=235°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.



**Figura 62** – Conversão da celulose. Evolução da seletividade dos produtos. Condições de operação: catalisador Pd/CB<sub>Zn</sub> 0,2 g de catalisador, T=235°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.

Foi constatado que os catalisadores de Ru mostraram uma boa seletividade para a produção de isossorbida em comparação com catalisadores de Pd, estabelecendo-se a seguinte sequência de ordem de seletividade Ru/CC > Ru/CB<sub>Zn</sub> > Pd/CB<sub>Zn</sub> > Pd/CC, com 40%, 33%, 26% e 19% respectivos. Neste caso, a isossorbida foi produzida em quantidades mais baixas (< 5% de rendimento) formando outros produtos de degradação (sorbitans) como principal produto. Mesmo os catalisadores de Ru também tiveram uma seletividade um pouco alta para os sorbitans, que também foram produzidos em bons níveis na presença dos catalisadores de Ru, ao serem formados desfavorecem a formação da isossorbida. Assim, fica ressaltado que na presença do catalisador Ru/CB<sub>Zn</sub> a boa seletividade em isossorbida significou baixas produções de sorbitans.

Observou-se o efeito do suporte nos catalisadores formulados e testados, particularmente para os sistemas de rutênio, obtendo-se indicação de que aqueles preparados com o suporte da biomassa ácida, tiveram atividades que favoreceram a formação da isossorbida. O sistema Ru/CC foi o mais seletivo para a isossorbida (40%). Suas características o apresentaram como um carvão comercial básico, conforme PCZ, mas sua área específica superficial era 100 %

maior do que aquelas dos outros suportes. Este efeito pode ter prevalecido para o citado direcionamento do processo.

Entretanto, a atividade do catalisador Ru/CB<sub>Zn</sub> esteve próxima a do sistema Ru/CC, mesmo este tendo uma área superficial bem maior. De forma similar foi superior à atividade do catalisador Pd/CC. Observou-se assim, que a atividade do rutênio prevaleceu, permitindo que se usasse uma biomassa tratada como suporte. Do ponto de vista do processo, foi observado que os catalisadores ácidos atuam de uma forma melhor na promoção das etapas de desidratação do sorbitol e do 1,4 sorbitan, favorecendo a formação de isossorbida.

Os bons resultados obtidos com os catalisadores Ru/CB<sub>Zn</sub> e Pd/CB<sub>Zn</sub> para a conversão direta da celulose a isossorbida permitiram caracterizar a evolução do processo combinando rápida hidrólise da celulose e posterior atividade de hidrogenação da fase ativa Ru. Estes efeitos foram atribuídos à combinação da acidez do carvão da biomassa na etapa de desidratação do sorbitol e ao metal (Ru) suportado em sua estrutura.

Observada a evolução do processo de conversão da celulose, verificou-se que foi atingido um maior rendimento em isossorbida após cinco horas de operação, nível este admitido como patamar operacional máximo. De forma operacional, seria indicado o aumento da proporção celulose/Ru (massa/massa), conforme foi sugerido por Liang *et al.* (2011) e Yamaguchi *et al.* (2015). De outra maneira, tal constatação sugere uma intervenção de melhoria da eficiência seletiva do processo através de modificação da preparação do catalisador.

#### 4.4.2 Modelagem matemática do processo de conversão da celulose

Observados os comportamentos operacionais dos experimentos através das evoluções das concentrações dos reagentes e produtos foi possível seguir indicações de consumos do sorbitol, glicose e celulose e formações dos intermediários e produtos finais (isossorbida, sorbitans). Destas indicações esquemas reacionais estão propostos, servindo de base para a elaboração de modelos matemáticos que descrevem o comportamento operacional em reator de leito de lama.

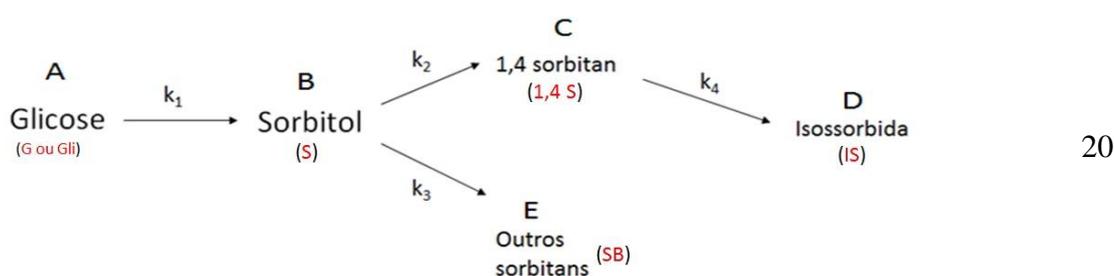
Os modelos matemáticos descritivos dos comportamentos cinéticos dos processos tiveram como base as equações de balanço aplicadas aos componentes à fase líquida do sistema de reação (Equações 8 a 19 item 3.4.2). As soluções das equações dos modelos foram ajustadas aos dados experimentais fornecendo valores dos parâmetros cinéticos.

Foram realizadas as estimativas dos parâmetros dos modelos cinéticos propostos utilizando os dados experimentais obtidos das operações com os catalisadores Ru/CC, Pd/CC, Ru/CB<sub>Zn</sub> e Pd/CB<sub>Zn</sub>.

A Equação química 20 representa o mecanismo proposto para reação preliminar da glicose com o catalisador de Ru/CC. que por sua vez é o mesmo da reação de celulose a isossorbida, sem a etapa de hidrólise da celulose. A glicose (A) transformada por hidrogenação é conduzida a sorbitol (B), enquanto (C) e (D) são formados em série a partir da desidratação do sorbitol. Em paralelo E (sorbitans) são formados.

Os modelos cinéticos de reação propostos foram aplicados aos dados experimentais de conversão da celulose a isossorbida para os catalisadores estudados. Os mesmos modelos também foram aplicados a reação preliminar da glicose. Foram realizadas as estimativas dos parâmetros dos modelos cinéticos propostos (pseudohomogêneo ou 1ª ordem e Langmuir-Hinshelwood - LH) a partir do mecanismo proposto na metodologia, utilizando os dados experimentais com catalisadores Ru/CC, Pd/CC, Ru/CB<sub>Zn</sub> e Pd/CB<sub>Zn</sub>. O procedimento de estimativa foi realizado sem usar os dados da glicose (que foi consumida rapidamente).

A Equação 20 representa o mecanismo proposto para reação preliminar da glicose com o catalisador de Ru/CC, que por sua vez é o mesmo da reação de celulose a isossorbida, sem a etapa de hidrólise da celulose. Em que a glicose (A) por hidrogenação é conduzida de forma direta a sorbitol (B), e que (C) e (E) são formados a partir da desidratação do sorbitol, assim como também D (isossorbida) formado de uma segunda desidratação envolvendo (C).



As Figuras 63 e 64 apresentam os ajustes dos modelos cinéticos pseudo-homogêneo (Equações 21 a 25) e Langmuir-Hinshelwood (Equações 26 a 30) aplicados a reação preliminar da glicose com o catalisador de Ru/CC.

1º Modelo – Pseudo-homogêneo (1ª ordem)

$$\frac{1}{m_{cat}} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (21)$$

$$\frac{1}{m_{cat}} \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B - k_3 C_B \quad (22)$$

$$\frac{1}{m_{cat}} \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B - k_4 C_C \quad (23)$$

$$\frac{1}{m_{cat}} \frac{dC_E}{dt} = k_3 C_B \quad (24)$$

$$\frac{1}{m_{cat}} \frac{dC_D}{dt} = k_4 C_C \quad (25)$$

2º Modelo – Langmuir-Hinshelwood

$$\frac{1}{m_{cat}} \frac{dC_A}{dt} = \frac{-k_1 K_A C_A}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)} \quad (26)$$

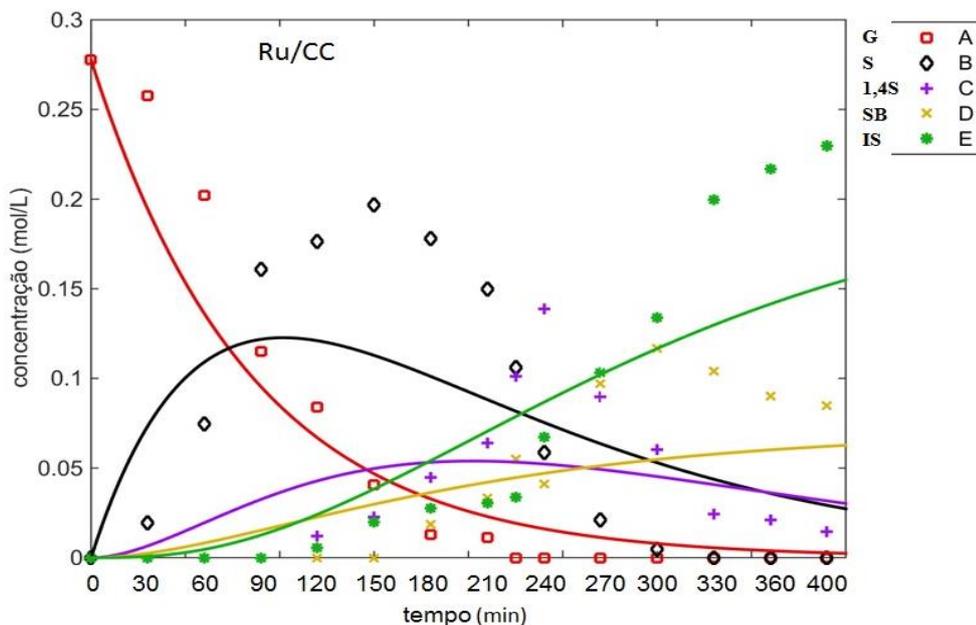
$$\frac{1}{m_{cat}} \frac{dC_B}{dt} = \frac{k_1 K_A C_A - k_2 K_B C_B - k_3 K_B C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)} \quad (27)$$

$$\frac{1}{m_{cat}} \frac{dC_C}{dt} = \frac{k_1 K_A C_A - k_3 K_B C_B - k_5 K_C C_C}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)} \quad (28)$$

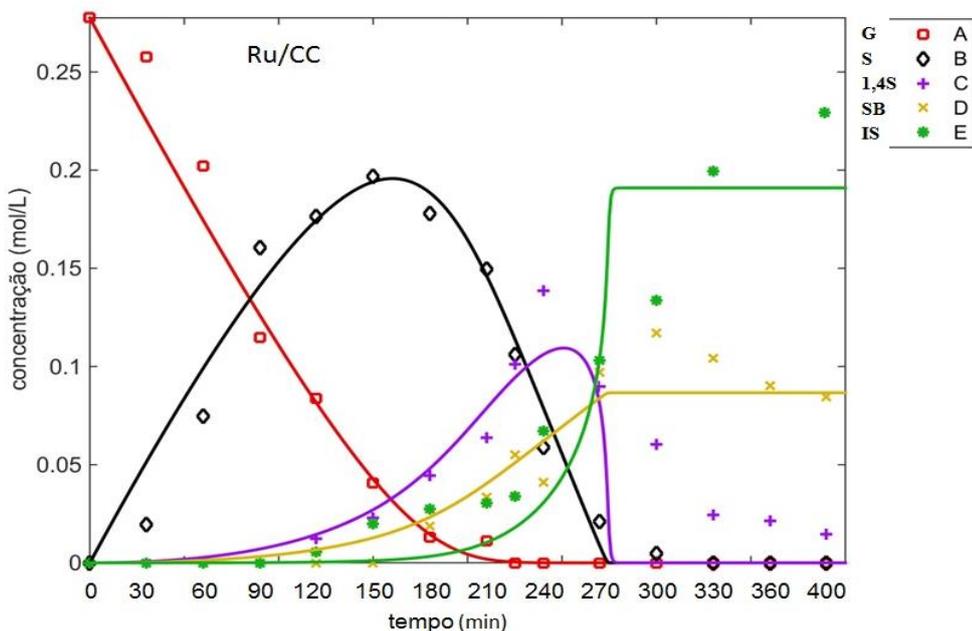
$$\frac{1}{m_{cat}} \frac{dC_D}{dt} = \frac{k_4 K_C C_C}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)} \quad (29)$$

$$\frac{1}{m_{cat}} \frac{dC_E}{dt} = \frac{k_3 K_B C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)} \quad (30)$$

sendo:  $C_x$  é número de moles de  $x$  no reator ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $t$  é tempo (min),  $m_{cat}$  é massa do catalisador (kg),  $k_i$  constante velocidade cinética de reação ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $K_x$  constante de adsorção de  $x$  ( $\text{mol}^{-1}$ ).



**Figura 63** - Conversão da glicose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo pseudo-homogêneo versus experimental. Condições operacionais: 0,2 g Ru/CC,  $T=235^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=3,5\text{ MPa}$ , 10 g glicose, 200 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , pH 4,5 com adição de HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6,5 h.



**Figura 64** - Conversão da glicose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo Langmuir-Hinshelwood versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Ru/CC,  $T=235^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=3,5\text{ MPa}$ , 10 g glicose,  $V_{\text{H}_2\text{O}}=200\text{ mL}$ , agitação=500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6,5 h.

A confirmação de um bom ajuste dos modelos foi feita através da estimativa dos parâmetros, tomando-se como base o desvio quadrático médio ( $\text{RMSD} \rightarrow 0$ ; VUOLO, 1996). O valor do RMSD foi calculado pela Equação 31,

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}})^2}{N-p}} = \sqrt{\frac{\text{SS}_{\text{resíduos}}}{N-p}} \quad (31)$$

sendo: N é o número de dados experimentais; p o número de parâmetros e  $\text{SS}_{\text{resíduos}}$  é a soma dos quadrados dos resíduos.

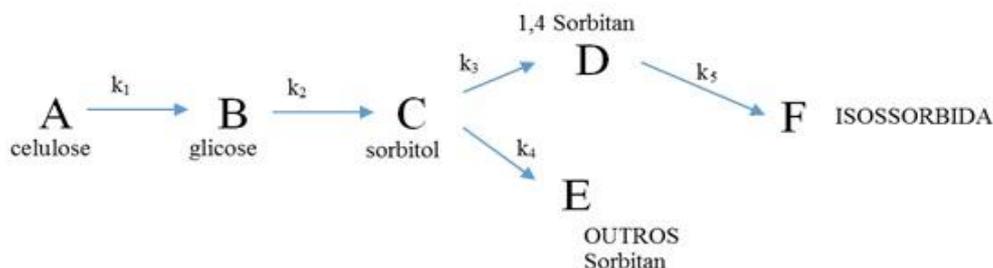
Os valores dos parâmetros e os correspondentes dados de precisão de ajuste dos modelos cinéticos aplicados para o processo de conversão glicose a isossorbida estão apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14** - Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos aplicados. Processo de conversão da glicose a isossorbida. Condições: 0,2g Ru/CC, T=235°C,  $P_{\text{H}_2}$ = 3,5 MPa, 10 g glicose,  $V_{\text{H}_2\text{O}}$ =200 mL, agitação=500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 7 h.

Parâmetros cinéticos	Pseudo-homogêneo (1º ordem)	Langmuir-Hinshelwood
$k_1$ ( $\text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	29,66 ± 7,5	59299 ± 12262
$k_2$ ( $\text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	14,95 ± 4,1	6544 ± 1364
$k_3$ ( $\text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	5,06 ± 2,4	2968 ± 665
$k_4$ ( $\text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	25,39 ± 10,1	3198 ± 1028
$K_A$ ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-----	13416 ± 3400
$K_B$ ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-----	1585 ± 324
RMSD ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (Desvio quadrático médio)	0,0366	0,0178

Os valores dos parâmetros cinéticos indicam que o consumo da glicose ( $k_1$ ) ocorreu de forma mais rápida, evidenciando que o catalisador desempenhou bem a função hidrogenante. A desidratação do 1,4 sorbitan ( $k_4$ ) formando isossorbida pode ser identificada como etapa controladora, sendo cerca de dez vezes inferior à hidrogenação. Fortes adsorções forte da glicose ( $K_A$ ) e do sorbitol ( $K_B$ ) confirmam as possibilidades de continuação das etapas do processo, indicando suas presenças permanentes na superfície do catalisador.

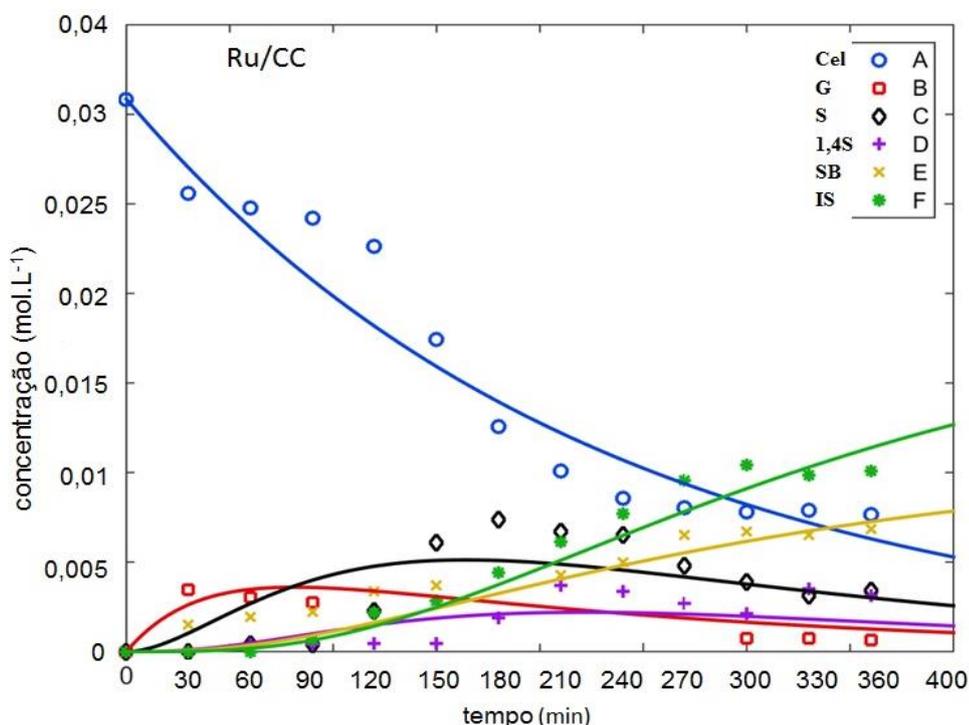
Adotando os resultados experimentais obtidos da conversão da glicose a isossorbida, e observando aqueles da conversão da celulose, admitiu-se ocorrência de etapas de hidrólise com formação de produtos de graus de polimerização inferiores à celulose. Na sequência de evolução da reação a celulose (A) pode ser degradada por hidrólise até a glicose (B), que por hidrogenação é conduzida ao sorbitol (C). Do sorbitol D, E e F (isossorbida) são formados como já foi comprovado experimentalmente e proposto no mecanismo da Figura 65.



