



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Henrique Fernandes Figueira Brasil

CONVERSÃO CATALÍTICA DE LIGNINA E DERIVADOS DE
BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

[CATALYTIC CONVERSION OF LIGNIN AND LIGNOCELLULOSIC
BIOMASS DERIVATIVES]

Campinas

2020

Henrique Fernandes Figueira Brasil

**CONVERSÃO CATALÍTICA DE LIGNINA E DERIVADOS DE
BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Doutor em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
HENRIQUE FERNANDES FIGUEIRA BRASIL,
E ORIENTADA PELO PROF. DR. GUSTAVO
PAIM VALENÇA.

Campinas

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B736c Brasil, Henrique Fernandes Figueira, 1993-
Conversão catalítica de lignina e derivados de biomassa lignocelulósica /
Henrique Fernandes Figueira Brasil. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Gustavo Paim Valença.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Química.

1. Lignina. 2. Bagaço de cana. 3. Catálise heterogênea. 4. Hidroxiapatita. 5.
Química verde. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Catalytic conversion of lignin and lignocellulosic biomass derivatives

Palavras-chave em inglês:

Lignin

Sugarcane bagasse

Heterogeneous catalysis

Hydroxyapatite

Green chemistry

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Gustavo Paim Valença [Orientador]

Raphael Soeiro Suppino

Telma Teixeira Franco

João Batista Oliveira dos Santos

Márcio Henrique dos Santos Andrade

Data de defesa: 27-08-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-0443-9275>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8695165761049021>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese de Doutorado defendida por HENRIQUE FERNANDES FIGUEIRA BRASIL e aprovada em 27 de agosto de 2020 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença – Presidente e Orientador
FEQ/UNICAMP
Videoconferência

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino
FEQ/UNICAMP
Videoconferência

Prof^a. Dr^a. Telma Teixeira Franco
FEQ/UNICAMP
Videoconferência

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos
DEQ/UFSCar
Videoconferência

Dr. Márcio Henrique dos Santos Andrade
BRASKEM
Videoconferência

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

A meu avô, Raimundo Marques da Silva (in memoriam),
um exemplo de como encarar a vida de forma humilde e
sempre com um sorriso.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Carmen Silvia Fernandes da Silva. Escrever tudo pelo qual sou grato talvez faça desse o parágrafo mais difícil de redigir em toda essa tese. Fizeste todo o possível e impossível para que eu pudesse ter meus sonhos realizados. Essa tese é um dos sonhos que tornaste possível.

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença que me recebeu de braços abertos em seu grupo de pesquisa em 2015 e, desde então, tem me apoiado em todos os desafios que surgiram durante essa trajetória. Seu suporte e orientação foram essenciais para a conclusão desse projeto.

A Prof^a. Dr^a. Katalin Barta que abriu as portas do seu grupo de pesquisa e se tornou uma importante colaboração e inspiração no desenvolvimento desse trabalho.

A Vinícius Silva Lopes e Regina Helena da Silva que se tornaram minha família e me apoiaram incondicionalmente em meus projetos. Vocês são grandes inspirações e sou eternamente grato pela amizade que construímos. Esse trabalho não teria sido possível sem vocês.

A Thaynara Coradini Pin, minha grande amiga e outra guerreira no processo de aproveitamento de biomassa. Desde 2015 tens sido um porto seguro para conversas, desabafos, dúvidas e momentos de descontração. É muito gratificante concluir mais uma etapa contigo ao meu lado.

Aos membros do LEPAC, Éder, Kathlen, Albert, Valéria, Gabriela e Felipe, pela amizade, críticas e suporte ao longo desses anos.

Aos membros do grupo de pesquisa Barta, em especial ao Dr. Maxim Galkin, pela inspiração e disponibilidade em solucionar minhas dúvidas e pela amizade que construímos nesses meses.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP que se tornou minha segunda casa ao longo de mais de 5 anos e onde eu pude fazer grandes amizades. Um agradecimento especial é devido a Fabiane e Mara. Incontáveis foram as vezes que vocês me socorreram perante alguma dificuldade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil.

“De tudo, ficaram três coisas: a certeza de que estamos sempre começando, a certeza de que era preciso continuar e a certeza de que seria interrompido antes de terminar. Fazer da interrupção um caminho novo. Fazer da queda um passo de dança, do medo uma escada, do sono uma ponte, da procura um encontro.”

Fernando Sabino (adaptado)

RESUMO

O uso de fontes renováveis de energia apresentou o maior crescimento dos últimos anos e apresenta uma relevância mundial. Dentre as fontes renováveis, a biomassa lignocelulósica é a matéria prima mais abundante empregada na produção de combustíveis e de produtos químicos. As biomassas lignocelulósicas são usualmente fracionadas para separar as frações que as compõem, i.e., celulose, hemicelulose e lignina. Dentre essas frações, a lignina é uma macromolécula heterogênea e recalcitrante que apresenta a maior quantidade de frações aromáticas. Apesar de ser já utilizada como fonte de energia em caldeiras, a lignina possui um enorme potencial de ser convertida em plataformas químicas de alto valor. As estratégias de valorização devem primar pelo uso de ligninas nativas – chamados processos *lignin-first*. Nesse contexto, o objetivo dessa tese foi o de avaliar rotas catalíticas de aproveitamento de lignina e de biomassa lignocelulósica, especificamente o bagaço de cana-de-açúcar. Inicialmente catalisadores de metal suportado foram sintetizados, caracterizados e aplicados na conversão de quatro compostos modelo de lignina, correspondentes a diferentes ligações C-C e C-O dessa macromolécula. Os catalisadores foram ativos na hidrogenação dos compostos modelo sem clivagem das ligações. Em seguida, a obtenção de monômeros fenólicos em uma única etapa a partir do bagaço de cana foi avaliada. As reações com o bagaço de cana foram realizadas em metanol utilizando um reator pressurizado com hidrogênio e um catalisador de cobre derivado de hidrotalcita. Em uma única etapa com 1,0 g de bagaço, foi obtido um rendimento máximo de 141 mg de monômeros fenólicos, ésteres, cetonas e outros produtos. Estratégias de obtenção de ésteres de ácidos hidroxicinâmicos a partir do bagaço por acidólise foram posteriormente avaliadas utilizando H₂SO₄. Rendimentos de 25 e 9 mg de ésteres H e G, respectivamente, foram obtidos por grama de bagaço de cana sem pressurização do sistema. Dois estudos de aplicação de plataformas químicas derivadas de processos *lignin-first* foram realizados. O primeiro consistiu no estudo cinético das reações em série de hidrólise e hidrogenação de um acetal cíclico gerado por acidólise de lignocelulose, estabilizado com etilenoglicol. O catalisador Ni/HAP se manteve estável em água, apresentando baixa lixiviação metálica ($\approx 1\%$), e levando à conversão completa do acetal e total seletividade ao álcool homovanílico. O segundo estudo aplicado avaliou o acoplamento catalítico de um monômero de lignina – álcool dihidroconiferílico (1G) – com acetona. Longos tempos de reação foram necessários para a formação do produto de acoplamento simples. Os resultados obtidos nessa tese abordaram desde o conceito de catalisadores até a aplicação de biomassa lignocelulósica e funcionalização de plataformas químicas, evidenciando o potencial e diversidade de aplicações da biomassa lignocelulósica.

Palavras-chave: lignina, bagaço de cana, catálise heterogênea, hidroxiapatita, química verde

ABSTRACT

The use of renewable energy sources has shown the greatest growth in the last years and has global relevance. Among renewable sources, the lignocellulosic biomass is the most abundant raw material used for fuels and chemicals production. The lignocellulosic biomass is usually fractionated to separate its fractions, i.e., cellulose, hemicellulose, and lignin. Among these fractions, lignin is a heterogeneous and recalcitrant macromolecule, with the largest amount of aromatic moieties. Despite being already used as a fuel in boilers, lignin has a great potential to be converted into high-value chemical platforms. Valorization strategies should focus on the use of native lignin – called *lignin-first* processes. In this context, this thesis aimed to evaluate catalytic routes for the use of lignin and lignocellulosic biomass, specifically sugarcane bagasse. Initially, supported metal catalysts were synthesized, characterized, and applied in the conversion of four lignin model compounds, representing the different C–C and C–O bonds in this macromolecule. The catalysts were active in the hydrogenation of the model compounds without bond cleavage. Then, the production of phenolic monomers in a single step from sugarcane bagasse was evaluated. The reactions with the sugarcane bagasse were carried out in methanol using a pressurized reactor with hydrogen and a hydrotalcite-derived copper catalyst. In a single step with 1.0 g of bagasse, a maximum yield of 141 mg of phenolic monomers, esters, ketones, and other products was obtained. Strategies for obtaining hydroxycinnamate esters from bagasse by acidolysis were then evaluated using H₂SO₄. Yields of 25 and 9 mg of H- and G- esters, respectively, were obtained per gram of sugarcane bagasse. Two studies dealing with the application of chemical platforms derived from lignin-first processes were carried out. The first consisted of the kinetic study of the series reaction of hydrolysis and hydrogenation of a cyclic acetal produced by lignocellulose acidolysis, stabilized with ethylene glycol. The Ni/HAP catalyst was stable in water, having only low metallic leaching ($\approx 1\%$), leading to a complete acetal conversion and total selectivity to homovanillyl alcohol. The second applied study evaluated the catalytic coupling of a lignin monomer – dihydroconiferyl alcohol (1G) – with acetone. Long reaction times were necessary to produce the simple-coupling product. The results obtained in this thesis have covered from the concept of catalysts to the application of lignocellulosic biomass and functionalization of chemical platforms, highlighting the potential and diversity of applications of lignocellulosic biomass.

Keywords: lignin, sugarcane bagasse, heterogeneous catalysis, hydroxyapatite, green chemistry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Os dezessete objetivos da agenda 2030 de desenvolvimento sustentável das Nações Unidas. .	20
Figura 1-2. Evolução do uso de energia primária global ⁷	22
Figura 1-3. Diferentes classes de produtos obtidos a partir da biomassa: <i>drop-ins</i> , <i>drop-ins</i> inteligentes e produtos dedicados ⁹	22
Figura 1-4. Produção de epícloridrina por rota petroquímica e rota renovável ⁹	23
Figura 1-5. Principais componentes da biomassa lignocelulósica ¹⁶	24
Figura 1-6. Precursores primários da lignina ²⁰	26
Figura 1-7. Exemplos de tipos de ligações presentes na lignina ²⁴	27
Figura 1-8. Representação do fracionamento de materiais lignocelulósicos ²⁶	27
Figura 1-9. Rotas competitivas no fracionamento de lignina (Nu=RO ⁻ , S ²⁻ , SO ₃ ²⁻) ¹⁸	28
Figura 1-10. Representação da clivagem da ligação β-O-4 por ataque nucleofílico de grupos vizinhos ¹⁸	29
Figura 1-11. Principais processos termoquímicos de conversão de lignina ²⁸	30
Figura 1-12 - Processos de conversão de lignina ⁶³	31
Figura 1-13. Potenciais plataformas químicas obtidas a partir da lignina ¹⁶	32
Figura 1-14. Possíveis rotas de condensação na acidólise de lignina ^{14,74}	33
Figura 1-15. Estratégia de aproveitamento de biomassa lignocelulósica pelo processo LignoFlex ⁷⁸ em duas etapas, i.e., <i>cleave</i> (clivar) e <i>couple</i> (acoplar).	34
Figura 1-16. Resumo gráfico dos capítulos abordados nessa tese.	35
Figura 2-1. Compostos modelos de lignina do tipo (a) monômero e (b) dímero (R=H ou OMe). Os compostos em vermelho foram estudados nessa tese.	38
Figura 2-2. Compostos modelo avançados de lignina ⁸⁴	39
Figura 2-3. Representação esquemática da estrutura da HTC ⁹¹	40
Figura 2-4. Representação idealizada da rede cristalina da HTC ⁹⁸	41
Figura 2-5. Calcinação das hidrotalcitas para produção de óxidos mistos ¹⁰¹	41
Figura 2-6. Rotas sintéticas para preparação de catalisadores derivados de HTC ¹⁰⁵	42
Figura 2-7. Representação esquemática da estrutura da HAP ¹¹⁵	44
Figura 2-8. Sítios de (A) Ca(I) e (B) Ca(II) na HAP ao longo do eixo c ¹²⁰	45
Figura 2-9. Padrões de difração de raios-X das hidroxiapatitas sintetizadas com diferentes tratamentos pós-síntese.	53
Figura 2-10. (a) Curvas termogravimétricas dos sólidos HAP e (b) isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K.	54

Figura 2-11. (a) Espectro de varredura de XPS de alta resolução para (b) cálcio (c) fósforo e (d) oxigênio do sólido HAP-MW ₁₀	55
Figura 2-12. Perfis de dessorção de (a) CO ₂ e (b) NH ₃ das hidroxiapatitas.....	56
Figura 2-13. Padrões de difração dos suportes catáliticos.	58
Figura 2-14. Perfis de dessorção de (a) CO ₂ e (b) NH ₃ dos catalisadores de níquel.....	59
Figura 2-15. Efeito do suporte dos catalisadores de níquel na taxa de giro (ordem zero) para 8 horas de reação.	64
Figura 2-16. Efeito do suporte dos catalisadores de níquel na taxa de giro (primeira ordem) para 8 horas de reação.	64
Figura 2-17. Mecanismo de quebra das ligações éter O–arila em compostos modelo de lignina ¹⁶⁶	65
Figura 3-1. Conceito de biorrefinaria a partir da cana-de-açúcar ¹⁷⁵	67
Figura 3-2. Reações envolvidas na análise de lignina/lignocelulose por DFRC ²⁰⁵	69
Figura 3-3. Principais monômeros do processo RCF de diferentes lignoceluloses ⁷⁸	70
Figura 3-4. Formação de 1G a partir do fracionamento da lignina ⁷⁷	71
Figura 3-5. Compostos de alto valor derivados do p-hidroxicinamato de metila ²⁰⁸	72
Figura 3-6. Produtos do estado excitado de cinamatos de alquila ²¹⁵	72
Figura 3-7. Espectro HSQC da lignina organosolve (dioxano/etanol).	79
Figura 3-8. Despolimerização do bagaço de cana. Catalisador: CuPMO, 180 °C, 40 bar H ₂ (r.t.), 18 h..	80
Figura 3-9. Despolimerização do bagaço de cana. Catalisador: Ni/HAP, 180 °C, 40 bar H ₂ (r.t.), 18 h. .	81
Figura 3-10. Despolimerização de lignina organosolve. Catalisador: CuPMO, 180 °C, 40 bar H ₂ (r.t.), 18 h.....	81
Figura 3-11. Cromatograma (GC-MS) do ensaio SCB_DD_2. Catalisador: n.d., 20 mL MeOH, 0 bar H ₂ (r.t.).....	82
Figura 3-12. Cromatograma (GC-MS) do ensaio SCB_DD_3. Catalisador: CuPMO, 10 mL MeOH, 0 bar H ₂ (r.t.).	82
Figura 3-13. Cromatograma (GC-MS) do ensaio SCB_DD_5. Catalisador: n.d., 10 mL MeOH, 40 bar H ₂ (r.t.).....	83
Figura 3-14. Cromatograma (GC-MS) do ensaio SCB_DD_6. Catalisador: n.d., 20 mL MeOH, 40 bar H ₂ (r.t.).....	83
Figura 3-15. Cromatograma (GC-MS) do ensaio SCB_DD_7. Catalisador: CuPMO, 10 mL MeOH, 40 bar H ₂ (r.t.).	83
Figura 3-16. Cromatograma (GC-MS) do ensaio SCB_DD_8. Catalisador: CuPMO, 20 mL MeOH, 40 bar H ₂ (r.t.).	84

Figura 3-17. Produtos da despolimerização catalítica do bagaço de cana em metanol.	85
Figura 3-18. Produtos da reação em metanol supercrítico do resíduo de SCB_DD_7 (CG-MS, t = 3 a 10 min).	85
Figura 3-19. Produtos da reação em metanol supercrítico do resíduo de SCB_DD_7 (CG-MS, t = 10 a 20 min).	86
Figura 3-20. Produtos da reação em metanol supercrítico do resíduo de SCB_DD_7 (CG-MS, t = 20 a 25 min).	86
Figura 3-21. Cromatograma GC-FID característico da obtenção de ésteres a partir do bagaço de cana. ..	87
Figura 4-1. Acidólise de lignina e estabilização com etilenoglicol em rota única e em duas etapas. [a] ref. 217,226 [b] ref. 227	89
Figura 4-2. Mecanismo de hidrólise do C2-acetal.	90
Figura 4-3. Síntese do acetal cíclico.....	91
Figura 4-4. Esquema simplificado de reações em série para formação do álcool homovanílico.....	92
Figura 4-5. Perfil de concentração por tempo a 100 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.....	94
Figura 4-6. Perfil de concentração por tempo a 120 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.....	94
Figura 4-7. Perfil de concentração por tempo a 140 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.....	94
Figura 4-8. Ajuste do modelo A5 a 100 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.	96
Figura 4-9. Ajuste do modelo A5 a 120 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.	96
Figura 4-10. Ajuste do modelo A5 a 140 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico. ..	96
Figura 4-11. Ajuste dos modelos C3 (esquerda) e C4 (direita) a 100 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.	99
Figura 4-12. Ajuste dos modelos C3 (esquerda) e C4 (direita) a 120 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.	99
Figura 4-13. Ajuste dos modelos C3 (esquerda) e C4 (direita) a 140 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.	100
Figura 5-1. Estruturas químicas dos bisfenóis A, F, S e AF.....	103
Figura 5-2. Principais abordagens para obtenção de bisfenóis a partir de renováveis.....	103
Figura 5-3. Acoplamento catalítico do 1G com acetona por transferência de hidrogênio.....	104
Figura 5-4. Acoplamento de 3PP com acetona de acordo com a carga de acetona (200 °C, 20 h, 300 mg de Ni/HAP).	105

Figura 5-5. Consumo de 3PP com a carga de catalisador.	106
Figura 5-6. Gráficos Pareto da influência dos fatores na conversão (esquerda) e rendimento do acoplamento simples (direita).	107
Figura 5-7. Valores preditos versus valores observados para conversão (esquerda) e rendimento do acoplamento simples (direita).	108
Figura 5-8. Álcoois fenólicos estudados no acoplamento catalítico com acetona.	110
Figura AI-1. Espectros de XPS para cálcio, fósforo e oxigênio do sólido HAP-NT.	131
Figura AI-2. Espectros de XPS para cálcio, fósforo e oxigênio do sólido HAP-AC.	132
Figura AI-3. Espectros de XPS para cálcio, fósforo e oxigênio do sólido HAP-US.	133
Figura AI-4. Espectros de XPS para cálcio, fósforo e oxigênio do sólido HAP-MW ₁₀	134
Figura AI-5. Espectros de XPS para cálcio, fósforo e oxigênio do sólido HAP-MW ₃₀	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1. Exemplos de empresas que possuem o conceito de sustentabilidade em sua missão, visão ou valor.	19
Tabela 1-2. Os doze princípios da Química Verde.....	20
Tabela 1-3. Os doze princípios da Engenharia Verde.....	21
Tabela 1-4. Tipos de biomassas lignocelulósicas e sua composição ¹⁶	25
Tabela 1-5. Principais métodos de obtenção de lignina ²⁷	28
Tabela 1-6. Possíveis aplicações das ligninas ⁴⁵	32
Tabela 2-1. Exemplos de HTCs precursoras para indústria de catalisadores após calcinação ¹⁰⁸	42
Tabela 2-2. Condições experimentais dos tratamentos pós-síntese.....	48
Tabela 2-3. Parâmetros cristalográficos e morfologia das hidroxiapatitas sintetizadas.....	54
Tabela 2-4. Composição da superfície dos sólidos e distribuição percentual de sítios ácidos e básicos.	57
Tabela 2-5. Características texturais e constante de BET dos suportes e precursores.....	59
Tabela 2-6. Distribuição percentual de sítios ácidos e básicos dos catalisadores.	60
Tabela 2-7. Ajuste linear para os modelos de ordem zero e primeira ordem para a conversão do DFE (4-O-5).	62
Tabela 2-8. Ajuste linear para os modelos de ordem zero e primeira ordem para a conversão do FNX (β -O-4).	62
Tabela 2-9. Ajuste linear para os modelos de ordem zero e primeira ordem para a conversão do DFM (α -1).	63
Tabela 2-10. Ajuste linear para os modelos de ordem zero e primeira ordem para a conversão do BFN (5-5').	63
Tabela 3-1. Processos e produtos obtidos a partir de renováveis.	68
Tabela 3-2. Tempos de retenção (RRT) e fatores de resposta (RF) dos monômeros de lignina liberados por DRFC relativos ao tetracosano ²⁰⁷	76
Tabela 3-3. Composição do bagaço de cana-de-açúcar e rendimentos de monômeros.	79
Tabela 3-4. Despolimerização do bagaço de cana em metanol a 180 °C e 18 horas.	82
Tabela 3-5. Quantificação dos produtos da despolimerização direta do bagaço de cana.....	84
Tabela 4-1. Determinação de <i>leaching</i> (%) dos catalisadores de metal suportados em HAP por ICP.....	93
Tabela 4-2. Constantes cinéticas dos modelos simplificados para as reações com o acetal.	95
Tabela 4-3. Modelos de LHHW e ER para as reações com o acetal.....	97
Tabela 4-4. Modelos simplificados de LHHW e ER para as reações com o acetal.	97

Tabela 4-5. Dependência dos parâmetros ajustáveis com a temperatura.	98
Tabela 4-6. Equações de balanço de massa para as espécies envolvidas.	98
Tabela 5-1. Planejamento fatorial 2^k para a reação de acoplamento catalítico de 3PP com acetona. Condições: 200 °C, 20 horas, 1 mmol de 3PP, 50 µL de dodecano (padrão interno).	106
Tabela AI-1. Orbitais e energias de ligação correspondentes ao espectro XPS do sólido HAP-NT.	131
Tabela AI-2. Orbitais e energias de ligação correspondentes ao espectro XPS do sólido HAP-AC.	132
Tabela AI-3. Orbitais e energias de ligação correspondentes ao espectro XPS do sólido HAP-US.	133
Tabela AI-4. Orbitais e energias de ligação correspondentes ao espectro XPS do sólido HAP-MW ₁₀	134
Tabela AI-5. Orbitais e energias de ligação correspondentes ao espectro XPS do sólido HAP-MW ₃₀	135

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	24
1.1.1. LIGNINA	25
1.1.1.1. ISOLAMENTO DA LIGNINA.....	27
1.1.1.2. DESPOLIMERIZAÇÃO DA LIGNINA.....	29
1.1.1.3. APLICAÇÃO DA LIGNINA.....	31
1.2. ESCOPO DA TESE	34
1.3. EXECUÇÃO DA TESE	36
2. HIDROTRATAMENTO DE COMPOSTOS MODELO DE LIGNINA POR CATALISADORES DE NÍQUEL	37
2.1. INTRODUÇÃO	38
2.1.1. HIDROTALCITAS E ÓXIDOS MISTOS.....	40
2.1.2. HIDROXIAPATITA.....	44
2.1.3. OBJETIVOS.....	47
2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
2.2.1. PREPARO DOS CATALISADORES SUPOSTADOS.....	48
2.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)	49
2.2.3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XRF)	50
2.2.4. FISISSORÇÃO DE N ₂ A 77 K.....	50
2.2.5. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO ₂ E NH ₃ (TPD-CO ₂ / TPD-NH ₃)	51
2.2.6. COMPOSIÇÃO QUÍMICA (EDS E XPS) – HIDROXIAPATITA.....	51
2.2.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) – HIDROXIAPATITA	51
2.2.8. REAÇÕES COM COMPOSTOS MODELO.....	52
2.2.9. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A DETECTOR POR IONIZAÇÃO DE CHAMA (GC-FID)	52
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
2.3.1. EFEITO DOS TRATAMENTOS PÓS-SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA.....	53
2.3.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES	58
2.3.3. CONVERSÃO DE COMPOSTOS MODELO DE LIGNINA.....	60
2.4. CONCLUSÕES.....	65
3. VALORIZAÇÃO DE LIGNINA E DESPOLIMERIZAÇÃO DIRETA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	66
3.1. INTRODUÇÃO	67

3.1.1.	MÉTODO DFRC.....	69
3.1.2.	OBTENÇÃO DE 1G POR RCF.....	70
3.1.3.	OBTENÇÃO DE HIDROXICINAMATOS	71
3.1.4.	OBJETIVOS.....	73
3.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	73
3.2.1.	PREPARAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA	73
3.2.1.1.	TEOR DE UMIDADE.....	73
3.2.1.2.	TEOR DE CINZAS.....	73
3.2.1.3.	EXTRATIVOS	74
3.2.1.4.	LIGNINA	74
3.2.1.5.	DFRC	75
3.2.2.	EXTRAÇÃO DE LIGNINA.....	76
3.2.3.	SÍNTESE DO CATALISADOR (CuPMO)	77
3.2.4.	DESPOLIMERIZAÇÃO CATALÍTICA.....	77
3.2.5.	CONVERSÃO EM METANOL SUPERCRÍTICO.....	77
3.2.6.	EXTRAÇÃO DOS ÉSTERES DE ÁCIDOS HIDROXICINÂMICOS.....	78
3.2.7.	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPETRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	78
3.2.8.	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A DETECTOR POR IONIZAÇÃO DE CHAMA (GC-FID)	78
3.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
3.4.	CONCLUSÕES.....	87
4.	HIDRÓLISE E HIDROGENAÇÃO DE ACETAL CÍCLICO DERIVADO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	88
4.1.	INTRODUÇÃO	89
4.1.1.	OBJETIVOS.....	90
4.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	91
4.2.1.	SÍNTESE DO ACETAL CÍCLICO.....	91
4.2.2.	SÍNTESE DOS CATALISADORES	91
4.2.3.	PRODUÇÃO DO ÁLCOOL HOMOVANÍLICO.....	92
4.2.4.	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPETRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS)	92
4.2.5.	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A DETECTOR POR IONIZAÇÃO DE CHAMA (GC-FID)	92
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
4.4.	CONCLUSÕES.....	100
5.	ACOPLAMENTO CATALÍTICO DE PLATAFORMA QUÍMICA DERIVADA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	101
5.1.	INTRODUÇÃO	102

5.1.1.	OBJETIVOS.....	104
5.2.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	104
5.3.	CONCLUSÕES.....	109
5.4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	109
5.4.1.	SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	109
5.4.2.	REAÇÃO COM COMPOSTO MODELO.....	110
5.4.3.	REAÇÃO COM ÁLCOOIS FENÓLICOS.....	110
5.4.4.	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPETRÔMETRO DE MASSAS (GC-MS).....	110
5.4.5.	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A DETECTOR POR IONIZAÇÃO DE CHAMA (GC-FID).....	111
6.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	112
	LISTA DE PUBLICAÇÕES	114
	REFERÊNCIAS	115
	ANEXO I – ESPECTROS DE XPS DA HIDROXIAPATITA	131
AI.1.	HAP-NT	131
AI.2.	HAP-AC.....	132
AI.3.	HAP-US	133
AI.4.	HAP-MW ₁₀	134
AI.5.	HAP-MW ₃₀	135

1. INTRODUÇÃO

As vantagens da revolução industrial e avanços tecnológicos das últimas décadas são inegáveis. Todos somos altamente dependentes, em menor ou maior grau, de bens produzidos por essas inovações. Frequentemente esses produtos estão tão entranhados no cotidiano que passam despercebidos – a energia elétrica que abastece uma residência, a tecnologia necessária para fabricar os tecidos para as vestimentas, todos os alimentos consumidos durante o dia, produtos de higiene pessoal, transporte pessoal ou coletivo, celulares e computadores. Enfim, exemplos não são escassos. No entanto, todos esses avanços vieram acompanhados de problemas sociais e ambientais. Os exemplos, infelizmente, também são igualmente abundantes: poluição do ar, água e solo, produção de rejeitos tóxicos, escassez de recursos naturais, aquecimento global, concentração de riquezas, entre outros¹.