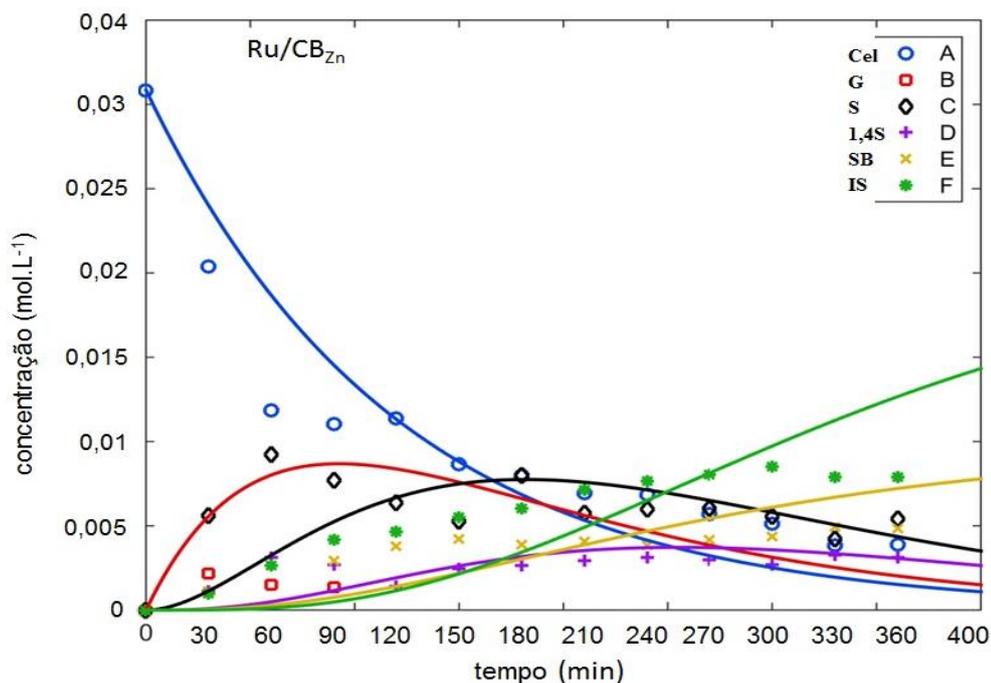
**Figura 65** – Mecanismo proposto de conversão da celulose em isossorbida.

Introduzindo-se os balanços materiais do reagente e produtos do meio de reação, faz-se necessário um conjunto de equações diferenciais representativas da evolução cinética do processo de hidrólise, hidrogenação e desidratação da celulose a isossorbida, conforme visto na metodologia. Foram considerados desprezíveis os efeitos de transferência de massa tendo em vista as hipóteses: regime químico devido à alta agitação e pequenos tamanhos das partículas de catalisador, concentração de hidrogênio em excesso, temperatura constante.

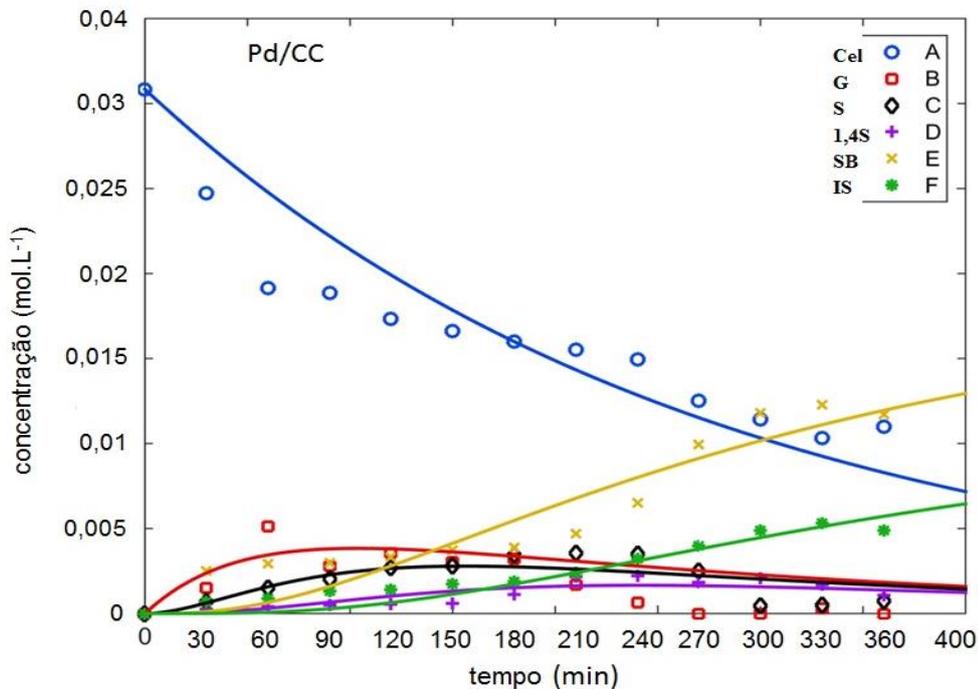
Foram ajustados aos dados experimentais os modelos cinéticos de reação pseudo-homogêneo (1ª ordem) e Langmuir-Hinshelwood. As curvas de ajuste dos modelos propostos aos dados experimentais para as reações realizadas encontram-se nas Figuras 66 a 69.



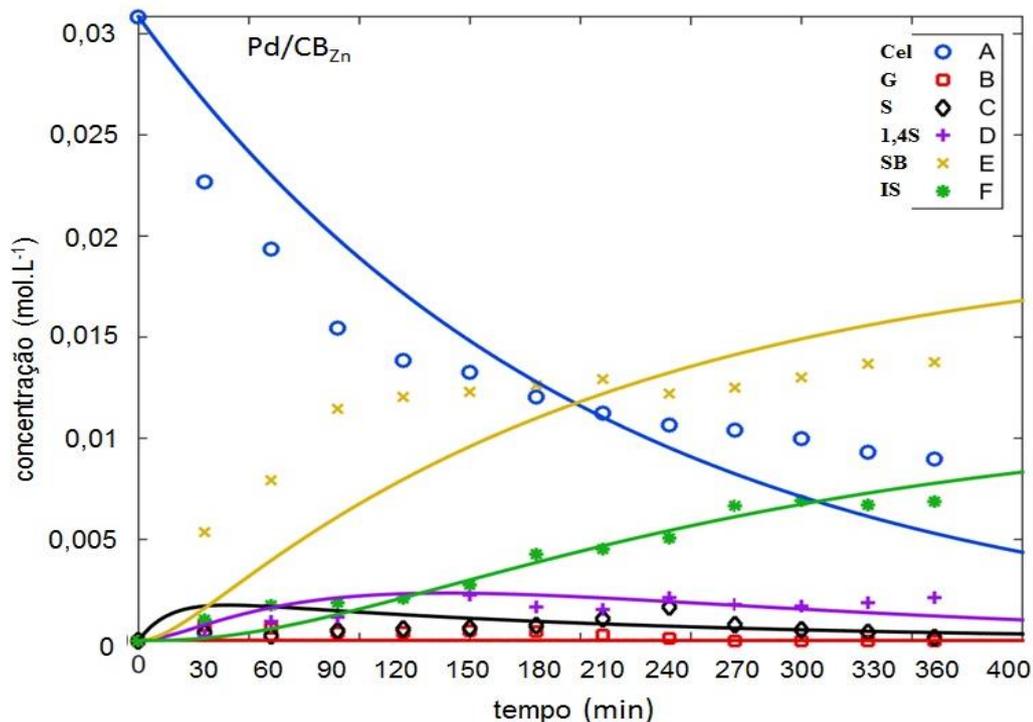
**Figura 66** - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo pseudo-homogêneo versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Ru/CC, T=235°C, PH2= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, pH 4,5 com HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6 h.



**Figura 67** - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo pseudo-homogêneo versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Ru/CB<sub>Zn</sub>, T=235°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.



**Figura 68** - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo pseudo-homogêneo versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Pd/CC, T=235°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, pH 4,5 com HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6 h.



**Figura 69** - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo pseudo-homogêneo versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Pd/CB<sub>Zn</sub>, T=235°C, P<sub>H2</sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.

Na Tabela 15 estão listados os valores calculados para as constantes de velocidade de reação, de acordo com o mecanismo proposto na metodologia, e referindo-se ao modelo cinético pseudohomogêneo. As precisões dos ajustes estão colocadas através dos valores de desvio padrão RSMD de 0,0039 a 0,038. Os ajustes aos dados experimentais foram de bons níveis para os todos os catalisadores, sendo o melhor ajuste para o catalisador de Pd/CC. Resultados semelhante foram obtidos por Bicudo (2012), Oltmanns, Palkovits e Palkovits, (2013), Polaert *et al.*, (2013) e Lima (2016).

**TABELA 15** - Valores dos parâmetros do modelo cinético pseudo-homogêneo. Processo de conversão da celulose a isossorbida. Condições operacionais: 0,2g catalisador, T=235°C, P<sub>H2</sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, pH 4,5, 500 rpm e tempo de reação de 6 h.

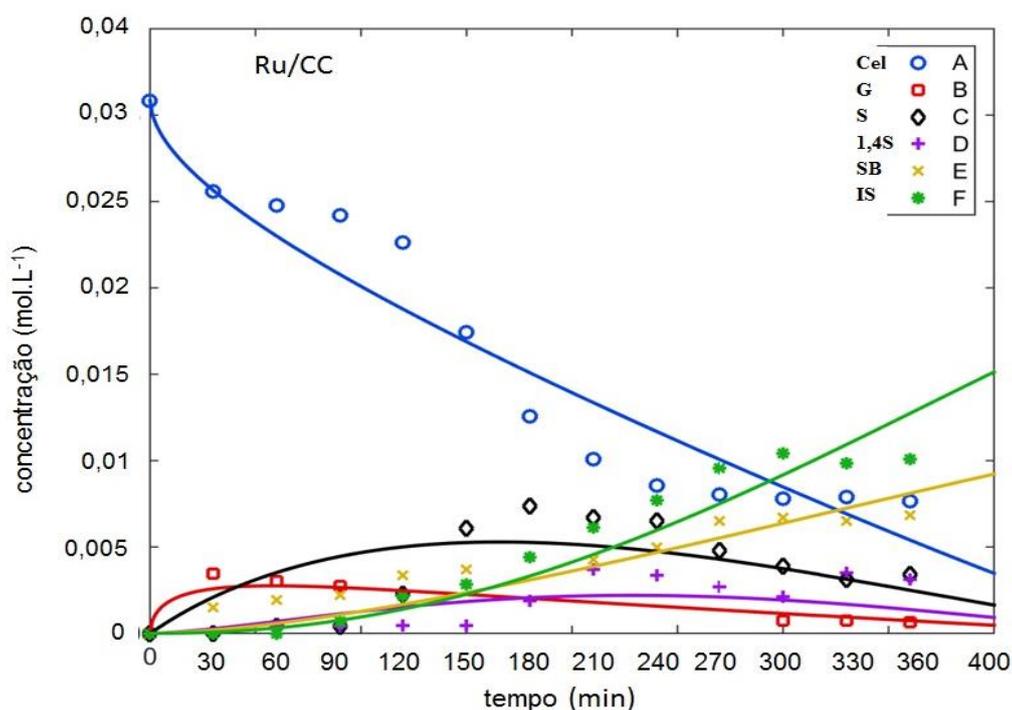
<b>Parâmetros cinéticos</b>	<b>Ru/CC</b>	<b>Ru/CB<sub>Zn</sub></b>	<b>Pd/CC</b>	<b>Pd/CB<sub>Zn</sub></b>
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	30,7 ± 6,6	41,7 ± 7,2	18,2 ± 1,5	24,4 ± 0,1
$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	132,2 ± 17,8	68,5 ± 7,2	100,4 ± 58,5	58608,6 ± 417,9 *
$k_3$ (min <sup>-1</sup> )	48,3 ± 12,3	39,7 ± 11,0	47,9 ± 19,9	126,3 ± 0,7
$k_4$ (min <sup>-1</sup> )	26,8 ± 10,4	18,2 ± 5,1	80,7 ± 30,2	227,2 ± 2,1
$k_5$ (min <sup>-1</sup> )	358,0 ± 112,4	240,0 ± 50,9	70,1 ± 41,7	62,4 ± 31,0
<b>RMSD</b> (mol.L <sup>-1</sup> )	0,0039	0,0042	0,0028	0,038

\*A matriz jacobiana da solução está mal condicionada, indicando que o modelo é insensível a algum dos parâmetros.

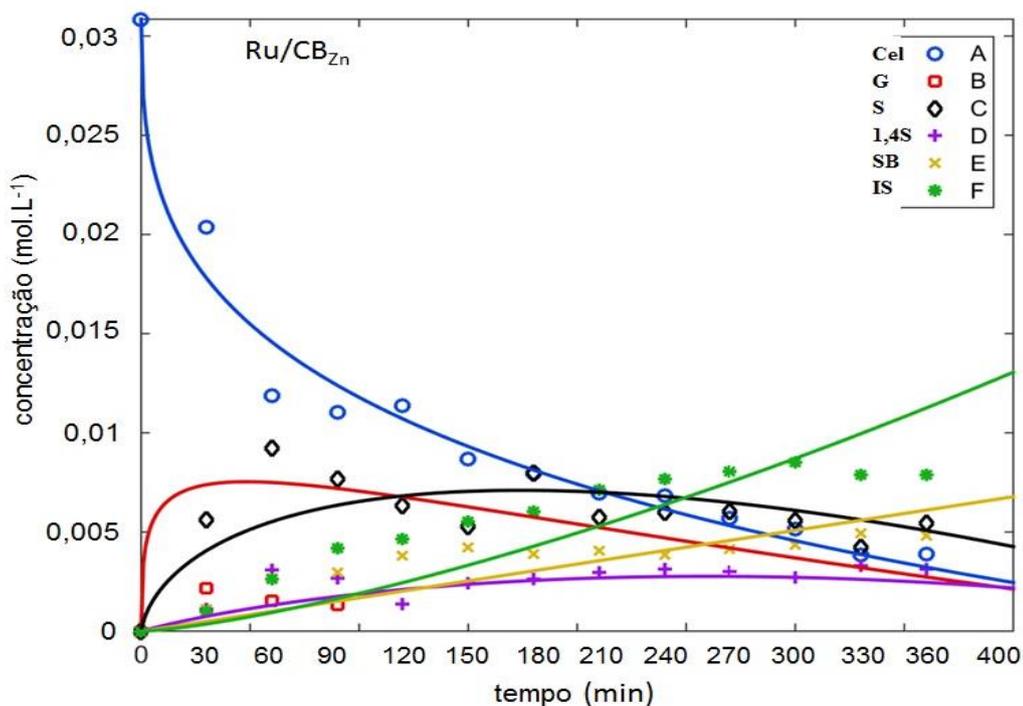
Os valores dos parâmetros cinéticos indicam que o consumo da glicose ( $k_2$ ) e a desidratação do 1,4 sorbitan ( $k_5$ ) formando isossorbida foram bem rápidas, confirmando os resultados dos dados experimentais nos quais os catalisadores Ru/CC e Ru/CB<sub>Zn</sub> chegaram aos melhores rendimentos no tempo de operação.

Via modelo pseudohomogêneo foi indicado que a etapa de hidrólise da celulose ocorre mais rapidamente quando a reação é com o catalisador de Ru/CB<sub>Zn</sub>. A hidrogenação da glicose em sorbitol acontece mais rápido na presença do catalisador de Ru/CC. A velocidade da desidratação do sorbitol em 1,4 sorbitan acontece de forma muito rápida com o catalisador Pd/CB<sub>Zn</sub> e de forma equilibrada para os demais. E os catalisadores Ru/CC e Ru/CB<sub>Zn</sub> é que são responsáveis pela obtenção da isossorbida de uma forma mais acentuada, ressaltando que a ordem de velocidade específica, de acordo com o catalisador utilizado, para isossorbida é a seguinte:  $k_5$  (Ru/CC) >  $k_5$  (Ru/CB<sub>Zn</sub>) >  $k_5$  (Pd/CC) >  $k_5$  (Pd/CB<sub>Zn</sub>).

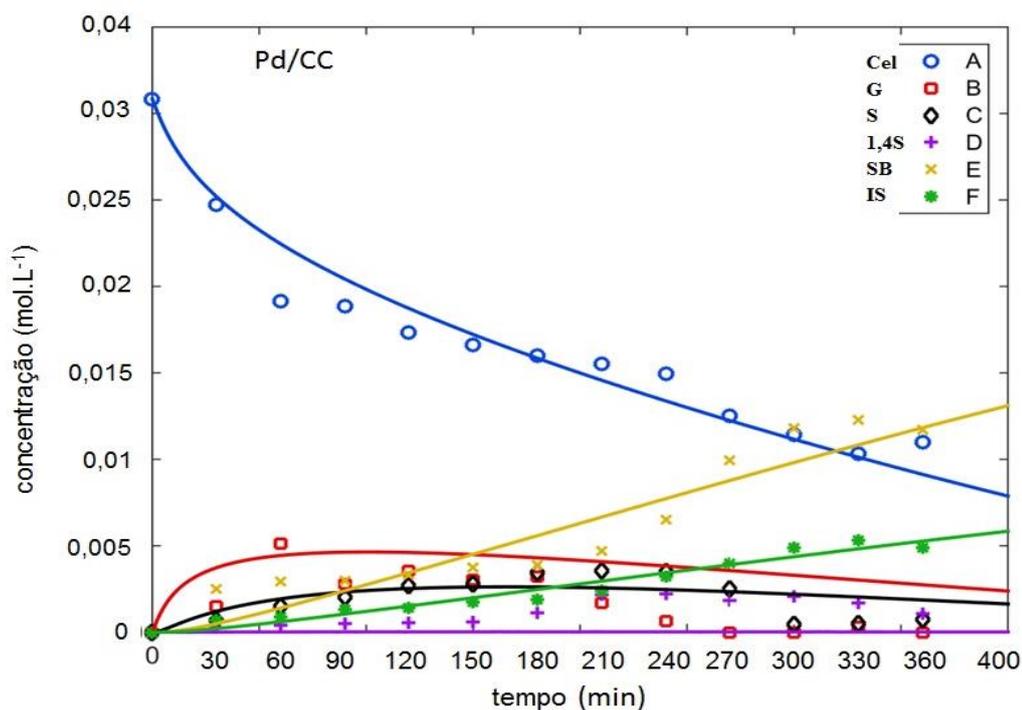
Na direção do ajuste do modelo mais realista aos dados experimentais foi aplicado o modelo cinético de reação de Langmuir-Hinshelwood (Figuras 70 a 73).



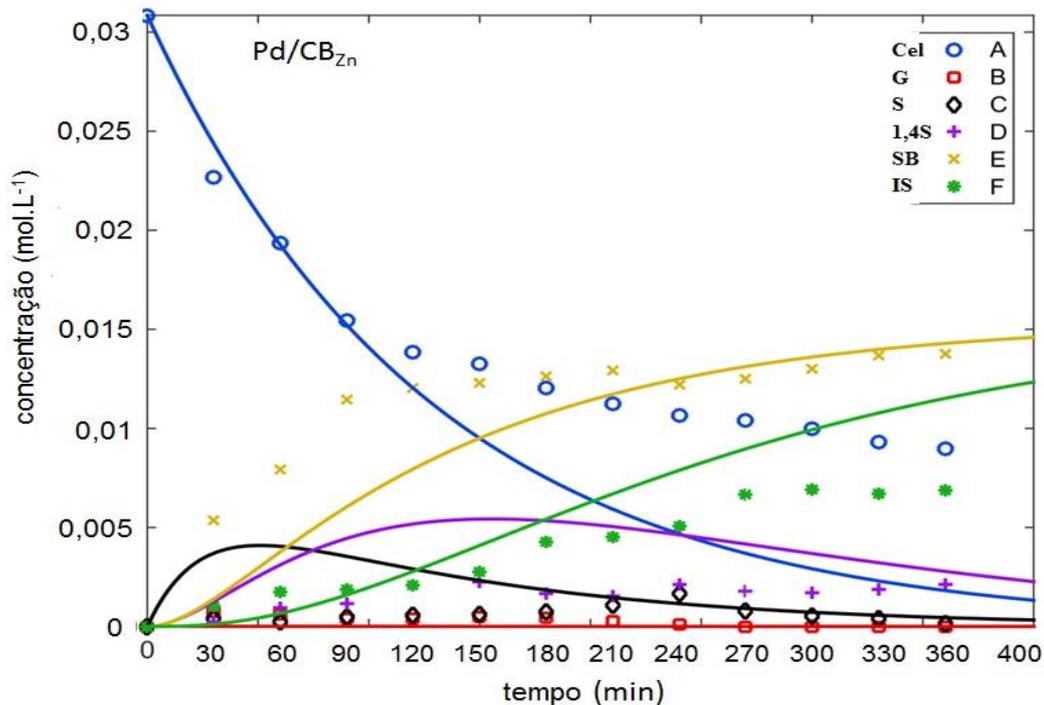
**Figura 70** - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo Langmuir-Hinshelwood versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Ru/CC, T=235°C, P<sub>H2</sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, pH 4,5 com HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6 h.



**Figura 71** - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo Langmuir-Hinshelwood versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Ru/CB<sub>zn</sub>, T=235°C, P<sub>H2</sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.



**Figura 72** - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo Langmuir-Hinshelwood versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Pd/CC, T=235°C, P<sub>H2</sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, pH 4,5 com HCl, 500 rpm e tempo de reação de 6 h.



**Figura 73** - Conversão da celulose a isossorbida. Evoluções das concentrações do reagente e produtos. Modelo Langmuir-Hinshelwood versus experimental. Condições operacionais: 0,2g Pd/CB<sub>Zn</sub>, T=235°C, P<sub>H2</sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.

A validade dos ajustes do modelo aos dados experimentais está expressa na Tabela 16 através da soma dos quadrados dos resíduos (dispersão dos resíduos no APÊNDICE H), e apresentando estimativas dos parâmetros do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

**TABELA 16** - Valores dos parâmetros do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Processo de conversão da celulose a isossorbida. Condições operacionais: 0,2g catalisador, T=235°C, P<sub>H2</sub>= 3,5 MPa, 2 g celulose, 200 mL de H<sub>2</sub>O, 500 rpm, pH 4,5 e tempo de reação de 6 h.

Parâmetros cinéticos	Ru/CC	Ru/CB <sub>Zn</sub>	Pd/CC	Pd/CB <sub>Zn</sub>
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,022 ± 0,002	1,7 ± 0,8	0,054 ± 0,009	0,04 ± 0,004
$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	0,15 ± 0,01	3,5 ± 1,8	0,23 ± 0,08	99,8 ± 1,0*
$k_3$ (min <sup>-1</sup> )	0,05 ± 0,01	2,0 ± 0,1	0,12 ± 0,01	0,10 ± 0,001
$k_4$ (min <sup>-1</sup> )	0,02 ± 0,01	0,908 ± 0,1	0,2 ± 0,02	0,10 ± 0,01
$k_5$ (min <sup>-1</sup> )	1,04 ± 0,01	4,8 ± 2,4	1,4 ± 0,1	0,041 ± 0,01
K <sub>A</sub> (L.mol <sup>-1</sup> )	9,2 ± 1,0	3,4 ± 9,0*	3,0 ± 1,2	2,2 ± 3,0*
K <sub>B</sub> (L.mol <sup>-1</sup> )	6,3 ± 5,6*	8,6 ± 8,3*	2,2 ± 6,5*	1,00 ± 0,01
K <sub>C</sub> (L.mol <sup>-1</sup> )	6,5 ± 0,8	5,2 ± 2,8	5,2 ± 3,0	1,0 ± 0,02
K <sub>D</sub> (L.mol <sup>-1</sup> )	11,4 ± 3,9	10,6 ± 0,8	8,0 ± 2,0	8,8 ± 1,7
RMSD (mol.L <sup>-1</sup> )	0,0030	0,0027	0,0024	0,0064

\*A matriz jacobiana da solução foi mal condicionada, indicando que o modelo é insensível a algum dos parâmetros.

Observando os valores do RMSD (desvio quadrático médio) obtidos nos parâmetros cinéticos pode-se verificar que o modelo de Langmuir-Hinshelwood também apresentou bons ajustes aos dados experimentais, superior em relação ao modelo cinético pseudohomogêneo, e confirmado através das curvas de tendência.

As ordens de grandeza das constantes de velocidade, estimadas para as etapas das reações de conversão da celulose em isossorbida para os quatro catalisadores, a 235°C e 3,5Mpa (H<sub>2</sub>), ressaltam de formas quantitativas as velocidades específicas das etapas de hidrólise da celulose ( $k_1$ ) e da hidrogenação da glicose ( $k_2$ ) a sorbitol seguida de uma dupla de desidratação, sendo a primeira a 1,4 sorbitan ( $k_3$ ) e outros sorbitans ( $k_4$ ) e a segunda desidratação partindo do 1,4 sorbitan para isossorbida ( $k_5$ ).

Segundo as predições do modelo Langmuir-Hinshelwood, a etapa de hidrólise da celulose também ocorreu mais rapidamente quando a reação foi com o catalisador de Ru/CB<sub>Zn</sub>. No entanto, a hidrogenação da glicose em sorbitol aconteceu mais rapidamente na presença do catalisador de Ru/ CB<sub>Zn</sub>. A velocidade da desidratação do sorbitol em 1,4 sorbitan ocorreu de

forma muito rápida com o catalisador Ru/CB<sub>Zn</sub>. A velocidade de consumo do 1,4 sorbitan, para a produção de isossorbida foi superior quando utilizado o catalisador Ru/CB<sub>Zn</sub>, ressaltando-se a ordem de velocidade específica seguinte:  $k_5 (\text{Ru}/\text{CB}_{\text{Zn}}) > k_5 (\text{Pd}/\text{CC}) > k_5 (\text{Ru}/\text{CC}) > k_5 (\text{Pd}/\text{CB}_{\text{Zn}})$ .

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 Conclusões

- Através da biomassa bagaço de cana-de-açúcar de etanol de segunda geração foi produzido material carbonáceo que foi caracterizado como material poroso de área superficial esperada para esse tipo de material;
- A ativação química dos carvões preparados levou a um aumento dos valores de áreas superficiais específicas e volume de poros em relação ao material precursor. As temperaturas de carbonização e os diferentes agentes ativantes não influenciaram de modo significativo a natureza dos grupos funcionais, formados na superfície dos carvões. Esse processo levou à obtenção de carvões ácidos, com melhores resultados tendo sido obtidos com  $ZnCl_2$ ;
- O método de preparação dos catalisadores permitiu a incorporação dos metais nos suportes com valor teórico aproximado do estimado (5%), sendo portanto, considerado satisfatório;
- Estudos cinéticos evidenciaram maior desempenho para o catalisador  $Ru/CB_{Zn}$ .
- Os modelos cinéticos adotados, pseudohomogêneo e Langmuir-Hinshelwood, foram bem representativos aos dados experimentais, com destaque para o modelo Langmuir-Hinshelwood que representou melhor os dados experimentais para o catalisador  $Ru/CB_{Zn}$ .

Os resultados encontrados neste trabalho permitem concluir que o reaproveitamento de resíduos da biomassa, oriundos do bagaço da cana-de-açúcar de etanol de 2G, se apresenta como interessante para produção de carvões ativados, para uso como suporte catalítico na preparação de catalisadores, a serem utilizados em reações de conversão da celulose a produtos químicos, com valor agregado, como a isossorbida.

### 5.2 Sugestões

- Preparar carvões ativados, a partir de bagaço de cana-de-açúcar utilizando outros agentes ativantes e variação de tempo e temperatura de ativação;
- Preparar catalisadores suportados em carvões ativados por outros métodos, para fins de comparação;

- Caracterizar os materiais preparados por técnicas complementares, como temperatura programada de dessorção para realizar estudo quantitativo do grau de acidez dos materiais preparados;
- Realizar experimento visando encontrar melhores condições reacionais;
- Realizar estudos cinéticos a partir de celulose obtida do bagaço de cana-de-açúcar;
- - Desenvolver modelo matemático para aplicação nos estudos cinéticos realizados.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, M. B.; ANDRADE, J. R.; TURBIANI, F. R. B.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; SEIXAS, F. L. Aplicação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de Cd(II) e Cu(II), XXXVII ENEMP, Universidade Federal de São Carlos, 2015.
- ADINAVEEN, T.; KENNEDY, J. L.; VIJAYA J. J.; SEKARAN, G. Studies on structural, morphological, electrical and electrochemical properties of activated carbon prepared from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.19, p. 1470-1476, 2013.
- AHMADPOUR, A.; DO, D. D., The preparation of active carbons from by chemical and physical activation. **Carbon**, v.34, n° 4, p.471-479, 1996.
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M. Production of Granular Activated Carbons from Select Agricultural By-Products and Evaluations of Their Physical, chemical and Adsorption Properties. **Bioresource Technology**. v. 71, p. 113-123, 2000.
- ALMEIDA, R. M., RABELLO, C. R. K. **Diesel cycle fuel compositions containing dianhydrohexitols and related products**. Patent US 20100064574-A1. Mar. 18, 2010. 13p.
- ALMEIDA, R. M.; LI, J. R.; NEDERLOF, C.; CONNOR, P. O.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Cellulose Conversion to Isosorbide in Molten Salt hydrate Media, **ChemSusChem**, v.3, p. 325–328, 2010.
- ALMOHALLA, M.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; RIBEIRO, L. S.; ÓRFÃO JOSÉ, J. M.; PEREIRA, M. F. R.; GUERRERO-RUIZ, A. Cooperative action of heteropolyacids and carbon supported Ru catalysts for the conversion of cellulose. **Catalysis Today**, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.023>
- ALTINTIG, E.; KOSE, T. E.; ANGIN, D. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. **Bioresource Technology**, v.148, p. 542–549, 2013.
- ANDRADE, M. F.; COLODETTE, J. L. Dissolving pulp production from sugar cane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v.52, p. 58–64, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.09.041>
- ANEEL - AGENCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (Brasil). **Atlas de energia elétrica do Brasil**, p. 77-89, 2010.
- ARANTES, D. C. **Bagaço de cana-de-açúcar: análise térmica e energética de biomassa**. 2014. Dissertação de Mestrado, Uberlândia: MG. Universidade Federal de Uberlândia, 75p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 8112/83 Carvão vegetal – análise imediata. 1986.

BARBOSA, C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MENDES, M.; LIMA, N.; ABREU, C. Kinetic evaluation of hydrogenation of sucrose over ruthenium containing Y zeolites. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v.68 no.2, p. 291-298. 1999.

BAUDEL, H. M.; ABREU, C.A.M.; ZAROR, C. Z. Technical Note: Xylitol production via catalytic hydrogenation of sugarcane bagasse dissolving pulp liquid effluents over Ru/C catalyst. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.80, p. 230-233, 2005.

BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO - BNDES; CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. **Bioetanol de cana-de-açúcar: Energia para o desenvolvimento sustentável**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: BNDES: 2008, 315p.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT K. D.; CHU C. T - W.; OLSON D. H.; SHEPPARD E. W.; MCCULLEN S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKERT, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BERNADO NETO, Osvaldo. Integração das principais tecnologias de obtenção de etanol através do processamento de celulose (2º geração) nas atuais usinas de processamento de cana-de-açúcar (1º geração). (2009) Dissertação (Mestrado). São Paulo: SP, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo 2009. 137p., 2009

BHATIA, K. K. Continuous process for the manufacture of anhydro sugar alcohols and reactor useful therefor. **US Patent #6407266**, 2002.

BICUDO, Alex Azevedo. **Estudo das reações consecutivas de hidrogenação e desidratação de xilose: avaliação catalítica e cinética**. (2012) Dissertação de Mestrado Profissional, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012. 135p.

BONASSA, G., SCHNEIDER, L. T., FRIGO, K. D. A., FEIDEN, A., TELEKEN, J. G., FRIGO, E. P. Subprodutos Gerados na Produção de Bioetanol: Bagaço, Torta de Filtro, água de Lavagem e Palhagem. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.4, p. 144-166, 2015.

BRINKLEY, K. W. **The Synthesis of Solid Supported Palladium Nanoparticles: Effective Catalysts for Batch and Continuous Cross Coupling Reactions**. (2015). Dissertation, Virginia Commonwealth University, Richmond, VA- EUA. 2015, 137p.

BRITISH PETROLEUM, **British Petroleum Statistical Review of World Energy**, 2012, disponível em: <<http://www.bp.com/statisticalreview>> acessado em: 23 de março de 2013.

BUCKERIDGE, M. S.; DOS SANTOS, W. D.; DE SOUZA, A. P.; **Routes for cellulosic ethanol in Brazil**. In: **Sugarcane Bioethanol: R&D for Productivity and Sustainability**, ed. Cortez LAB, p. 365-380. Edgard Blucher, São Paulo. 2010

CAI, J.; HE, Y.; XI YU, X.; SCOTT W. BANKS, S. W; YANG, Y.; ZHANG, X.; YU, Y.; LIU, R.; BRIDGWATER, A. V. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 76, p. 309–322, 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.072>

CAO, J.; XIAO, G.; XU, X.; SHEN, D-K.; JIN, B. Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor. **Fuel Processing Technology** v. 106, p. 41–47, 2013.

[doi:10.1016/j.fuproc.2012.06.016](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.016)

CAO, D.; YU, B.; ZHANG, S.; CUI, L.; ZHANG, J.; CAI, W. Isosorbide production from sorbitol over porous zirconium phosphate catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 528, p. 59–66, 2016.

CARBOMAFRA - **Indústrias Químicas Carbomafra S.A**, Disponível em <http://www.carbomafra.com.br/carvao.htm> acessado em 10 de junho de 2016.

CASTRO A. M.; PEREIRA, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, v.33 N<sup>o</sup>.1, p. 181-188, 2010.

CARVALHO, Mirella Lucas de. **Estudo cinético da hidrólise enzimática de celulose de bagaço de cana-de-açúcar**. (2011) Dissertação de Mestrado. São Carlos: SP. UFSCar, 2011, 102p.

CHAND, R.; WATARI, T.; INOUE, K.; LUITEL, H. N.; TORIKAI, T.; YADA, M., Chemical modification of carbonized wheat and barley straw using HNO<sub>3</sub> and the adsorption of Cr(III). **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 319-324, 2009.

CHEN, H; ZHAO, J. Clean production technology of integrated pretreatment for lignocellulose. **African Journal of Agricultural Research**, v. 8, N<sup>o</sup> 4, 339-348, 2013.  
DOI: 10.5897/AJAR12.1771

CHEN, W.; LIU, X.; HE, R. L.; LIN, T.; ZENG, Q. F.; WANG, X. G. Activated carbon powders from wool fibers. **Powder Technology**, v. 234, p. 76-83, 2013.

CIOLA, R. **Fundamentos de Cromatografia à líquido de alto desempenho**. 1<sup>a</sup> Ed. São Paulo. Editora Edgar Blucher Ltda. 2000. 192p.

COLLARD, F-X; BLIN J. A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v. 38, p. 594-608, 2014.

COSTA, W. L. S.; BOCCHI, M. L. M. Aplicações do bagaço da cana-de-açúcar utilizadas na atualidade. **Revista Ciência & Tecnologia**, v. 7, p. 1-13, 2011.

COZZOLINO, D. Infrared Spectroscopy as a Versatile Analytical Tool for the Quantitative Determination of Antioxidants in Agricultural Products, **Foods and Plants. Antioxidants**. v. 4, p. 482-497, 2015.

DA SILVA, P. R. N.; GONÇALVES, G. R.; FREITAS, J. C. C. Preparação, Caracterização e Avaliação na Gaseificação de Celuligninas de Bagaço de Cana e Casca de Arroz: Caso de Reaproveitamento de Resíduos Lignocelulósicos. **Revista Virtual de Química**, 8 (5), 1262-1276, 2016.

DABBAWALA., A. A., MISHRA, D. K., HUBER, G. W., HWANG, J. Role of acid sites and selectivity correlation in solvent free liquid phase dehydration of sorbitol to isosorbide. **Applied Catalysis A: General**, v.492, p. 252-261, 2015.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: Celulose e Papel, Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**, (1988). Brasil, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT-, 2º Edição, v. 1, Capítulo III, p. 45-106, 1988.

DE OLIVEIRA, P. S. M.; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. V. N. Utilização do D-manitol em síntese orgânica. **Química Nova**. v. 32, No. 2, p. 441-452, 2009.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000200031>.

DEL RIO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I. M.; IBARRA, D.; MARTÍNEZ, A. T. Composition of non-woody plant lignins and cinnamic acids by Py-GC/MS, Py/TMAH and FT-IR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 79, p. 39-46, 2007.

DENG, W.; TAN, X.; FANG, W.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Conversion of cellulose into sorbitol over carbon nanotube-supported ruthenium catalyst. **Catalysis Letters**. v. 133, p.167–174, 2009.

DENG, W.; WANG, Y.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Development of bifunctional catalysts for the conversions of cellulose or cellobiose into polyols and organic acids in water. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 16, p. 91–105. 2012.  
DOI 10.1007/s10563-012-9136-1

DENNY, K. S. NG.; KOK, S. NG.; REX, T. L. Ng. Integrated Biorefineries. **Encyclopedia of Sustainable Technologies**, p. 299–314, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10138-1>

DEVNARAIN, P. B.; ARNOLD, D. R.; DAVIS, S. B. Production of activated carbon from south african sugarcane bagasse. **Process South African Sugarcane Technology**, v. 76, p. 477-89, 2002.

DHEPE P., FUKUOKA A., Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis. **ChemSusChem** v. 1, p. 969–975, 2008.  
DOI: [10.1002/cssc.200800129](https://doi.org/10.1002/cssc.200800129)

DHYANI, V; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, p. 1-22, 2017.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>

DILEK, A.; ESRA, A.; ENNIL, K. T., Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 542-549, 2013.

DUTTA S., PAL S., Promises in direct conversion of cellulose and lignocellulosic biomass to chemicals and fuels: Combined solvent nanocatalysis approach for biorefinery. **Biomass and Bioenergy**. v. 62, p. 182-197, 2014.

EL-HENDAWY, A. N. A. Influence of HNO<sub>3</sub> oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon. **Carbon**, v. 41, p. 713-722, 2003.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). BEN 2016 - **Balço Energético Nacional 2016: Ano base 2015** / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2016. 292 p.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). BEN 2017 - **Balço Energético Nacional 2017: Ano base 2016** / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2017. 61p. <<http://www.epe.gov.br>>. Acessado em 29 de setembro de 2016.