Não é de hoje que o conceito de sustentabilidade é tema de discussão de conferências acadêmicas e governamentais, reuniões empresariais, e de diversas publicações científicas. A sustentabilidade deixou de utilizada como mera boa ação social ou ferramenta para um melhor posicionamento de marca. Atualmente, o processo ou produto que não se preocupa com seu caráter sustentável está fadado a fracassar. As empresas estão se adequando e muitas já possuem o conceito de sustentabilidade em sua missão (Tabela 1-1).

Tabela 1-1. Exemplos de empresas que possuem o conceito de sustentabilidade em sua missão, visão ou valor.

Empresa	Missão, visão ou valor
Adidas	<i>"We are a global organization that is socially and environmentally responsible, that embraces creativity and diversity and is financially rewarding for our employees and shareholders."</i>
Apple	<i>"Apple strives for continuous improvement in our environmental, health and safety management systems and in the environmental quality of our products, processes, and services."</i>
Braskem	"A Braskem utiliza a tecnologia e a inovação para alcançar o desenvolvimento sustentável . O nosso propósito é melhorar a vida das pessoas criando as soluções sustentáveis da química e do plástico e a nossa visão estratégica é ser a líder mundial da química sustentável."
CEMIG	"Fornecer soluções integradas de energia limpa e acessível à sociedade, de maneira inovadora, sustentável e competitiva. "
Chevron	<i>"Our company's foundation is built on our values, which distinguish us and guide our actions to deliver results. We conduct our business in a socially and environmentally responsible manner, respecting the law and universal human rights to benefit the communities where we work."</i>
ENGIE	"A ENGIE possui o objetivo e o compromisso de aperfeiçoar as suas ações e estratégias para reduzir as suas emissões de GEE e para adaptar as suas práticas e processos a um cenário de transição energética frente às mudanças do clima. "
Natura	"Nossas causas são as escolhas que fazemos para deixar o mundo mais bonito: Amazônia Viva; Mais Beleza, Menos Lixo e Cada Pessoa Importa. Para defendê-las, criamos uma série de compromissos, definidos no documento Visão de Sustentabilidade 2050 ."
Unilever	<i>"Our purpose is to make sustainable living commonplace."</i>

O conceito de desenvolvimento sustentável atualmente difundido foi divulgado em um relatório elaborado pela Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, criada pelas Nações Unidas²: *"Desenvolvimento sustentável é o desenvolvimento capaz de suprir as necessidades da geração atual,*

garantindo a capacidade de atender as necessidades das futuras gerações. É o desenvolvimento que não esgota os recursos para o futuro.”. Em 2015 o desenvolvimento sustentável recebeu metas pelas Nações Unidas a serem atingidas até 2030 – conhecidas como *The 2030 Agenda for Sustainable Development*³ (Figura 1-1).



Figura 1-1. Os dezessete objetivos da agenda 2030 de desenvolvimento sustentável das Nações Unidas.

Na área de desenvolvimento de processos e produtos químicos, o conceito de sustentabilidade está inserido desde o projeto dos métodos de síntese e reagentes utilizados até o descarte do produto final. O conceito de Química Verde foi difundido nos anos 90 pelo químico orgânico Paul Anastas e posteriormente compilado em doze princípios⁴ (Tabela 1-2).

Analogamente, a perspectiva de sustentabilidade orientada pelos princípios da Química Verde foi posteriormente aplicada também à engenharia. Em 2003, aproximadamente 65 engenheiros e químicos da indústria, universidade e governo se reuniram na Flórida (EUA) e compilaram nove princípios da Engenharia Verde, conhecidos como Declaração Sandestin⁵. No mesmo ano a *American Chemistry Society* introduziu uma nova lista com doze princípios aplicados de sustentabilidade de produto e processo aplicada a engenharia⁶ (Tabela 1-3).

Tabela 1-2. Os doze princípios da Química Verde.

Item	Princípio	Descrição
1	Prevenção	É melhor evitar a formação de resíduo do que tratá-lo após sua produção.
2	Economia atômica	Métodos de síntese devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação dos materiais utilizados no produto final.
3	Síntese segura	Sempre que possível, as rotas sintéticas devem utilizar ou produzir substâncias com baixa ou nenhuma toxicidade a saúde humana ou ao meio ambiente.
4	Produtos seguros	Os produtos químicos devem ser sintetizados para que realizem a função desejada com o mínimo de toxicidade.
5	Solventes e auxiliares seguros	O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, etc.) deve ser dispensado sempre que possível e inócuo quando usado.

6	Eficiência energética	O uso de energia pelos processos químicos deve ser reconhecido por seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizado. Os métodos sintéticos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambiente.
7	Uso de matérias-primas renováveis	A matéria-prima deve ser renovável em vez não-renovável sempre que técnica e economicamente possível.
8	Reduzir derivados	Derivação desnecessária (uso de grupos de bloqueio, proteção/desproteção, modificação temporária de processos físicos/químicos) deve ser minimizada ou evitada, se possível, porque tais etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
9	Catálise	Os reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que os reagentes estequiométricos.
10	Produtos degradáveis	Os produtos químicos devem ser projetados para que, ao final de sua função, sejam decompostos em produtos inofensivos e não permaneçam no meio ambiente.
11	Análise em tempo real para prevenção de poluição	As metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitir monitoramento e controle do processo em tempo real antes da formação de substâncias nocivas.
12	Química segura para prevenção de acidentes	As substâncias e a forma de uma substância usada em um processo químico devem ser escolhidas para minimizar o potencial de acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

Tabela 1-3. Os doze princípios da Engenharia Verde.

Item	Princípio	Descrição
1	Inerente ao invés de circunstancial	Os projetistas precisam se esforçar para garantir que todas as entradas e saídas de matéria e energia sejam tão inerentemente não perigosas quanto possível.
2	Prevenção em vez de tratamento	É melhor evitar a formação de resíduo do que tratá-lo após sua produção.
3	Projeto para separação	As operações de separação e purificação devem ser projetadas para minimizar o consumo de energia e o uso de materiais.
4	Maximizar eficiência	Produtos, processos e sistemas devem ser projetados para maximizar a eficiência de massa, energia, espaço e tempo.
5	<i>Output-pulled vs input-pushed</i>	A necessidade de um produto ou processo de impulsionar sua produção, em vez da facilidade e custo de produção que impulsionam a necessidade.
6	Conservar complexidade	A entropia e a complexidade embutidas devem ser vistas como um investimento ao fazer escolhas de projeto sobre reciclagem, reutilização ou disposição sem danos.
7	Durabilidade em vez de imortalidade	A durabilidade desejada, não a imortalidade, deve ser uma meta de um projeto.
8	Atender às necessidades, minimizar o excesso	Os projetos de capacidade e potencialidade desnecessárias (por exemplo, "tamanho único") devem ser consideradas uma falha de projeto.
9	Minimizar diversidade de material	A diversidade de materiais em produtos multicomponentes deve ser minimizada para promover a desmontagem e retenção de valor.
10	Integrar fluxos de matéria e energia	O projeto de produtos, processos e sistemas deve incluir integração e interconectividade com os fluxos de energia e materiais disponíveis.
11	Projeto para fim do ciclo de vida comercial	Produtos, processos e sistemas devem ser projetados para manter desempenho ao final do seu ciclo de vida.
12	Renovável em vez de esgotáveis	Os insumos de material e energia devem ser renováveis, em vez de não renováveis.

Um dos principais princípios de Química e Engenharia Verde é a utilização de matéria-prima renovável. As fontes renováveis podem ser utilizadas como matéria-prima tanto na geração de energia quanto na produção de compostos químicos e bens de consumo. Dentre as diversas fontes de energia utilizadas no mundo, a energia renovável é a que apresenta o maior crescimento (Figura 1-2). O crescimento de energia renovável contabiliza metade do aumento global de fontes de energia, passando de 4% em 2019 a uma

projeção de 15% até 2040⁷. Note-se que esses dados contabilizam como fontes renováveis de energia a eólica, solar, geotérmica, biomassa e biocombustíveis, excluindo a energia hídrica. Comparativamente às outras fontes de energia, o uso de renováveis tende a ser incorporado ao sistema global de energia mais rapidamente que qualquer outra fonte primária na história. No contexto nacional, a matriz energética brasileira conta com mais de 45% de sua oferta proveniente de fontes renováveis (incluindo biomassa de cana, hidráulica, lenha e carvão vegetal, lixo e outros renováveis)⁸.

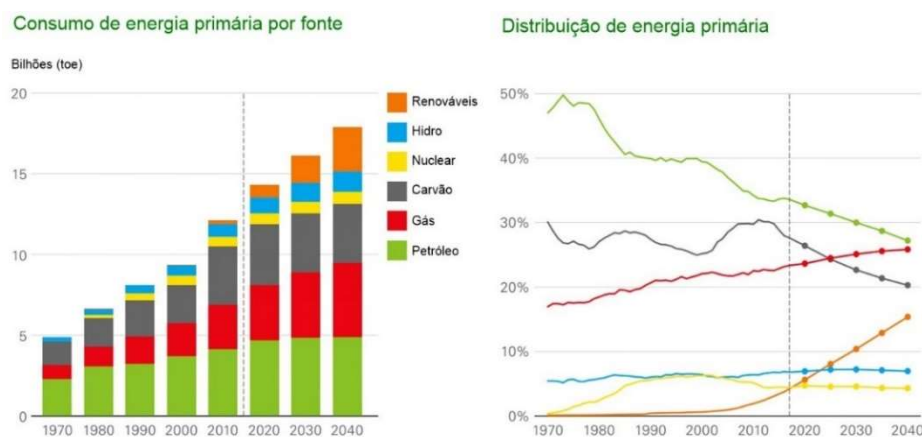


Figura 1-2. Evolução do uso de energia primária global⁷.

No projeto de utilização de matérias-primas renováveis para produção de compostos químicos e bens de consumo é possível obter três classes de produtos: drop-ins, drop-ins inteligentes e produtos dedicados⁹. Os drop-ins são produtos quimicamente idênticos aos de base fóssil, já existentes e de mercado consolidado. Esse termo é geralmente empregado a commodities e polímeros produzidos em larga escala (e.g., polietileno verde I'm greenTM produzido pela BRASKEM¹⁰). Uma desvantagem usual dos produtos drop-ins é o elevado preço comparado aos seus concorrentes de base fóssil.

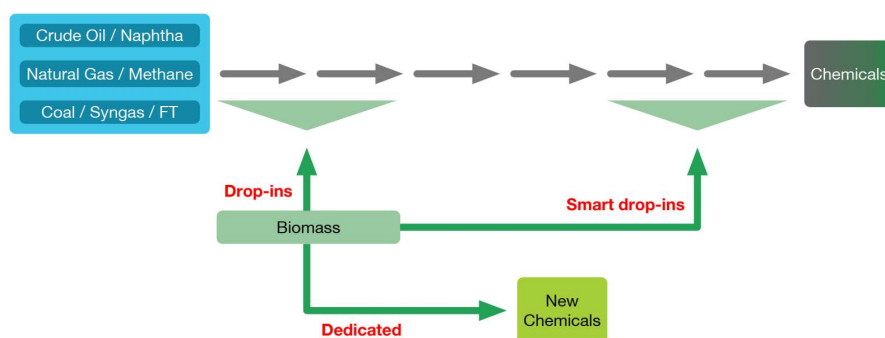


Figura 1-3. Diferentes classes de produtos obtidos a partir da biomassa: *drop-ins*, *drop-ins* inteligentes e produtos dedicados⁹.

Os produtos drop-ins inteligentes também são idênticos aos de base fóssil, mas apresentam pelo menos duas das seguintes vantagens:

- A eficiência de utilização de biomassa (BUE)¹¹ é significativamente mais alta comparada a outros drop-ins;
- A produção desses compostos requer menor energia comparado às alternativas;
- O tempo de produção é menor devido a produção mais rápido ou menos complexa em relação aos produtos de base fóssil ou outros drop-ins;
- Produtos químicos menos tóxicos ou nocivos são utilizados na sua produção quando comparados aos seus similares.

Um exemplo de drop-in inteligente é a epícloridrina, utilizada na produção de plásticos e resinas epóxi. A rota fóssil emprega cloração de propileno com cloro molecular (tóxico) a 500 °C e gera diversos subprodutos. Uma rota sustentável é realizada em duas etapas a partir de glicerol, um resíduo da produção de biodiesel (Figura 1-4). A epícloridrina renovável é produzida industrialmente, por exemplo, pela Solvay.

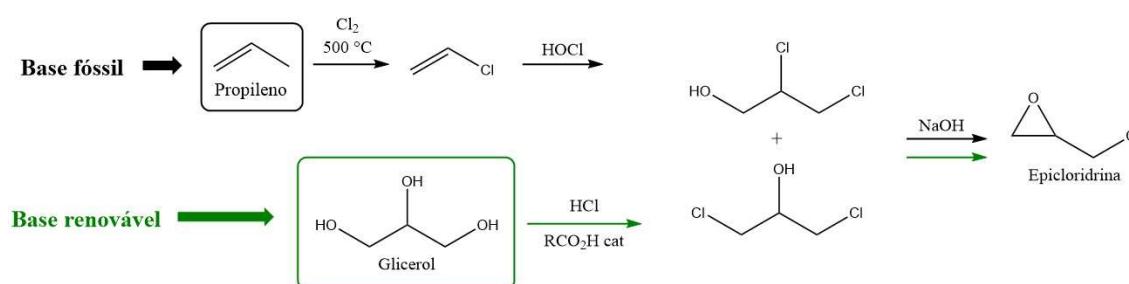


Figura 1-4. Produção de epícloridrina por rota petroquímica e rota renovável⁹.

Finalmente, os produtos químicos dedicados são aqueles que não possuem similares de origem fóssil. Portanto, podem ser o ponto de partida para reações químicas e produtos de propriedades particulares que não podem ser obtidos por uma base fóssil. A rota de produção dessa classe de produtos deve utilizar como vantagem a alta funcionalização dos compostos naturais. Um exemplo de produto dedicado é a dihidrolevogluosenona (CyreneTM), um solvente com desempenho similar e menor toxicidade ao petroquímico metilpirrolidona (NMP).

O setor de bioenergia, e mais especificamente a utilização da biomassa lignocelulósica, tornou-se um importante agente na produção sustentável de combustíveis e insumos químicos, com potencial de conversão em produtos líquidos após de refino e purificação¹². Nos últimos 10 anos, por exemplo, Brasil, Estados Unidos e Europa, motivados pelo conceito de sustentabilidade, intensificaram os incentivos ao uso de biomassa por meio de políticas governamentais e financiamento de projetos de P&D¹³.

O domínio de uma tecnologia para produção de insumos para a indústria química a partir de fontes renováveis representa uma série de vantagens como segurança energética, desenvolvimento de uma economia sustentável e de baixa emissão de poluentes, além de desenvolvimento da agricultura¹³. Logo, uma ação estratégica seria o desenvolvimento e estudo de rotas de valorização de todas as frações da biomassa e,

portanto, conversões químicas e catalíticas eficientes¹⁴. Diversos esforços são feitos para desenvolver biorrefinarias baseadas em material lignocelulósico que produzam insumos químicos de forma competitiva fazendo uso de todas as frações da biomassa, i.e., celulose, hemicelulose e lignina¹⁵.

1.1. Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é formada por três principalmente frações – celulose, hemicelulose e lignina – e pequenas quantidades de outros componentes como grupos acetila, minerais e substituintes fenólicos (Figura 1-5). A porcentagem de cada uma dessas frações depende do tipo de planta. As biomassas lignocelulósicas evoluíram para resistir a degradação. Essa recalcitrância é consequência da presença de fibras de celulose cristalina, hidrofobicidade da lignina e encapsulação da celulose pela matriz hemicelulose-lignina¹⁶.

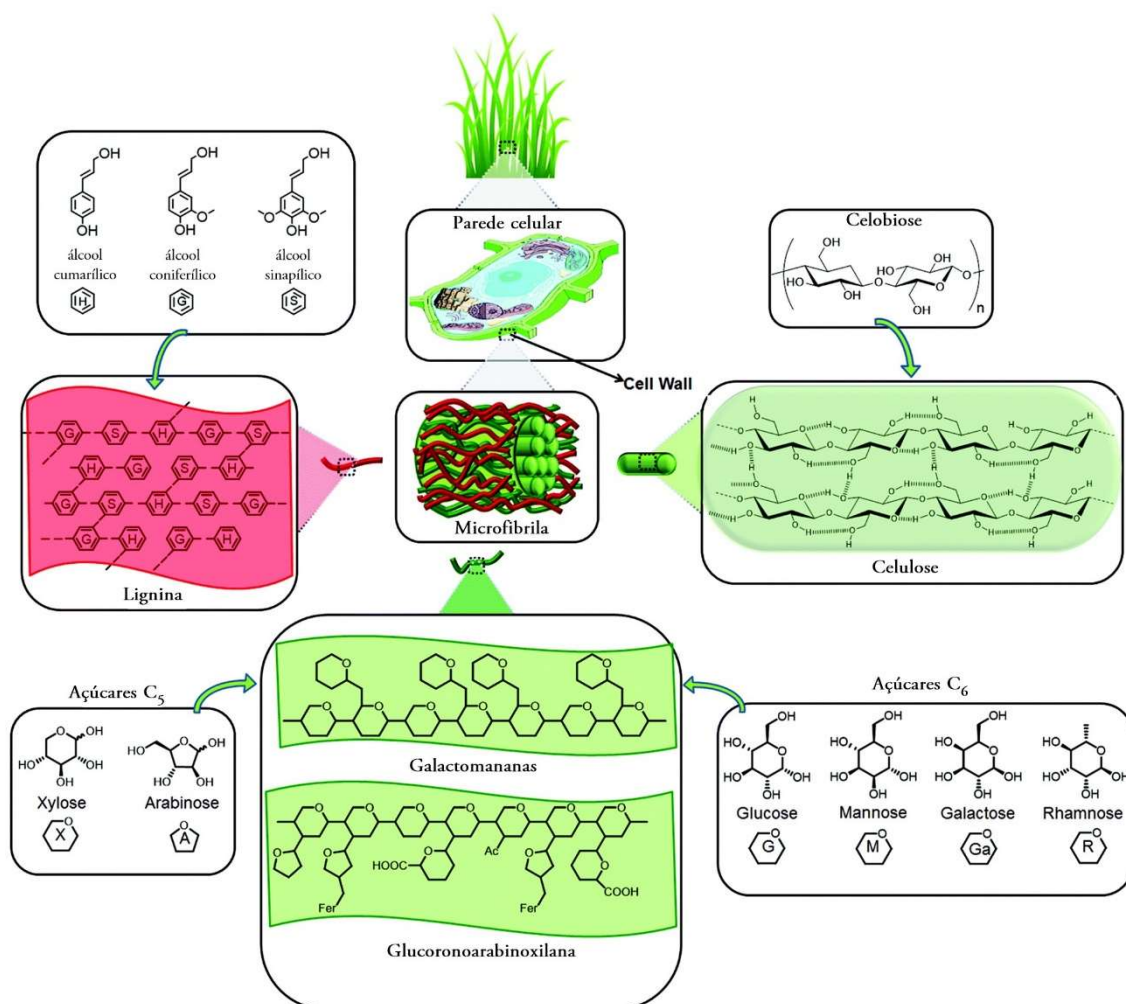


Figura 1-5. Principais componentes da biomassa lignocelulósica¹⁶.

A celulose é um polímero de cadeias lineares formados por milhares de unidades de glicose conectadas por ligações glicosídicas do tipo β -1,4. Na biossíntese, a celulose se agrupa em microfibrilas por

ligações de hidrogênio e interações de van der Waals intra e inter cadeia. Essas microfibrilas são compactadas em fibras, fazendo da celulose um material predominantemente cristalino e insolúvel. A hemicelulose é um polímero heterogêneo, de cadeia curta e ramificada, formada por pentoses, hexoses e ácidos de açúcar. A hemicelulose age como um ligante entre as fibras de celulose e a lignina^{17,18}.

A lignina é uma macromolécula biossintetizada por via radicalar a partir de três álcoois hidroxicinâmicos precursores: cumarílico, coniferílico e sinapílico¹⁹. A unidade básica, portanto, depende do grau de metoxilação do anel aromático, podendo ser p-hidroxifenil (H, não metoxilada), guaiacil (G, uma metoxila) ou siringil (S, duas metoxilas).

Tabela 1-4. Tipos de biomassas lignocelulósicas e sua composição¹⁶.

Biomassa lignocelulósica		Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Hardwood (folhosas)	Álamo	50,8-53,3	26,2-28,7	15,5-16,3
	Carvalho	40,4	35,9	24,1
	Eucalipto	54,1	18,4	21,5
Softwood (coníferas)	Pinheiro	42,0-50,0	24,0-27,0	20,0
	Abeto de Douglas	44,0	11,0	27,0
	Píceas/Abeto	45,5	22,9	27,9
Resíduos agroindustriais	Palha de trigo	35,0-39,0	23,0-30,0	12,0-16,0
	Cevada (grumo)	34,0	36,0	13,8-19,0
	Cevada (palha)	36,0-43,0	24,0-33,0	6,3-9,8
	Arroz (grãos)	28,7-35,6	12,0-29,3	15,4-20,0
	Arroz (palha)	29,2-34,7	23,0-25,9	17,0-19,0
	Aveia (palha)	31,0-35,0	20,0-26,0	10,0-15,0
	Milho (espiga)	33,7-41,2	31,9-36,0	6,1-15,9
	Milho (talo)	35,0-39,6	16,8-35,0	7,0-18,4
	Bagaço de cana-de-açúcar	25,0-45,0	28,0-32,0	15,0-25,0
	Sorgo (palha)	32,0-35,0	24,0-27,0	15,0-21,0
Gramíneas	Gramíneas	25,0-40,0	25,0-50,0	10,0-30,0
	Switchgrass	35,0-40,0	25,0-30,0	15,0-20,0

1.1.1. Lignina

Na grande maioria das biomassas lignocelulósicas, depois da celulose, a lignina é presente em maior quantidade (10 a 30 %) e o principal em termos de compostos aromáticos. Ela pode ser isolada diretamente da madeira, palha de trigo ou de resíduos agrícolas, como o bagaço de cana de açúcar, por diferentes métodos de extração²⁰. A lignina apresenta a estrutura mais complexa dentre os componentes da biomassa lignocelulósica e consiste em uma macromolécula tridimensional estável, heterogênea e resistente à degradação química¹⁴, que é biossintetizada a partir da polimerização de unidades de fenilpropanóides denominadas C₆C₃²¹ (Figura 1-6).

A nomenclatura da lignina fundamenta-se na unidade básica de fenilpropanóide: o carbono benzílico da cadeia alifática é denominado α , sendo os demais chamados de β e γ . O anel aromático é enumerado a partir do carbono ligado a cadeia alifática e prossegue no sentido do substituinte mais

próximo²¹. As posições indicadas por (*) na Figura 1-6 são as mais suscetíveis a participar de reações químicas, o que resulta em uma vasta gama de possibilidades estruturais e, conseqüentemente, incertezas na descrição precisa da estrutura da lignina¹⁴.

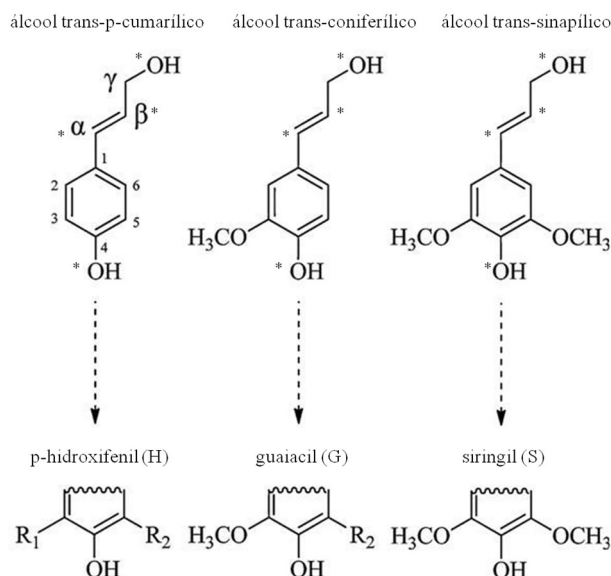


Figura 1-6. Precursores primários da lignina²⁰.

A lignina possui diferentes ligações C-C e C-O, tais como β -O-4, α -O-4, 5-5, β - β , 4-O-5, β -5, β -1, entre outras (Figura 1-7). As ligações que ocorrem com mais frequência na lignina são do tipo β -O-4, correspondendo a até 60% das ligações, e as mais energéticas são do tipo 4-O-5.

Um grande volume de lignina é produzido como rejeito/subproduto nas indústrias de papel e, mais recentemente, na produção de etanol de segunda geração. Tradicionalmente, a lignina obtida era considerada um rejeito e queimada para produzir vapor e eletricidade, dado seu maior poder calorífico ($20,1 \text{ MJ kg}^{-1}$) em comparação às frações de celulose ($17,0 \text{ MJ kg}^{-1}$) e hemicelulose ($17,5 \text{ MJ kg}^{-1}$)²².

Considerando que a lignina representa 30% de todo carbono orgânico de origem não fóssil, é evidente o desafio de explorar o potencial dessa fonte renovável para se produzir moléculas funcionais de alto valor²⁰. No entanto, ao passo que existem rotas bem definidas para conversão da fração de celulose, observa-se uma ineficiência nos processos de conversão de lignina. Apesar da complexidade da lignina e da sua insolubilidade em água, seu alto teor de carbono e baixo teor de oxigênio a tornam uma potencial matéria prima para obtenção de combustíveis e químicos²³.

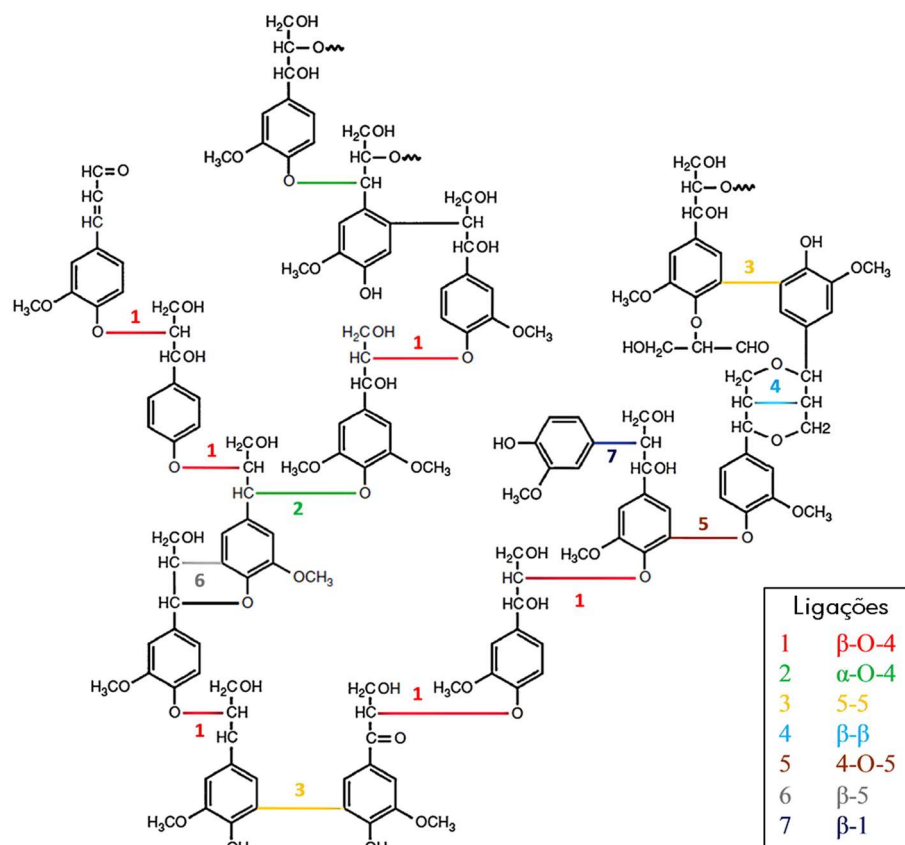


Figura 1-7. Exemplos de tipos de ligações presentes na lignina²⁴.