FALABELLA, E.; PEREIRA, N.; ARANDA, D. A. G.; ANTUNES, A. M. S. **Biofuels and biochemicals in Brazil. Renewable Resources and Renewable Energy: A Global Challenge**, Second Edition, 2012. CRC Press - Taylor & Francis Group. 1, p. 391-455.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; GARRIDO-HERRERA, F. J.; GONZÁLEZ-PRADAS, E. Alginate and lignin-based formulations to control pesticides leaching in a calcareous soil. **Journal of Hazardous Materials**. v. 190, p. 794–801, 2011.  
[doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.118](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.118)

FENG, X.; EAST, A. J.; HAMMOND, W. B.; ZHANG, Y.; JAFFE, M. Overview of advances in sugar-based polymers. **Polymers for Advanced Technology**. v.22, p. 139–150, 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª Ed. 2007, ISBN 978-972-31-1204-7. 548 p.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, p. 79-84, 2008.

FLECHE, G.; HUCHETTE, M. Isosorbide: Preparation, Properties and Chemistry, **Starch**. v. 38, p. 26-30, 1986.

FRAGA, Adriano do Couto.; **Valorização de matérias primas residuais: geração de adsorventes e catalisadores**. (2013) Dissertação de Mestrado Profissional, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2013, 234p.

GAMEZ, S.; GONZALEZ-CABRIALES, J. J., RAMIREZ, J. A., Garrote G. and Vázquez M. (2006), Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid, **Journal of Food Engineering**, v. 74, p. 78-88, 2006.

GAO, Y.; YUE, Q.; GAO, B.; SUN, Y.; WANG, W.; LI, Q.; WANG, Y. Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, 345-353, 2013.

GOHIL, R.M. Properties and strain hardening character of polyethylene terephthalate containing Isosorbide. **Polymer Engineering and Science**. v. 49, p. 544–553, 2009.

GONÇALVES, G. C.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; SOUSA, J. C. de. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. **Acta Scientiarum Technology**. Maringá, v. 34, N°. 3, p. 21-27, 2006.

GU, M.; YU, D.; ZHANG, H.; SUN, P.; HUANG, H. Metal (IV) Phosphates as Solid Catalysts for Selective Dehydration of Sorbitol to Isosorbide. **Catalysis Letters**, v. 133, N°. 1-2, p. 214-220, 2009.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 712- 725, 2015.  
DOI: [10.1016/j.rser.2014.10.013](https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.013)

GUO, Y. P, ROCKSTRAW, D. A.; Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **Carbon**. v. 44, p. 1464-1475, 2006.

HAMELINCK, C. N. et al. Etanol from lignocellulosic biomass: technoeconomic performance in short, middle and long term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 384- 410, 2005.

HIMMEL, M. E.; DING, S. Y.; JOHNSON, D. K.; ADNEY, W. S.; NIMLOS, M. R.; BRADY, J. W. Biomass recalcitrante: engineering plants and enzymes for biofuels production. **Science**. v. 315, p. 804-812, 2007

HOLLADAY, J.; HU, J.; WANG, Y.; WERPY, T. Two-stage dehydration of sugars Patent US 20070173651-A1. Jul. 26, 2007.

HORST, Diogo Jose. **Avaliação da produção energética a partir de ligninas contidas em biomassas**. (2013) Dissertação Mestrado, Curitiba:PR. UFPR. 2013, 101p.

HUBER, G. W.; NING, L., Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Identification of reaction intermediates, **Journal of Catalysis**, v. 270, p. 48-59, 2010.

IEA - International Energy Agency, **Key World Energy Statistics 2015**. Retrieved at [https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld\\_Statistics\\_2015.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf). Acessado em 9 de setembro de 2016.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, N°. 9, p. 1966-2005, 2007.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure & Applied Chemistry**. v.66, p.1739-1758, 1994.

JEN, P. H.; HSU, Y. H.; LIN, S. D.; The activity and stability of Pd/C catalysts in benzene hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 123, p. 133-141, 2007.

JORDAN, R.; CORTEZ, L. A. B.; MESA, J. M.; Rocha, J. D. The History of Research and Development of Fast Pyrolysis Plant for Bio-Oil Production at the Faculty of Agricultural Engineering of UNICAMP. **Revista Brasileira de Engenharia de Biossistemas (UNICAMP)**, v. 3, p. 181-190, 2010.

JUANG, R. S.; WU, F. C.; TSENG R. L., Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, p. 191-199, 2002.

KARAK, N.; PACHECO-TORGAL, F.; IVANOV, V.; JONKER, H. Biopolymers for paints and surface coatings. **Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials**, Pages 333-368. Chapter 15, 1st Edition - Woodhead Publishing, eBook ISBN: 9780081002094 e Hardcover ISBN: 9780081002148, 2016. 464p.

KHAN, N.A.; MISHRA, D.K.; AHMED, I.; YOON, J.W.; HWANG, J.-S.; JHUNG, S.H. Liquid-phase dehydration of sorbitol to isosorbide using sulfated zirconia as a solid acid catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 452, p. 34–38, 2013.

KIM, Y.T.; DUMESIC, A.; HUBER, G.W. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol: A comparative study of Pt/Zr phosphate and Pt single bond ReOx/C. **Journal of Catalysis**. v. 304, p. 72–85, 2013.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira** (3ª. Edição revisada) Manual Didático, Universidade Federal do Paraná. 2005.

KOBAYASHI, H.; KOMANOYA, T.; GUHA, S. H.; HARA, K.; FUKUOKA, A., Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 409–410, p. 13–20, 2011a.

KOBAYASHI, H.; ITO, Y.; KOMANOYA T.; HOSAKA, Y.; DHEPE, P.L.; KASAI, K.; HARA, K.; FUKUOKA, A. Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts, **Green Chemistry**. v. 13, p. 326–333, 2011b.

KOBAYASHI, H.; YABUSHITA, M.; FUKUOKA, A. Chapter 2 **Depolymerization of Cellulosic Biomass Catalyzed by Activated Carbons**. In. **Reaction Pathways and Mechanisms in Thermocatalytic Biomass Conversion I**, Green Chemistry and Sustainable Technology. Springer Science+Business Media Singapore, 2015.

KOMANOYA, T.; KOBAYASHI, H.; HARA, K.; CHUN, W-J.; FUKUOKA, A. Simultaneous formation of sorbitol and gluconic acid from cellobiose using carbon-supported ruthenium catalysts. **Journal of Energy Chemistry**. v. 22, p. 290–295, 2013.

KOOTSTRA, A. M. J.; BEEFTINK, H. H.; SCOTT, E. L.; SANDERS, J. P. M. (2009). **Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw**. **Biotechnology for Biofuels**, v. 2, N°. 31. Acesso em janeiro de 2015. Disponível em [www.biotechnologyforbiofuels.com/content/2/1](http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/2/1).

KOVÁCS, K.; SZAKACS, G.; ZACCHI, G. Comparative enzymatic hydrolysis of pretreated spruce by supernatants, whole fermentation broths and washed mycelia of *Trichoderma reesei* and *Trichoderma atroviride*. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 1350- 1357, 2009.

KRISTIANO, I.; LIMARTA, S. O.; LEE, H.; HA, J-M.; SUH, D. J.; JAE, J. Effective depolymerization of concentrated acid hydrolysis lignin using a carbon-supported ruthenium catalyst in ethanol/formic acid media. **Bioresource Technology** v. 234, p. 424–431, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.070>

KUMAR, S.; DHEERAN, P.; SINGH, S. P.; MISHRA, I. M.; ADHIKARI, D. K. Kinetic studies of two-stage sulphuric acid hydrolysis of sugarcane bagasse. **Renewable Energy** v. 83, p. 850–858, 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.05.033>

LAZARIDIS, P. A.; KARAKOULIA, S. A.; TEODORESCU, C.; APOSTOL, N.; MACOVEI, D.; PANTELI, A.; DELIMITIS, A.; COMAN, S. M.; PARVULESCU, V. I.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S. High hexitols selectivity in cellulose hydrolytic hydrogenation over platinum (Pt) vs. ruthenium (Ru) catalysts supported on micro/mesoporous carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 214, p. 1–14, 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.031>

LÁZARO, M. J.; PINILLA, J. L.; UTRILLA, R.; SUELVE, I.; MOLINER, R.; MORENO, F.; MUÑOZ, M. H<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> mixtures produced by carbon-catalyzed methane decomposition as a fuel for internal combustion engines. *Energy Fuels*, 24 (6), 3340–3345, 2010.

DOI: 10.1021/ef901504x

LEAL, Glauco Ferro. **Conversão catalítica de celulose utilizando catalisadores de carbeto de tungstênio suportado em carvão ativo e promovido por paládio**. (2014) Dissertação de Mestrado, São Paulo:SP. USP, 2014. 110p.

LEO, M.; GRANADOS, M. L.; FIERRO, J. L. G.; MARISCAL, R. Selective conversion of sorbitol to glycols and stability of nickel–ruthenium supported on calcium hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 185, p. 141–149, 2016.

LI, J.; BUIJS, W.; BERGER, R. J.; MOULIJN, J. A.; MAKKEE, M. Sorbitol dehydration in a ZnCl<sub>2</sub> molten salt hydrate medium: molecular modeling, **Catalysis Science & Technology**. v.4, p. 152–163, 2014.

LI, N.; HUBER, G. W., Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Identification of reaction intermediates. **Journal of Catalysis**, v. 270, p. 48–59, 2010.

LI, J.; SOARES, H. S. M. P.; MOULIJN, J. A.; MAKKEE, M. Simultaneous hydrolysis and hydrogenation of cellobiose to sorbitol in molten salt hydrate media. **Catalysis Science & Technology**. v. 3, p. 1565–1572, 2013.

LI, J.; SPINA, A.; MOULIJN, J. A.; MAKKEE, M. Sorbitol dehydration into isosorbide in a molten salt hydrate medium. **Catalysis Science & Technology**. v. 3, p. 1540–1546, 2013.

DOI: 10.1039/c3cy20809e, 2013

LIANG, G.; WU, C.; HE, L.; MING, J.; CHENG, H.; ZHUO, L.; ZHAO, F.; Selective conversion of concentrated microcrystalline cellulose to isosorbida over Ru/C catalyst, **Green Chemistry**. v. 13, p. 839–842, 2011.

LIANG, G. H.; HE, L.; CHENG, H.; LI, W.; LI, X.; ZHANG, C.; YU, Y.; ZHAO, F. The hydrogenation/dehydrogenation activity of supported Ni catalysts and their effect on hexitols selectivity in hydrolytic hydrogenation of cellulose. **Journal of Catalysis**, v. 309, p. 468–476, 2014.

LINO, Alessandro Guarino. **Composição química e estrutural da lignina e lipídios do bagaço e palha da cana-de-açúcar.** (2015) Tese de Doutorado, Viçosa: MG, UFV 2015, 108p.

LIMA, José Celso Silva. **Carvão preparado a partir de bagaço de cana-de-açúcar: uso na produção de isossorbida a partir do sorbitol.** (2016) Dissertação de Mestrado, Recife: PE. UFPE 2016, 117p.

LIU, A.; PARK, Y.; HUANG, Z.; WANG, B.; ANKUMAH, R. O.; BISWAS, P. K. Product identification and distribution from hydrothermal conversion of walnut shells. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 446-454, 2006a.

LIU, C. F., SUN, R.C., QIN, M., HANG, A.P., REN, J.L., XUB, F., YE, J., WU, S. B.; Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride. **Industrial Crops and Products**, v.26, p. 212-219, 2007.

LU, P.; HSIEH, Y. L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. **Carbohydrate Polymers**. v. 82, p. 329-336, 2010.

MA, L.; WANG, T.; LIU, Q.; ZHANG, X.; MA, W.; ZHANG, Q.; A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. **Biotechnology Advances**. v. 30, p. 859-873, 2012.

MAPA – Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (2017). Secretaria de Produção e Agroenergia. Departamento da cana-de-açúcar e Agroenergia. **Produção brasileira de etanol**. Disponível em [www.agricultura.gov.br](http://www.agricultura.gov.br). Acesso em 26 fevereiro de 2017.

MARABEZI, Karen. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar.** (2009) Dissertação (Mestrado). São Paulo: SP. Universidade de São Paulo. 2009. 158p.

MARTIN, C. KLINKE, H. B; THOMSEN, A. B. A study of three strategies for improving the fermentability of sugarcane bagasse hydrolysates for fuel ethanol production. **Internacional Sugar Journal**, Glamorgan, v. 109, N°. 1267, p. 33-39, 2007.

MEDEIROS, Luciana de Lucena. **Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais.** (2008) Tese de Doutorado, João Pessoa-PB: UFPB. 2008. 99p.

MICHAILOS, S.; PARKER, D.; WEBB, C. A techno-economic comparison of Fischer-Tropsch and fast pyrolysis as ways of utilizing sugar cane bagasse in transportation fuels production. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 118, p. 206–214, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.001>

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de Pinus oocarpa Parte I – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**. v. 29, N°. 3, p. 461-470, 2005.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622005000300014>

MORITA, Y.; FURUSATO, S.; TAKAGAKI, A.; HAYASHI, S.; KIKUCHI, R.; OYAMA, S. T. Intercalation controlled cyclodehydration of sorbitol in water over layered-niobium-molybdate solid acid, **ChemSusChem** 7, 748–752, 2014.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, E. B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**. 96, 673-701, 2005.

MOULIJN, J. A.; DE ALMEIDA, R. M.; LI, J.; NEDERLOF, C.; O'CONNOR, P.; MAKKEE, M. Cellulose conversion to isosorbide in molten salt hydrate media. **ChemSusChem**, v.3, no.3, p. 325-328, 2010.

MOZAMBANI, A. E.; PINTO, A. S.; SEGATO, S. V.; MATTIUZ, C. F. M. História e morfologia da cana-de-açúcar. In: SEGATO, S. V.; PINTO, A. S.; JENDIROBA, E. NOBREGA, J. C. M. Atualização em produção de cana-de-açúcar. Piracicaba: Escola Superior de agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, **Cadernos Planalsucar**. p.11-18., 2006.

MUSSATO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Ferulic and p-coumaric acids extraction by alkaline hydrolysis of brewer's spent grain. **Industrial Crops and Products**, v.25, p. 231-237, 2007.

NASCIMENTO, Rodrigo Alexandre de Alencar. **Caracterização da lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor: identificação dos compostos de degradação e reações envolvidas**. (2007) Tese de Doutorado, Lorena: SP, Universidade de São Paulo, Brasil, 2007, 185p.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S., Hidrólise enzimática de biomassa, *Química Nova*, V. 33, 7, 1549-1558, 2010.

OHGREN, K.; BURA, R.; SADDLER, J.; ZACCHI, G. Effect of hemicellulose and lignin removal on enzymatic hydrolysis of steam pretreated corn stover. **Bioresource Technology**., 98:2503-2510, 2007.

OHNO, H.; FUKAYA, Y. Task Specific Ionic Liquids for Cellulose Technology **Chemistry Letters**, v.38, n.1, 2-7, 2009.

OLTMANN, J. U.; PALKOVITS, S.; PALKOVITS, R. Kinetic investigation of sorbitol and xylitol dehydration catalyzed by silicotungstic acid in water. **Applied Catalysis A: General**, 456, 168–173, 2013.

OTOMO, R. Y. YOKOY, T., TATSUMI, T. Synthesis of isosorbide from sorbitol in water over high-silica aluminosilicate zeolites. **Applied Catalysis A: General**, p. 28-35, 2015.

OKAL, J.; JANI, T. Effectiveness and stability of commercial Pd/C catalysts in the hydrodechlorination of meta-substituted chlorobenzenes. **Applied Catalysis B: Environmental**. 92, 384-392, 2009.

PALKOVITS, R.; TAJVIDI, K.; RUPPERT, A. M.; PROCELEWSKA, J. Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols. **Chemical Communications**. v. 47, p. 576–578, 2011.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MOHAN, R. Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. **Bioresource Technology**, 74:81-87. 2000.

PENDYAL, B.; JOHNS, M.M.; MARSHALL, W.E.; AHMEDNA, M.; RAO, R.M., Removal of sugar colorants by granular activated carbons made from binders and agricultural byproducts. **Bioresource Technology**., Kidlington, v. 69, p. 45-51, 1999a.

PENDYAL, B.; JOHNS, M.M.; MARSHALL, W.E.; AHMEDNA, M.; RAO, R.M., The effect of binders and agricultural by-products on physical and chemical properties of granular activated carbons. **Bioresource Technology**., Kidlington, v. 68, p. 247-254, 1999b.

PFÜTZENREUTER, R.; HELMIN, M.; PALKOVITS, S.; PALKOVITS, R.; ROSE, M. Reaction network analysis and continuous production of isosorbide tert-butyl ethers. **Catalysis Today**, v. 234, p. 113-118, 2014.

PEREIRA, Luiza Gabriel. **Catalisadores para HDS de combustíveis obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. (2005) Tese de Doutorado, João pessoa-PB: UFPB, 2005, 147p.

PEREIRA Jr., N.; COUTO, M. A. P. G.; SANTA ANNA, L. M. M. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. In **Series on Biotechnology**, Ed. Amiga Digital UFRJ, Rio de Janeiro, v.2, 45 p, 2008.

PING-LE, L.; HAI-KE, Z.; SI-HUA, L.; ZHENG-JIE, Y.; FANG, H.; HONG-GUANG, L.; KUI-YI, Y.; HE-NA, L. Palladium supported catalysts for nitrocyclohexane hydrogenation to cyclohexanone oxime with high selectivity. **ChemCatChem** 5, 2932 – 2938, 2013. DOI: 10.1002/cctc.201300377

POLAERT, I.; FELIX, M. C.; FORNASERO, M.; MARCOTTE, S.; BUVAT, Jean-Christophe, ESTEL, L.; A greener process for isosorbide production: Kinetic study of the catalytic dehydration of pure sorbitol under microwave. **Chemical Engineering Journal**, 222, p. 228-239, 2013.

RABELO, Sarita Cândida. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. 2010. Tese de Doutorado. Campinas, SP: UNICAMP, 2010, 447p.

RAGAN, S.; MEGONNELL, N. Activated carbon from renewable resources - Lignin, Cellulose, **Chemical Technology**, v.45, n.7-8, p.527-531, 2011.

RAGAUSKAS, A. J.; LI, M.; PU, Y. **Current Understanding of the Correlation of Lignin Structure with Biomass Recalcitrance**. *Frontiers in Chemistry*, 4:45. 2016. doi:10.3389/fchem.2016.00045.

RAMOS E PAULA, L. E.; TRUGILHO, P. F.; ALFREDO NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

RAO, R. S.; JYOTHI, C. P.; PRAKASHAM, R.; SARMA, P.; RAO, L.V. Xylitol production from corn fiber and sugarcane bagasse hydrolysates by *Candida tropicalis*. **Bioresour.Technol.**, v. 97, p. 1974- 1978, 2006.

RAUD, M.; M. TUTT, M.; J. OLT, J.; KIKAS, T. Dependence of the hydrolysis efficiency on the lignin content in lignocellulosic material. **International Journal of Hydrogen Energy** 41, 16338 – 16343, 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.190>

REGALBUTO, J. **Catalyst Preparation: Science and Engineering**, 1 ed. New York, CRC Press, 2006. 488p.

REN, S.; HUANG, F.; ZHENG, J.; CHEN, S.; ZHANG, H. Ruthenium supported on nitrogen-doped ordered mesoporous carbon as highly active catalyst for NH<sub>3</sub> decomposition to H<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy** 42, 5105-5113, 2017.

RIBEIRO, L. S.; DELGADO, J. J.; MELO ÓRFÃO, J. J.; PEREIRA, M. F. R. Direct conversion of cellulose to sorbitol over ruthenium catalysts: Influence of the support. **Catalysis Today** 279, 244–251, 2017a.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.028>

RIBEIRO, L. S.; DELGADO, J. J.; MELO ÓRFÃO, J. J.; PEREIRA, M. F. R. Carbon supported Ru-Ni bimetallic catalysts for the enhanced one-pot conversion of cellulose to sorbitol. **Applied Catalysis B: Environmental** 217, 265–274, 2017b.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.078>

RIOS, R. R. V. A.; ALVES, D. E.; DALMÁZIO I.; BENTO, Sílvio F. V.; DONNICI, C. L...; LAGO, R. M. Tailoring Activated Carbon by Surface Chemical Modification with O, S, and N Containing Molecules, **Materials research**, v.6, n.2, 129-135, 2003.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; GÓMEZ-SERRANO, V.; ÁLVAREZ, P. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M., Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview **Journal of Hazardous Materials** v.187, n.1–23, 2011.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**. 36, 159-170, 1998.

ROMANENKO, K. V.; SIMONOV, P. A.; ABROSIMOV, A. G.; LAPINA, O. B.; FONSECA, A.; NAGY, J. B; D'ESPINOSE, J. B; FRAISSARD, J.; Xe129 NMR study of the localization of PdCl<sub>2</sub> supported on carbon nanotubes. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**. 90: 355-364, 2007.

ROMERO, A.; ALONSO, E.; SASTRE, A.; NIETO-MARQUEZ, A. Conversion of biomass into sorbitol: Cellulose hydrolysis on MCM-48 and D-Glucose hydrogenation on Ru/MCM-48. **Microporous and Mesoporous Materials** 224, 1-8, 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.013>

ROMERO-ANAYA, A. J.; MOLINA, A.; GARCIA, P.; RUIZ-COLORADO, A. A.; LINARES-SOLANO, A.; SALINAS-MARTÍNEZ L. C. Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1196-1204, 2011.

ROSA, S. E. S.; GARCIA, J. L. F.; O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. **Revista do BNDES** 32, 117-156, 2009.

ROSE, M.; PALKOVITS, R. Isosorbide as a renewable platform chemical for versatile applications—Quo vadis? **ChemSusChem**, v.5, p. 167–176, 2012.

RUSU, O. A.; HOELDERICH, W. F.; WYART, H.; IBERT, M. Metal phosphate catalyzed dehydration of sorbitol under hydrothermal conditions. **Applied Catalysis B: Environmental** 176–177 (2015) 139–149. 2015

ROQUAIROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K. S. W. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. New York: Elsevier Science, 1999.

ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; VAGHETTI, J. C. P.; SIMON, N. M.; CALVETE T.; VESES, R. C., Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study, **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p.1213-1222, 2009.

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy** 37, 19-27, 2012. DOI: 10.1016/j.renene.2011.06.045

SANTOS, M. L.; LIMA, O. J.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potential of sugarcane straw for ethanol production. **Química Nova** v. 35 n° 5, 1004-1010, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>

SASAKI, M.; FANG, Z.; FUKUSHIMA, Y.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 39, 2883-2890, 2000.

SCHEITERLE, L.; ULMER, A.; BIRNER, R.; PYKA, A. From commodity-based value chains to biomass-based value webs: The case of sugarcane in Brazil's bioeconomy. **Journal of Cleaner Production**, p. 1 -13, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.150>

SCHMAL, M., **Catálise Heterogênea**, 1ª EDIÇÃO, 376P. ISBN: 9788561325534, Synergia Editora, 2011. 376p.

SCHRECK, D. J; BRADFORD, M. M; CLINTON, N. A.; AUBRY, P. Dianhydrosugar Production Process. **Patent US20090259057-A1.**: Oct. 15, 2009. 11p.

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

SCHULER, Alexandre Ricardo Pereira. Apostila de aula “**Cromatografia Instrumental: líquida e gasosa**”. Curso de Engenharia Química da UFPE, 2014, 52p.

SEIXAS, F. L.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C., Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 15, p. 1-8, 2016.

SILVA, F. V. Panorama e perspectivas do etanol lignocelulósicos. **Revista Liberato**, v. 13, n. 20, p. 01-16, 2012.

SILVA, Raquel da. Estudo termodinâmico de ester de sorbitan etoxilado. (2008) Dissertação de Mestrado, São Paulo-SP: USP, 2008, 132p.

SIMONOV, P. A.; SEMIKOLENOV, V. A.; LIKHOLOBOV, V. A.; BORONIN, A. I.; ERMAKOV, Y. I. Palladium catalysts on carbon supports. **Russian chemical bulletin**, 37: 2447-2451, 1988.

SINGH, R.; SINGH, S.; TRIMUKHE, K. D.; PANDARE, K. V.; BASTAWADE, K. B.; GOKHLE, D. V.; VARMA, A. J. Lignin- carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: preparation purification, and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 57-66, 2005.

SOMASUNDARAM, S.; SEKAR, K.; GUPTA, V. K, GANESAN, S. Synthesis and characterization of mesoporous activated carbon from rice husk for adsorption of glycine from alcohol-aqueous mixture. **Journal of Molecular Liquids** 177, 416–425, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2012.09.022>

SOMERVILLE C.; YOUNGS, H.; TAYLOR, C.; DAVIS, S. C.; LONG, S. P. (2010). Feedstocks for lignocellulosic biofuels. **Science** 329, 790–792, 2010.  
DOI:10.1126/science.1189268

SONG, M.; JIN, B.; XIAO, R.; YANG, L.; WU, Y.; ZHONG, Z.; HUANG, Y. The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob. **Biomass and Bioenergy**, v. 48, n. 0, p. 250-256, 2013.

SOUZA, A. C.; FUGITA, F. I.; SOUSA, A. H.; BOFO, D. C. S. Estudo das aplicações do bagaço da cana-de-açúcar dentro e fora das indústrias sucroalcooleiras. **Revista Brasileira de Energia**, V. 21, nº 1, 1º Sem. 2015, 2015.

SOUZA-AGUIAR, E. F.; APPEL L. G, ZONETTI P. C., DO FRAGA A. C., BICUDO A. A., FONSECA I. Some important catalytic challenges in the bioethanol integrated biorefinery. **Catalysis Today**, p.13-23, 2014.

STEWART, H.; GOLDINGA, M.; MATIA-MERINO, L.; ARCHER, R.; DAVIES, C. Surfactant stabilisation of colloidal lignin microparticulates produced through a solvent attrition process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 498, 194–205, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.001>

SU, F.; LV, L.; LEE, F. Y.; LIU, T.; COOPER, A. I.; ZHAO, X. S. Thermally reduced ruthenium nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst for hydrogenation of monoaromatics. **Journal of the American Chemical Society**, 129, 14213-14223, 2007.

SU, Y.; ZHANG, P.; SU, Y. An overview of biofuels policies and industrialization in the major biofuel producing countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 991-1003, 2015, [DOI: 10.1016/j.rser.2015.04.032](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.032).

SUHAS, P. J. M.; CARROT, M. M. L.; RIBEIRO, C.; Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2301-2312, 2007.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, 83, 1-11, 2002.

SUN, P.; LONG, X.; HE, H.; XIA, C.; LI, F. Conversion of cellulose into isosorbide over bifunctional ruthenium nanoparticles supported on niobium phosphate, **ChemSusChem** 6, 2190–2197, 2013. [DOI:10.1002/cssc.201300701](https://doi.org/10.1002/cssc.201300701)

SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C.; Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**. n. 84, p. 331-339, 2004.

SUNAJADEVI, K. R.; SUGUNAN, S. Sulfated titania mediated regioselective nitration of phenol in solid state, **Catalysis Communications**, 6, 611-616, 2005.

TANABE, K.; MISONO, M.; ONO, Y.; HATTORI, H. New solid acids and bases their catalytic properties. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Volume 51, 1-365, 1989.

TANG, Z. C.; YU, D. H.; SUN, P.; LI, H.; HUANG, H. Phosphoric Acid Modified Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: A Selective and Reusable Catalyst for Dehydration of Sorbitol to Isosorbide. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 31, n. 12, 3679-3683, 2010.

TELLES, M.R.; SARAN, L.M.; UNÊDA-TREVISOLLI, S.H. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. **Revista Ciência e Tecnologia: FATEC-JB**, v.2, n.1, p.52-63, 2011.

TENGBORG, C.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Resuce inhibition of enzymatic hydrolysis of steam – pretreated softwood. **Enzyme and Microbial technology**, v. 28, p. 835-844, 2001.

THUMMLER, K.; FISCHER, S.; PETERS, J.; LIEBERT, T.; HEINZE, T. Evaluation of molten inorganic salt hydrates as reaction medium for the esterification of cellulose. **Cellulose**, 17:161-165, 2010.

TRIANA-HERNÁNDEZ, O.; LEÓN-MARTÍNEZ, T. S.; CÉSPEDES-VÁZQUEZ, M. I.; CÁMARA-PÉREZ, A. Caracterización de los residuos de la cosecha de la caña de azúcar almacenados a granel. **ICIDCA**, v. 48, no. 1 (enero-abril), 65 – 70, 2014.

ÚNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar. 2017.

<http://www.unica.com.br/documentos/> Acesso e download em 25 de Fevereiro de 2017.

VALE, A. T.; MENDES, R. M.; AMORIM, M. R. S.; DANTAS, V. F. S. Potencial energético da biomassa e carvão vegetal do epicarpo e da torta de pinhão manso (*Jatropha curcas*). **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 267-273, 2011.

VANDERGHEN, C.; BOQUEL, P.; BLECKER, C.; PAQUOT, M. A multistage process to enhance cellobiose production from cellulosic materials. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 160, (8), 2300-2307, 2010.

VAN DE VYVER, S.; GEBOERS, J.; DUSSELIER, M.; SCHEPERS, H.; VOSCH, T.; ZHANG, L.; VAN TENDELOO, G.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F. Selective Bifunctional Catalytic Conversion of Cellulose over Reshaped Ni Particles at the Tip of Carbon Nanofibers. **ChemSusChem** 3, 698–701, 2010.

VARGAZ-GARCIA, M. C.; SÚAREZ-ESTRELLA, F.; LOPEZ, M. J.; MORENO, J.; In vitro studies on lignocellulose degradation by microbial strains. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, p. 322-328, 2007.

VÁSQUEZ, M. P.; DA SILVA, J. N. C.; DE SOUZA Jr., M. B.; PEREIRA Jr., N., Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by Simultaneous Saccharification and Fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 137-140, N° 12., 2007.

VAZ Jr., S. A renewable chemistry linked to the Brazilian biofuel production. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture** 1:13. 2014.

VIDITHA, V.; SRILATHA, K.; HIMABINDU, V. Hydrogen storage studies on palladium-doped carbon materials (AC, CB, CNMs) @ metal-organic framework-5. **Environmental Science and Pollution Research** 23, 9355–9363, 2016.  
DOI 10.1007/s11356-015-5194-z

VILCOCQ, L.; CABIAC, A.; ESPECEL, C.; LACOMBE, S.; DUPREZ, D. Sorbitol transformation in aqueous medium: Influence of metal/acid balance on reaction selectivity. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p. 117-122, 2012.

WANDERLEY, Maria Carolina de Albuquerque. **Hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar em batelada alimentada para produção de etanol por *saccharomyces cerevisiae* UFPEDA 1238 em processos SHF**. (2012) Dissertação de mestrado, Recife: PE: UFPE, 2012, 97p.

WANG, H.; ZHU, L.; PENG, S.; PENG, F.; YU, H.; YANG, J. High efficient conversion of cellulose to polyols with Ru/CNTs as catalyst. **Renewable Energy**. 37, 192–196, 2012.

WETTSTEIN, S. G.; ALONSO, D. M.; GURBUZ, E. I.; DUMESIC, J. A., A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. **Current Opinion in Chemical Engineering**, 1:218–224, 2012.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2012.04.002>

XI, J.; ZHANG, Y.; XIA, Q.; LIU, X.; REN, J.; LU, G.; WANG, Y. Direct conversion of cellulose into sorbitol with high yield by a novel mesoporous niobium phosphate supported Ruthenium bifunctional catalyst. **Applied Catalysis A: General**, 459, 52-58, 2013.

XI, J.; ZHANG, Y.; DING, D.; XIA, Q.; WANG, J.; LIU, X.; LU, G.; WANG, Y. Catalytic production of isosorbide from cellulose over mesoporous niobium phosphate-based heterogeneous catalysts via a sequential process. **Applied Catalysis A: General**, 469, 108–115, 2014.

XIA J.; YU, D.; HU, Y.; ZOU, B.; SUN, P.; LI, H.; HUANG, H.; Sulfated copper oxide: An efficient catalyst for dehydration of sorbitol to isosorbide; **Catalysis Communications**, 12, 544–547, 2011.

YABUSHITA, M.; KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental** 145, 1–9, 2014.

YAMAGUCHI, A.; HIYOSHI, N.; SATO, O.; SHIRAI, M. Sorbitol dehydration in high temperature liquid water, **Green Chemistry**, 13, 873–881, 2011.

YAMAGUCHI, A.; SATO, O.; MIMURA, N.; HIROSAKI, Y.; KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A.; SHIRAI, M. Direct production of sugar alcohols from wood chips using supported platinum catalysts in water, **Catalysis Communications**, 54, 22–26, 2014.

YAMAGUCHI, A.; SATO, O.; MIMURA, N.; SHIRAI, M. One-pot conversion of cellulose to isosorbide using supported metal catalysts and ion-exchange resin. **Catalysis Communications**, 67, 59–63, 2015.

YAMAGUCHI, A.; SATO, O.; MIMURA, N.; SHIRAI, M. Catalytic production of sugar alcohols from lignocellulosic biomass. **Catalysis Today** 265, 199–202, 2016.

YAN, N.; YUAN, Y.; DYKEMAN, R.; KOU, Y.; DYSON, P. J. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into alkanes by using nanoparticle catalysts combined with Brøsted acidic ionic liquids. **Angewandte Chemie International** 49, 5549–5553, 2010.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LEE, D. H.; LIANG, D. T. n-Depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 388-393, 2006.

YUE, Z.; WANG, J.; ECONOMY, J. Pore control of ZnCl<sub>2</sub>-activated cellulose on fiberglass mats for removal of humic acid from water. **Materials Letters**, v. 90, n. 0, p. 8-10, 2013.

YAVUZ R, AKYILDIZ H, KARATEPE N., Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Fuel Processing Technology** 91: 80-87, 2010.

ZABED, H.; SAHU, J. N.; BOYCE, A. N.; FARUQ, G. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 66, 751–774, 2016.

ZANINE, A. M.; SANTOS, E. M.; FERREIRA, D. J.; PINTO L. F. B.; PEREIRA, O. G. Características fermentativas de composição químico-bromatológica de silagens de

capimelefante com ou sem *Lactobacillus plantarum* e farelo de trigo isoladamente ou em combinação. **Ciência Animal Brasileira**, v. 8, n. 4, p. 621-628, 2007.

ZANUTELO, Cristiane. Estudo da preparação de catalisadores de Ni e Ru suportados em carvão ativado para a hidrogenólise da sacarose. (2013) Tese de Doutorado, Campinas: SP. UNICAMP 2013, 224p.

ZHANG, C.; HE, L.; CHENG, H.; LI, W.; LI, X.; LIANG, G. H.; YU, Y.; ZHAO, F. The hydrogenation/dehydrogenation activity of supported Ni catalysts and their effect on hexitols selectivity in hydrolytic hydrogenation of cellulose. **Journal of Catalysis**, v. 309, p. 468-476, 2014.

ZHANG, J.; WANG, L.; LIU, F.; MENG, X.; MAO, J.; XIAO, F. Enhanced catalytic performance in dehydration of sorbitol to isosorbide over superhydrophobic mesoporous acid catalyst. **Catalysis. Today**, v. 242, p. 249-254, 2015.

ZHANG, J. & SMITH, K.R. Household air pollution from coal and biomass fuels in China: Measurements, health impacts, and interventions. **Environmental Health Perspectives**, v. 115, n. 6, p. 848–855, 2007.

ZHANG, J.; WU, S.; LI, B.; ZHANG, H. Direct conversion of cellobiose into sorbitol and catalyst deactivation mechanism. **Catalysis Communications**, 29, 180-184, 2012.

ZHAO, J.; OU, S.; DING, S.; WANG, Y.; WANG, Y. Effect of activated charcoal treatment of alkaline hydrolysates from sugarcane bagasse on purification of p-coumaric acid. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 10, p. 2176-2181, 2011.

ZHAO, X.; XU, J.; WANG, A.; ZHANG, T. Porous carbon in catalytic transformation of cellulose. **Chin. Journal Catalysis** 36, 1419–1427, 2015.

ZHOU, C-H; XIA, X.; LIN, C-X.; TONGA, D-S.; BELTRAMINI, J. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and Fuels. **Chemical Society Reviews**, v.40, 5588-5617, 2011.

ZHU, Y.; DURAND, M.; MOLINIER, V.; AUBRY, J. M., Isosorbide as a novel polar head derived from renewable resources. Application to the design of short-chain amphiphiles with hydrotropic properties, **Green Chemistry**, 10, 532-540, 2008.

ZOU, J.; CAO, D.; TAO, W.; ZHANG, S.; CUI, L.; ZENGB, F.; CAI, W. Sorbitol dehydration into isosorbide over a cellulose-derived solid acid catalyst. **RSC Advances**, 2016, 6, 49528–49536. 2016. DOI: 10.1039/c6ra05214b

## APÊNDICE

## APÊNDICE A - Materiais e reagentes

Ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub>) ACS p.a. – 1 L, Dinâmica Química

Ácido Clorídrico (HCl) p.a. – 500 mL, Dinâmica Química

Água miliQ

Água deionizada

Carvão ativado pulverizado comercial – Carbomafra – 100 g

Celulose microcristalina, pó – 250g - LabSynth - CAS 9004-34-6

Cloreto de Paládio II (PdCl<sub>2</sub>) – 4g – Pd contendo 60% pureza, NEON, CAS 7647-10-1, PM 177,33

Cloreto de Rutênio III (RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O) – 4g - Ru contendo 45-55% pureza, Sigma-Aldrich - CAS 14898-67-0, PM 207,43

Cloreto de Zinco (ZnCl<sub>2</sub>) ACS P.A – 1 Kg, Dinâmica Química – PM 136,30, CAS 7646-85-7

D-(-)-Frutose ≥ 99% - 100g - Sigma-Adrich – CAS 57-48-7 / C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> - PM 180,16

D-Glucose ou Destrose 96% - 500g - Sigma-Adrich – CAS 492-62-6 ou [50-99-7](#) / C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> - PM 180,16

D-Isossorbide ou Dianhydro-D-Glucitol ≥98% – 100g - Sigma-Adrich – CAS 652-67-5 / C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> -

D-Mannitol ≥98% - 250g – Fluka Analytical – CAS 69-65-8 / C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, PM 182,17

D-Sorbitol ≥98% – 1Kg – Sigma-Adrich – CAS 50-70-4 / C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>

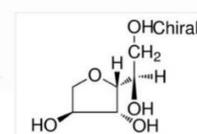
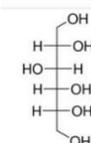
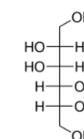
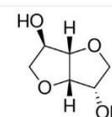
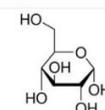
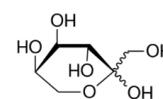
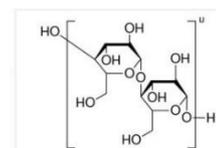
Hidróxido de Sódio (NaOH) p.a. – 1 Kg, Dinâmica Química

1,4 Sorbitan , 50 mg – European Pharmacopeia Reference Standards (CRS) & (BRP) – edQm.