1.1.1.1. Isolamento da lignina

A lignina é fração mais subutilizada da biomassa lignocelulósica. Para que a lignina seja isolada da biomassa lignocelulósica, a biomassa precisa ser fracionada (Figura 1-8). Tipicamente, os processos de fracionamento de biomassa focam na obtenção de celulose e hemicelulose como produtos de interesse enquanto a lignina é tratada como rejeito²⁵. As propriedades químicas, físicas e estruturais da lignina dependem fortemente do tipo de fracionamento utilizado, que pode ser realizado por diversos procedimentos. Os métodos mais conhecidos de fracionamento de biomassa estão elencados na Tabela 1-5.

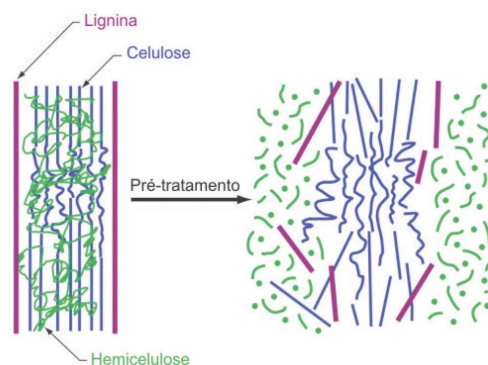
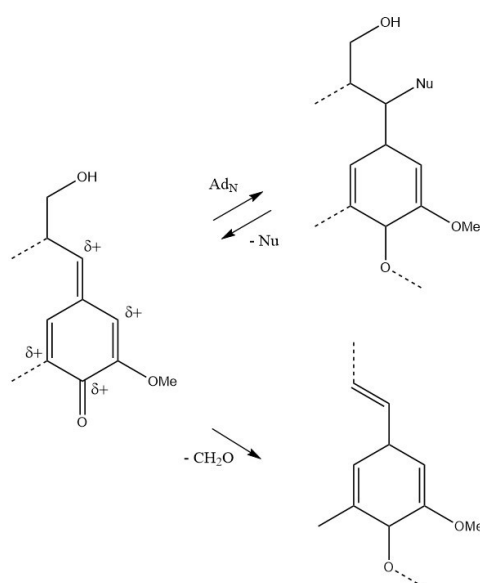


Figura 1-8. Representação do fracionamento de materiais lignocelulósicos²⁶.

Tabela 1-5. Principais métodos de obtenção de lignina²⁷.

Tipo de fracionamento	Tipo de lignina	Reagentes/Condições
Extração sem reação (dissolução)	Lignina nativa ou de Brauns	Etanol
	Lignina de madeira moída	Moagem e dioxano-água (9:1)
Digestão enzimática (dissolução)	Lignina obtida por enzimas	Fungos
		Glicosidase
Extração com reação (derivado)	Lignina organosolve	Solvente orgânico e catalisador
	Lignina acetossolve	Ácido acético e catalisador
	Lignina dioxano	Dioxano / HCl
	Lignina de ácido tioglicólico	HSCH ₂ CO ₂ H
	Lignina fenólica	Fenol / HCl
	Lignina por solventes supercríticos	Condições supercríticas
	Lignina aquasolve	Água quente e enzimas
Hidrogenação (derivado)	Lignina de hidrogenólise	H ₂
Reação com reagentes inorgânicos (derivado)	Lignina sulfítica	SO ₃ ²⁻ / HSO ₃ ⁻
	Álcali de lignina	NaOH
	Tiolignina	Na ₂ S / NaHS
	Lignina Kraft	NaOH / Na ₂ S
Hidrólise de polissacarídeos (resíduo)	Lignina Klason	H ₂ SO ₄
	Lignina Runkel	H ₂ SO ₄ / HBr
	Lignina de Willstätter	HCl
Hidrólise de polissacarídeos (resíduo)	Lignina Fluorídica	HF
	Lignina trifluoroacética	CF ₃ CO ₂ H
	Lignina cuoxan	NaOH / H ₂ SO ₄ / Cu(NH ₃) ₄ (OH) ₂
Oxidação de polissacarídeos (resíduo)	Lignina Purves	Na ₃ H ₂ IO ₆
	Lignina por explosão a vapor	Vapor d'água em alta pressão

Durante o fracionamento, a lignina pode participar em dois tipos de reação – reações nucleofílicas (agente deslignificante fornece um par de elétrons) e reações eletrofilicas (agente deslignificante recebe um par de elétrons)¹⁸. Um dos mais importantes intermediários produzidos no fracionamento é uma quinona, no qual um dos átomos de oxigênio é substituído por um carbono (Figura 1-9).

Figura 1-9. Rotas competitivas no fracionamento de lignina (Nu=RO⁻, S²⁻, SO₃²⁻)¹⁸.

Esses intermediários podem sofrer dois tipos de reação: adição nucleofílica pelo licor ou pela própria lignina (interna) ou eliminação do grupo hidroximetil terminal como formaldeído, produzindo estirenos e estilbenos. Finalmente, após a adição do grupo nucleofílico na posição α , um segundo ataque nucleofílico pode ocorrer ao carbono da posição β , ocasionando a quebra da ligação éter. A Figura 1-10 mostra um caso de clivagem da ligação β -O-4.

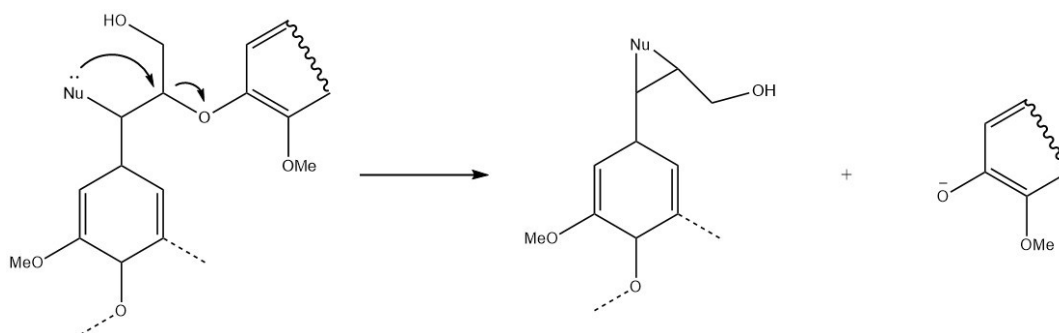


Figura 1-10. Representação da clivagem da ligação β -O-4 por ataque nucleofílico de grupos vizinhos¹⁸.

1.1.1.2. Despolimerização da lignina

Diversas estratégias já foram desenvolvidas para aproveitamento de lignina. Uma das abordagens mais clássicas é a degradação e conversão de lignina por tratamento termoquímico, que envolve o tratamento térmico da lignina na presença ou ausência de solventes, reagentes químicos e catalisador²⁸. Os processos termoquímicos mais usuais são pirólise^{29,30}, gaseificação³¹, hidrogenólise³², oxidação química³³, e hidrólise em condições supercríticas^{34,35}. A pirólise de lignina produz coque, óleo pirolítico e gases, cuja proporção depende da temperatura e rampa de aquecimento. A gaseificação converte a lignina ou biomassa em gases, principalmente em H_2 , CO, CO_2 e CH_4 . Por fim, a hidrólise geralmente ocorre em condições mais brandas e resulta em monômeros fenólicos em fase líquida. Um esquema dos principais métodos e produtos é apresentado na Figura 1-11.

Uma segunda estratégia de valorização de lignina é por meio da despolimerização em pequenas moléculas para, posteriormente, convertê-las a combustíveis e produtos químicos. A despolimerização pode ser realizada por rotas enzimáticas³⁶, mecanoquímicas^{37,38}, eletroquímicas³⁹⁻⁴¹, assistidas por micro-ondas^{42,43}, fotoquímicas⁴⁴, entre outras. A despolimerização catalítica da lignina pode ser conduzida por cinco diferentes procedimentos: catálise básica; catálise ácida; catálise metálica; assistida por líquidos iônicos ou por fluidos supercríticos⁴⁵. Em geral, tanto a catálise básica quanto a catálise ácida requerem condições de pressão e temperatura mais severas enquanto líquidos iônicos e fluidos supercríticos podem elevar o custo de produção. Os catalisadores metálicos têm maior seletividade e permitem que a reação seja realizada em condições de pressão e temperatura mais brandas^{46,47}.

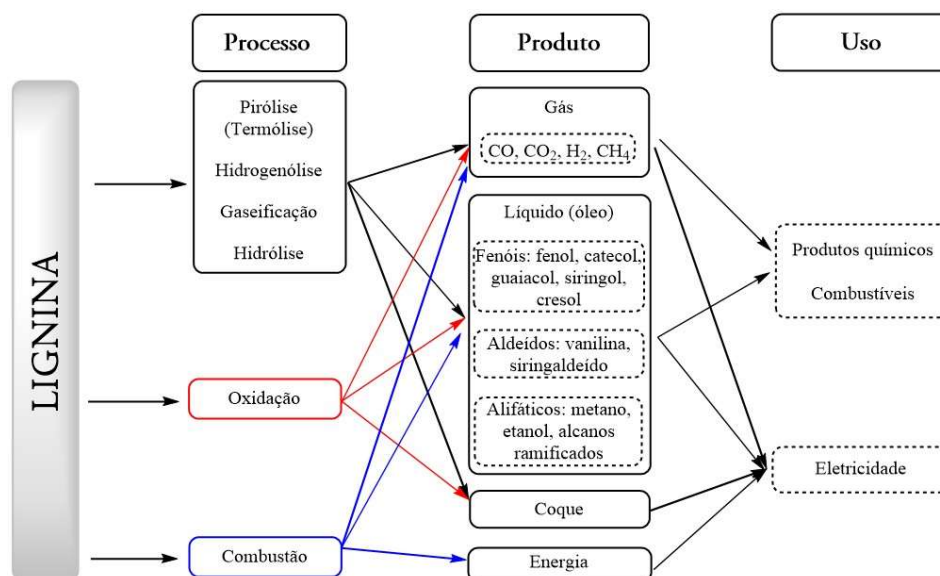


Figura 1-11. Principais processos termoquímicos de conversão de lignina²⁸.

Indubitavelmente, a hidrogenólise é um dos métodos mais estudados para a despolimerização de lignina. Um dos primeiros trabalhos de hidrogenólise de lignina foi realizado em 1938 com lignina Aspen, utilizando um catalisador de óxido de cobre e cromo⁴⁸. A reação de hidrogenação de lignina produziu álcoois cíclicos em um rendimento de 40%. Desde então, diversos catalisadores foram testados nas reações de hidrogenação e hidrogenólise de lignina⁴⁹. Os catalisadores variam entre os mais usuais em hidrogenação como níquel Raney⁵⁰, Pd/C⁵¹, Ru/C⁵², catalisadores típicos de HDO (NiMo, CuMo, NiW)^{53–56}, catalisadores como Ru/Nb₂O₅⁵⁷, TiN-Ni⁵⁸, e catalisadores derivados de hidrotalcita (a ser discutido na seção 2.1.1).

Para reduzir custos operacionais e aumentar a segurança do processo, é possível realizar a hidrogenólise na ausência de hidrogênio molecular e altas pressões. Diversos estudos avaliaram a hidrogenólise de lignina utilizando reagentes doadores de hidrogênio, tais como álcoois⁵⁹. Esses processos são particularmente interessantes pois os álcoois podem ser obtidos por rotas sustentáveis como fermentação de biomassa. O processo de despolimerização de lignina em metanol supercrítico foi eficiente utilizando catalisadores de cobre derivados de hidrotalcita (CuPMO). As ligações de éter fenílico foram clivadas completamente e os anéis aromáticos podem ser hidrogenados, produzindo uma mistura de alifáticos ou catecóis, com pouca ou nenhuma formação de coque^{47,60,61}. Recentemente, catalisadores contendo Pd levaram a despolimerização de lignina em compostos aromáticos, principalmente benzeno e tolueno em isopropanol supercrítico⁶².

Um esquema dos diversos métodos de despolimerização e os produtos obtidos é apresentado na Figura 1-12.

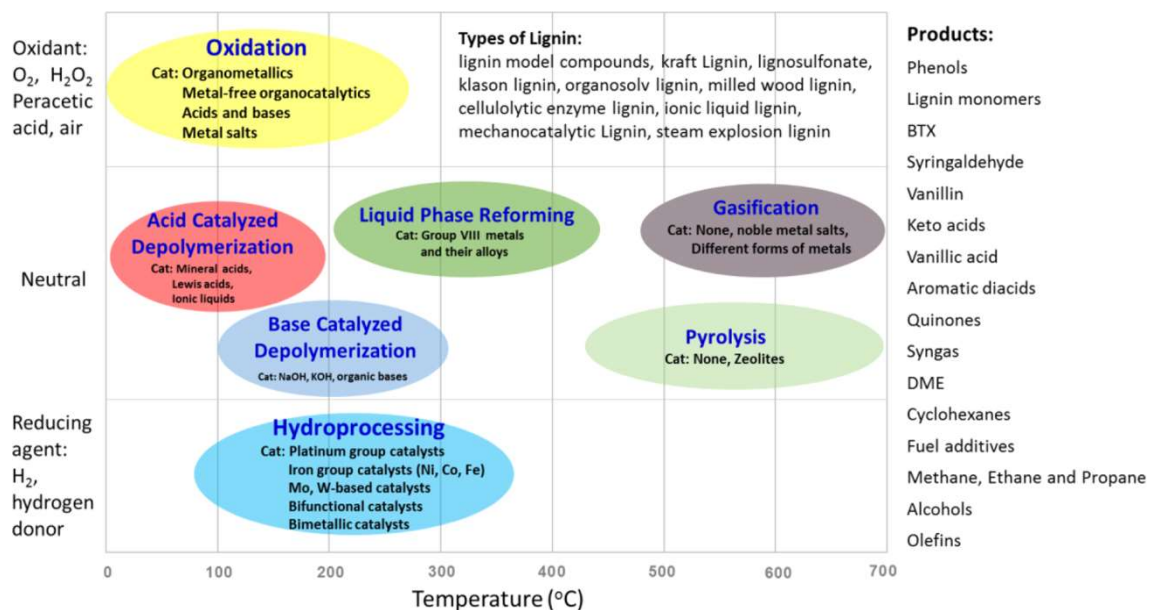


Figura 1-12 - Processos de conversão de lignina⁶³.

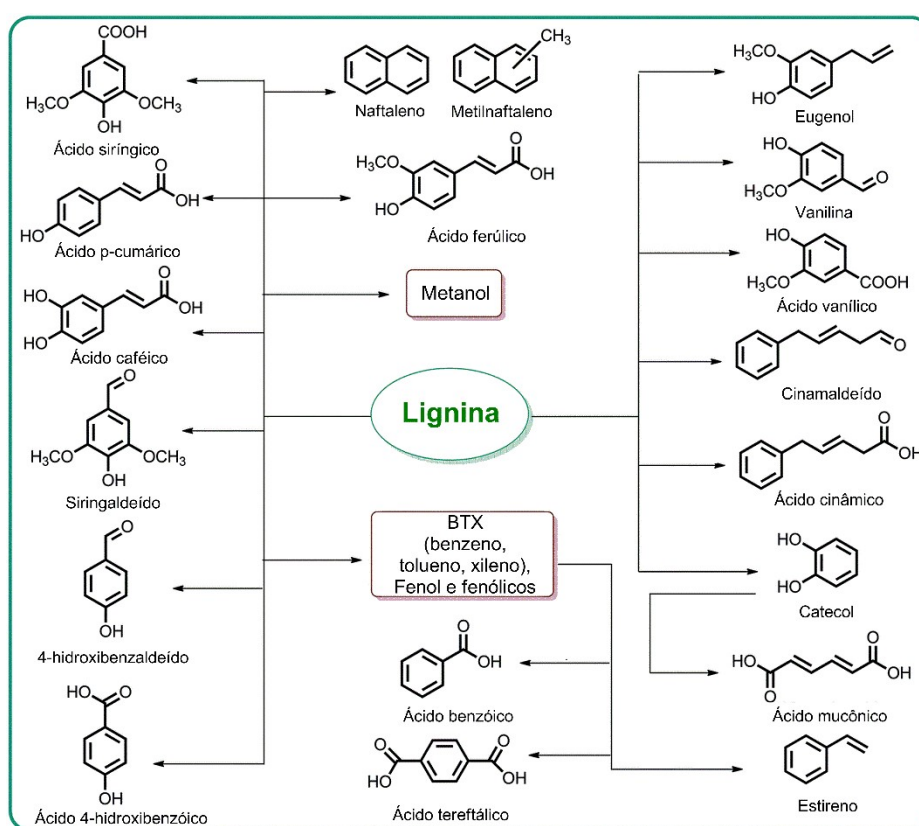
Usualmente, os catalisadores de metais suportados utilizados na conversão de lignina eram majoritariamente compostos por metais nobres reduzidos, os quais apresentam alta atividade na hidredesoxigenação (HDO) de derivados de lignina e são capazes de hidrogenar os anéis aromáticos de compostos modelo, produzindo álcoois cíclicos e cicloalcanos⁶⁴⁻⁶⁶. No entanto, grande parte dos processos que objetivam valorizar a lignina são limitados por severas condições de temperatura e pressão, longos tempos de reação, alto custo de catalisadores a base de metais nobres e utilização de solventes não adequados ambientalmente⁶⁷. Nesse sentido, muitos sistemas catalíticos optam por utilizar metais mais econômicos e de maior abundância que, comparativamente aos metais nobres, são eficientes catalisadores de hidrogenação. Dentre estes, destacam-se os catalisadores de níquel e cobre⁶⁸⁻⁷⁰.

1.1.1.3. Aplicação da lignina

O uso de ligninas técnicas tem sido estudado por anos. Um dos processos mais conhecidos é o uso de lignina Kraft como combustível para geração de energia (Tabela 1-6). No entanto, a estrutura da lignina é altamente aromática e funcionalizada. Portanto, ela poderia ser o ponto de partida, por exemplo, para obtenção de misturas de BTX (benzeno, tolueno e xileno)⁷¹. A partir dessas unidades, é possível projetar reações de refuncionalização para plataformas químicas²³. Outra abordagem para o uso da lignina é manter sua funcionalização natural e obter moléculas mais complexas (Figura 1-13).

Tabela 1-6. Possíveis aplicações das ligninas⁴⁵.

Aplicação	Descrição
Produção de energia	Lignina Kraft pode ser utilizada como combustível para geração de energia. Gaseificação de lignina também produz gás de síntese para geração de energia.
Dispersante	Melhora a dispersão de partículas insolúveis, como corantes.
Polímero biodegradável	Lignina em pó pode ser adicionada na fabricação de polímeros para melhor a biodegradabilidade.
Adsorvente de UV	Adicionar ligninas aos tecidos pode melhorar a resistência à radiação UV.
Nanopartículas	Por meio da precipitação de lignina, uma nanopartícula não tóxica pode ser produzida. Esse material pode ser utilizado com <i>drug deliver</i> ou na adsorção de metais pesados do ambiente.
Resinas fenólicas	Ligninas organosolve podem ser substituintes diretos do fenol usados na produção de resinas fenol-formaldeído e apresenta boas propriedades de cura comparadas a resinas sem lignina.

Figura 1-13. Potenciais plataformas químicas obtidas a partir da lignina¹⁶.

A maioria dos processos de valorização de lignina objetivam a despolimerização da lignina via quebra da ligação β -O-4. Portanto, o rendimento do processo de produção de monômeros depende da abundância desse tipo de ligação na lignina a ser despolimerizada. Baixos rendimentos de despolimerização podem ser explicados principalmente por quatro fatores⁷²:

- Enquanto as ligações do tipo éter são quebradas, os catalisadores não são igualmente ativos na quebra de ligações carbono-carbono;
- O fracionamento químico gera intermediários instáveis e produtos de condensação com a formação de ligações carbono-carbono adicionais.

- A estrutura de uma lignina condensada pode deixar as ligações β -O-4 indisponíveis ao catalisador;
- Problemas de transferência de massa entre lignina e catalisador devido à baixa solubilidade da lignina em alguns solventes.

Considerando esses fatores, fica evidente que os processos de valorização de lignina devem considerar, além da disponibilidade de ligação β -O-4, também a minimização da formação de novas ligações carbono-carbono⁷³. Além disso, o uso de ligninas nativas é preferível ao uso de ligninas técnicas. A Figura 1-14 apresenta algumas rotas de clivagem da ligação β -O-4 por rota ácida e formação de produtos de condensação.

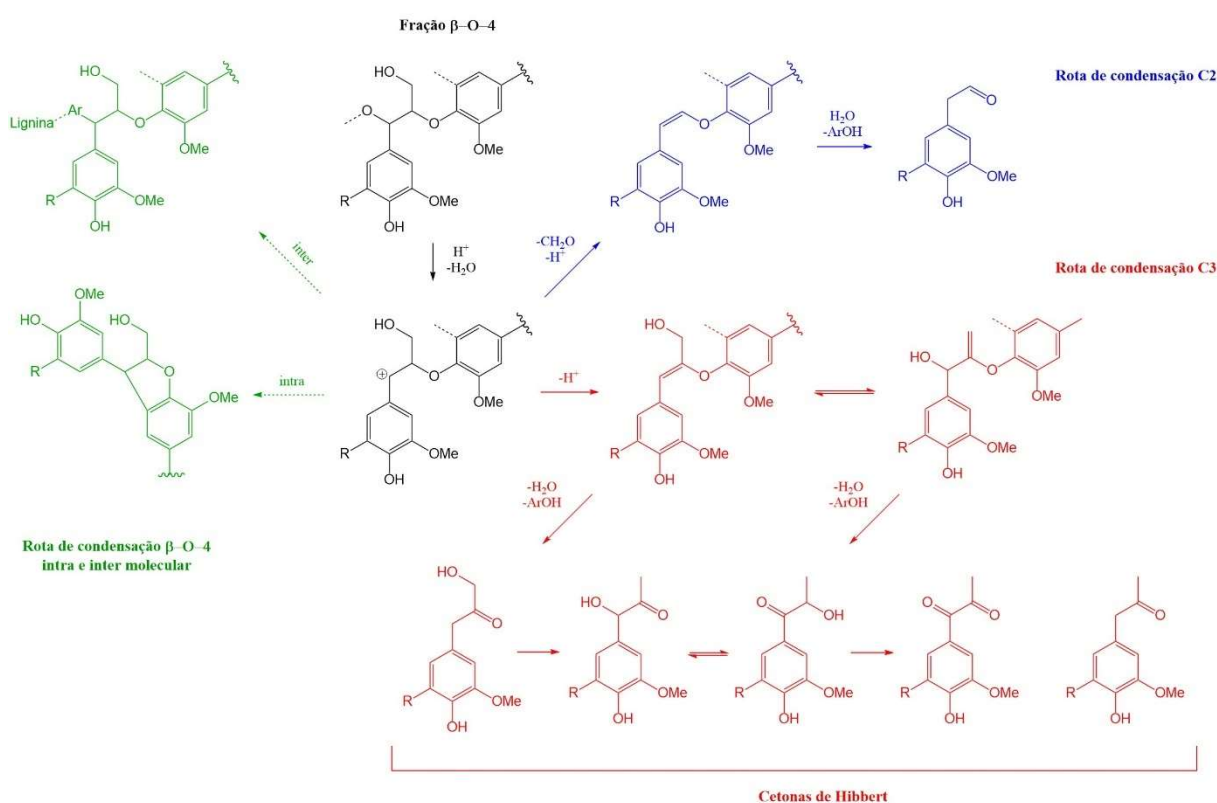


Figura 1-14. Possíveis rotas de condensação na acidólise de lignina^{14,74}.

Empregar catálise heterogênea diretamente durante o fracionamento de lignocelulose e converter a lignina nativa em produtos de baixo peso molecular é uma tecnologia emergente para a produção de monômeros de lignina de alto rendimento^{23,75,76}. Este processo também é denominado como "*reductive catalytic fractionation*" (RCF) de lignocelulose ou processos "*lignin first*". A vantagem de converter a lignina libertada da lignocelulose *in situ* é que rendimentos geralmente mais elevados e seletividade para monômeros aromáticos podem ser obtidos devido à maior fracção de ligações β -O-4 cliváveis no substrato ainda não modificado. Os processos RCF desenvolvidos atualmente normalmente utilizam catalisadores de metais nobres (Pd/C ou Ru/C) ou operados sob alta temperatura (180-250 °C). Recentemente, um processo de

duas etapas, denominado LignoFlex, utilizou um catalisador de baixo custo (CuPMO) na conversão catalítica completa de biomassa lignocelulósica em condições brandas⁷⁷. Esse processo, que possui uma alta seletividade do monômero fenólico obtido, bem como utiliza todas as frações da biomassa, foi um dos pilares dos capítulos desenvolvidos nessa tese.

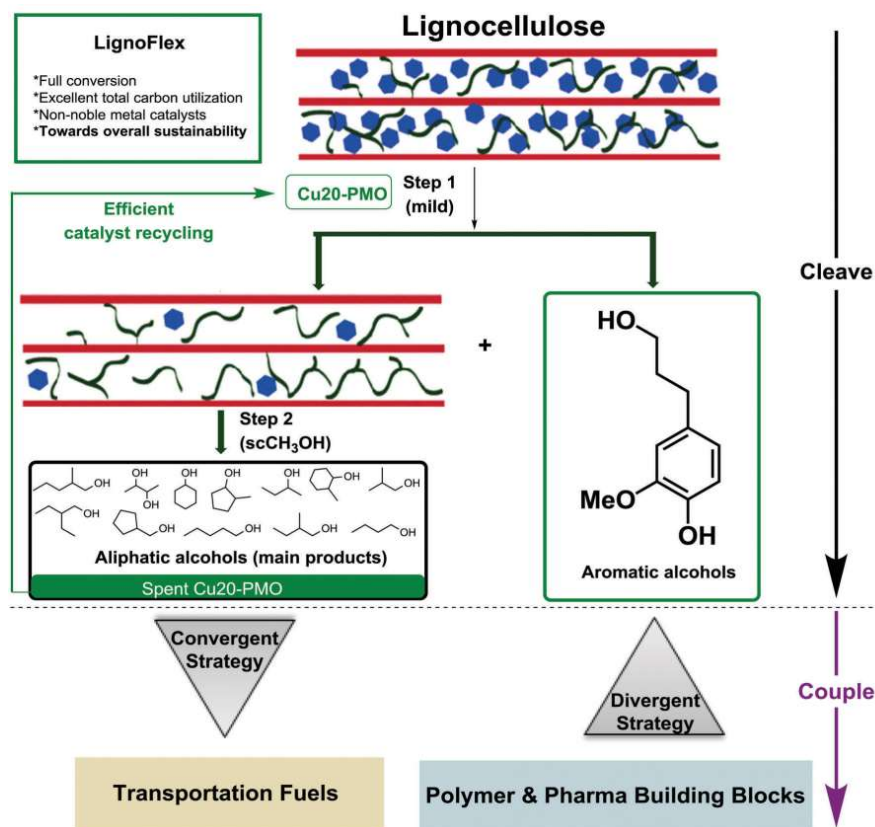


Figura 1-15. Estratégia de aproveitamento de biomassa lignocelulósica pelo processo LignoFlex⁷⁸ em duas etapas, i.e., *cleave* (clivar) e *couple* (acoplar).