(<https://crs.edqm.eu/db/4DCGI/View=Y0000385>)

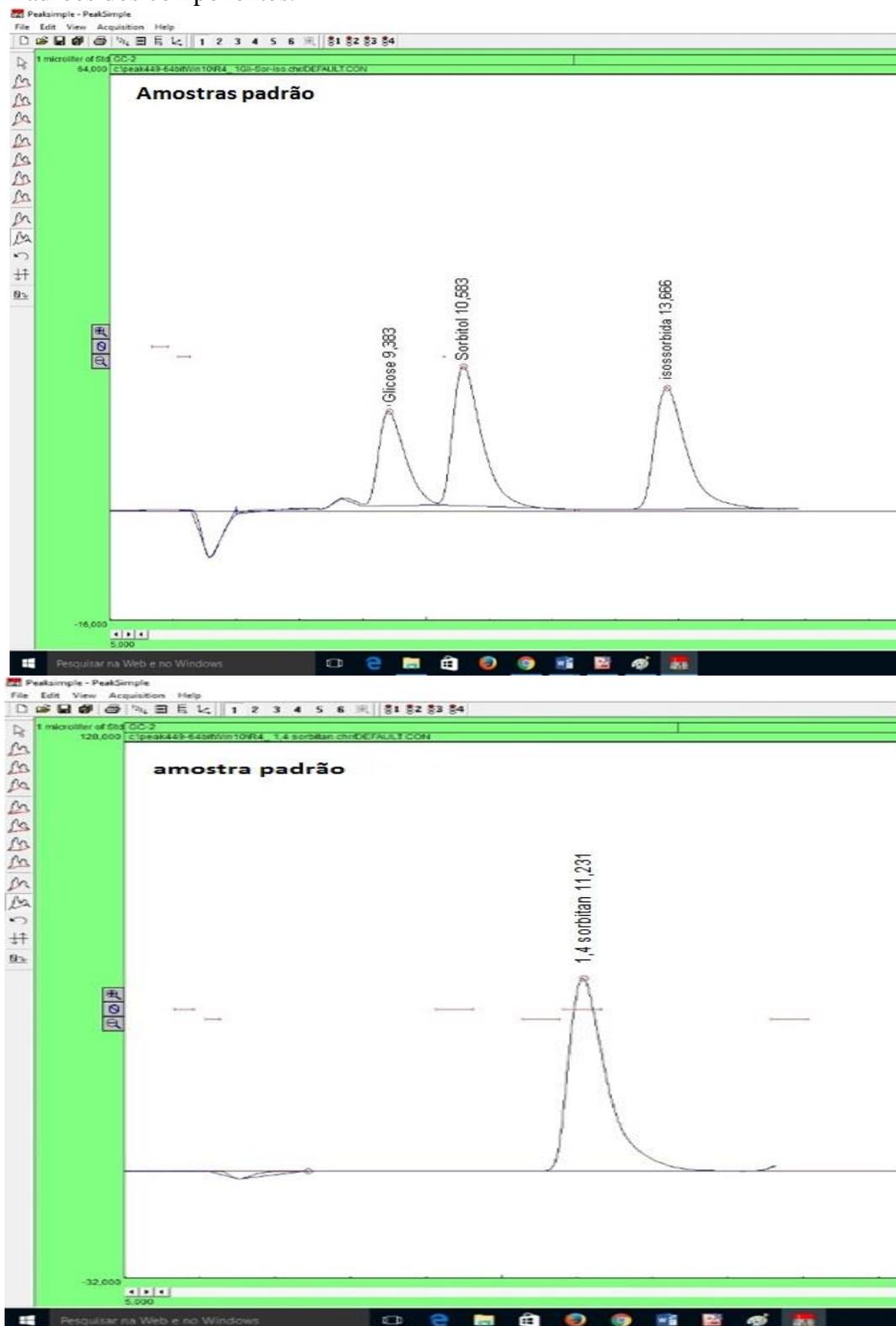
Synonym: **1,4-Anhydro-D-glucitol, 1,4-Anhydro-D-sorbitol, Arlitan** - C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, PM 164,16

Carbono 147

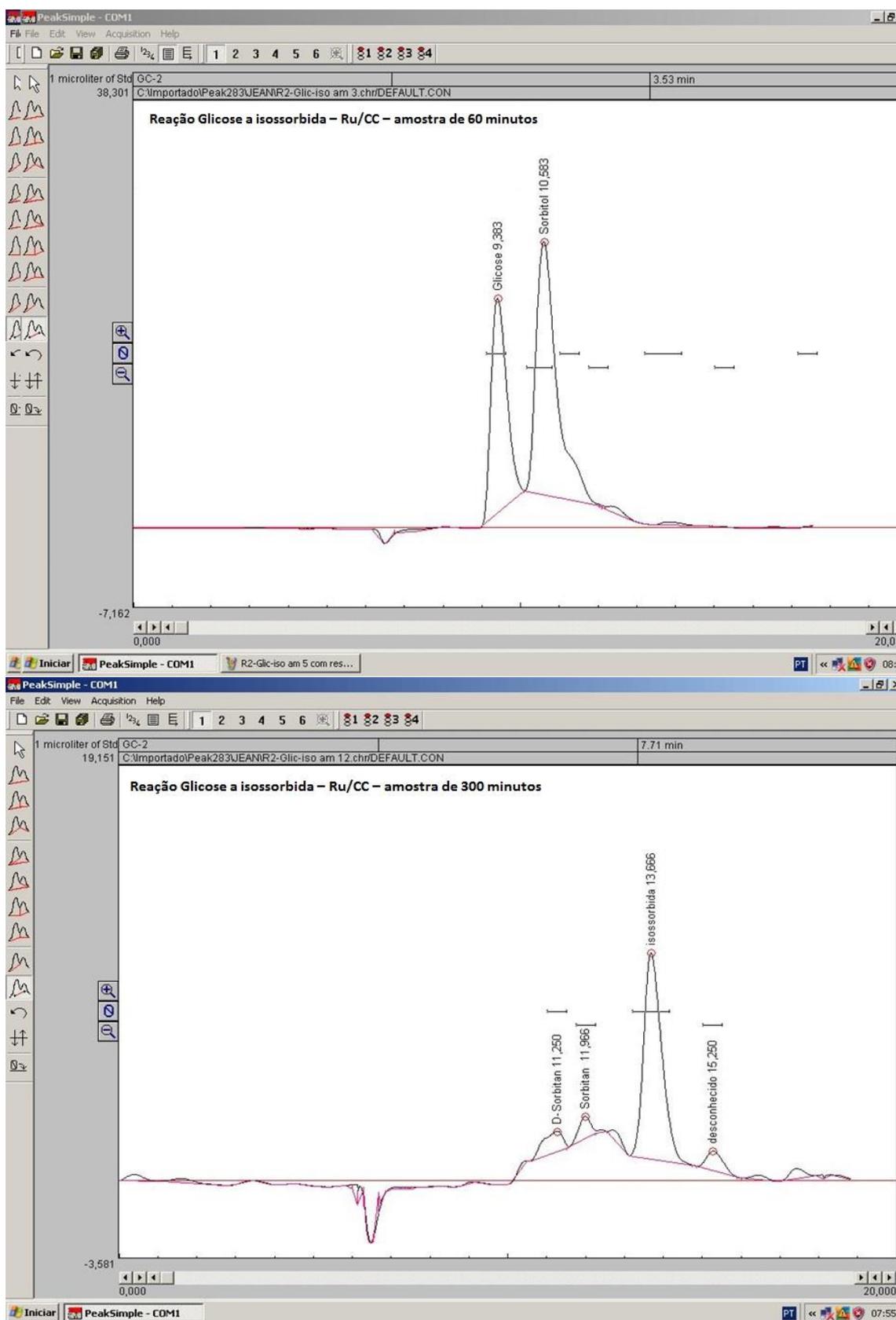


## APÊNDICE B - Cromatogramas de alguns pontos das reações realizadas, padrões e curvas de analíticas.

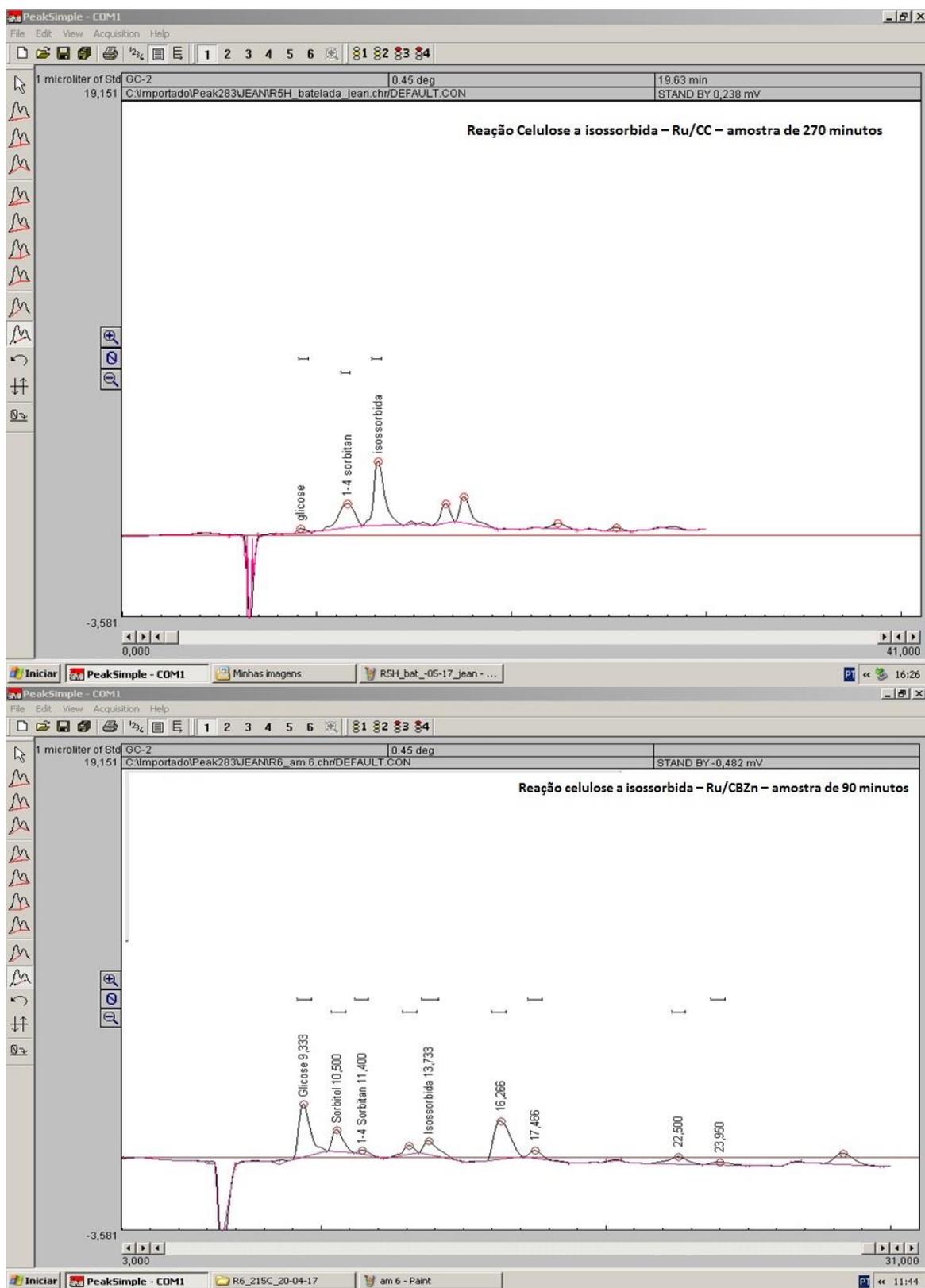
### B-1 - Padrões dos componentes.

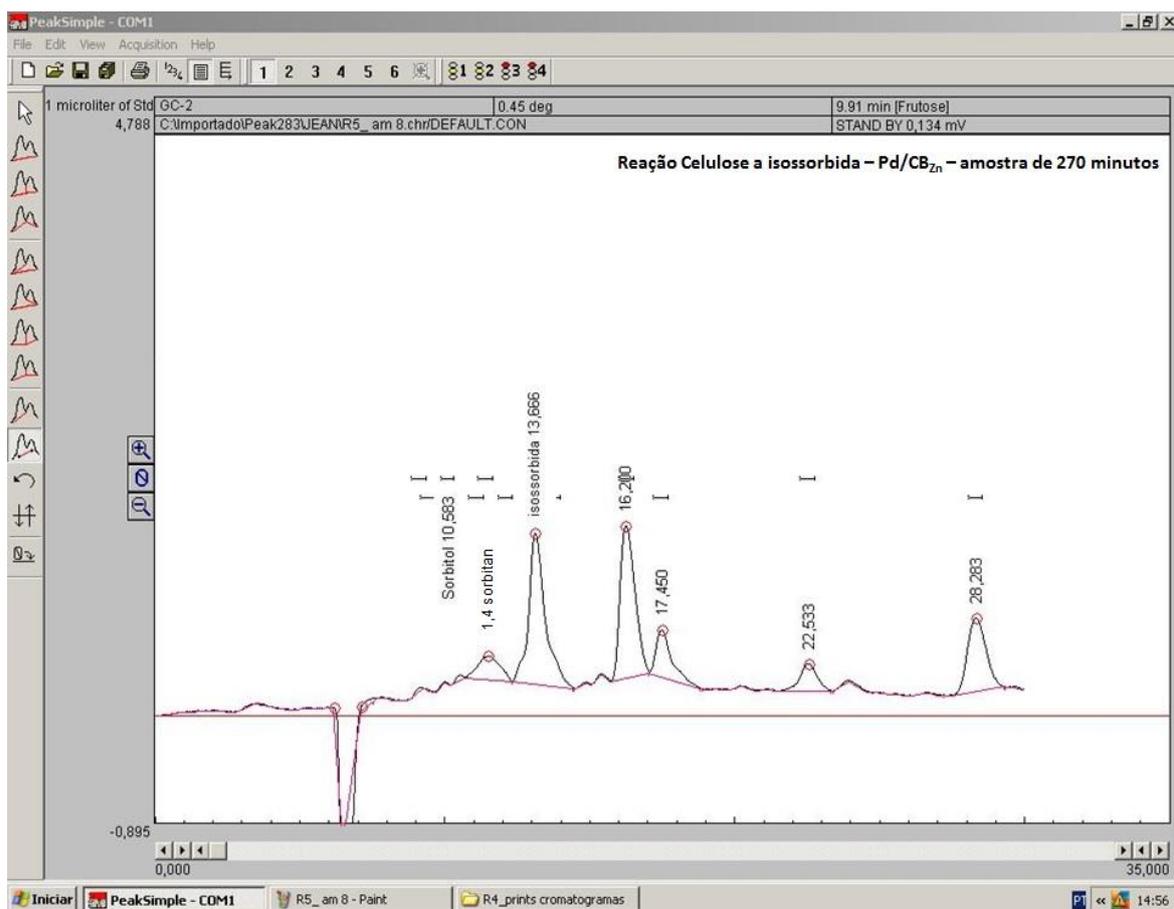
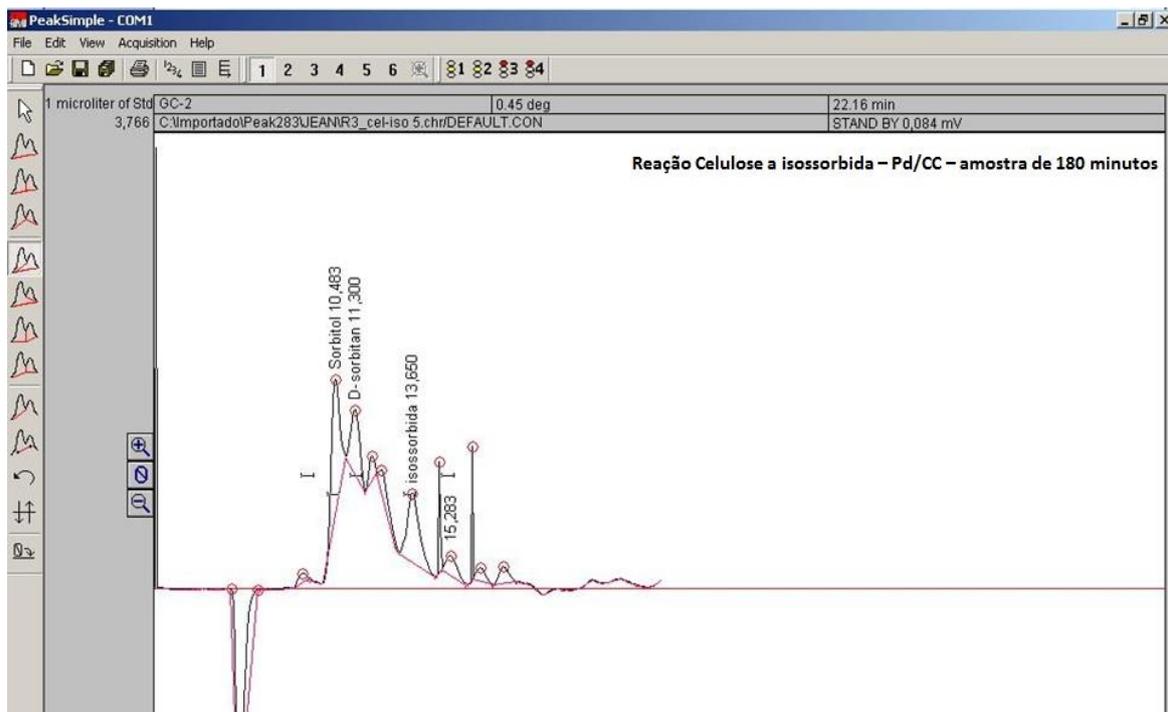


## B-2. Cromatogramas de análises da Reação de conversão da glicose a isossorbida utilizando o catalisador Ru/CC

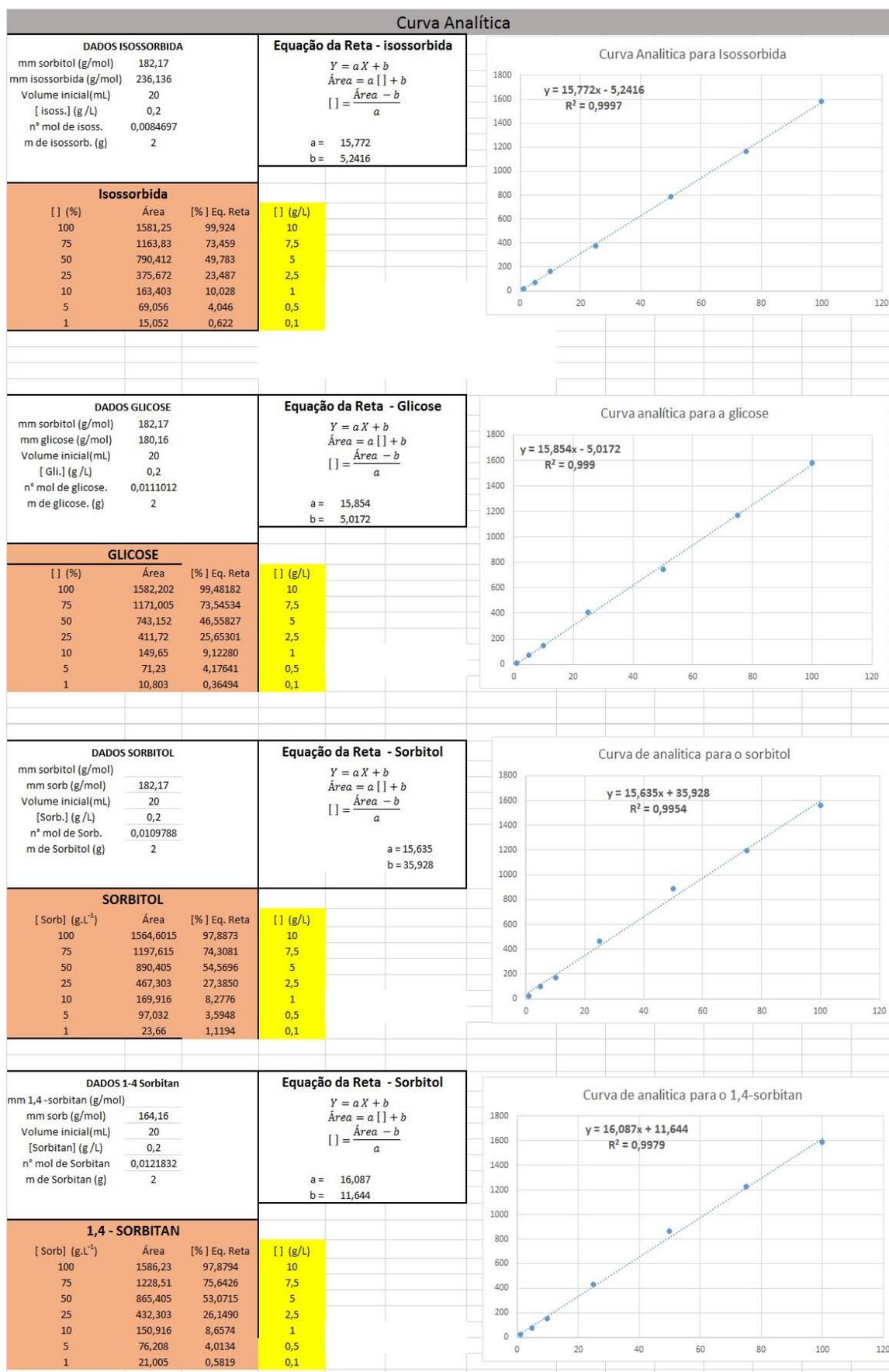


### B-3. Cromatogramas de análises da Reação de conversão da celulose a isossorbida.





## APÊNDICE C - Curvas analíticas para os produtos obtidos da reação da celulose



**APÊNDICE D** - Dados experimentais para reação de conversão direta de celulose em isossorbida. Condições operacionais:  $m_{cat}=0,2g$ ,  $T=235^{\circ}C$ ,  $P_{H_2}= 3,5 MPa$ ,  $m_{cel}= 2 g$  (celulose),  $V_{H_2O}=200 mL$  com pH 4,5, agitação=500 rpm e tempo de reação de 6 h.

**Catalisador Ru/CC**

Tempo (min)	CELULOSE				GLICOSE				SORBITOL				1,4-Sorbitan + 3,6 sorbitan				Isossorbida				outros Sorbitans			
	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Conv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)
0	0,010000	10,000	0,0309	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
30	0,008297	8,297	0,0256	17,028	0,001243	1,243	0,0038	12,426	16,516	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000
60	0,008038	8,038	0,0248	19,621	0,001086	1,086	0,0034	10,861	14,437	0,000140	0,140	0,0004	1,398	1,859	0,000132	0,132	0,0004	1,322	1,757	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000
90	0,007851	7,851	0,0242	21,489	0,000980	0,980	0,0030	9,803	13,029	0,000149	0,149	0,0005	1,487	1,976	0,000134	0,134	0,0004	1,342	1,784	0,000203	0,203	0,0006	2,029	2,698
120	0,007334	7,334	0,0226	26,657	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000823	0,823	0,0025	8,234	10,945	0,000147	0,147	0,0005	1,472	1,957	0,000635	0,635	0,0020	6,353	8,444
150	0,005650	5,650	0,0174	43,495	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,002218	2,218	0,0068	22,185	29,487	0,000147	0,147	0,0005	1,472	1,957	0,000835	0,835	0,0026	8,346	11,093
180	0,004078	4,078	0,0126	59,225	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,002690	2,690	0,0083	26,903	35,758	0,000611	0,611	0,0019	6,110	8,122	0,001284	1,284	0,0040	12,842	17,069
210	0,003273	3,273	0,0101	67,267	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,002443	2,443	0,0075	24,434	32,477	0,001213	1,213	0,0037	12,134	16,128	0,001792	1,792	0,0055	17,918	23,816
240	0,002771	2,771	0,0086	72,286	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,002377	2,377	0,0073	23,770	31,594	0,001107	1,107	0,0034	11,071	14,716	0,002257	2,257	0,0070	22,568	29,997
270	0,002607	2,607	0,0080	73,929	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,001740	1,740	0,0054	17,396	23,122	0,000881	0,881	0,0027	8,809	11,709	0,002790	2,790	0,0086	27,900	37,083
300	0,002529	2,529	0,0078	74,709	0,000274	0,274	0,0008	2,736	3,636	0,001419	1,419	0,0044	14,186	18,856	0,000691	0,691	0,0021	6,913	9,188	0,003043	3,043	0,0094	30,427	40,443
330	0,002552	2,552	0,0079	74,483	0,000274	0,274	0,0008	2,736	3,636	0,001143	1,143	0,0035	11,434	15,198	0,001156	1,156	0,0036	11,563	15,369	0,002879	2,879	0,0089	28,787	38,263
360	0,002476	2,476	0,0076	75,235	0,000225	0,225	0,0007	2,253	2,994	0,001235	1,235	0,0038	12,350	16,415	0,001024	1,024	0,0032	10,235	13,604	0,002951	2,951	0,0091	29,510	39,224

**Catalisador Ru/CB<sub>Zn</sub>**

Tempo (min)	CELULOSE				GLICOSE				SORBITOL				1,4-Sorbitan + 3,6 sorbitan				Isossorbida				outros Sorbitans				
	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Conv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	
0	0,0100000	10,000	0,0309	0,000																					
30	0,0066072	6,607	0,0204	33,928	0,0007765	0,777	0,0024	7,765	10,321	0,0020451	2,045	0,0063	20,451	27,182	0,0003647	0,365	0,0011	3,647	4,847	0,0002849	0,285	0,0009	2,849	3,787	
60	0,0038493	3,849	0,0119	61,507	0,0005463	0,546	0,0017	5,463	7,261	0,0033570	3,357	0,0104	33,570	44,620	0,0010200	1,020	0,0031	10,200	13,558	0,0007692	0,769	0,0024	7,692	10,224	
90	0,0035760	3,576	0,0110	64,240	0,0004816	0,482	0,0015	4,816	6,402	0,0027973	2,797	0,0086	27,973	37,180	0,0008793	0,879	0,0027	8,793	11,688	0,0012235	1,223	0,0038	12,235	16,262	
120	0,0036843	3,684	0,0114	63,157						0,0023116	2,312	0,0071	23,116	30,726	0,0004553	0,455	0,0014	4,553	6,052	0,0013563	1,356	0,0042	13,563	18,028	
150	0,0028102	2,810	0,0087	71,898						0,0019194	1,919	0,0059	19,194	25,513	0,0007994	0,799	0,0025	7,994	10,626	0,0016117	1,612	0,0050	16,117	21,423	
180	0,0025883	2,588	0,0080	74,117						0,0029027	2,903	0,0090	29,027	38,581	0,0008618	0,862	0,0027	8,618	11,455	0,0017622	1,762	0,0054	17,622	23,423	
210	0,0022499	2,250	0,0069	77,501						0,0020881	2,088	0,0064	20,881	27,754	0,0009684	0,968	0,0030	9,684	12,871	0,0020778	2,078	0,0064	20,778	27,617	
240	0,0022119	2,212	0,0068	77,881						0,0021828	2,183	0,0067	21,828	29,014	0,0010238	1,024	0,0032	10,238	13,608	0,0022390	2,239	0,0069	22,390	29,760	
270	0,0018412	1,841	0,0057	81,588						0,0022040	2,204	0,0068	22,040	29,295	0,0009828	0,983	0,0030	9,828	13,064	0,0023464	2,346	0,0072	23,464	31,188	
300	0,0016666	1,667	0,0051	83,334						0,0020218	2,022	0,0062	20,218	26,874	0,0008861	0,886	0,0027	8,861	11,778	0,0024875	2,487	0,0077	24,875	33,063	
330	0,0012496	1,250	0,0039	87,504						0,0015355	1,535	0,0047	15,355	20,409	0,0010771	1,077	0,0033	10,771	14,316	0,0023008	2,301	0,0071	23,008	30,581	
360	0,0012670	1,267	0,0039	87,330						0,0019803	1,980	0,0061	19,803	26,321	0,0010271	1,027	0,0032	10,271	13,652	0,0023092	2,309	0,0071	23,092	30,693	

**Catalisador Pd/CC**

Tempo (min)	CELULOSE				GLICOSE					SORBITOL					1,4-Sorbitan + 3,6 sorbitan					Isossorbida					outros Sorbitans				
	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Conv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	Isossorbida a	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)
0	0,010000	10,000	0,0309	0,000																									
30	0,008013	8,013	0,0247	19,871	0,000542	0,542	0,0017	5,419	7,202	0,000261	0,261	0,0008	2,606	3,463	0,000084	0,084	0,0003	0,840	1,117	0,000206	0,206	0,0006	2,059	2,737	0,000822	0,822	0,0025	8,219	10,924
60	0,006208	6,208	0,0192	37,924	0,001853	1,853	0,0057	18,531	24,631	0,000548	0,548	0,0017	5,477	7,280	0,000130	0,130	0,0004	1,299	1,727	0,000263	0,263	0,0008	2,628	3,492	0,000958	0,958	0,0030	9,576	12,728
90	0,006108	6,108	0,0189	38,917	0,000998	0,998	0,0031	9,981	13,267	0,000738	0,738	0,0023	7,377	9,805	0,000169	0,169	0,0005	1,692	2,249	0,000381	0,381	0,0012	3,813	5,068	0,000971	0,971	0,0030	9,710	12,906
120	0,005614	5,614	0,0173	43,863	0,001286	1,286	0,0040	12,861	17,095	0,000986	0,986	0,0030	9,862	13,109	0,000187	0,187	0,0006	1,870	2,486	0,000416	0,416	0,0013	4,157	5,525	0,001091	1,091	0,0034	10,913	14,505
150	0,005391	5,391	0,0166	46,092	0,001091	1,091	0,0034	10,914	14,507	0,001018	1,018	0,0031	10,185	13,537	0,000201	0,201	0,0006	2,007	2,667	0,000505	0,505	0,0016	5,050	6,712	0,001236	1,236	0,0038	12,357	16,425
180	0,005194	5,194	0,0160	48,063	0,001159	1,159	0,0036	11,591	15,407	0,001259	1,259	0,0039	12,585	16,728	0,000375	0,375	0,0012	3,754	4,989	0,000545	0,545	0,0017	5,454	7,250	0,001271	1,271	0,0039	12,710	16,893
210	0,005030	5,030	0,0155	49,696	0,000610	0,610	0,0019	6,103	8,112	0,001299	1,299	0,0040	12,987	17,262	0,000709	0,709	0,0022	7,087	9,420	0,000702	0,702	0,0022	7,017	9,327	0,001541	1,541	0,0048	15,414	20,487
240	0,004850	4,850	0,0150	51,498	0,000240	0,240	0,0007	2,397	3,186	0,001270	1,270	0,0039	12,697	16,876	0,000733	0,733	0,0023	7,330	9,743	0,000941	0,941	0,0029	9,411	12,509	0,002131	2,131	0,0066	21,307	28,321
270	0,004054	4,054	0,0125	59,463	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000917	0,917	0,0028	9,174	12,194	0,000600	0,600	0,0019	6,003	7,979	0,001158	1,158	0,0036	11,577	15,388	0,003270	3,270	0,0101	32,698	43,460
300	0,003705	3,705	0,0114	62,946	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000172	0,172	0,0005	1,719	2,284	0,000688	0,688	0,0021	6,879	9,143	0,001427	1,427	0,0044	14,269	18,966	0,003875	3,875	0,0120	38,748	51,503
330	0,003355	3,355	0,0104	66,445	0,000106	0,106	0,0003	1,057	1,405	0,000177	0,177	0,0005	1,768	2,350	0,000559	0,559	0,0017	5,591	7,431	0,001551	1,551	0,0048	15,506	20,610	0,004028	4,028	0,0124	40,281	53,540
360	0,003562	3,562	0,0110	64,380	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000268	0,268	0,0008	2,683	3,566	0,000358	0,358	0,0011	3,577	4,755	0,001434	1,434	0,0044	14,344	19,065	0,003840	3,840	0,0119	38,401	51,042

**Catalisador Pd/CB<sub>zn</sub>**

Tempo (min)	CELULOSE				GLICOSE					SORBITOL					1,4-Sorbitan + 3,6 sorbitan					Isossorbida					outros Sorbitans				
	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Conv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	Isossorbida	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)
0	0,0100000	10,000	0,0309	0,000																									
30	0,0073585	7,359	0,0227	26,415	0,0002701	0,270	0,0008	2,701	3,590	0,0001509	0,151	0,0005	1,509	2,005	0,0000696	0,070	0,0002	0,696	0,925	0,000302553	0,303	0,0009	3,026	4,021	0,0017602	1,760	0,0054	17,602	23,396
60	0,0062715	6,271	0,0194	37,285	0,0002164	0,216	0,0007	2,164	2,876	0,0000853	0,085	0,0003	0,853	1,134	0,0003106	0,311	0,0010	3,106	4,128	0,000508621	0,509	0,0016	5,086	6,760	0,0028058	2,806	0,0087	28,058	37,294
90	0,0050022	5,002	0,0154	49,978	0,0001486	0,149	0,0005	1,486	1,976	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0003754	0,375	0,0012	3,754	4,989	0,000548693	0,549	0,0017	5,487	7,293	0,0039262	3,926	0,0121	39,262	52,185
120	0,0044903	4,490	0,0139	55,097	0,0001431	0,143	0,0004	1,431	1,902	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0006787	0,679	0,0021	6,787	9,021	0,000613157	0,613	0,0019	6,132	8,150	0,0041087	4,109	0,0127	41,087	54,612
150	0,0043000	4,300	0,0133	57,000	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0007410	0,741	0,0023	7,410	9,849	0,00080775	0,808	0,0025	8,078	10,736	0,0042957	4,296	0,0133	42,957	57,097
180	0,0039082	3,908	0,0121	60,918	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0005410	0,541	0,0017	5,410	7,191	0,001249625	1,250	0,0039	12,496	16,610	0,0044503	4,450	0,0137	44,503	59,152
210	0,0036475	3,648	0,0113	63,525	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0004991	0,499	0,0015	4,991	6,633	0,001324362	1,324	0,0041	13,244	17,603	0,0047343	4,734	0,0146	47,343	62,926
240	0,0034541	3,454	0,0107	65,459	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0006905	0,690	0,0021	6,905	9,178	0,001484109	1,484	0,0046	14,841	19,726	0,0044874	4,487	0,0139	44,874	59,646
270	0,0033712	3,371	0,0104	66,288	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0005892	0,589	0,0018	5,892	7,832	0,001951577	1,952	0,0060	19,516	25,940	0,0042944	4,294	0,0133	42,944	57,079
300	0,0032333	3,233	0,0100	67,667	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0005653	0,565	0,0017	5,653	7,513	0,002021117	2,021	0,0062	20,211	26,864	0,0042740	4,274	0,0132	42,740	56,809
330	0,0030256	3,026	0,0093	69,744	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0006181	0,618	0,0019	6,181	8,215	0,001957104	1,957	0,0060	19,571	26,013	0,0044912	4,491	0,0139	44,912	59,695
360	0,0029106	2,911	0,0090	70,894	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,0006928	0,693	0,0021	6,928	9,209	0,002006434	2,006	0,0062	20,064	26,669	0,0045242	4,524	0,0140	45,242	60,135

**APÊNDICE E** - Dados experimentais para reação de conversão da glicose em isossorbida utilizando catalisador Ru/CC. Condições operacionais:  $m_{\text{cat}}=0,2\text{g}$ ,  $T=235^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}= 3,5\text{ MPa}$ ,  $10\text{ g}$  (glicose),  $V_{\text{H}_2\text{O}}=200\text{ mL}$  com pH 4,5, agitação=500 rpm e tempo de reação de 6,5 h.