1.2. Escopo da tese

Essa tese teve por objetivo avaliar a utilização de rotas catalíticas no processo de valorização de lignina e outros derivados da biomassa lignocelulósica. Um resumo gráfico dos capítulos descritos a seguir é apresentado na Figura 1-16.

No Capítulo 2 é apresentada a síntese e caracterização de catalisadores de níquel suportados em hidroxiapatita, óxido derivado de hidrotalcita e alumina. Uma atenção adicional foi dedicada ao método de preparação da hidroxiapatita pelo uso de diferentes técnicas pós-síntese (autoclave, ultrassom, micro-ondas). Os catalisadores foram testados, com diferentes solventes, em reações de hidrogenação de quatro compostos aromáticos escolhidos para representar ligações C–C e C–O da lignina.

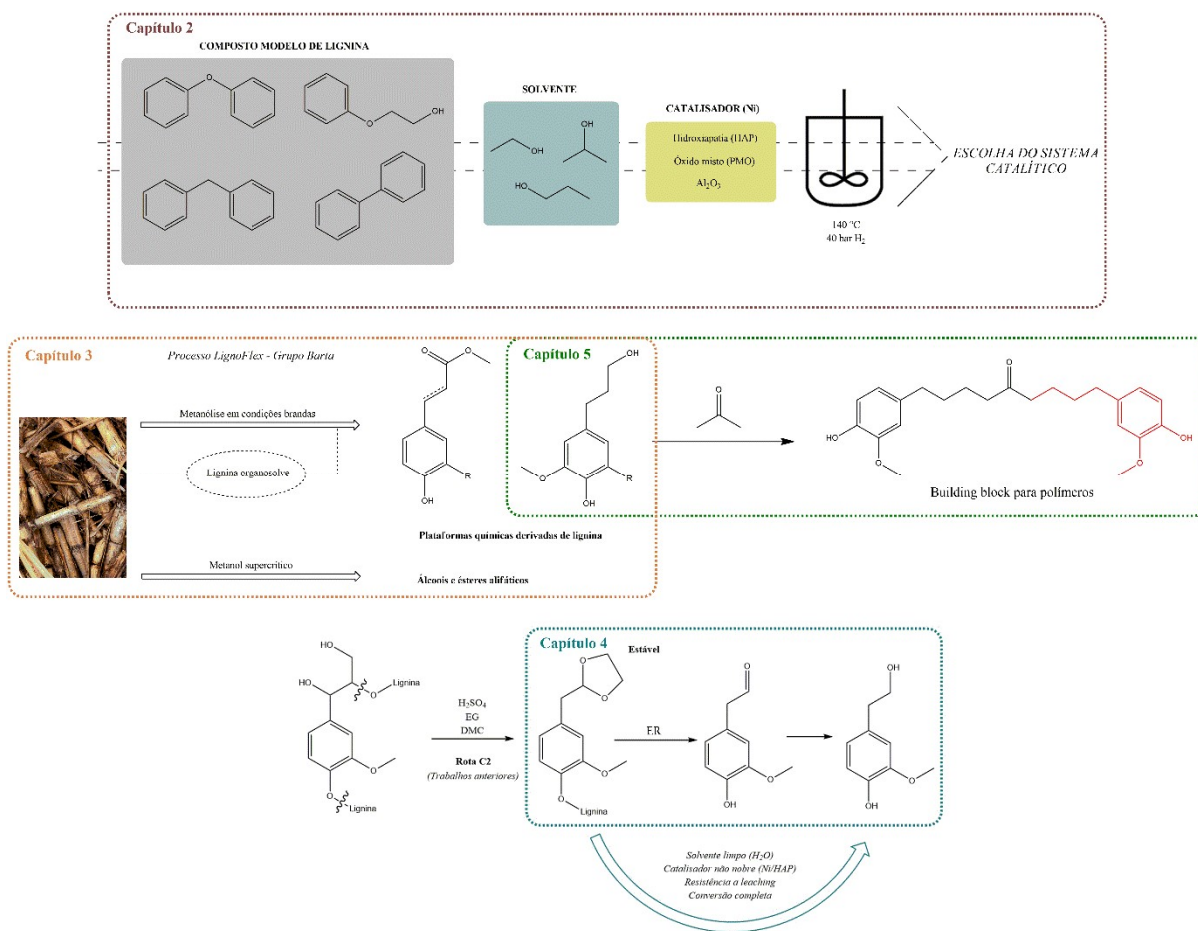


Figura 1-16. Resumo gráfico dos capítulos abordados nessa tese.

No Capítulo 3 é avaliada a aplicabilidade de um processo RCF (Lignoflex) na despolimerização catalítica do bagaço de cana-de-açúcar em uma única etapa e a obtenção de ésteres de ácidos hidroxicinâmicos. Os resultados foram comparados com a despolimerização de uma lignina organosolve (processo de duas etapas). Os monômeros aromáticos foram quantificados e a obtenção dos hidroxicinamatos é considerada promissora para síntese de polímeros e fármacos.

No Capítulo 4 é estudada a reação de hidrólise e hidrogenação de um acetal cíclico derivado do processo de despolimerização de biomassa com proteção com etilenoglicol. Foram avaliados catalisadores de metal suportados em hidroxiapatita e catalisadores comerciais. As reações foram realizadas em diferentes temperaturas e os parâmetros cinéticos foram estimados.

No Capítulo 5 é apresentada uma rota para valorização do álcool dihidroconiferílico (1G) pelo acoplamento catalítico com acetona. Inicialmente foram realizados testes com um composto modelo (3-fenilpropanol) e as melhores condições de reação determinadas. Em condições severas, pela primeira vez foi observado acoplamento do álcool fenólico com acetona.

1.3. Execução da tese

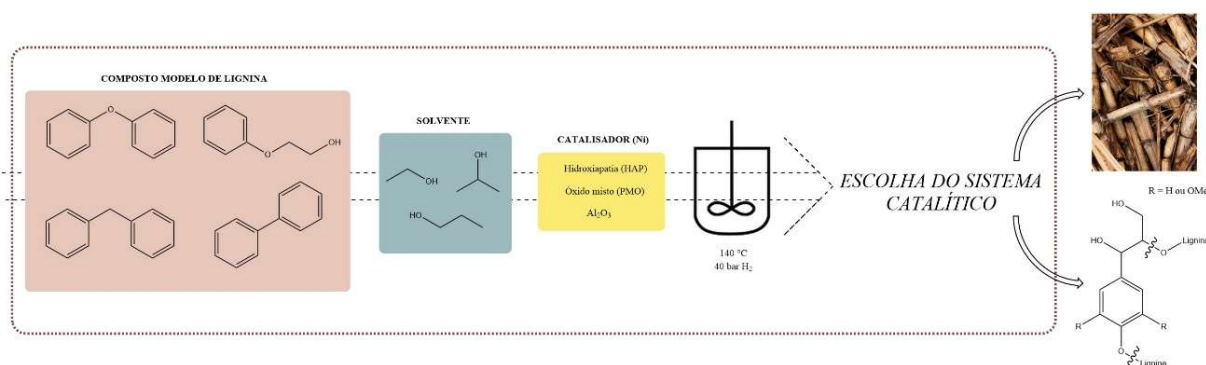
Esse trabalho foi desenvolvido nas seguintes unidades:

- Laboratório para o Estudo de Processos de Adsorção e Catálise, LEPAC, do Departamento de Engenharia de Processos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Supervisão: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença.
- Grupo de Química Orgânica Sintética do Stratingh Institute da Universidade de Groningen (Holanda). Supervisão: Prof^ª. Dr^a. Katalin Barta.
- Departamento de Química Orgânica e Bio-orgânica do Instituto de Química da Universidade de Graz (Áustria). Supervisão: Prof^ª. Dr^a. Katalin Barta.

2. HIDROTRATAMENTO DE COMPOSTOS MODELO DE LIGNINA POR CATALISADORES DE NÍQUEL

Resumo

Compostos modelo de lignina são geralmente utilizados como uma primeira ferramenta no entendimento dos mecanismos envolvidos na despolimerização de lignina e obtenção de monômeros aromáticos. Catalisadores metálicos e óxidos derivados de hidrotalcita tem se mostrados eficientes na quebra de ligações C–O de compostos modelo. No entanto, potenciais catalisadores devem ser ativos também na hidrogenólise de ligações C–C. Nesse contexto, catalisadores de níquel suportados em alumina, óxido (Mg,Al) derivado de hidrotalcita e hidroxiapatita foram testados em reações de hidrotratamento de quatro compostos modelo, cada um representando uma ligação da macromolécula: difenil éter (4–O–5), 2-fenóxi-etanol (β -O–4), difenilmetano (α -1) e bifenilo (5–5'). Como o uso da hidroxiapatita como catalisador foi pouco explorado até o momento um estudo preliminar sobre diferentes métodos de preparação da hidroxiapatita foi realizado. Cinco amostras de hidroxiapatita foram preparadas por coprecipitação. Em seguida, os sólidos foram tratados com ultrassom, micro-ondas, autoclave ou sem tratamento. Todos os cinco sólidos sintetizados apresentaram a mesma composição de *bulk* e diferentes composições Ca/P na superfície, resultando em diferentes características ácidas e básicas. Os catalisadores foram ativos em reações de hidrogenação dos compostos modelo, mas não provocaram rompimento das ligações C–C e C–O nas condições de reação avaliadas. O catalisador Ni/HAP apresentou as maiores taxas de giro para todos os compostos modelo, exceto bifenilo, sendo incluído como catalisador nas reações dos capítulos posteriores.



Esse capítulo será publicado como:

Brasil, H., Bittencourt, A., Yokoo, K. & Valença, G. P. Synthesis modification and surface modelling of hydroxyapatite for ethanol conversion.

2.1. Introdução

Frente às dificuldades encontradas ao se trabalhar com a lignina como material de partida, principalmente no que tange à caracterização de seus inúmeros produtos de reação, muitas pesquisas fazem uso de compostos modelos que objetivam representar as ligações existentes na macromolécula de lignina. As reações envolvendo esses compostos devem ser usadas como estratégia para melhor compreender as reatividades e seletividades dos grupos funcionais, bem como o modo em que ligações específicas (β -O-4, 4-O-5, etc.) são quebradas¹⁴. Além disso, o estudo da hidroxidesoxigenação desses compostos modelo é relevante para a valorização do bio-óleo resultante da pirólise de lignina, cuja composição contém até 40% de aromáticos oxigenados⁵⁶. Os compostos modelos de lignina (monômeros e dímeros) geralmente são utilizados em estudos de investigação do mecanismo de quebra de ligações específicas e em testes de catalisadores. Alguns dos compostos modelo encontrados na literatura^{56,64,79-83} são apresentados na Figura 2-1.

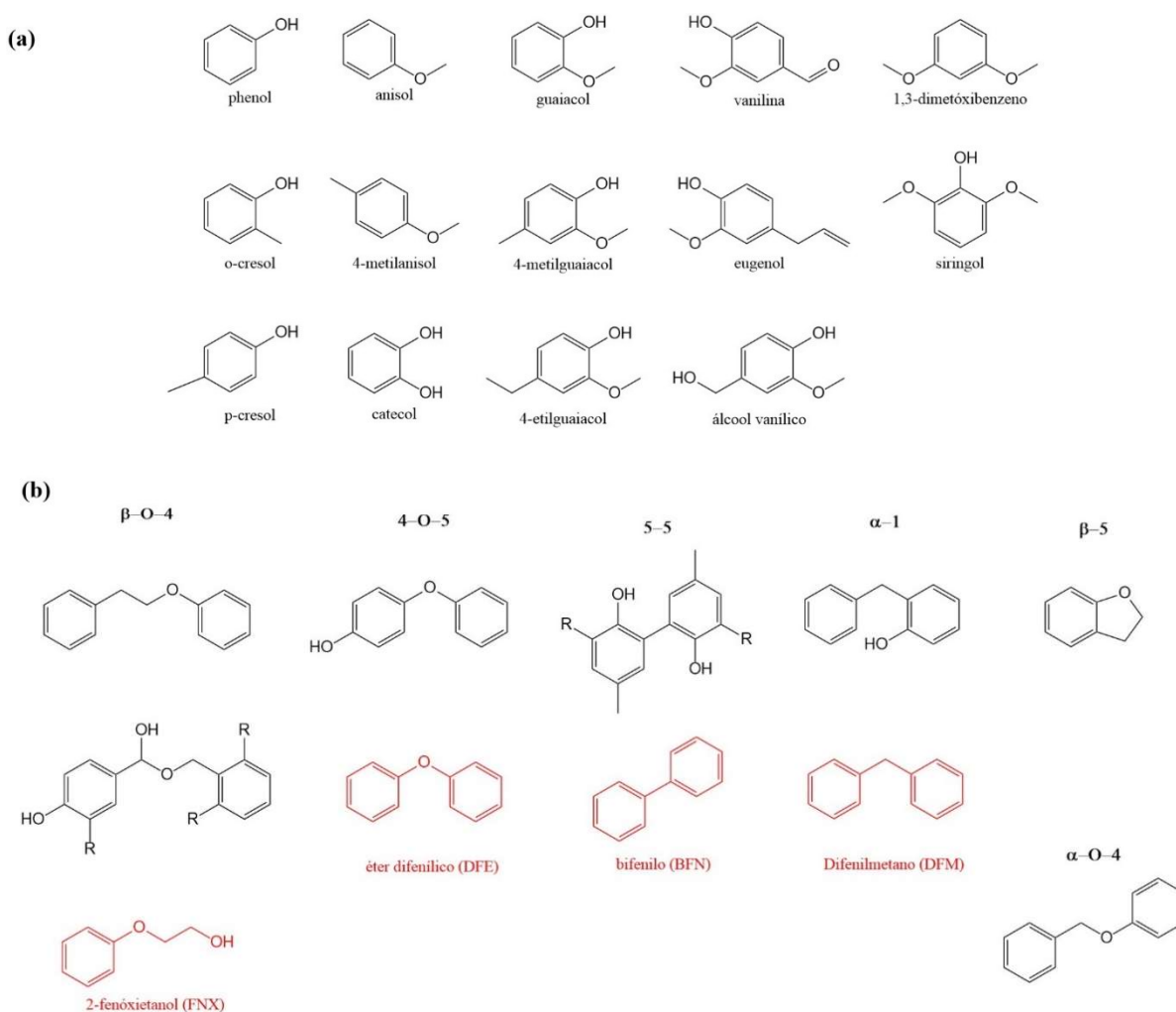


Figura 2-1. Compostos modelos de lignina do tipo (a) monômero e (b) dímero (R=H ou OMe). Os compostos em vermelho foram estudados nessa tese.

Os compostos modelo são uma ferramenta eficiente em estudos iniciais sobre a despolimerização de lignina. No entanto, a lignina é uma macromolécula muito mais complexa e heterogênea. Portanto, é preferível se utilizar compostos que combinem um ou mais tipos de ligação para que os resultados representem de forma mais confiável a reatividade da lignina. Rotas sintéticas foram desenvolvidas e alguns compostos modelo avançados são apresentados na Figura 2-2.

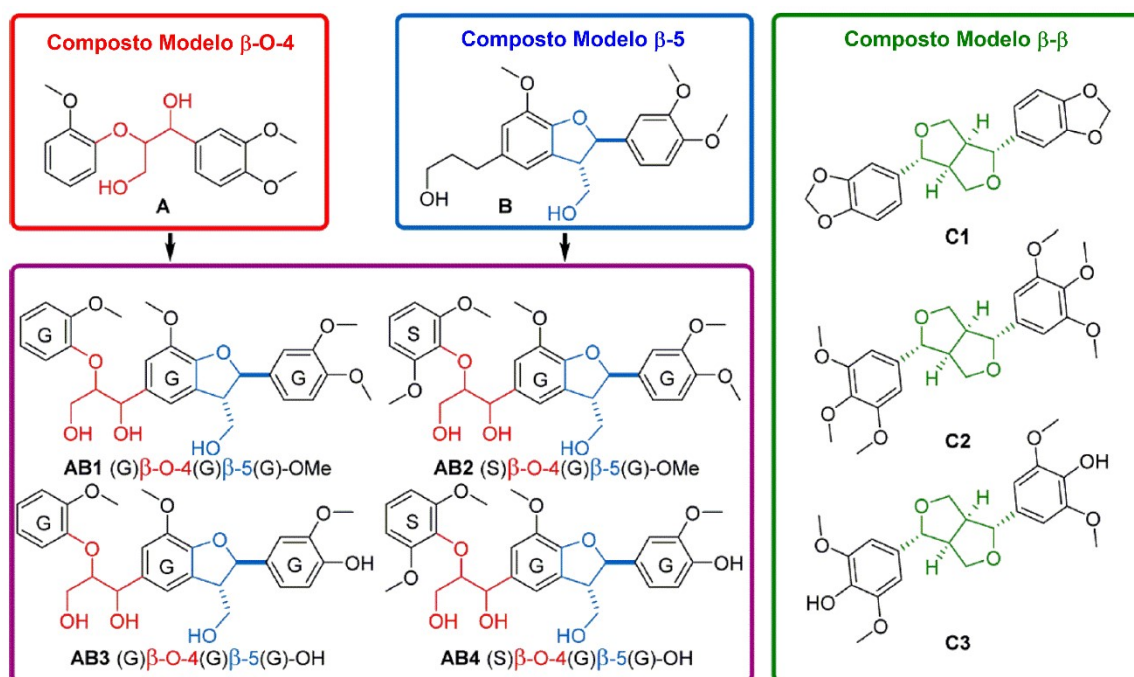


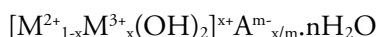
Figura 2-2. Compostos modelo avançados de lignina⁸⁴.

Como discutido no capítulo anterior, catalisadores metálicos tem se mostrado eficiente na despolimerização de lignina via rota redutiva e na hidrogenólise de compostos modelo. Apesar de catalisadores constituídos de metais nobres serem ativos, busca-se constantemente alternativas de menor custo. Nesse sentido, catalisadores de níquel têm sido estudados na hidrogenólise de compostos modelo de lignina das ligações α -O-4, β -O-4 e 4-O-5⁸⁵⁻⁸⁹.

Nesse capítulo, catalisadores de níquel foram utilizados na reação de hidrogenólise e hidrogenação de quatro compostos modelo de lignina. Três suportes catalíticos foram avaliados. O primeiro foi uma alumina (Al_2O_3) adquirida comercialmente, bastante conhecida e utilizada em diversos processos industriais. Os outros dois suportes escolhidos foram um óxido misto (Mg, Al) derivado de hidrotalcita e a hidroxiapatita. Esses últimos serão detalhados a seguir.

2.1.1. Hidrotalcitas e óxidos mistos

As hidrotalcitas (HTC) são materiais da classe dos hidróxidos duplos lamelares. Esses sólidos são formados por lamelas do tipo brucita. Uma fração dos metais bivalentes, coordenados octaetricamente por grupos hidroxilas, são substituídos por cátions trivalentes, resultando em lamelas carregadas positivamente. Moléculas de água e ânions de compensação (orgânicos ou inorgânicos) se localizam no espaço interlamelar. A fórmula geral que descreve a composição química das HTC é:



Em que M^{2+} é o cátion metálico bivalente, M^{3+} é o cátion metálico trivalente, A^{m-} é o ânion de compensação, x é a razão molar $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ e n é o estado de hidratação da HTC⁹⁰. A estrutura da HTC é representada na Figura 2-3.

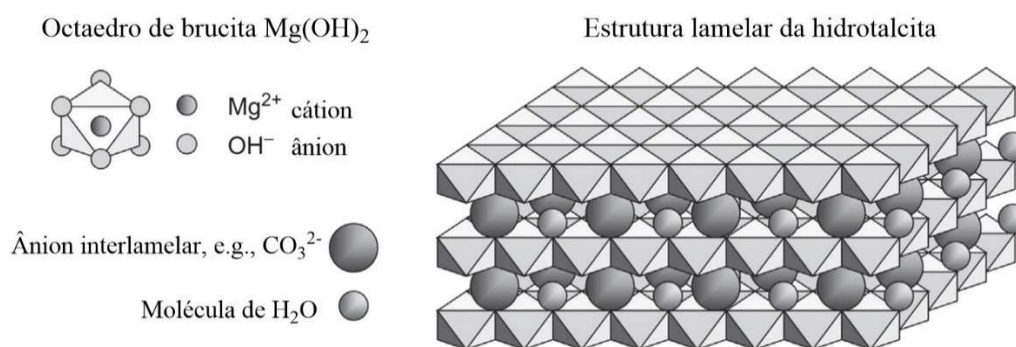


Figura 2-3. Representação esquemática da estrutura da HTC⁹¹.

A HTC pode ser sintetizada por diversos métodos, tais como coprecipitação^{92,93}, síntese sol-gel^{94,95} e síntese eletroquímica⁹⁶. Os métodos de precipitação (em pH variável e constante) e o método de substituição do ânion interlamelar são os mais empregados devido à simplicidade e à similaridade dos resultados⁹⁷. Os cátions metálicos envolvidos na síntese da HTC devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50 a 0,74 Å, correspondendo a valores próximos do raio iônico do cátion Mg^{+2} (0,65 Å). A formação da estrutura lamelar da HTC também depende da razão entre os cátions bivalentes e trivalentes. Valores sugeridos de x , $[M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})]$, variam entre 0,2 e 0,4, o que corresponde a uma razão catiônica (M^{2+}/M^{3+}) de 1,5 a 4^{98,99}. Em relação aos ânions interlamelares, foi estabelecida uma ordem comparativa de seletividade para os ânions monovalente¹⁰⁰: $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ e ânions bivalentes: $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$.

Os parâmetros de cela unitária permitem analisar a rede cristalina da HTC (Figura 2-4). O tamanho dos cátions influencia o parâmetro a , permitindo acompanhar o efeito da substituição catiônica nas HTC.

O espaçamento basal interlamelar de camadas subjacentes influencia no parâmetro c , sendo responsável pela configuração (romboédrica) da hidrotalcita⁹⁸.

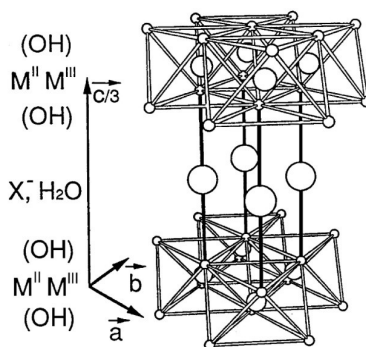


Figura 2-4. Representação idealizada da rede cristalina da HTC⁹⁸.

A decomposição térmica da HTC varia de acordo com a composição química, quantidade relativa entre cátions bivalentes e trivalentes, cristalinidade da amostra e atmosfera utilizada na decomposição. A calcinação das HTC produz os óxidos mistos (PMO – *porous metal oxides*) e a perda de massa acontece em três estágios: (1) remoção de água adsorvida da superfície externa e da região interlamelar até aproximadamente 300 °C; (2) remoção de grupos hidroxila das lamelas e (3) remoção do ânion interlamelar até 700 °C – Figura 2-5.

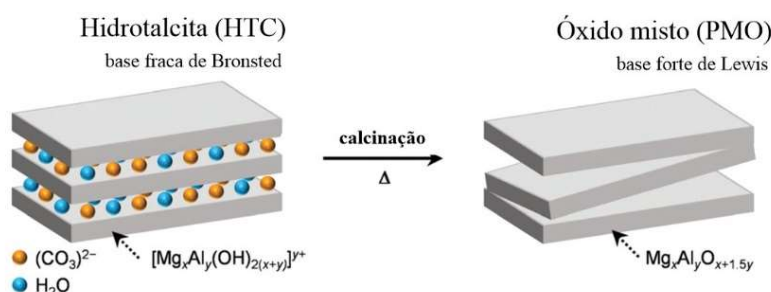


Figura 2-5. Calcinação das hidrotalcita para produção de óxidos mistos¹⁰¹.

Os compostos do tipo HTC são bastante utilizados como precursores para outros materiais ativos e aplicados em adsorção, catálise, liberação de drogas, entre outros, favorecidos pela presença de ânions altamente móveis e a basicidade das camadas superficiais¹⁰². Na área de catálise, a HTC e seus óxidos mistos derivados são utilizados como catalisadores heterogêneos básicos (Figura 2-6). A atividade catalítica desses materiais pode ser controlada por meio de ajustes nos parâmetros de síntese e pela combinação de cátions bivalentes e trivalentes e dos ânions interlamelares^{103,104}.

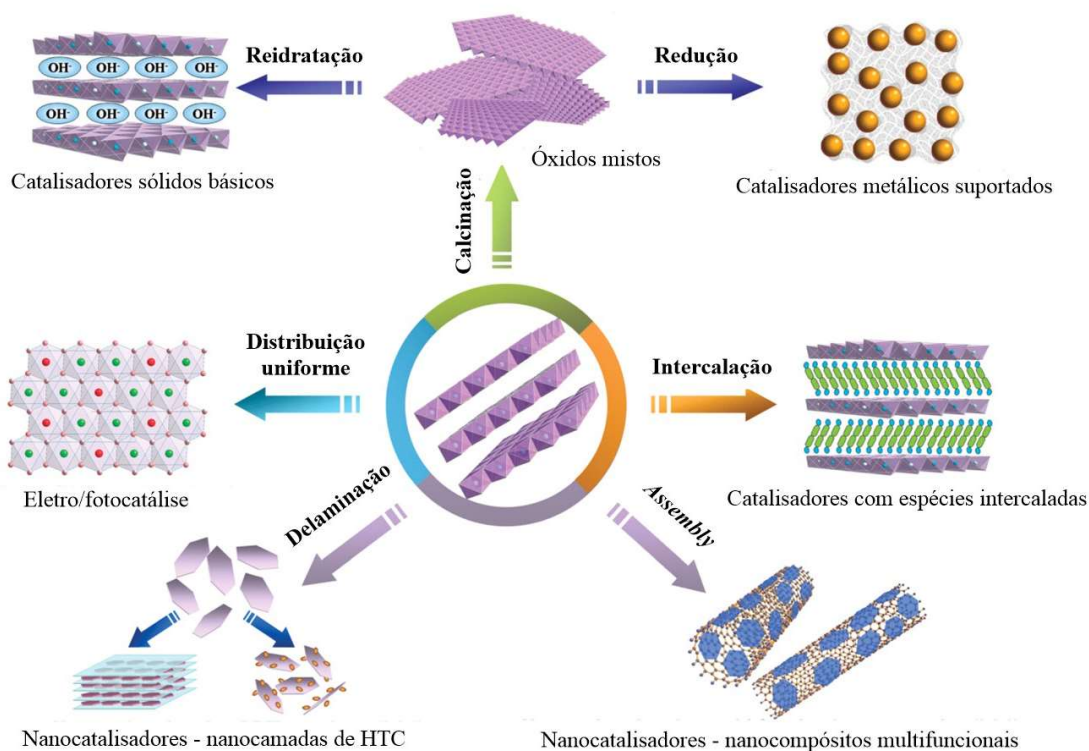


Figura 2-6. Rotas sintéticas para preparação de catalisadores derivados de HTC¹⁰⁵.

Além das aplicações como catalisadores industriais (Tabela 2-1), as HTC e os PMO vem sendo estudados como catalisadores na área de química verde em diversas reações, tais como na conversão de glicerol em epiclorigrinalina¹⁰¹, condensação aldólica de furfural e acetona¹⁰⁶, hidrogenação de CO₂ a metanol¹⁰⁷, entre outras. Além disso, os sólidos derivados de HTC constam na literatura entre os catalisadores que já foram estudados em reações com compostos modelo de lignina^{47,68–70}.

Tabela 2-1. Exemplos de HTCs precursoras para indústria de catalisadores após calcinação¹⁰⁸.

HTC precursora	Aplicação catalítica
Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O	Desidratação, suporte catalítico
Ni ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O	Hidrogenação, desalquilação
Ni ₃ Mg ₃ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O	Hidrogenação, desalquilação, craqueamento
Co ₃ Mg ₃ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O	Hidrogenação
Co ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O	Hidrogenação
Ni _{0,90} Co _{0,75} Cu _{0,35} Mg ₄ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O	Hidrogenação, desidrogenação
Cu ₃ Mg ₃ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O	Desidrogenação de alcoóis secundários, hidrogenação de grupos nitro
Cu ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O	Isomerização, hidrogenação de grupos nitro, desidrogenação de alcoóis secundários
Cu ₃ Zn ₃ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O	Desidrogenação de alcoóis secundários, deslocamento de gás d'água a baixa temperatura
Ni ₃ Zn ₃ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O	Hidrogenação
Ni ₃ Mg ₃ Al _{1,8} Cr _{0,2} CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O	Hidrogenação

Estudos recentes demonstraram que catalisadores derivados de HTC com níquel são ativos na quebra da ligação β -O-4 em um composto modelo de lignina, 2-fenoxi-1-feniletanol. Além disso, os catalisadores não foram previamente reduzidos ou exigiram fornecimento de hidrogênio durante a reação, sugerindo o uso de condições mais amenas em relação a outros catalisadores metálicos⁶⁹. Os catalisadores de hidrotalcita intercalados com nitrato também foram testados na despolimerização de lignina e de diferentes compostos modelo de lignina. Esse tipo de catalisador foi ativo na quebra das ligações β -O-4, mas não na quebra das ligações 4-O-5⁹⁷.

Óxidos mistos de NiAlMg foram na despolimerização da lignina de casca de arroz com rendimentos de monômeros fenólicos de 10,3%¹⁰⁹. Sólidos do tipo CuNiAlPMO foram eficientes na catálise básica da despolimerização de lignina alcalina em bio-óleo assistida por micro-ondas. O máximo rendimento de bio-óleo obtido foi de 60,1% a 160 °C por 80 min⁴³. O mesmo tipo de catalisador (CuNiAlPMO) foi testado na hidrogenólise de lignina alcalina em etanol supercrítico, resultando em um rendimento máximo de bio-óleo de 81,8%¹¹⁰.

Catalisadores de cobre derivado de HTC foram usados na reação com um composto modelo de lignina (di-hidrobenzofurano-DHBF) usando metanol supercrítico como fonte de hidrogênio⁶⁸ e na despolimerização catalítica de lignina organossolve em condições brandas (140–220 °C)⁴⁷. Nessa última, o catalisador foi eficiente em converter uma lignina de baixo peso molecular em uma mistura de produtos aromáticos sem formação de coque.

Diversos óxidos mistos derivados de HTC (PMO), tais como Cu,Mg-Al-CO₃, foram usados como catalisadores na reação de despolimerização de lignina alcalina em etanol supercrítico. A atividade catalítica desses sólidos foi consideravelmente superior que outros catalisadores suportados de cobre, como MgO ou γ -alumina⁷⁰. A maior conversão da reação de despolimerização (36% wt.) foi obtida com o catalisador derivado de HTC e os principais produtos foram monômeros aromáticos, sem ocorrência de repolimerização.

Recentemente, catalisadores bimetálicos de níquel e cobre foram estudados na conversão de um composto modelo de lignina da ligação 4-O-5 em etanol e isopropanol como solventes¹⁰⁴. Os catalisadores apresentaram a máxima densidade de sítios ácidos e básicos na composição equimolar de Ni/Cu e foram eficientes na quebra da ligação C-O do composto modelo, atingindo conversão máxima de 71 % em etanol como solvente.

Os sólidos PMO também são ativos como catalisadores na pirólise catalítica de lignina. Catalisadores de MgAlPMO levaram a rendimentos de desoxigenação e energia do bio-óleo a níveis

equiparáveis aos obtidos com a zeólita ácida ZSM-5, geralmente empregada na pirólise rápida catalítica de biomassa¹¹¹.

2.1.2. Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HAP) é um hidroxifosfato de cálcio cuja composição, estequiometria e cristalografia são bem definidas. A HAP apresenta fórmula química $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ e é geralmente escrita como $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ para denotar a presença de 2 moléculas por célula unitária. A HAP é um biomaterial que corresponde de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes¹¹². Logo, é um biomaterial utilizado geralmente nas áreas médica e odontológica devido à sua biocompatibilidade^{113,114}. A estrutura da HAP está representada na Figura 2-7.

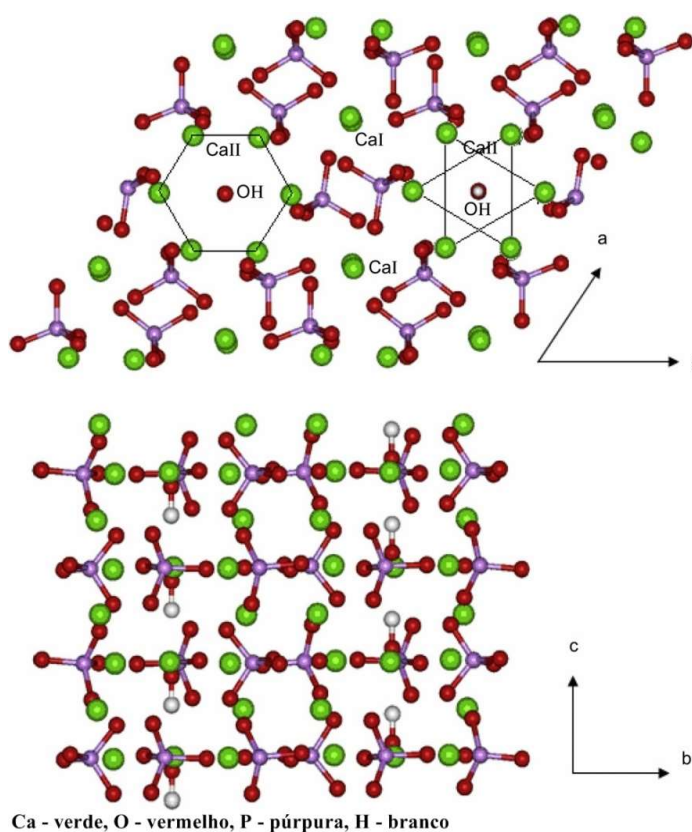


Figura 2-7. Representação esquemática da estrutura da HAP¹¹⁵.

A HAP ocorre raramente na natureza, porém sua estrutura é similar à da fluorapatita (com o OH^- ocupando os sítios do F^-)¹¹⁶. Esses minerais são constituintes de várias rochas ígneas e metamórficas, especialmente em calcários cristalinos¹¹⁷. A célula unitária da HAP contém 10 íons Ca^{2+} localizados em sítios não equivalentes, isto é, quatro no sítio I [Ca(I)] e seis no sítio II [Ca(II)]. Sua estrutura é constituída a partir de uma rede tridimensional de Ca-O e poliedros de PO_4^{3-} e cristaliza no sistema hexagonal com grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$, onde P indica um sistema hexagonal primitivo¹¹⁸. Os íons Ca^{2+} no sítio I estão alinhados em

colunas, enquanto os íons Ca^{2+} do sítio II estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura (Figura 2-8)¹¹⁹.

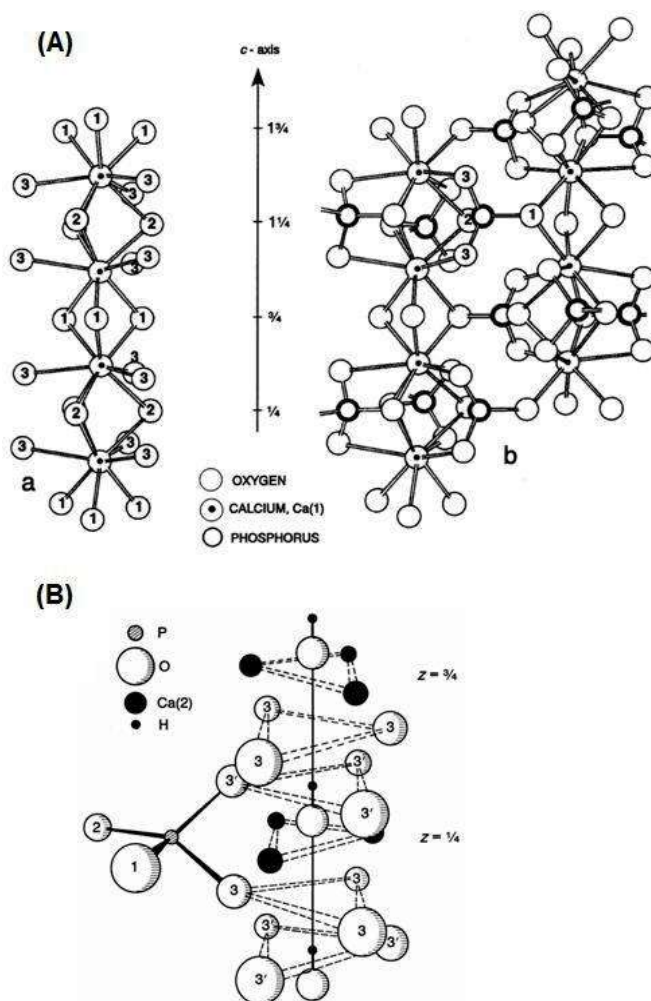


Figura 2-8. Sítios de (A) Ca(I) e (B) Ca(II) na HAP ao longo do eixo c ¹²⁰.

Os cátions do sítio I estão coordenados a 6 átomos de O, pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4^{3-} , e também a 3 outros átomos de O, relativamente distantes. Os cátions do sítio II estão no mesmo plano dos PO_4^{3-} e sua substituição afeta mais intensamente o parâmetro a ¹²⁰. A existência de dois sítios de íons Ca^{2+} traz consequências importantes para a HAP que contém impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza¹¹⁹.

A estrutura da hidroxiapatita permite substituições catiônicas e aniônicas isomorfas com grande facilidade¹²¹. O Ca^{2+} pode ser substituído por metais tais como o Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , etc.; os grupos PO_4^{3-} por CO_3^{2-} e VO_4^{3-} e as OH^- por CO_3^{2-} , F^- e Cl^- . Essas substituições podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e a solubilidade da estrutura da hidroxiapatita¹¹⁹.

Uma das técnicas de síntese de HAP mais utilizada é a técnica de precipitação, que envolve reações em via úmida entre precursores de Ca e P com controle de temperatura e pH da solução¹²². A HAP sintética possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração. Na ortopedia existe interesse em utilizá-la como revestimento de próteses metálicas para promover a ligação interfacial estável entre o material implantado e o tecido vivo¹²³. Ademais, esse sólido é um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos^{112,124}.

A HAP sintética pode ter aplicações fora das áreas supracitadas. Na linha de controle ambiental, a HAP vem sendo estudada como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados poluentes provenientes da indústria metalúrgica e da incineração do lixo industrial e na remoção de metais pesados, não somente de águas e solos contaminados, como também de dejetos industriais¹²¹.

Na área de catálise heterogênea a HAP ainda é pouco explorada. Uma das primeiras aplicações da HAP como catalisador foi 1991 no craqueamento de amidas orgânicas¹²⁵. Recentemente, esse sólido foi testado como adsorvente para tratamento de água¹²⁶ e como catalisador em diversas reações, tais como na síntese de pentoses¹²⁷, hidrogenação de ácido levulínico¹²⁸ e na conversão de etanol¹²⁹⁻¹³⁴. A presença de ambos os sítios ácidos e básicos na estrutura da hidroxiapatita faz dela um interessante catalisador. Os íons de Ca^{2+} são sítios ácidos de Lewis e as frações PO-H são sítios ácidos de Brønsted, enquanto o íon OH^- é um sítio básico^{133,135,136}. Diferentes razões Ca/P resultam em diferentes propriedades catalíticas da hidroxiapatita. Assim, uma baixa razão Ca/P de 1,50 faz da hidroxiapatita um catalisador ácido, enquanto uma alta razão Ca/P de 1,67 faz da HAP um catalisador básico. Quando a razão Ca/P está entre 1,50 e 1,67, a HAP possui propriedades catalíticas ácidas e básicas¹²⁹.

A importância da acidez e basicidade da hidroxiapatita é evidente na conversão do etanol. A hidroxiapatita ácida com uma baixa razão Ca/P pode desidratar o etanol a etileno com alta seletividade. A hidroxiapatita básica com uma alta razão Ca/P desidrogena etanol a acetaldeído. A desidrogenação é catalisada nos sítios de Ca-O^{132} . O equilíbrio adequado de sítios ácidos e básicos fracos na superfície da HAP permite um efetivo acoplamento de Guerbet do etanol em álcoois superiores com alta seletividade^{129,130,133,137-142}. O acoplamento de Guerbet envolve uma série de reações consecutivas: desidrogenação, aldolização, desidratação e hidrogenação^{143,144}.

Até o momento, as pesquisas com a hidroxiapatita se focaram majoritariamente em sua morfologia e biocompatibilidade. Logo, não há uma quantidade satisfatória de dados a respeito de modificações na síntese da HAP para fins de uso como catalisador. Além disso, as publicações até o momento envolvendo hidroxiapatita e lignina tratam da produção de bio-revestimentos compósitos¹⁴⁵ e nanofibras para mineralização de HAP¹⁴⁶. Até o momento, apenas um registro foi encontrado sobre o uso de catalisadores bifuncionais de Ru/HAP aplicado na quebra de ligações de ésteres aromáticos¹⁴⁷.

2.1.3. Objetivos

- Estudar o efeito de diferentes tratamentos pós-síntese na atividade catalítica da hidroxiapatita;
- Avaliar o efeito do suporte catalítico de catalisadores de níquel suportado quanto às suas propriedades ácido-básicas. Os suportes estudados foram: alumina (Al_2O_3), óxido derivado de hidrotalcita (PMO) e hidroxiapatita (HAP);
- Identificar o sistema catalítico mais promissor a ser utilizado na despolimerização de lignina a partir de reações modelo com moléculas de menor complexidade.

2.2. Procedimento experimental

Os procedimentos experimentais podem ser divididos da seguinte forma:

1. Preparação dos catalisadores suportados. Os catalisadores foram preparados por impregnação por umidade incipiente, mantendo fixo um teor de 5% em massa de níquel impregnado. O teor nominal de 5% em massa de metal impregnado foi fixado após análise da literatura, cujo teor estudado variou principalmente entre 5 e 10%^{69,97,167-169}. O efeito do suporte catalítico quanto às suas propriedades ácido-básicas foi avaliado. Foram escolhidos como suportes: alumina (Al_2O_3), óxido derivado de hidrotalcita (PMO) e hidroxiapatita (HAP);

2. Estudo das propriedades estruturais, químicas e morfológicas dos catalisadores pelas seguintes técnicas:

- a) Difração de raios-X (XRD) para determinação da estrutura cristalina;
- b) Fluorescência de raios-X (XRF) para determinação da composição dos catalisadores;
- c) Adsorção de N_2 a 77 K para medida de área superficial específica (método BET) e distribuição do diâmetro de poros (método BJH);
- d) Dessorção a temperatura programada de NH_3 e CO_2 (TPD- NH_3 / TPD- CO_2) para medida da densidade de sítios ácidos e básicos superficiais;
- e) Análise termogravimétricas (TGA) das hidroxiapatitas para determinação do perfil de decomposição térmica;
- f) Espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS) para determinação semi-quantitativa da composição de *bulk* da hidroxiapatita;
- g) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para determinação da composição superficial da hidroxiapatita e natureza química dos elementos.

Note-se que as três últimas análises foram realizadas apenas para as hidroxiapatitas a fim de se avaliar a influência do tratamento pós-síntese.

3. Testes catalíticos com os compostos modelo. Aqui foi avaliada a influência do suporte, solvente e catalisador no hidrotreamento de compostos modelo de lignina. Os compostos modelos utilizados foram:

- a) Fenoxietanol: modelo da ligação β -O-4;
- b) Difenil éter: modelo da ligação 4-O-5;
- c) Difenilmetano: modelo da ligação α -1;
- d) Bifenilo: modelo da ligação 5-5.

2.2.1. Preparo dos catalisadores suportados

Na etapa inicial, foram testados os seguintes suportes: alumina (Al_2O_3 – Grace, pureza 99,2%), óxido derivado de hidrotalcita (PMO) e hidroxiapatita (HAP). O primeiro foi utilizado como recebido pelo fabricante e os dois últimos sintetizados em laboratório.

A síntese do PMO a partir de hidrotalcita foi realizada por coprecipitação e pH variável¹⁷⁰, e envolveu o preparo de duas soluções: uma solução contendo os nitratos precursores de Mg e Al foi gotejada sobre uma solução básica de carbonato de sódio e hidróxido de sódio. O sistema permaneceu sob agitação a 60 °C e foi encaminhado a tratamento hidrotérmico. O precipitado obtido foi calcinado em mufla a 600 °C para obtenção do PMO.

A preparação da hidroxiapatita estequiométrica, de fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, seguiu os procedimentos descritos na patente WO/2016/172771¹²². Resumidamente, 50 mL de uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,6 M foi gotejada sobre 50 mL de uma solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1M a 50 °C. O sistema permaneceu sob agitação e o controle do pH=10,5 foi feito pela adição de uma solução de NH_4OH 25%. Em seguida, a mistura foi filtrada a vácuo após 24 horas ou submetida a um tratamento pós-síntese, conforme descrito a seguir.

Quatro tratamentos pós-síntese para a hidroxiapatita foram avaliados (Tabela 2-2). Após separação e lavagem do precipitado, a HAP foi seca a 120 °C durante 2 horas. Em seguida, os sólidos foram calcinados da temperatura ambiente até 600 °C com uma rampa de 1 °C min⁻¹ e permaneceram em 600 °C por 5 horas.

Tabela 2-2. Condições experimentais dos tratamentos pós-síntese

Amostra	Técnica	Condições
HAP-NT	-	Temperatura ambiente por 24 hours
HAP-AC	Hidrotérmico	Autoclave (80 °C por 2 horas)
HAP-US	Ultrassom	Temperatura ambiente por 2 horas
HAP-MW ₁₀	Micro-ondas	500 W (80 °C por 10 minutos)
HAP-MW ₃₀	Micro-ondas	500 W (80 °C por 30 minutos)

Todos os suportes foram caracterizados por difração de raios-X (XRD), análise termogravimétrica (TGA), fisissorção de N₂ a 77K, dessorção a temperatura programada (TPD) de CO₂ e NH₃. Adicionalmente, as hidroxiapatitas também foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).

Para o estudo nas reações, a hidroxiapatita sintetizada com tratamento ultrassônico foi escolhida para avaliação. Todos os suportes armazenados foram pré-tratados a 600 °C antes da etapa de impregnação. O método de impregnação utilizado foi o de umidade incipiente (UI), envolvendo duas etapas. Primeiramente, foi determinado o volume de ponto úmido do suporte, o qual consiste no gotejamento de água, gota a gota, sobre o suporte até a formação de aglomerados e percepção evidente de umidade superficial (realizado em triplicata).

O segundo passo foi o preparo das soluções do sal precursor de níquel (na triagem) e dos demais metais, respeitando o teor metálico do catalisador de 5 % m/m. Após gotejamento das soluções precursoras sobre o suporte a temperatura ambiente, os suportes impregnados foram submetidos novamente a tratamento térmico a 550 °C e os sólidos foram reduzidos em um reator tubular vertical de quartzo com fluxo de H₂ de 100 mL min⁻¹, a 600 °C por 5 horas, e passivados com fluxo de Ar/O₂ até temperatura ambiente.

2.2.2. Difração de raios-X (XRD)

Os dados de XRD foram obtidos no difratômetro PANalytical X'Pert-MPD, usando radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), velocidade de varredura de 0,04 ° s⁻¹, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Os picos foram identificados e indexados pelo software X'Pert HighScore, versão (2.1b). Foi utilizado o banco de dados International Center for Diffraction Data (ICDD). A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração, pertencente à Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (LRAC/ FEQ/ UNICAMP).

Os parâmetros de rede dos sólidos foram calculados pelo programa CRLSQ, cedido pelo Prof. Dr. Thomas Scheller (UFPA). O tamanho médio dos cristais foi calculado com a fórmula de Debye-Scherrer (Equação 2.1) utilizando o valor de largura a meia altura (FWHM) do pico mais intenso. Nesse caso, pico (003) para os precursores HTC e pico (200) dos catalisadores PMO.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 2.1$$

Em que:

D = tamanho médio de cristais (Å);

K = fator de forma adimensional (valor adotado = 0,9);

λ = comprimento de onda dos raios-x (1,5406 Å para CuK α 1);

β = largura do pico na metade de sua altura (rad);

θ = ângulo de difração.

Para a hidroxiapatita, o tamanho médio dos cristais foi determinado pelo método Williamson-Hall a partir dos valores da largura a meia altura dos picos de difração, obtidos após refinamento Rietveld.

2.2.3. Fluorescência de raios-X (XRF)

As análises de XRF foram realizadas em um espectrômetro PANalytical Axios (1 kW). A amostra foi misturada com um fundente contendo 67% de tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇) e 33% de metaborato de lítio (LiBO₂) na proporção aproximada de 1:8 em massa (amostra:fundente) e os resultados foram analisados no software Omnia da PANalytical. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração, pertencente à Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (LRAC/ FEQ/ UNICAMP).

2.2.4. Fisissorção de N₂ a 77 K

Para as análises de fisissorção de N₂ a 77 K foi utilizado um equipamento Micromeritics ASAP 2020 no Laboratório para Estudos de Processos de Adsorção e Catálise, pertencente à Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (LEPAC/ FEQ/ UNICAMP). Uma amostra de aproximadamente 200 mg dos suportes puros e impregnados foi pesada e tratada sob vácuo antes da análise em temperaturas próximas a 300 °C. A isoterma de adsorção BET¹⁷¹ foi utilizada para a determinação da área superficial específica total. Nesse método, é medida a quantidade de N₂ adsorvido a cada pressão e determinado o volume necessário para cobrir a monocamada (Equação 2.2).

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)p}{CV_m p_0} \quad 2.2$$

Em que p é a pressão do gás na temperatura do experimento, p_0 é a pressão de saturação do gás na temperatura do experimento, C é constante relacionada ao calor de adsorção em monocamada e ao calor de condensação do adsorbato nas demais camadas, V_a é o volume total de gás adsorvido e V_m é o volume de gás adsorvido na monocamada. Com a informação sobre o volume ocupado pela monocamada, pode-se determinar a área superficial específica pela Equação 2.3.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_{N_2}}{V_{N_2} m} \quad 2.3$$

Em que S_{BET} é a área superficial específica, V_m é o volume de gás adsorvido na monocamada, N_A é o número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ moléculas mol^{-1}), A_{N_2} é a área da seção transversal de uma molécula de N_2 adsorvida ($0,162 \text{ nm}^2 \text{ molécula}^{-1}$), V_{N_2} é o volume molar do N_2 e m é a massa da amostra analisada.

2.2.5. Dessorção a temperatura programada de CO_2 e NH_3 (TPD- CO_2 /TPD- NH_3)

Na técnica de TPD, foi preparado um leito com o material sólido pelo qual se faz passar um fluxo da molécula “sonda”, isto é, CO_2 para estudo dos sítios básicos e NH_3 (10%) para estudo dos sítios ácidos. Os gases foram adsorvidos até a saturação e, posteriormente, a amostra foi purgada com fluxo de hélio. O leito foi aquecido gradativamente, dessorvendo as moléculas de NH_3 ou CO_2 que foram detectadas por um detector de condutividade térmica (TCD). As análises de TPD- CO_2 e TPD- NH_3 foram conduzidas no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920 no Laboratório para Estudos de Processos de Adsorção e Catálise, pertencente à Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (LEPAC/ FEQ/ UNICAMP).

2.2.6. Composição química (EDS e XPS) – Hidroxiapatita

Os teores de cálcio (Ca) e fósforo (P) foram medidos no *bulk* por espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS) e na superfície por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). A análise de EDS foi realizada pelo Prof. Thiago Costa, do Instituto Federal do Pará. Os espectros XPS foram obtidos com um analisador esférico VSW HA-100 e uma radiação $\text{AlK}\alpha$ monocromada ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) pelo Prof. Richard Landers do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP. Os espectros de alta resolução foram medidos com energias de passagem do analisador constantes de 44 eV . Essa energia produz uma largura a meia altura (FWHM) de $1,6 \text{ eV}$ para a linha Au ($4f_{7/2}$). A pressão foi mantida abaixo de $2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ durante a análise. As amostras foram fixadas a um porta-amostras de aço inoxidável com fita condutora dupla face e analisadas sem preparação adicional. O carregamento de superfície foi corrigido deslocando todos os espectros de modo que a linha C1s devido ao carbono adventício estivesse em $284,6 \text{ eV}$. O ajuste de curva foi realizado usando formas de linhas gaussianas. Um background de Shirley foi subtraído dos dados.

2.2.7. Análise termogravimétrica (TGA) – Hidroxiapatita

A estabilidade térmica dos sólidos foi avaliada pela análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento SHIMADZU TGA-50M com uma balança microanalítica (Mettler Toledo MX5). Os sólidos foram aquecidos da temperatura ambiente até $800 \text{ }^\circ\text{C}$ com rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar de 50 mL min^{-1} .

¹. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração, pertencente à Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (LRAC/ FEQ/ UNICAMP).

2.2.8. Reações com compostos modelo

O sistema reacional construído no LEPAC/FEQ/UNICAMP consistiu na alimentação pelos gases reagente e inerte (H_2 e N_2), medidores de temperatura e pressão, válvulas controladoras de fluxo, um reator batelada acoplado a um controlador de temperatura, manta de aquecimento e agitador mecânico. A linha foi confeccionada com tubos de aço inoxidável de 1/8 de polegada e conexões da marca Swagelok. O reator de aço inoxidável do fabricante Parr, modelo 4575B (alta pressão e alta temperatura) e capacidade de 500 mL, foi acoplado a um controlador de temperatura modelo Parr 4857. A agitação do sistema reacional foi realizada por impelidor de 4 pás inclinadas (0,81" de diâmetro) modelo Parr A1120HC.

Em uma reação típica, uma quantidade do composto modelo foi pesada em balança analítica e solubilizada em 250 mL do solvente, de forma que a concentração final da solução fosse 0,235 M. Em seguida, 0,5 g de catalisador foi disperso na solução e o sistema foi transferido para o interior do reator Parr. Depois de carregado, o reator foi purgado três vezes com nitrogênio e pressurizado a temperatura ambiente com 40 bar de hidrogênio. O reator foi aquecido da temperatura ambiente até 140 °C, onde o tempo de reação começou a ser contabilizado e a pressão do sistema atingiu de 48 a 50 bar. As reações foram conduzidas por até 24 horas. Amostras líquidas foram coletadas, filtradas com um filtro de seringa para reter eventuais partículas finas e analisadas por cromatografia a gás acoplada com detector FID.