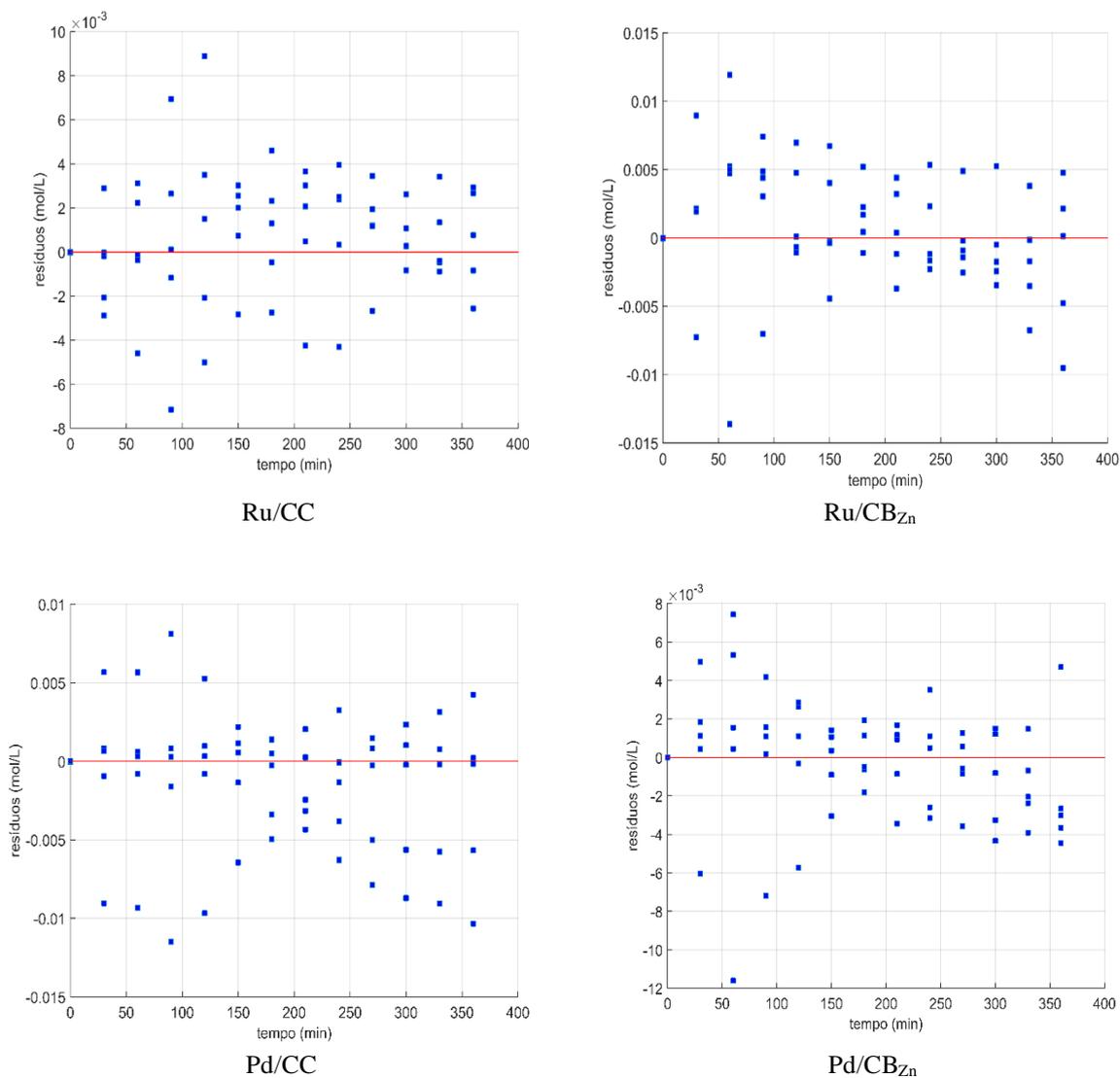
Tempo (min)	Glicose				SORBITOL					1,4-Sorbitan + 3,6 sorbitan					Isossorbida					outros Sorbitans					
	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Conv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	(g/mL)	[g/L]	[mol/L]	Rend (%)	Seletiv (%)	
0	0,050000	50,000	0,2775	0,000	0,000000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,000000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,0000	0,0000
30	0,046418	46,418	0,2576	7,164	0,003552	3,552	0,0197	7,105	7,105	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000
60	0,036442	36,442	0,2023	27,115	0,013593	13,593	0,0754	27,186	27,186	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000
90	0,020700	20,700	0,1149	58,599	0,029269	29,269	0,1625	58,538	58,538	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000
120	0,015096	15,096	0,0838	69,809	0,032113	32,113	0,1782	64,226	64,226	0,001992	1,992	0,0111	3,985	3,985	0,000820	0,820	0,0045	1,639	1,639	0	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000
150	0,007341	7,341	0,0407	85,319	0,035862	35,862	0,1991	71,725	71,725	0,003748	3,748	0,0208	7,496	7,496	0,002889	2,889	0,0160	5,779	5,779	0	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,000
180	0,002353	2,353	0,0131	95,293	0,032402	32,402	0,1799	64,804	64,804	0,007321	7,321	0,0406	14,642	14,642	0,004009	4,009	0,0223	8,018	8,018	0,00304851	3,049	0,0169	6,097	6,097	6,097
210	0,002030	2,030	0,0113	95,940	0,027262	27,262	0,1513	54,525	54,525	0,010477	10,477	0,0582	20,954	20,954	0,004446	4,446	0,0247	8,892	8,892	0,00549513	5,495	0,0305	10,990	10,990	10,990
225	0,000000	0,000	0,0000	100,000	0,019331	19,331	0,1073	38,661	38,661	0,016634	16,634	0,0923	33,268	33,268	0,004950	4,950	0,0275	9,899	9,899	0,009025071	9,025	0,0501	18,050	18,050	18,050
240	0,000000	0,000	0,0000	100,000	0,010719	10,719	0,0595	21,439	21,439	0,022756	22,756	0,1263	45,512	45,512	0,009827	9,827	0,0545	19,654	19,654	0,006710925	6,711	0,0372	13,422	13,422	13,422
270	0,000000	0,000	0,0000	100,000	0,003824	3,824	0,0212	7,647	7,647	0,014730	14,730	0,0818	29,460	29,460	0,015070	15,070	0,0836	30,140	30,140	0,015925713	15,926	0,0884	31,851	31,851	31,851
300	0,000000	0,000	0,0000	100,000	0,000856	0,856	0,0048	1,713	1,713	0,009918	9,918	0,0551	19,836	19,836	0,019534	19,534	0,1084	39,067	39,067	0,01918399	19,184	0,1065	38,368	38,368	38,368
330	0,000000	0,000	0,0000	100,000		0,000	0,0000	0,000	0,000	0,003976	3,976	0,0221	7,953	7,953	0,029154	29,154	0,1618	58,307	58,307	0,017088246	17,088	0,0949	34,176	34,176	34,176
360	0,000000	0,000	0,0000	100,000		0,000	0,0000	0,000	0,000	0,003476	3,476	0,0193	6,952	6,952	0,031698	31,698	0,1759	63,395	63,395	0,014800654	14,801	0,0822	29,601	29,601	29,601
390	0,000000	0,000	0,0000	100,000		0,000	0,0000	0,000	0,000	0,002368	2,368	0,0131	4,737	4,737	0,033662	33,662	0,1868	67,323	67,323	0,013900313	13,900	0,0772	27,801	27,801	27,801

**APÊNDICE F** – Comparativo do erro experimental da conversão de celulose em reação fracionada e reação direta com o catalisador Ru/CC e Ru/CB<sub>Zn</sub>.

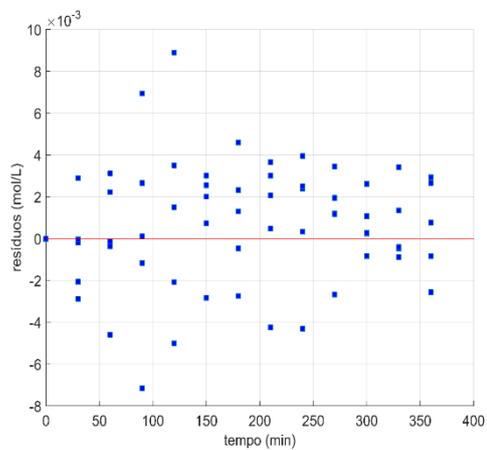
<b>Ru/CC</b>							
Tempo (min)	m <sub>inicial</sub> (g)	m <sub>final</sub> (g)	m <sub>reagida</sub> (g)	Conversão fracionada (%)	Conversão direta (%)	Desvio padrão	Erro Relativo (%)
60	2,0	1,5823	0,4177	<b>20,885</b>	19,6207	0,894	-6,444
120	2,0	1,4405	0,5595	<b>27,975</b>	26,6570	0,932	-4,944
180	2,0	0,8295	1,1705	<b>58,525</b>	59,2248	0,495	1,182
240	2,0	0,5329	1,4671	<b>73,355</b>	72,2859	0,756	-1,479
300	2,0	0,44775	1,55225	<b>77,6125</b>	74,7089	2,053	-3,887
360	2,0	0,4503	1,5497	<b>77,485</b>	75,2351	1,591	-2,990
<b>Ru/CB<sub>Zn</sub></b>							
Tempo (min)	m <sub>inicial</sub> (g)	m <sub>final</sub> (g)	m <sub>reagida</sub> (g)	Conversão fracionada (%)	Conversão direta (%)	Desvio padrão	Erro Relativo (%)
60	2,0	0,878	1,122	<b>56,10</b>	61,5070	3,823	8,791
120	2,0	0,7752	1,2248	<b>61,24</b>	63,1569	1,355	3,035
180	2,0	0,5818	1,4182	<b>70,91</b>	74,1167	2,267	4,327
240	2,0	0,4329	1,5671	<b>78,355</b>	77,8814	0,335	-0,608
300	2,0	0,3775	1,6225	<b>81,125</b>	83,3342	1,562	2,651
360	2,0	0,2903	1,7097	<b>85,485</b>	87,3304	1,305	2,113

m – massa de celulose

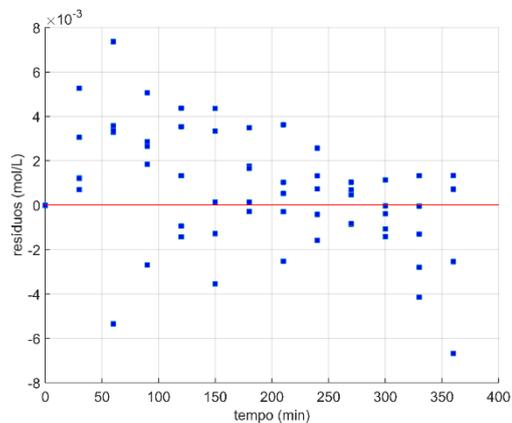
**APÊNDICE G** - Gráficos obtidos dos parâmetros cinéticos para o modelo pseudohomôgeneo em relação ao RSMD mostrando a aleatoriedade conforme a dispersão dos resíduos.



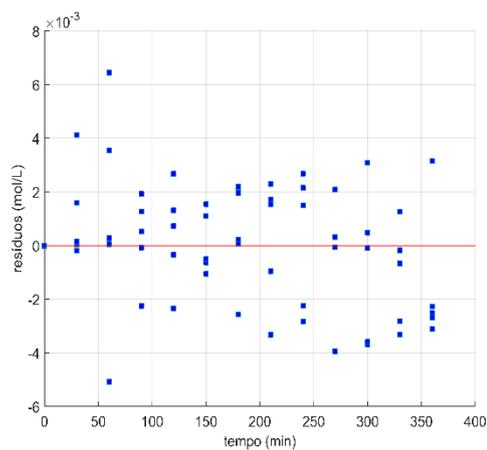
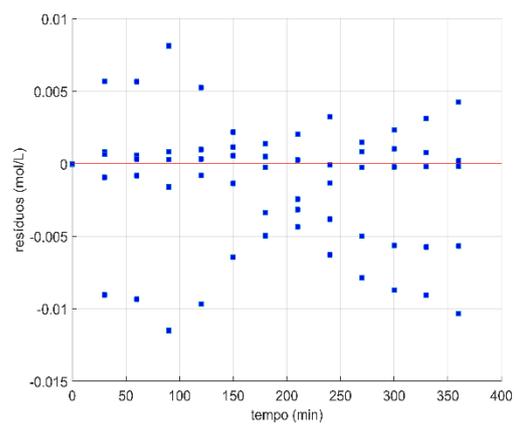
**APÊNDICE H** - Gráficos obtidos dos parâmetros cinéticos para o modelo Langmuir Hishelwood em relação ao RSMd mostrando a aleatoriedade conforme a dispersão dos resíduos.



Ru/CC



Pd/CC

Ru/CB<sub>Zn</sub>Pd/CB<sub>Zn</sub>

## **ANEXO**

## ANEXO A - Análise imediata

Os procedimentos utilizados para a análise química imediata foram realizados segundo a norma ABNT NBR 8112/83. Na aplicação desta última norma foram adotadas, como normas complementares, a NBR 5734/83 e NBR 6923/81.

### Determinação do teor de umidade

O ensaio para determinação do teor de umidade tem como objetivo determinar a porcentagem de água presente na amostra do bagaço/carvão. A umidade corresponde ao peso da água na amostra do material e é percebida pela perda de peso quando o material é exposto a uma temperatura na qual a água é removida.

A Equação 1 expressa matematicamente como é possível obter o valor do teor de umidade

$$U = (M1 - M2 / M1) \times 100 \quad (1)$$

sendo: M1 a massa do material úmido (g) e M2 a massa do material seco (g).

Este procedimento foi realizado em estufa e seguiu o recomendado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 8293.

Inicialmente foram pesadas em balança analítica 2 amostras de 1 g de material em cadinhos de porcelana previamente pesados. Em seguida, foram colocadas em estufa por 8 horas a temperatura de  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ . Depois de retirados da estufa, os cadinhos de porcelana foram colocados em dessecadores, para resfriar e em seguida foram novamente pesados.

### Determinação teor de matéria volátil (MV)

Em um cadinho seco e tarado pesou-se 1g de carvão mineral, triturado e peneirado em uma peneira com malhas de 0,210 mm. Com a porta da mufla aberta, aquecida a  $900^\circ\text{C}$ , colocou-se o cadinho na beira da abertura da mufla por 3 minutos, após esse tempo, colocou-se o cadinho por 7 minutos no interior da mufla com a porta fechada, em seguida retirou-se o cadinho e resfriou-se em um dessecador para determinação da massa final. O teor de matérias voláteis do carvão vegetal foi calculado pela Equação 2.

$$MV(\%) = \frac{M_s - M_f}{M_s} \times 100 \quad (2)$$

em que: MV é o teor de matérias voláteis, em %; Ms a massa inicial da amostra seca em mufla, em g e Mf a massa final da amostra, em g.

A determinação do teor de matérias voláteis do carvão foi feita em duplicata e a análise foi repetida quando os resultados diferiram entre si em valores relativos superiores a 2%.

**Determinação do teor de cinzas (CZ) optou-se pelo seguinte procedimento:**

Em um cadinho seco e tarado pesou-se 1g de carvão mineral, triturado e peneirado em uma peneira com malhas de 0,210mm. Com a mufla aquecida a 800°C colocou-se o cadinho por 1h30, para que ocorresse a queima completa do carvão. Após 1h30 retirou-se o cadinho e resfriou-se em um dessecador para determinação da massa final. O teor de cinzas do carvão foi calculado pela Equação 3:

$$CZ(\%) = \frac{M_s}{M_r} \times 100 \quad (3)$$

sendo: CZ o Teor de cinzas no carvão, em %; Mr a massa do resíduo (cinzas), em g e Ms a massa da amostra seca em estufa (1 g).

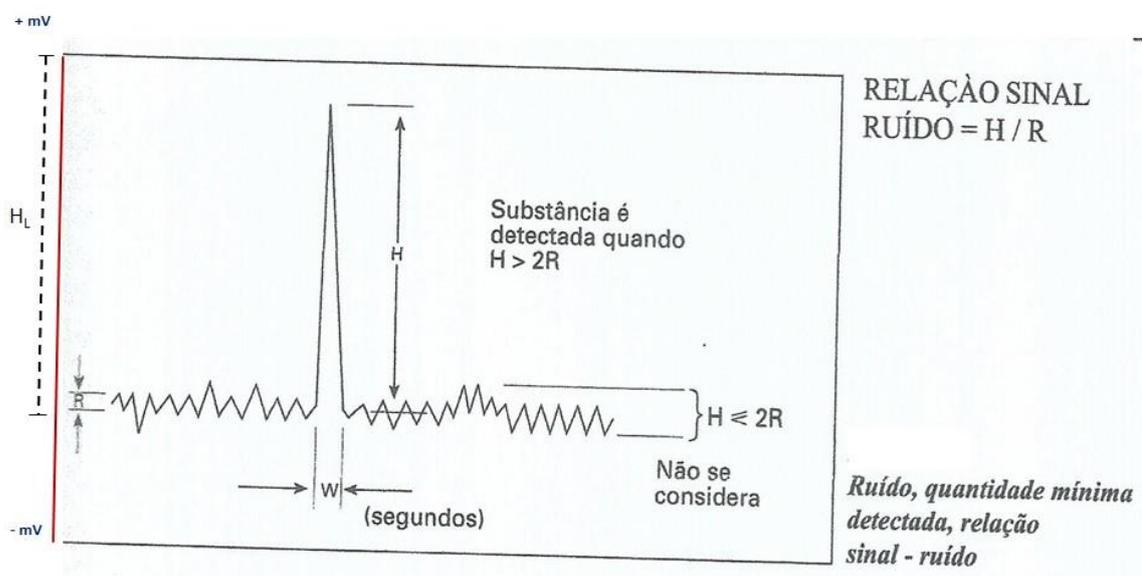
A determinação do teor de cinzas do carvão foi feita em duplicata e as análises foram repetidas quando os resultados diferiram entre si em valores relativos superiores a 10%.

**Determinação do teor de carbono fixo (CF)**

Depende das análises de cinzas e de matéria volátil, como mostra o a Equação 4:

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad (4)$$

**ANEXO B** - Determinação de limite de detecção e de quantificação, para cromatografia líquida com detecção por índice de refração.



Fonte: CIOLA, (1998).

Os cálculos foram conforme Apostila de aula “Cromatografia Instrumental: líquida e gasosa” do Prof. Dr. Schuler, Curso de Engenharia química da UFPE,

O valor do ruído em mV é calculado pela Equação 1:

$$X = \frac{mV \cdot R}{H_L} \quad (1)$$

sendo; mV é diferença entre o valor mínimo e máximo do cromatograma (+mV e - mV); X valor do ruído em mV;  $H_L$  altura da linha de base até o máximo do valor em mV (cm) e R é altura do pico do ruído (cm).

O valor do pico (amostra na concentração i) em mV pode ser calculado pela Equação 2:

$$Y = \frac{mV \cdot H}{H_L}$$

em que: Y é o valor do pico em mV; H é a altura do pico da amostra na concentração i. (cm) e i a concentração da amostra em  $g.L^{-1}$  conforme curva analítica.

O Limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) podem ser calculados pela Equação 3 e 4 respectivamente:

$$LD = \frac{2X \cdot i}{Y} \quad (3)$$

$$LQ = \frac{10X \cdot i}{Y} \quad (4)$$

**ANEXO C** - Equações de conversão, rendimento e seletividade.

A Conversão (X), correspondente ao percentual de reagente consumido, dada Pela Equação 1:

$$X = \left[ \frac{(C_{Ro} - C_R)}{C_{Ro}} \right] \times 100 \quad (1)$$

em que:  $C_{Ro}$  é a concentração inicial do reagente ( $t=0$ ) e  $C_R$  é a concentração de reagente no tempo  $t$ .

O Rendimento em produto (R), representando o percentual de produto obtido a partir do reagente inicial (Equação 2).

$$R = \left[ \frac{C_P}{C_{Po}} \right] \times 100 \quad (2)$$

na qual,  $C_P$  corresponde a concentração do produto P no tempo  $t$ .

O rendimento também pode ser representado PELA Equação 3:

$$\text{Rendimento } P (\%) = \left( \frac{[\text{moles } P]}{[\text{moles de Reagente}]_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Seletividade em percentual ( $S_P$ ), é representado pelo rendimento ( $R_P$ ) do produto obtido a partir da conversão final da celulose (Equação 4).

$$S_P = \left( \frac{\text{Rendimento}_P}{\text{conversão}_{\text{final}} \text{ Reagente}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$