2.2.9. Cromatografia gasosa acoplada a detector por ionização de chama (GC-FID)

A quantificação dos produtos de reação foi realizada por GC-FID utilizando curvas de calibração a partir de reagentes padrão. Essa análise foi realizada em um cromatógrafo Agilent 7890A equipado com uma coluna capilar DB1 (105 m × 0,53 mm × 5 µm) e acoplado a um detector de ionização por chama. A temperatura de injeção foi de 300 °C. O fluxo de gás de arraste (hélio) foi mantido em 3,00 mL min⁻¹. A temperatura de forno iniciou em 110 °C (5 min), seguido por rampa de 4 °C min⁻¹ até 250 °C (40 min). A temperatura do detector foi mantida a 300 °C.

2.3. Resultados e discussão

2.3.1. Efeito dos tratamentos pós-síntese da hidroxiapatita

Quatro tratamentos pós-síntese para a hidroxiapatita foram avaliados e são identificados pelos sufixos NT (sem tratamento), AC (autoclave), US (ultrassom), e MW (micro-ondas). Para o tratamento de micro-ondas, dois tempos de exposição foram avaliados, i.e., 10 e 30 minutos – Tabela 2-2. Todas as amostras apresentaram o mesmo padrão de difração, característico da hidroxiapatita (Figura 2-9). Os picos no difratograma dos sólidos de HAP foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica da HAP de referência (ICDD PDF 01-089-6440). Não foram detectadas impurezas ou fases segregadas. As posições 2θ das reflexões para todos os sólidos desviou menos de 0,9% em relação ao cristal de referência.

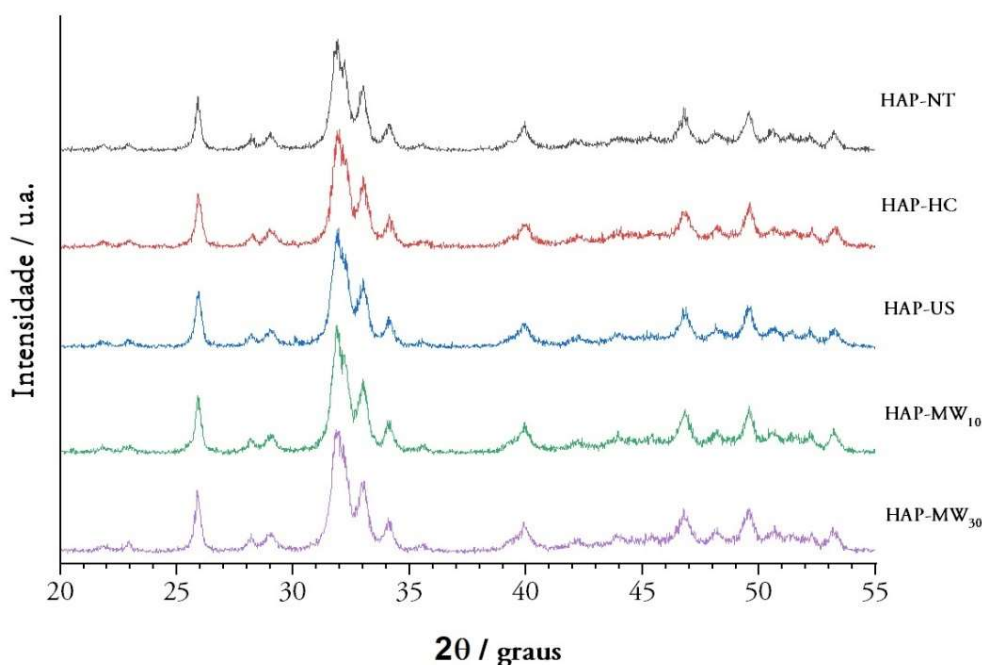


Figura 2-9. Padrões de difração de raios-X das hidroxiapatitas sintetizadas com diferentes tratamentos pós-síntese.

Os sólidos apresentaram parâmetros de rede (a , b , V) similares (Tabela 2-3). As pequenas variações podem estar relacionadas à contração e relaxamento da estrutura hexagonal da hidroxiapatita com os tratamentos pós-síntese. O uso de métodos de envelhecimento de sólidos como ultrassom e micro-ondas reduziram consideravelmente o tempo de preparo dos sólidos – de 24 horas na amostra sem tratamento para um mínimo de 10 minutos na amostra preparada com micro-ondas. Esse resultado corrobora estudos anteriores que apontam uma aceleração da nucleação e crescimento de cristal pelo uso dessas técnicas^{148–150}. Essa modificação no processo de nucleação tende a gerar cristais de menor tamanho, como observado.

Os perfis termogravimétricos das hidroxiapatitas mostraram um único estágio de perda de massa. Essa perda de massa é associada com a remoção de água fisicamente adsorvida¹⁵¹. Isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos ($2\text{ nm} < D_p < 50\text{ nm}$), foram observadas para todas as hidroxiapatitas sintetizadas nesse trabalho (Figura 2-10). Entretanto, os tratamentos pós-síntese afetaram a morfologia desses sólidos. A área superficial específica variou de 31 a $41\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, uma variação de -13.5% a $+10.8\%$ em relação ao sólido não tratado (HAP-NT). O tamanho médio de poros aumentou com os tratamentos pós-síntese. Sabe-se que maiores tempos de exposição a micro-ondas podem levar a maiores tamanhos de poro e consequente redução da área superficial específica, como observado para os sólidos HAP-MW₁₀ e HAP-MW₃₀.

Tabela 2-3. Parâmetros cristalográficos e morfologia das hidroxiapatitas sintetizadas.

Sólido	$a=b \times 10/\text{nm}$	$c \times 10/\text{nm}$	$V \times 10^3/\text{nm}^3$	D/nm^a	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2$ g^{-1}	D_p/nm	V_p/cm^3 g^{-1}
HAP-NT	9.4047 ± 0.0078	6.8881 ± 0.0063	527.6 ± 1.002	20.823 ± 0.462	36	27.5	0.30
HAP-HC	9.4372 ± 0.0232	6.8978 ± 0.0187	532.0 ± 2.989	20.176 ± 0.423	34	35.1	0.33
HAP-US	9.4210 ± 0.0185	6.8792 ± 0.0149	528.8 ± 2.367	18.937 ± 0.427	31	37.6	0.31
HAP-MW ₁₀	9.3734 ± 0.0053	6.8615 ± 0.0043	522.1 ± 0.676	19.809 ± 0.478	41	38.5	0.41
HAP-MW ₃₀	9.3897 ± 0.0165	6.8576 ± 0.0133	523.6 ± 2.099	19.710 ± 0.398	35	40.4	0.44

^acalculado pelo método Williamson-Hall com os valores de largura a meia altura obtidos por refinamento Rietveld.

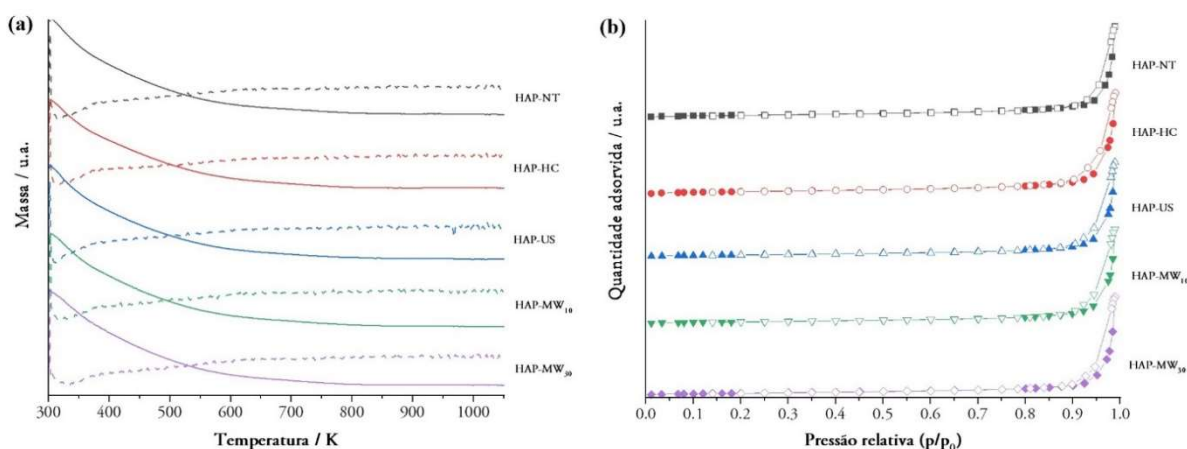


Figura 2-10. (a) Curvas termogravimétricas dos sólidos HAP e (b) isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K.

Os tratamentos pós-síntese não afetaram a composição no *bulk* das amostras de HAP. A razão Ca/P medida no *bulk* foi igual a 1,66 para todos os sólidos. Os diferentes estados químicos dos elementos na superfície foram identificados pelo XPS. Os espectros de varredura XPS de todas as amostras foram semelhantes e identificaram cálcio, fósforo e oxigênio como componentes principais (Figura AI-1 a Figura AI-5). Os espectros de XPS para o sólido HAP-MW₁₀ são mostrados na Figura 2-11 e são semelhantes para as demais amostras. Um pequeno sinal de carbono foi detectado e associado ao carbono adventício devido a

impurezas de carbono adsorvidas^{130,152,153}. O flúor também foi detectado como impureza e associado à barra de agitação magnética de PTFE usada na síntese da HAP.

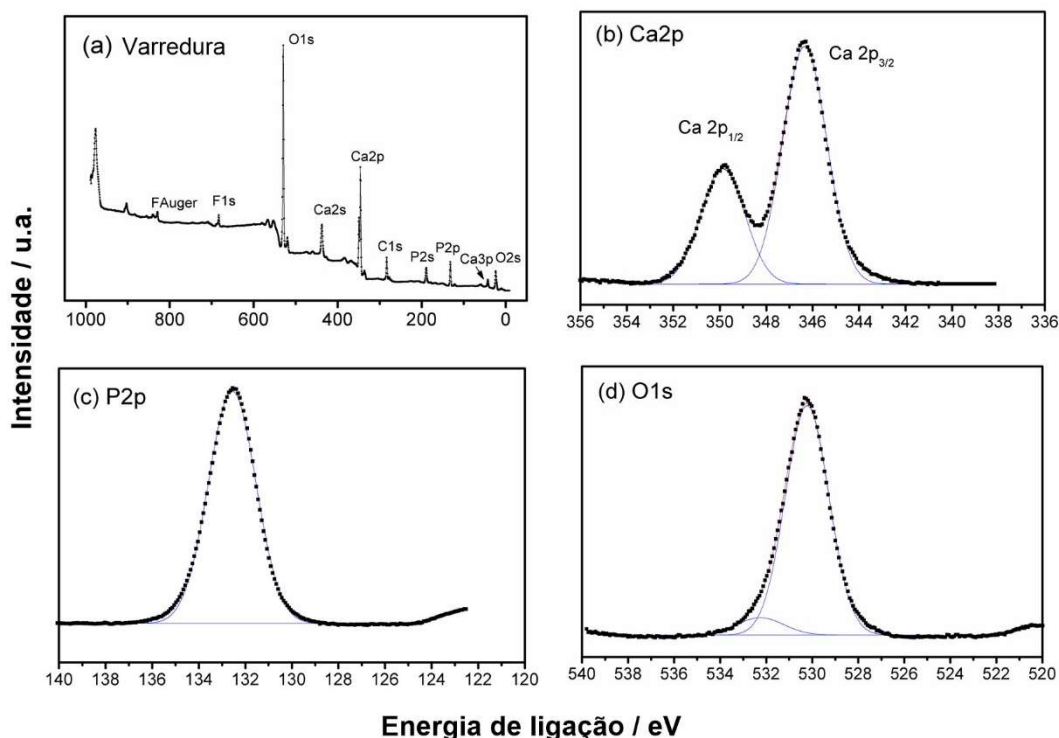


Figura 2-11. (a) Espectro de varredura de XPS de alta resolução para (b) cálcio (c) fósforo e (d) oxigênio do sólido HAP-MW₁₀.

As energias de ligação de Ca 2p_{1/2} de todas as amostras (entre 349,9 e 350,7 eV) são comumente atribuídas ao íon Ca²⁺, como nas espécies CaO e CaCO₃¹⁵⁴. As energias de ligação entre 346,3 e 347,2 eV para Ca 2p_{3/2} foram associados com o íon Ca²⁺ em diferentes espécies, tais como Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂^{155–158}, Ca(HCOO)₂¹⁵⁹, CaO^{154,156,159}, CaCO₃^{154,159}, Ca₃(PO₄)₂¹⁵⁹ e CaHPO₄^{156,159}. O sinal de P2p, registrado entre 132,6 e 133,2 eV, sugeriu a presença de espécies PO₄³⁻, tais como na hidroxiapatita^{155,156,158} ou em Ca(H₂PO₄)₂¹⁵⁹. O duplete registrado para o oxigênio (530,5 e 533 eV) foi associado a espécies O²⁻ e está de acordo com os compostos mais prováveis sugeridos pelo sinal do cálcio. As energias de ligação de P2p, Ca2p and O1s foram usados para estimar a composição química da superfície dos sólidos. Como apresentado na Tabela 2-4, a razão atômica Ca/P na superfície é menor que a razão Ca/P no *bulk*, indicando que os átomos de cálcio estão pouco expostos nas camadas mais externas do sólido. Apesar da composição de *bulk* ser a mesma para todos os sólidos, a composição da superfície foi afetada pelo tratamento pós-síntese. O tratamento de ultrassom resultou na maior razão Ca/P na superfície, ou seja, em uma maior fração de átomos de cálcio expostos.

As curvas de dessorção de CO_2 e NH_3 para todos os sólidos apresentaram três picos entre 25 e 530 °C (Figura 2-12). A quantidade total de sítios ácidos por massa aumentou em até 18% com o tratamento pós-síntese, exceto para o sólido HAP-MW₁₀, que teve a mesma acidez superficial (por unidade de área) do sólido não tratado. A distribuição da força ácida é semelhante para todos os sólidos, com aproximadamente metade da quantidade total atribuída a sítios ácidos fracos. A basicidade da superfície também mudou com os tratamentos pós-síntese – a mudança no número de sítios básicos por massa variou entre -8,0 e +22% em relação à amostra não tratada (Tabela 2-4). As diferenças de acidez e basicidade podem ser um resultado imediato da variação da razão Ca/P na superfície e da disposição dos planos cristalinos na superfície.

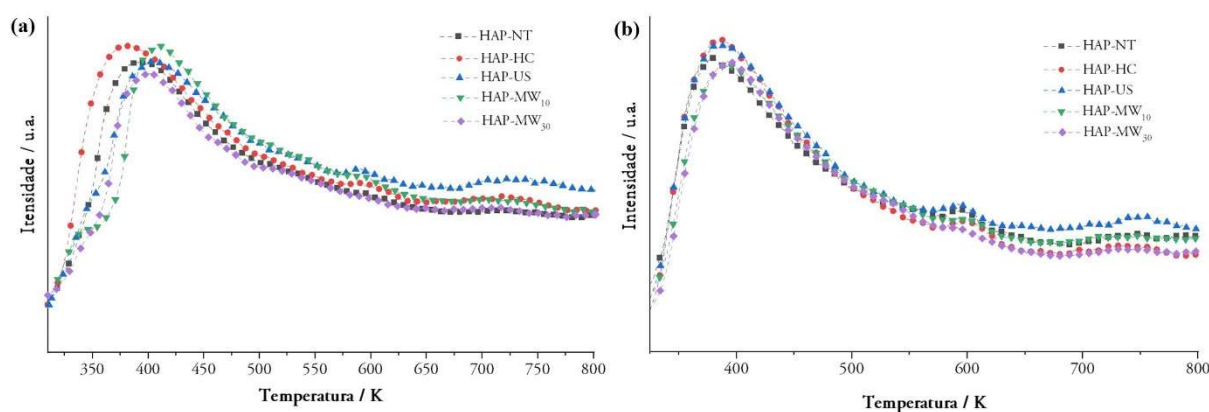


Figura 2-12. Perfis de dessorção de (a) CO_2 e (b) NH_3 das hidroxiapatitas.

A razão entre a quantidade de sítios básicos e sítios ácidos (B/A) foi avaliada utilizando dois critérios – sítios totais e sítios fracos+médios, i.e., dessorvidos até 400 °C na análise de TPD. Em relação à quantidade total de sítios, todos os sólidos se comportariam como sólidos básicos. Esse comportamento está de acordo com uma razão Ca/P maior que 1,64. Entretanto, quando apenas os sítios que dessorvem até 400 °C são considerados, a hidroxiapatita poderia atuar como um sólido predominantemente ácido. Esse interessante comportamento está sendo atualmente avaliado pelo grupo de pesquisa em testes catalíticos com etanol e saem do escopo dessa tese.

Devido ao potencial ácido da hidroxiapatita sintetizada com auxílio de ultrassom (HAP-US) esse sólido foi escolhido como suporte catalítico/catalisador para as demais seções. Note-se que, por conveniência, nas seções a seguir a hidroxiapatita será referenciada apenas como HAP. Adicionalmente, os cinco sólidos de HAP preparados por diferentes métodos foram posteriormente testados como catalisadores na conversão de etanol em fase gasosa. Os resultados dos testes catalíticos saem do escopo dessa tese e não serão detalhados aqui, podendo ser consultados em publicação resultante – ver seção *Lista de publicações*.

Tabela 2-4. Composição da superfície dos sólidos e distribuição percentual de sítios ácidos e básicos.

Sólido	Ca/P (superfície) ^a	Sítios ácidos				Sítios básicos				(B/A) _{total}	(B/A) _{fracos+médios}
		ptb	ptm	pta	Total/ $\mu\text{mol de NH}_3 \text{ g}^{-1}$	ptb	ptm	pta	Total/ $\mu\text{mol de CO}_2 \text{ g}^{-1}$		
HAP-NT	1,37	51,7	29,6	18,7	281,5	24,9	11,2	63,9	592,8	2,11	0,94
HAP-AC	1,45	51,4	28,2	20,4	332,3	20,6	23,6	55,7	723,9	2,18	1,21
HAP-US	1,47	49,8	27,7	22,5	283,8	18,0	10,7	71,3	564,5	1,99	0,74
HAP-MW ₁₀	1,38	48,6	30,1	21,4	305,8	35,2	8,9	55,9	546,3	1,79	1,00
HAP-MW ₃₀	1,34	46,9	30,5	22,6	296,8	23,7	18,2	58,1	568,3	1,91	1,04

^adeterminado por XPS, ptb – pico em temperaturas baixas (até 200 °C), ptm – pico em temperaturas médias (entre 200 e 400 °C), pta – pico em temperaturas altas (acima de 400 °C)

2.3.2. Características físico-químicas dos catalisadores

Os suportes catalíticos foram avaliados quanto a estrutura cristalina e morfologia, por difração de raios-X (XRD) e fisissorção de N_2 a 77 K, respectivamente. A difração de raios-X dos suportes (Figura 2-13) indicou que os sólidos são cristalinos e os picos de difração são atribuídos a um único composto, sem impurezas ou segregação de fases. O padrão de difração do suporte HAP já foi discutido anteriormente e foi apresentado na Figura 2-9.

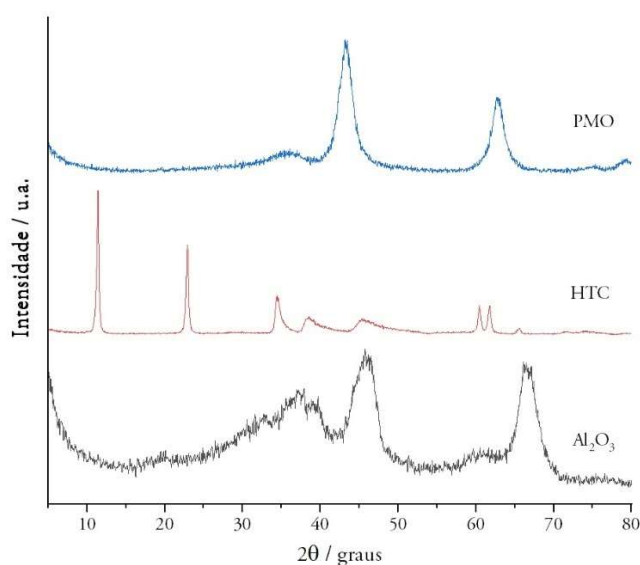


Figura 2-13. Padrões de difração dos suportes catalíticos.

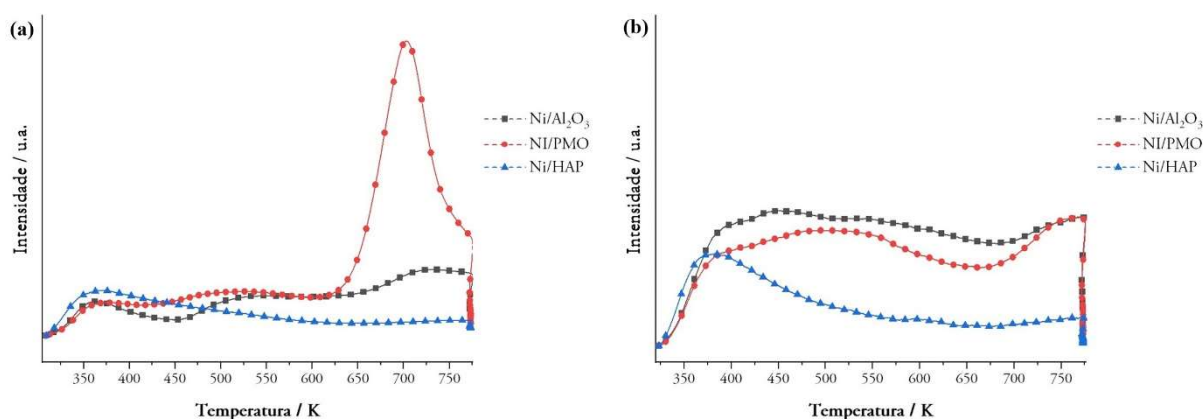
A hidrotalcita (HTC) sintetizada apresentou as reflexões características desse mineral, indexadas de acordo com a base de dados ICDD: ficha PDF 01-089-0460 (1996), relativa à fórmula química $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Após a calcinação a estrutura lamelar colapsou, produzindo um óxido misto de geometria cúbica isomorfo da periclase, indexada na base de dados ICDD pela ficha PDF 01-075-1525 (1921).

Em relação a morfologia, todos os suportes e a hidrotalcita precursora foram classificados como materiais mesoporosos, ou seja, apresentaram diâmetros de poro entre 2 e 50 nm (Tabela 2-5). A ordem das áreas superficiais específicas foi $HAP < PMO < Al_2O_3$. Comparativamente, a área superficial específica dos suportes Al_2O_3 e PMO é similar e mais de sete vezes superior ao do suporte HAP. A HAP destaca-se por ter um diâmetro médio de poro mais de duas vezes maior que os demais suportes e uma constante C_{BET} muito mais elevada. A constante C_{BET} está relacionada com o calor de adsorção do sólido pelo adsorbato. Quanto maior o valor dessa constante, maior é a interação. Essa diferença na morfologia pode influenciar no emprego desses sólidos como catalisadores ou suportes.

Tabela 2-5. Características texturais e constante de BET dos suportes e precursores.

Sólido	$S_{BET} / m^2 g^{-1}$	D_p / nm	$V_p / cm^3 g^{-1}$	Constante C_{BET}
Al ₂ O ₃	278	10	0,93	130
HTC	68	25	0,56	285
PMO	204	15	0,95	87
HAP	31	38	0,31	995

Após impregnação de 5% em massa de níquel (teor nominal) por umidade incipiente, os sólidos foram secos e calcinados para remoção dos precursores. A análise de composição química por fluorescência de raios-X indicou que todos os catalisadores apresentaram uma composição mássica média de níquel de 5,3%. As características ácidas e básicas das superfícies dos catalisadores de níquel foram avaliadas por TPD-CO₂ e TPD-NH₃ (Figura 2-14). Todos os catalisadores apresentaram pelo menos três picos de dessorção entre 50 e 500 °C. Em relação a quantidade total de sítios ácidos, a ordem de acidez foi Ni/HAP < Ni/PMO < Ni/Al₂O₃ (Tabela 2-6). A natureza da acidez superficial varia de acordo com o suporte. Enquanto os suportes Al₂O₃ e PMO apresentam sítios ácidos de Lewis, o suporte HAP possui tanto sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, derivados dos sítios de Ca²⁺ e dos grupos PO-H, respectivamente. A qualificação e quantificação dos sítios entre Lewis Brønsted pode ser realizada por espectroscopia de infravermelho¹⁶⁰. É interessante notar que a distribuição da força dos sítios variou significativamente. O catalisador Ni/HAP apresentou a maior quantidade de seus sítios ácidos dessorvendo em temperaturas inferiores a 200 °C. O catalisador Ni/Al₂O₃ apresenta uma quantidade total de sítios ácidos três vezes maior que o catalisador anterior, cuja maior parcela dessorve em temperaturas intermediárias. Por fim, o catalisador Ni/PMO apresentou uma quantidade total de sítios ligeiramente inferior ao catalisador de Ni/Al₂O₃, com mais de 50% desses sítios caracterizados como fortes.

Figura 2-14. Perfis de dessorção de (a) CO₂ e (b) NH₃ dos catalisadores de níquel.

A ordem de basicidade em relação aos sítios básicos totais foi a seguinte: Ni/HAP < Ni/Al₂O₃ < Ni/PMO, na qual o catalisador Ni/PMO possui uma quantidade de sítios básicos três vezes maior que o

catalisador Ni/HAP. A basicidade da HAP é derivada das espécies OH^- e $\text{O}^{2-136,161}$. Nos óxidos mistos (PMO), os sítios básicos fracos são atribuídos a grupos OH^- na superfície do catalisador; sítios de força média são relacionados ao oxigênio do par $\text{metal}^{\text{x+}}-\text{O}^{2-}$ e sítios fortes são devido aos ânions isolados $\text{O}^{2-162,163}$. Enquanto 80% dos sítios básicos do catalisador Ni/HAP estão classificados como fracos e médios, mais de 80% dos sítios básicos do catalisador Ni/PMO são fortes. O catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ também apresenta mais da metade de seus sítios básicos desorvendo em temperaturas acima de 400 °C.

Tabela 2-6. Distribuição percentual de sítios ácidos e básicos dos catalisadores.

Sólido	Sítios ácidos				Sítios básicos				(B/A) _{tota} 1	(B/A) _{fracos+médio} s
	ptb	ptm	pta	Total/ μmol de $\text{NH}_3 \text{ g}^{-1}$	ptb	ptm	pta	Total/ μmol de $\text{CO}_2 \text{ g}^{-1}$		
Ni/ Al_2O_3	20,9	72,3	6,7	758,0	8,7	35,2	56,1	541,0	0,71	0,34
Ni/PMO	21,8	23,8	54,4	623,3	2,4	15,0	82,6	1064,7	1,71	0,65
Ni/HAP	55,3	31,1	13,6	256,1	44,3	35,7	20,0	327,6	1,28	1,18

Em relação à razão de sítios, algo interessante deve ser observado – dependendo da força de sítios considerada, o catalisador Ni/PMO seria predominantemente básico (sítios totais) ou ácido (sítios fracos e médios). O catalisador Ni/HAP manteve a predominância de sítios básicos em ambas as considerações, enquanto o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi predominantemente ácido.

2.3.3. Conversão de compostos modelo de lignina

Os catalisadores suportados de níquel ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/PMO e Ni/HAP) foram testados na hidrogenação catalítica de quatro compostos modelo, cada um representando um tipo de ligação na lignina. Inicialmente, as reações foram realizadas em etanol. Posteriormente, a influência de outros álcoois como solvente também foi avaliada. Na análise dos produtos de reação, verificou-se apenas sinais adicionais no cromatograma próximos aos sinais dos reagentes. Os produtos de hidrogenólise, tais como benzeno, tolueno, fenol e seus produtos de hidrogenação não foram detectados em quantidades significativas. Mesmo que os catalisadores não tenham sido ativos na hidrogenólise dos compostos modelo, os sinais adicionais no cromatograma e o consumo dos reagentes sugerem que a hidrogenação sem quebra de ligação é a rota preferencial nesses catalisadores para as condições de reação avaliadas.

Ainda que a identificação definitiva dos produtos não tenha sido possível pela indisponibilidade de um equipamento do tipo GC-MS nessa etapa da tese, ao assumirmos que em todos os compostos modelo a primeira etapa consiste na hidrogenação do anel aromático seguido de possíveis reações em série, é possível avaliar a atividade dos catalisadores na primeira etapa por meio da taxa de giro (TOR). Considerando que os sítios ácidos e básicos podem ser classificados como fracos, médios ou fortes, seis tipos de sítios podem participar na reação. Portanto, um total de 73 combinações de sítios podem participar da hidrogenação dos

compostos modelo, i.e., $\sum_1^6 C_{6,n} = 73$. A abordagem escolhida foi a de considerar apenas três casos de combinação de sítios: ácidos fracos e médios, básicos fracos e médios e a combinação destes. Os sítios fortes não foram considerados pois interagem fortemente com o adsorbato, bloqueando o sítio ativo para posteriores reações¹⁶⁴. Devido à limitação da quantidade de dados, a análise a seguir é preliminar e conclusões sobre as demais etapas de reação não podem ser realizadas nesse momento. Portanto, os dados experimentais foram ajustados a reações de ordem zero e primeira ordem pelo método integral – Tabelas Tabela 2-7 a Tabela 2-10.

Para reações de ordem zero e primeira ordem são válidas as equações 2.4 e 2.5, respectivamente.

$$X = \frac{k}{C_{\text{composto modelo}}^0} t \quad 2.4$$

$$-\ln(1-X) = kt \quad 2.5$$

Na conversão de DFE, o melhor ajuste foi para o catalisador de Ni/Al₂O₃ em etanol para uma cinética de ordem zero – o ajuste linear é igual a 0,9942 e a intersecção do modelo é próxima de zero. Reações de ordem zero sugerem uma adsorção forte dos intermediários de reação ou uma superfície com poucos sítios disponíveis. Em etanol, todos os catalisadores apresentaram boas correlações tanto para uma cinética de ordem zero quanto para a primeira ordem. Independentemente, a taxa de reação por sítio catalítico (TOR) foi calculado para cada caso. O sólido Ni/HAP apresentou uma surpreendente taxa de giro dez vezes maior que os demais catalisadores. Em isopropanol e n-propanol, excluindo-se o sólido Ni/HAP, o catalisador Ni/PMO teve o melhor resultado, apresentando um valor de TOR superior ao catalisador Ni/Al₂O₃. Esse comportamento se repete nas reações com FNX e DFM. Para as reações com BFN, o catalisador Ni/PMO obteve os melhores resultados.

Resumidamente, a maior taxa de giro foi observada para o catalisador suportado em HAP e etanol como solvente para o composto DFE (Figura 2-15 e Figura 2-16). Em termos da conversão de FNX, representando a ligação mais abundante na lignina (β-O-4), as maiores taxas de giro foram medidas para o catalisador Ni/PMO em n-propanol, seguido do catalisador Ni/HAP em etanol. O catalisador de níquel suportado em Al₂O₃ apresentou as menores taxas de giro para todos os compostos modelo, independente do solvente utilizado.

Tabela 2-7. Ajuste linear para os modelos de ordem zero e primeira ordem para a conversão do DFE (4-O-5).

Catalisador	X _{máx}	X _{8h}	Equação	R ²	TOR _A /h ⁻¹	TOR _B /h ⁻¹	TOR _{A+B} /h ⁻¹
Etanol							
<i>Ordem zero</i>							
Ni/Al ₂ O ₃	0,54	0,18	X = 0,0203t + 0,037	0,9942	3,44	10,25	2,58
Ni/PMO	0,16	0,12	X = 0,0076t + 0,042	0,9104	3,71	5,70	2,25
Ni/HAP	0,51	0,51	X = 0,0710t + 0,038	0,9453	63,44	53,60	29,05
<i>Primeira ordem</i>							
Ni/Al ₂ O ₃			- ln (1-X) = 0,0209t + 0,014	0,9781	4,05	12,06	3,03
Ni/PMO			- ln (1-X) = 0,0085t + 0,042	0,9185	3,66	5,62	2,22
Ni/HAP			- ln (1-X) = 0,1056t - 0,005	0,9460	46,52	39,30	21,30
Isopropanol							
<i>Ordem zero</i>							
Ni/Al ₂ O ₃	0,38	0,13	X = 0,0150t - 0,009	0,9549	2,69	8,00	2,01
Ni/PMO	0,41	0,36	X = 0,0381t + 0,046	0,9410	25,76	39,55	15,60
<i>Primeira ordem</i>							
Ni/Al ₂ O ₃			- ln (1-X) = 0,0195t - 0,038	0,9301	3,05	9,07	2,45
Ni/PMO			- ln (1-X) = 0,0490t + 0,035	0,9428	21,12	32,42	12,79
N-propanol							
<i>Ordem zero</i>							
Ni/Al ₂ O ₃	0,36	0,05	X = 0,0154t - 0,058	0,8719	3,37	10,04	2,52
<i>Primeira ordem</i>							
Ni/Al ₂ O ₃			- ln (1-X) = 0,0190t - 0,080	0,8350	3,96	11,79	2,96

Tabela 2-8. Ajuste linear para os modelos de ordem zero e primeira ordem para a conversão do FNX (β-O-4).

Catalisador	X _{máx}	X _{8h}	Equação	R ²	TOR _A /h ⁻¹	TOR _B /h ⁻¹	TOR _{A+B} /h ⁻¹
Etanol							
<i>Ordem zero</i>							
Ni/Al ₂ O ₃	0,41	0,16	X = 0,0169t + 0,014	0,9938	2,98	8,87	2,23
Ni/PMO	0,42	0,29	X = 0,0124t + 0,159	0,8164	6,48	9,94	3,92
Ni/HAP	0,30	0,25	X = 0,0159t + 0,069	0,9453	10,57	8,83	4,84
<i>Primeira ordem</i>							
Ni/Al ₂ O ₃			- ln (1-X) = 0,0216t + 0,002	0,9990	2,60	7,75	1,95
Ni/PMO			- ln (1-X) = 0,0176t + 0,168	0,8706	6,51	10,00	3,94
Ni/HAP			- ln (1-X) = 0,0196t + 0,069	0,9212	16,66	14,08	7,63
Isopropanol							
<i>Ordem zero</i>							
Ni/Al ₂ O ₃	0,31	0,26	X = 0,0249t + 0,047	0,9394	5,31	15,79	3,97
Ni/PMO	0,63	0,37	X = 0,0235t + 0,078	0,8849	8,31	12,76	5,03
<i>Primeira ordem</i>							
Ni/Al ₂ O ₃			- ln (1-X) = 0,0305t + 0,043	0,9586	4,79	14,25	3,59
Ni/PMO			- ln (1-X) = 0,0377t + 0,047	0,9302	8,41	12,92	5,09
N-propanol							
<i>Ordem zero</i>							
Ni/Al ₂ O ₃	0,37	0,11	X = 0,0156t + 0,022	0,9927	3,27	9,72	2,45
Ni/PMO	0,22	0,22	X = 0,0272t + 0,035	0,9999	20,74	31,84	12,56
<i>Primeira ordem</i>							
Ni/Al ₂ O ₃			- ln (1-X) = 0,0199t + 0,005	0,9931	3,36	10,01	2,52
Ni/PMO			- ln (1-X) = 0,0318t + 0,031	0,9996	18,83	28,91	11,40

Tabela 2-9. Ajuste linear para os modelos de ordem zero e primeira ordem para a conversão do DFM ($\alpha=1$).

Catalisador	$X_{máx}$	X_{8h}	Equação	R^2	TOR_A/h^{-1}	TOR_B/h^{-1}	TOR_{A+B}/h^{-1}
Etanol							
<i>Ordem zero</i>							
Ni/Al ₂ O ₃	0,49	0,20	$X = 0,0174t + 0,064$	0,9991	2,79	8,31	2,09
Ni/PMO	0,45	0,14	$X = 0,0182t - 0,002$	0,9789	9,50	14,59	2,86
Ni/HAP	0,34	0,34	$X = 0,0434t + 0,047$	0,9825	29,43	24,87	13,48
<i>Primeira ordem</i>							
Ni/Al ₂ O ₃			$-\ln(1-X) = 0,0244t + 0,051$	0,9917	3,13	9,33	2,35
Ni/PMO			$-\ln(1-X) = 0,0242t - 0,025$	0,9532	10,85	16,65	6,57
Ni/HAP			$-\ln(1-X) = 0,0552t + 0,036$	0,9901	45,10	38,10	20,65
Isopropanol							
<i>Ordem zero</i>							
Ni/Al ₂ O ₃	0,26	0,07	$X = 0,0112t - 0,019$	0,9867	1,76	5,25	1,32
Ni/PMO	0,47	0,27	$X = 0,0178t + 0,037$	0,9078	9,70	14,89	2,92
<i>Primeira ordem</i>							
Ni/Al ₂ O ₃			$-\ln(1-X) = 0,0131t - 0,031$	0,9780	1,92	5,71	1,44
Ni/PMO			$-\ln(1-X) = 0,0245t + 0,015$	0,9228	9,72	14,93	5,89
N-propanol							
<i>Ordem zero</i>							
Ni/Al ₂ O ₃	0,39	0,19	$X = 0,0159t + 0,050$	0,9132	3,04	9,06	2,28
Ni/PMO	0,31	0,27	$X = 0,0355t + 0,002$	0,9809	24,53	37,67	7,39
<i>Primeira ordem</i>							
Ni/Al ₂ O ₃			$-\ln(1-X) = 0,0212t + 0,035$	0,9495	3,29	9,80	2,46
Ni/PMO			$-\ln(1-X) = 0,0432t - 0,015$	0,9846	21,70	33,32	13,14

Tabela 2-10. Ajuste linear para os modelos de ordem zero e primeira ordem para a conversão do BFN (5-5').

Catalisador	$X_{máx}$	X_{8h}	Equação	R^2	TOR_A/h^{-1}	TOR_B/h^{-1}	TOR_{A+B}/h^{-1}
Etanol							
<i>Ordem zero</i>							
Ni/Al ₂ O ₃	0,38	0,10	$X = 0,0167t - 0,018$	0,9954	2,41	7,16	1,80
Ni/PMO	0,19	0,19	$X = 0,0247t - 0,008$	0,9966	12,99	19,95	7,87
Ni/HAP	0,36	0,12	$X = 0,0130t + 0,054$	0,9912	8,86	7,48	4,06
<i>Primeira ordem</i>							
Ni/Al ₂ O ₃			$-\ln(1-X) = 0,0215t - 0,047$	0,9944	2,78	8,27	2,08
Ni/PMO			$-\ln(1-X) = 0,0275t - 0,013$	0,9972	11,76	18,06	7,12
Ni/HAP			$-\ln(1-X) = 0,0168t - 0,050$	0,9963	9,70	8,20	4,44
Isopropanol							
<i>Ordem zero</i>							
Ni/Al ₂ O ₃	0,42	0,27	$X = 0,0149t + 0,079$	0,9544	2,75	8,18	2,06
Ni/PMO	0,34	0,25	$X = 0,0159t + 0,115$	0,8636	10,78	16,56	6,53
<i>Primeira ordem</i>							
Ni/Al ₂ O ₃			$-\ln(1-X) = 0,0199t + 0,075$	0,9760	2,68	7,97	2,00
Ni/PMO			$-\ln(1-X) = 0,0208t + 0,117$	0,9005	10,50	16,11	6,36
N-propanol							
<i>Ordem zero</i>							
Ni/Al ₂ O ₃	0,47	0,17	$X = 0,0199t + 0,037$	0,9844	4,72	14,06	3,54
Ni/PMO	0,25	0,20	$X = 0,0311t - 0,014$	0,9913	21,75	33,40	13,17
<i>Primeira ordem</i>							
Ni/Al ₂ O ₃			$-\ln(1-X) = 0,0277t + 0,017$	0,9904	5,46	16,26	4,09
Ni/PMO			$-\ln(1-X) = 0,0363t - 0,006$	0,9872	20,21	31,03	12,24

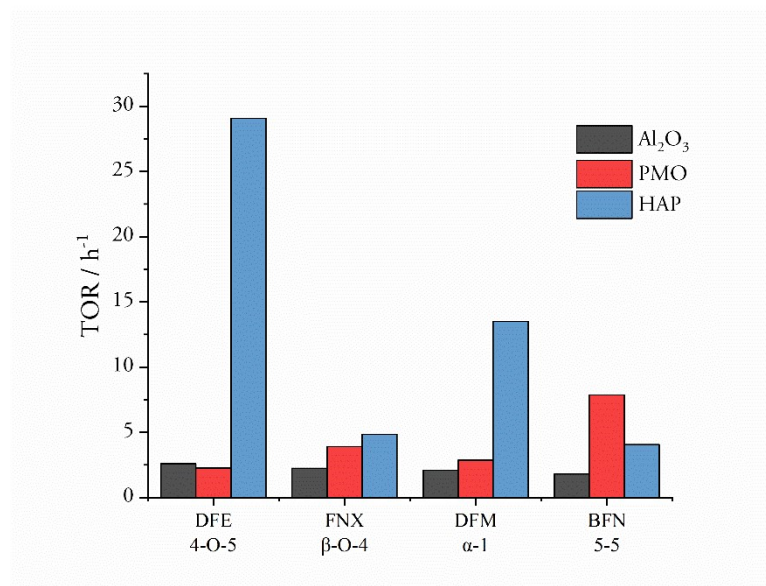


Figura 2-15. Efeito do suporte dos catalisadores de níquel na taxa de giro (ordem zero) para 8 horas de reação.

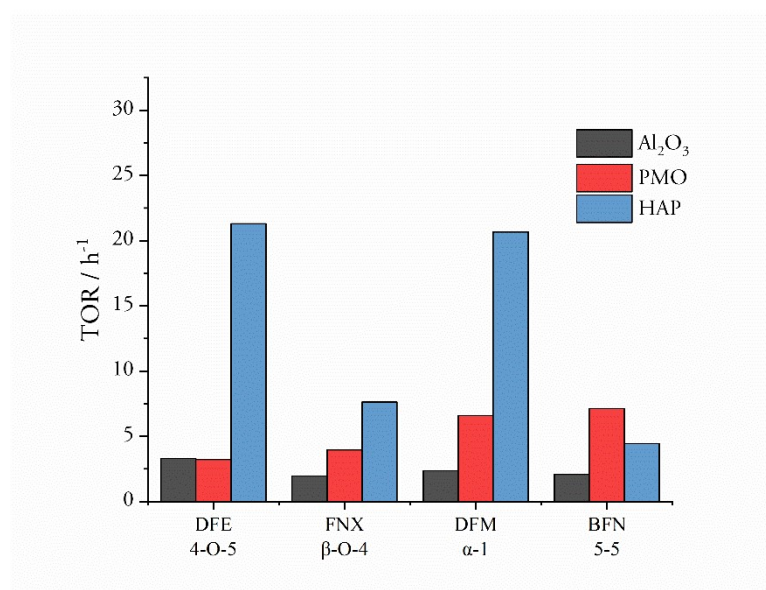


Figura 2-16. Efeito do suporte dos catalisadores de níquel na taxa de giro (primeira ordem) para 8 horas de reação.

Um dos mecanismos propostos para a interação de compostos modelo em catalisadores metálicos é via desprotonação do solvente (Figura 2-17). O próton do grupo hidroxila do álcool interage com o sítio básico do suporte. Em seguida o próton poderia se combinar com o oxigênio da ligação éter. Esse mecanismo justificaria os resultados obtidos nesse capítulo. Utilizando etanol como solvente, os valores de taxa de giro apresentam a seguinte tendência: Ni/HAP > Ni/PMO > Ni/Al₂O₃. Essa mesma sequência é obtida para a razão de sítios básicos por ácidos (B/A) fracos e médios. Estudos anteriores já apontavam para a ineficiência de catalisadores de níquel ou paládio suportados em alumina de converter compostos modelo de ligações

β -O-4 e 4-O-5¹⁶⁵ em condições brandas. Esse comportamento pode estar associado à baixa disponibilidade de sítios básicos do suporte.

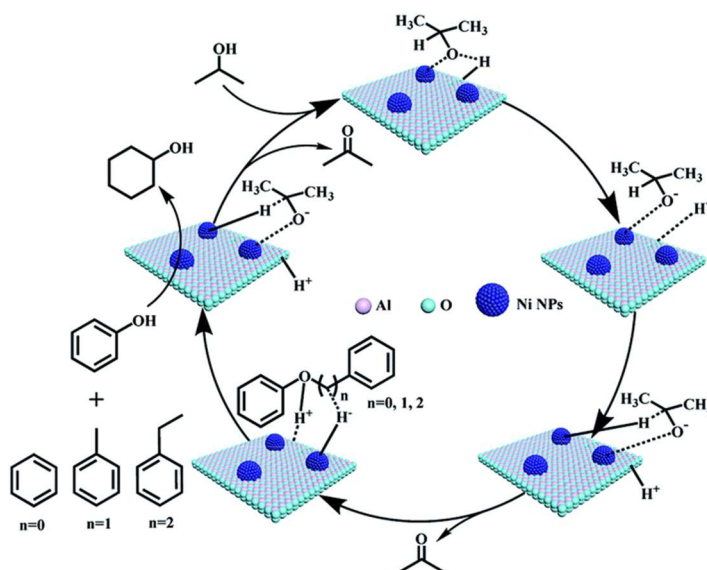


Figura 2-17. Mecanismo de quebra das ligações éter O-arila em compostos modelo de lignina¹⁶⁶.

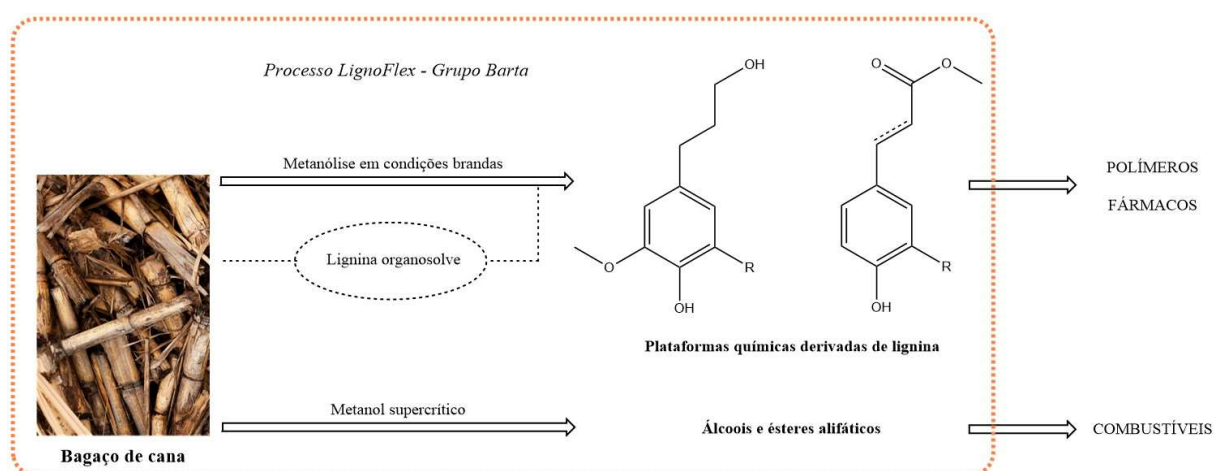
2.4. Conclusões

Nesse capítulo foi reportado um estudo do método de síntese de hidroxiapatita e a aplicação de catalisadores de níquel suportados na conversão de compostos modelo de lignina. A utilização de técnicas como ultrassom e micro-ondas reduzem o tempo de preparo da hidroxiapatita, mas modificam a disponibilidade das espécies na superfície e, portanto, seu caráter ácido e básico superficial. Os catalisadores avaliados nesse capítulo conseguem atuar na hidrogenação dos compostos estudados, mas não são ativos na quebra das ligações C-C ou C-O nas condições experimentais utilizadas. O catalisador de níquel suportado em hidroxiapatita foi o que apresentou as taxas de giro mais elevadas para o conjunto de compostos modelo e condições reacionais testados e espera-se que modificações na síntese e composição façam deste sólido um potencial catalisador para valorização de lignina e derivados.

3. VALORIZAÇÃO DE LIGNINA E DESPOLIMERIZAÇÃO DIRETA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Resumo

O bagaço de cana-de-açúcar é um dos rejeitos agroindustriais mais importantes no Brasil, gerado em grandes volumes pela indústria sucroalcooleira. Além do uso imediato na geração de energia para integração energética, o bagaço de cana é tradicionalmente estudado como uma potencial matéria-prima para produção de etanol de segunda geração, cujo processo consiste no fracionamento dessa biomassa, digestão enzimática e fermentação. No entanto, no contexto de valorização de lignina, os processos *lignin first* são interessantes para obter moléculas diretamente da biomassa lignocelulósica, evitando problemas de repolimerização e recalcitrância das ligninas técnicas e, portanto, aproveitando todo o potencial da biomassa. Nesse capítulo, o bagaço de cana foi utilizado nas reações de metanólise com o catalisador do tipo CuPMO – processo *LignoFlex*. A despolimerização direta do bagaço de cana resultou em uma mistura de monômeros de lignina e ésteres de ácidos hidroxicinâmicos. O principal produto da reação foi o p-hidroxihidrocinamato de metila (éster H), seguido por dihidroferulato de metila (éster G), com rendimentos máximos de 26,3 e 12,9 mg g⁻¹ de bagaço, respectivamente. A reação em metanol supercrítico resultou em uma complexa mistura de ésteres e álcoois alifáticos. Alternativamente, a obtenção de hidroxicinamatos foi avaliada por metanólise, utilizando H₂SO₄. A 180 °C, os rendimentos de ésteres H e G foram iguais a 7,7 e 2,9 mg g⁻¹ de bagaço de cana. A razão entre os rendimentos dos ésteres H e G (H/G) manteve-se constante e igual a 3 em todas as condições de reação.



Esse capítulo será publicado como:

Brasil, H., Galkin, M.V., Valença, G. P. & Barta, K. Lignin-first fractionation of sugarcane bagasse for direct production of aromatic esters.

3.1. Introdução

Matérias-primas renováveis têm sido utilizadas há anos pela humanidade. No entanto, o uso de biomassa para produção de combustíveis e outros produtos químicos é relativamente recente. No Brasil, um dos maiores exemplos é a produção de etanol alavancada nos anos 70¹⁷². A cana-de-açúcar é uma matéria-prima de relevância nacional e em 2020 conta com mais de 10 milhões de hectares de área plantada. O estado de São Paulo concentra mais de 50% da área plantada no país e foi responsável pela produção de 13 bilhões de litros de etanol na safra 2017/2018, equivalentes a 47% da produção nacional^{173,174}. Além da produção de etanol e açúcar, o potencial da cana-de-açúcar é muito mais abrangente (Figura 3-1).

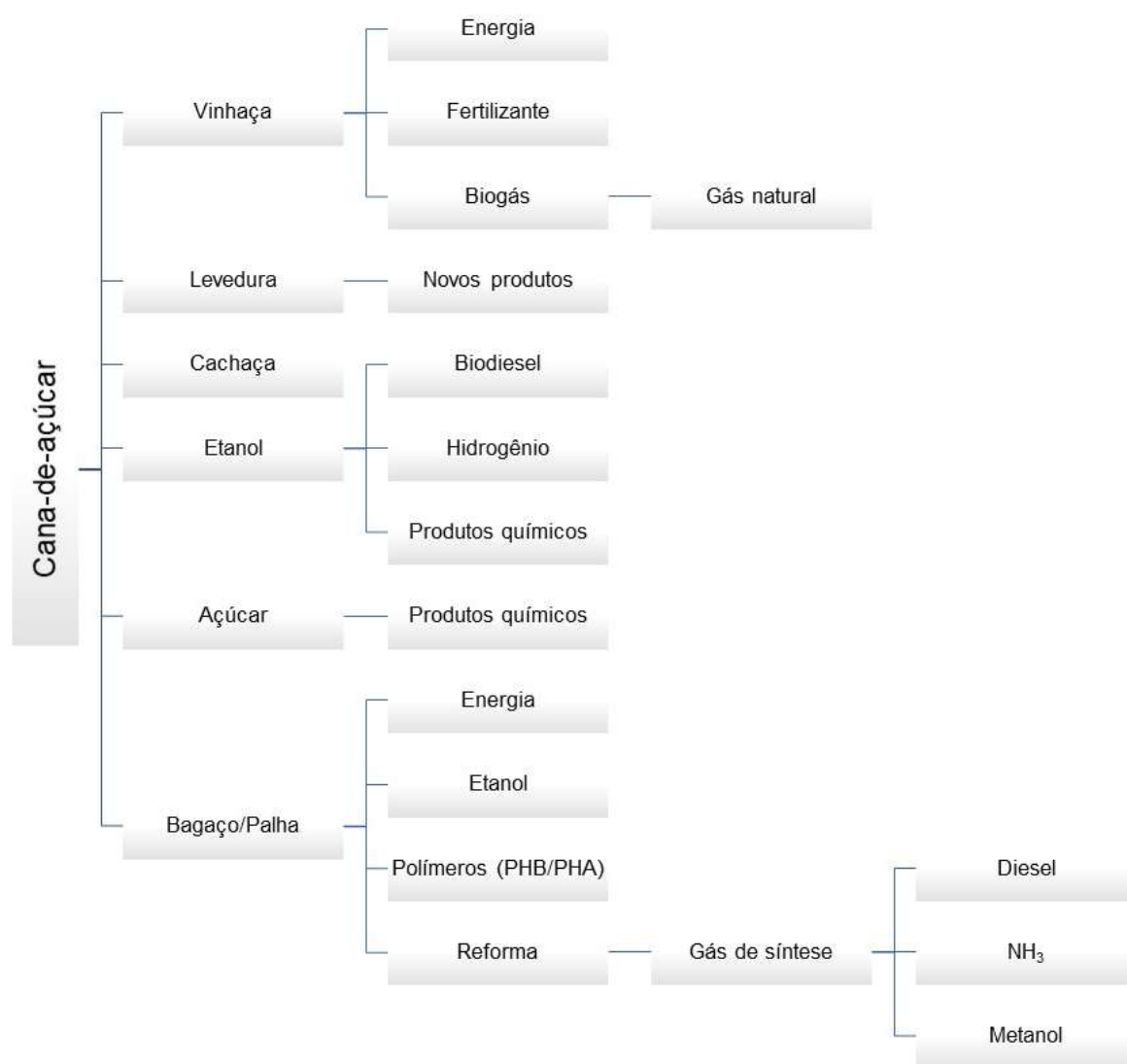


Figura 3-1. Conceito de biorrefinaria a partir da cana-de-açúcar¹⁷⁵.

O bagaço de cana-de-açúcar, ou simplesmente bagaço, é um dos maiores resíduos agroindustriais no mundo, sendo produzido após a lavagem, preparação e extração do caldo da cana. A composição do bagaço depende de fatores como o uso de fogo ou outro método para remoção da palha antes do corte, tipo

de solo, processos de limpeza da cana-de-açúcar e método de colheita e carregamento, o que interfere na quantidade de areia, terra e resíduos vegetais¹⁷⁶. O bagaço de cana é produzido em larga quantidade pela indústria sucroalcooleira e é quase completamente utilizado nas plantas industriais como combustível para as caldeiras. No entanto, diversos estudos buscam uma utilização mais eficiente dessa biomassa, o que inclui produção de papel e celulose, materiais compósitos e outros produtos gerados por fermentação^{177,178}. Um elenco de produtos já obtidos em escala industrial a partir de açúcares é apresentado na Tabela 3-1.

Tabela 3-1. Processos e produtos obtidos a partir de renováveis.

Molécula / produto	Processo	Local
<i>Ácidos orgânicos</i>		
Ácido acético	Fermentação de bioetanol a ácido acético ^{179,180}	Usina Santa Maria (SP)
Ácidos cítricos, citratos ¹⁸¹	Fermentação direta da sacarose ^{182,183}	Mercocítrico Fermentações S.A., Ribeirão Preto (SP)
	Fermentação em estado sólido de resíduo de mandioca e hidrolisatos ^{184,185}	
	Fermentação submersa ^{186,187}	
Ácido láctico e lactatos (Na, K, Fe, Mn, Mg, Ca, Zn e Al), ésteres e lactil lactato	Fermentação direta da sacarose, purificação por troca iônica ¹⁸⁸ e concentração por destilação	PURAC Sínteses, Campos (RJ)
<i>Aminoácidos</i>		
Glutamato, lisina	Fermentação da sacarose ^{189,190}	Ajinomoto, Laranjal Paulista (SP) Ajinomoto, Valparaíso (SP)
<i>Açúcares</i>		
Xilitol	Fermentação submersa de hidrolisatos de palha vegetal ^{191,192}	
<i>Solventes</i>		
Acetona / Butanol	Fermentação da sacarose com <i>Clostridium acetobutylicum</i> ¹⁹³	Usina HC Sucroquímica/ Paraíso, Campos (RJ)
2,3-butanodiol	Fermentação da sacarose ¹⁹⁴	
<i>Polímeros</i>		
Polihidroxibutirato	Fermentação da sacarose ^{195,196}	PHB Industrial SA, Serrana (SP) IPT, Grupo Biotecnologia (SP)
Goma xantana	Fermentação da sacarose por <i>Xanthomonas</i> sp ^{197,198}	Campos (RJ)
<i>Leveduras</i>		
Leveduras e ácidos ribonucleicos	Fermentação da sacarose ¹⁹⁹	Ontek/Mitzuo, Iracemópolis, Usina Iracema (SP) Maui, Pederneiras (SP) Alltech, São Pedro do Ivai (PR)
<i>Outros processos</i>		
Bagaço de cana – fibras para papel e embalagem	Moagem da cana	Santa Elisa, Ribeirão Preto (SP)
<i>Alcoolquímica: reações químicas</i>		
Polietileno	Reações químicas	Oxiten (SP) Petron Ind. Química, Mogi das Cruzes (SP) Elekeiroz (SP) Braskem (200,000 ton ano ⁻¹), Triunfo (RS)
Acetato de etila	Esterificação de ácido acético ²⁰⁰	Santa Maria Sugar Mill
Sorbitol, manitol e xilitol	Hidrogenação de glicose ²⁰¹	Getec (RJ)

Diferentes composições do bagaço de cana são apresentadas na literatura. De forma geral, o bagaço de cana é composto por aproximadamente 50% de celulose e 50% de quantidades similares de hemicelulose e lignina. O alto teor de celulose faz do bagaço um potencial reforço em materiais compósitos, com uma resistência à tração na faixa de 170 a 290 MPa e um módulo de elasticidade na faixa de 15 a 19 GPa^{202,203}. Por outro lado, poucos estudos até o momento investigaram a aplicação do bagaço em processos de *lignin-first* para produção de moléculas e plataformas químicas²⁰⁴. Além da composição elementar, a estrutura da lignina do bagaço de cana pode ser caracterizada quanto a presença de grupos fenólicos (monolignóis) e tipos de ligação por diferentes técnicas, tais como pirólise acoplada a espectrômetro de massas, ressonância magnética nuclear 2D (HSQC), tioacidólise, e DFRC. Nessa tese, o teor de ligações β -O-4 e a fração de monômeros do bagaço de cana foi caracterizada por DFRC. A base teórica dessa técnica é discutida a seguir.

3.1.1. Método DFRC

Uma das formas mais comuns de se obter informação estrutural das ligninas é pela degradação em compostos de baixo peso molecular. Um dos métodos mais empregados por vários anos foi a tioacidólise. No entanto, o uso de reagentes extremamente malcheirosos e clivagem parcial de ésteres na posição γ torna a tioacidólise particularmente desinteressante na análise de ligninas ricas em frações H²⁰⁵. Outro protocolo que foi posteriormente desenvolvido para a análise de ligninas foi denominado DRFC que é uma acrônimo das reações que ocorrem durante esse método (*derivatization followed by reductive cleavage*)^{206,207}. A Figura 1-6 esquematiza as etapas da análise.

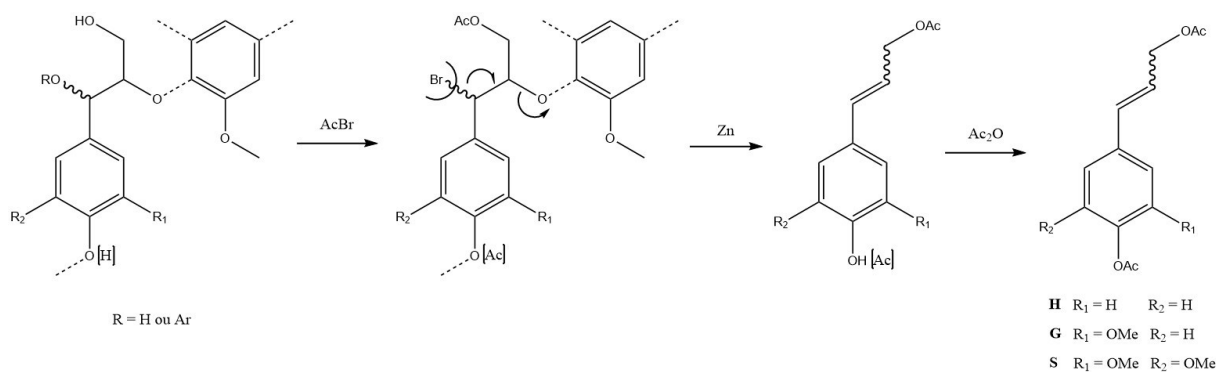


Figura 3-2. Reações envolvidas na análise de lignina/lignocelulose por DFRC²⁰⁵.

Na primeira etapa, a dissolução da parede celular/lignina em solução de brometo de acetila em ácido acético permite que os sítios necessários estejam disponíveis à brominação e, em seguida, ao agente redutor, permitindo rápidas reações em baixas temperaturas. Nessa etapa as ligninas são derivatizadas da seguinte forma: os ésteres na posição α são seletivamente clivados, todos os grupos OH livres, tanto fenólicos quanto alifáticos, são acetilados, e as posições benzílicas são brominadas. Note-se que os ésteres na posição β não são

clivados se as condições de reação não forem severas. Após o tempo necessários, o brometo de acetila e o solvente podem ser removidos por evaporação sob vácuo, sem necessidade de posterior purificação.

A segunda etapa consiste na clivagem dos β -ésteres por um agente redutor (Zn^0 /ácido acético) em uma reação igualmente seletiva. Ao final dessa etapa, espera-se que todos os β -ésteres e os ésteres α -arila não cíclicos sejam clivados, enquanto os grupos metóxi permanecem intactos. Por fim, para que análise seja simplificada é realizada uma última etapa de acetilação dos grupos OH fenólicos, gerando uma quantidade limitada de produtos e uma análise análoga a da tioacidólise.

3.1.2. Obtenção de 1G por RCF

Conforme discutido anteriormente, uma abordagem recente combinou a extração de lignina com a despolimerização em uma única etapa. Essa gama de processos é chamada *lignin first* e é realizada na presença de um catalisador em atmosfera redutora. A vantagem desses processos, como o RCF, é a obtenção direta dos monômeros aromáticos sem modificação estrutural severa. Ao final desse processo, é formada uma fração sólida e uma líquida. A fração sólida contém os carboidratos e o catalisador enquanto a líquida contém a mistura de aromáticos, como esquematizado na Figura 3-3.

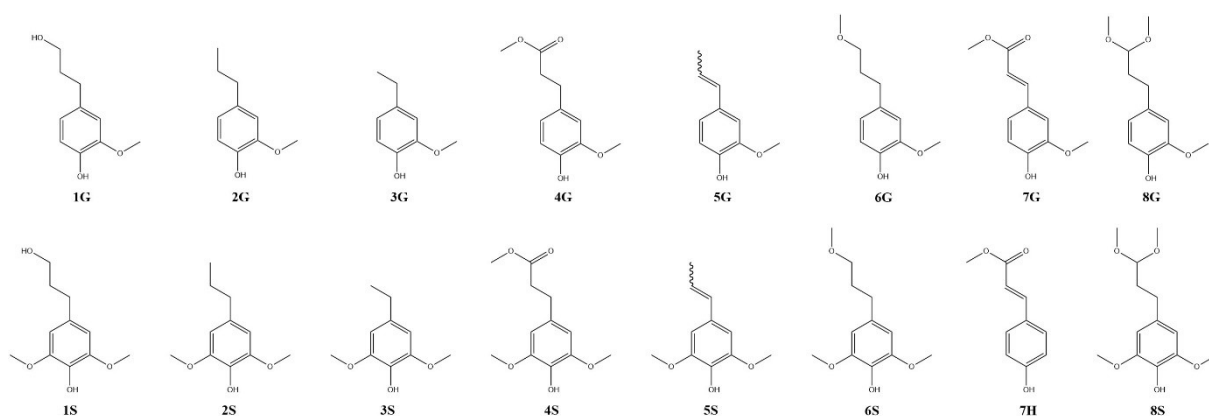


Figura 3-3. Principais monômeros do processo RCF de diferentes lignoceluloses⁷⁸.

Um dos processos RCF que foi testado com sucesso é o processo LignoFlex, que resulta em uma conversão completa da biomassa lignocelulósica, utilizando um catalisador de metal não nobre e condições brandas de reação. Esse processo produz seletivamente o monômero 1G (25 mg g⁻¹ biomassa)⁷⁷. Esse monômero pode posteriormente ser funcionalizado para produção de aminas primárias, poliésteres e resinas epóxi, bisfenóis sustentáveis, fármacos, entre outros.

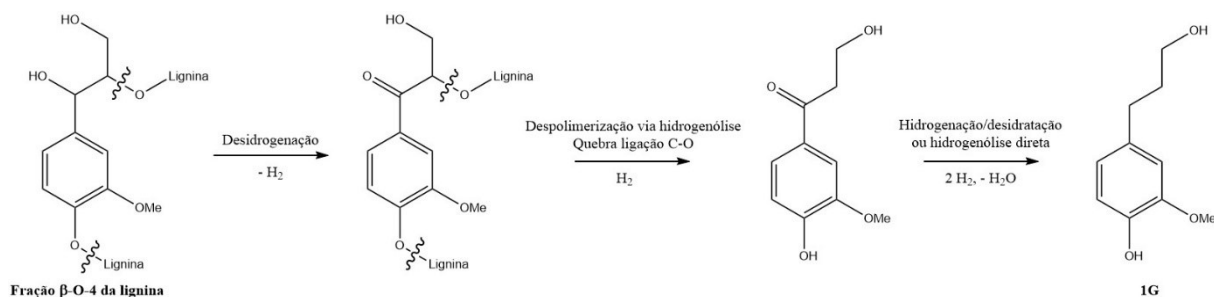


Figura 3-4. Formação de 1G a partir do fracionamento da lignina⁷⁷.

3.1.3. Obtenção de hidroxicinamatos

A lignina é uma macromolécula formada por ligações randômicas entre três unidades básicas de fenilpropanoides que variam em relação ao grau de metoxilação do anel aromático, podendo ser p-hidroxifenil (H, não metoxilada), guaiacil (G, uma metoxila) ou siringil (S, duas metoxilas). A maioria das estratégias de despolimerização de lignina desenvolvidas até o momento se concentraram na obtenção de monômeros G e S por meio da quebra de ligações C-C e C-O. No entanto, biomassas lignocelulósicas do tipo gramíneas possuem uma elevada porcentagem de unidades H. Logo, o desenvolvimento de rotas de obtenção e conversão seletiva das unidades H em produtos químicos é uma abordagem interessante para a valorização de lignina²⁰⁸. Além disso, o bagaço de cana e outras biomassas do tipo gramínea contém um alto teor de ácido ferrúlico (FA) e ácido p-cumárico (pCA). O FA está predominantemente ligado às hemiceluloses, o pCA está ligado às hemiceluloses e à lignina e os ésteres de hidroxicinamatos no pool metabólito solúvel²⁰⁹. Recentemente, a obtenção desses ácidos foi avaliada em uma biorrefinaria de pré-tratamento alcalino em escala de laboratório. A análise técnico-econômica concluiu que futuros processos devem buscar alta seletividade a um desses ácidos cuja produção deve ser maior que 50 g kg⁻¹ de biomassa²⁰⁹.

Luo e colaboradores reportaram a conversão catalítica da lignina de *Miscanthus* em produtos aromáticos utilizando catalisadores de Ni/C e condições de reação relativamente brandas (225 °C e 35 bar de H₂ por 12 horas). Os rendimentos máximos obtidos para ésteres H e G foram de 14 e 19 mg g⁻¹ de lignina, respectivamente, correspondendo a seletividades de 17,6 e 23,5% do total de produtos fenólicos. Além disso, os carboidratos presentes na fração sólida resultante da despolimerização foram convertidos a furfural e ácido levulínico²¹⁰. Similarmente, Li e colaboradores desenvolveram um sistema com líquidos iônicos para obtenção do éster H a partir de lignina herbácea. O p-hidroxicinamato de metila foi obtido em quantidades máximas de 77,7 mg g⁻¹ de lignina, utilizando o líquido iônico [Bmim][FeCl₄] a 150 °C por 6 horas²⁰⁸.

A importância de se obter ésteres como o p-hidroxicinamato de metila a partir de biomassa lignocelulósica consiste na possibilidade de se produzir compostos químicos de alto valor, intermediários

medicinais e precursores para polímeros de forma renovável. A Figura 3-5 apresenta algumas possibilidades de funcionalização desse éster a compostos de alto valor. Além disso, os alquenos podem sofrer fotocicloadição $[2+2]$ ²¹¹⁻²¹⁵, gerando poliésteres e poliamidas fotoativos (Figura 3-6).

Além dos catalisadores de metal suportado e óxidos abordados nos capítulos anteriores, ácidos de Brønsted, tais como HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ e CH₃COOH, já foram avaliados como co-catalisadores em processos de *lignin first*, de forma que auxiliassem na deslignificação de biomassa, sem converter de forma significativa a fração de (hemi)celulose. Em condições otimizadas, o ácido HCl obteve os melhores resultados, com rendimento mássico a monômeros de lignina igual a 44% a partir da serragem da madeira de carvalho²¹⁶. Nesse capítulo, será descrito o uso de ácidos minerais de Brønsted no tratamento de bagaço de cana para obtenção de ésteres das unidades H e G.

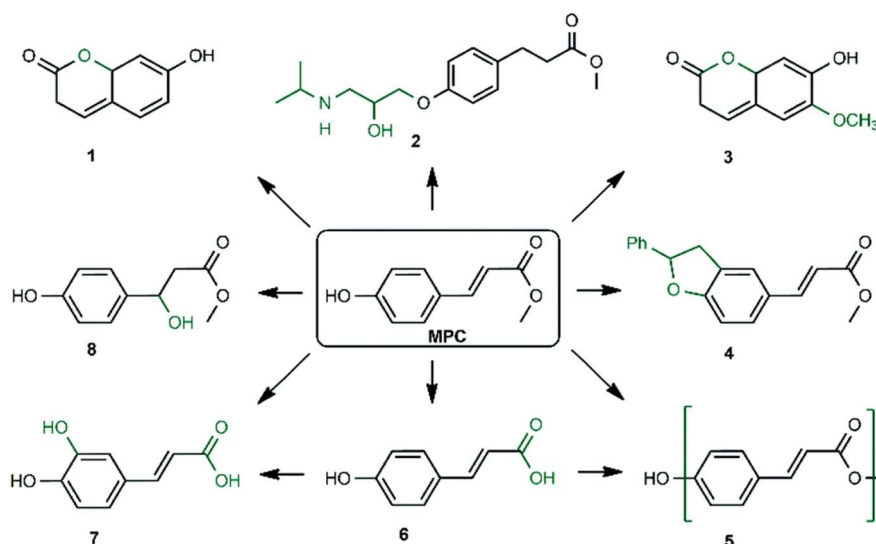


Figura 3-5. Compostos de alto valor derivados do p-hidroxicinamato de metila²⁰⁸.

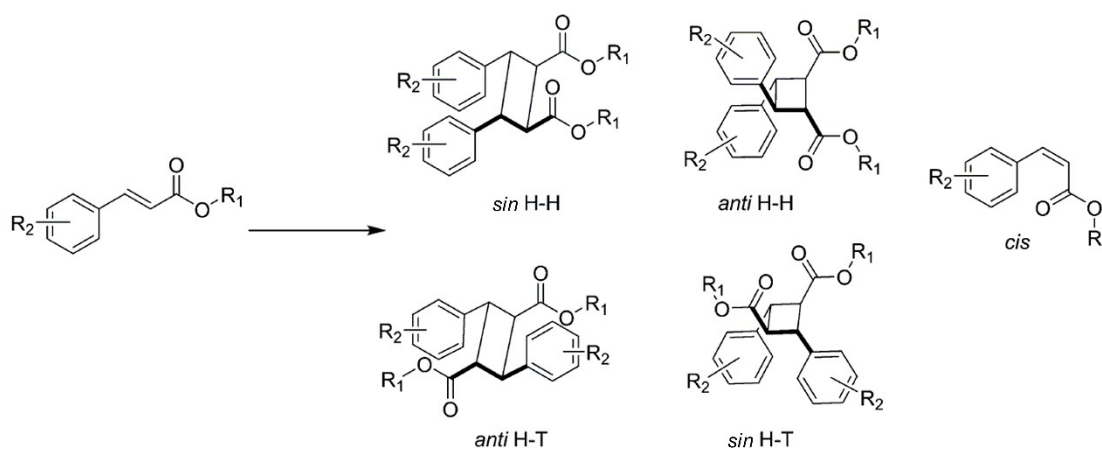


Figura 3-6. Produtos do estado excitado de cinamatos de alquila²¹⁵.

3.1.4. Objetivos

- Avaliar a aplicabilidade do processo LignoFlex para o bagaço de cana-de-açúcar em termos de rendimentos e seletividade de monômeros;
- Avaliar as condições experimentais adequadas à metanólise do bagaço de cana por planejamento experimental;
- Caracterizar os produtos da reação da fração sólida com metanol em condições supercríticas.
- Avaliar o uso de ácidos minerais de Brønsted na extração de ésteres de ácidos hidroxicinâmicos a partir do bagaço de cana-de-açúcar em termos de rendimentos e seletividade;

3.2. Procedimento experimental

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado nos experimentos foi fornecido pelo Laboratório Nacional de Biorrenováveis do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). O material foi seco em temperatura ambiente e armazenado em sacos plásticos, em ambiente ausente de umidade. O bagaço de cana utilizado nos experimentos desse capítulo foi isento de extrativos e classificado em peneira de 1 mm.

3.2.1. Preparação do bagaço de cana

3.2.1.1. Teor de umidade

A determinação do teor de umidade foi baseado no procedimento “Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples” do NREL²¹⁸. Inicialmente, béqueres de 100 mL foram secos em estufa a 105 °C por 4 horas, resfriados em dessecador e pesados. Em seguida, aproximadamente 2 gramas de bagaço de cana *in natura* foram pesados nos béqueres e colocados em estufa a 105 °C por 24 horas. Após esse período, o béquer com as amostras secas foi resfriado em dessecador e pesado.

O teor de umidade foi calculado de acordo com a equação 3.1.

$$\%umidade = 100 - \left(\frac{massa_{b\acute{e}quer+amostra\ seco} - massa_{b\acute{e}quer}}{massa_{amostra\ in\ natura}} \times 100 \right) \quad 3.1$$

3.2.1.2. Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi baseado no procedimento “Determination of ash in biomass” do NREL²¹⁹. Cadinhos de porcelana foram colocados em uma mufla a 575 °C por 4 horas e em seguida

resfriados em dessecador. Após terem suas massas pesadas, aos cadinhos foram adicionados aproximadamente 2 gramas de bagaço de cana in natura. Os cadinhos com as amostras foram colocados em uma mufla equipada com a seguinte programação de temperatura: patamar de 105 °C por 12 minutos; rampa até 250 °C a 10 °C min⁻¹; patamar de 250 °C por 30 minutos; rampa até 575 °C a 20 °C min⁻¹; patamar de 575 °C por 180 minutos; resfriamento até 105 °C. Em seguida os cadinhos foram removidos, resfriados em dessecador e pesados.

O teor de cinzas foi calculado pela equação 3.2. Note que o denominador é relativo à massa da amostra inicial em base seca, ou seja, deve-se fazer a correção da massa inicialmente pesada com o desconto do teor de umidade calculado na etapa precedente (Equação 3.1)

$$\% \text{cinzas} = \left(\frac{\text{massa}_{\text{cadinho+cinzas}} - \text{massa}_{\text{cadiinho}}}{\text{massa}_{\text{amostra em base seca}}} \right) \times 100 \quad 3.2$$

3.2.1.3. Extrativos

A determinação de extrativos foi baseada no procedimento “Determination of extractives in biomass” do NREL²²⁰. Uma quantidade de bagaço de cana seco foi adicionada em um extrator soxhlet até um nível suficiente para assegurar que o material não fosse sifonado. O extrator foi acoplado em um balão de fundo redondo com uma manta de aquecimento na parte inferior e um condensador na parte superior. O bagaço de cana foi extraído com água destilada até que o líquido sifonado fosse incolor. Após a extração com água, o mesmo procedimento foi realizado com etanol. Em seguida, os sólidos foram secos até massa constante, pesados e armazenados em ambiente seco.

O teor de extrativos foi calculado de acordo com a equação 3.3.

$$\% \text{extrativos} = \left(\frac{\text{massa}_{\text{inicial}} - \text{massa}_{\text{final}}}{\text{massa}_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad 3.3$$

3.2.1.4. Lignina

A quantificação da porcentagem de lignina no bagaço de cana seguiu o procedimento “Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass” do NREL²²¹. Uma quantidade de bagaço de cana (aproximadamente 0,06 g em base seca) foi pesada e colocada em um tudo de pressão de 10 mL. Em seguida, foram adicionados 0,6 mL de ácido sulfúrico concentrado (72 %) em cada tubo. Os tubos foram imersos em um banho a 30 °C por 1 hora, com agitação manual a cada 5-10 minutos utilizando um bastão de vidro e uma barra magnética.

Após a hidrólise com ácido concentrado por 1 hora, os tubos foram removidos do banho e o ácido foi diluído até concentração de 4%. Os tubos de pressão foram selados e postos em um bloco aquecido a 121 °C por 1 hora. Em seguida os hidrolisados foram resfriados até a temperatura ambiente e filtrados a

vácuo com um filtro de membrana. O filtrado foi separado e armazenado para análise posterior de lignina solúvel. Em seguida, água deionizada foi utilizada para transferir quantitativamente o restante de sólidos para o funil de filtração.

Para análise da lignina insolúvel (lignina Klason) o filtro de membrana foi seco a temperatura ambiente até massa constante e posteriormente pesado (equação 3.4). A quantidade de lignina solúvel foi determinada por absorbância em um espectrofotômetro de UV-Vis com um branco de ácido sulfúrico 4% (equação 3.5). O filtrado foi diluído de forma que a absorbância estivesse entre 0,7 e 1,0.

$$\% \text{Lignina (Klason)} = \left(\frac{\text{massa}_{\text{filtro+resíduo}} - \text{massa}_{\text{filtro}}}{\text{massa}_{\text{amostra em base seca}}} \right) \times 100 \quad 3.4$$

$$\% \text{Lignina (solúvel)} = \left(\frac{UV_{\text{abs}} \times V_{\text{hidrolisado}} \times \text{fator de diluição}}{\epsilon \times \text{massa}_{\text{amostra em base seca}} \times \text{caminho óptico}} \right) \times 100 \quad 3.5$$

Onde:

UVabs = absorbância média de UV-Vis para a amostra no comprimento de onda apropriado (240 nm para o bagaço);

ϵ = absorvidade da biomassa no comprimento de onda específico (40 L g⁻¹ cm para o bagaço);

Caminho óptico = 1 cm.

3.2.1.5. DFRC

O rendimento teórico de monômeros (S, G e H) e o teor de ligações β -O-4 do bagaço de cana foi determinado pelo procedimento DFRC (*Derivatization Followed by Reductive Cleavage*)²⁰⁶. A primeira etapa consistiu na solubilização da biomassa e derivatização com brometo de acetila. Em um balão de fundo redondo de 10 mL, foram pesados 10 mg de lignina ou 20 mg de bagaço de cana. Em seguida, foi adicionada uma solução de brometo de acetil (AcBr) em ácido acético 20:80 (v/v) (3 mL). A mistura foi agitada com 130 rpm a 50 °C por 3 horas.

Após remoção dos solventes em rotaevaporador, realizou-se a clivagem redutora dos substratos. O resíduo foi dissolvido em 3 mL (bagaço) de dioxano/ácido acético/água (5:4:1, v/v/v). Em seguida, foram adicionados 50 mg de pó de zinco e o sistema foi agitado vigorosamente por 1 hora. O conteúdo do balão foi transferido a um funil de separação. Foram adicionados 10 mL de DCM, 10 mL de solução saturada de NH₄Cl e tetracosano como padrão interno (200 µg, solução de 2 mg mL⁻¹ em DCM). Após a primeira extração, o pH da fase aquosa foi ajustado para menos 3 com adição de HCl 3%. A fase aquosa foi extraída duas vezes com DCM (2 x 5 mL). As frações combinadas de DCM foram secas com MgSO₄ anidro, filtradas e o solvente removido em rotaevaporador.

Em seguida, os resíduos foram acetilados pela dissolução em 1,1 mL de DCM e adição de 0,4 mL de solução piridina/anidrido acético (1:1, v/v) sob atmosfera de nitrogênio. As soluções foram agitadas por 1 hora e co-evaporadas com etanol (2 × 20 mL). Para a quantificação, os resíduos foram dissolvidos em 0,5 mL de DCM e uma amostra de 2 µL foi inserida em um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2014 com detector FID e fluxo de hélio como gás de arraste. As condições da corrida foram: split 30:1, fluxo de He de 1 mL min⁻¹, coluna HP5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm) operando a 140 °C (1 min), seguido de rampa de 3 °C min⁻¹ até 240 °C (1 min), e rampa de 30 °C min⁻¹ até 300 °C (12 min). As temperaturas do injetor e detector foram mantidas a 220 °C e 300 °C, respectivamente. Os dados para identificação e quantificação dos monômeros de lignina está apresentado na Tabela 3-2 e o cálculo do rendimento é realizado pelas Equações 3.6 e 3.7.

Tabela 3-2. Tempos de retenção (RRT) e fatores de resposta (RF) dos monômeros de lignina liberados por DRFC relativos ao tetracosano²⁰⁷.

	cis-H	trans-H	cis-G	trans-G	cis-S	trans-S
RRT	0,45	0,51	0,59	0,68	0,74	0,84
RF	1,76	1,76	1,85	1,85	2,06	2,06

$$\text{Rendimento (\%m/m)} = 100 \times \text{RF} \frac{\text{área}_{\text{monômero}}}{\text{área}_{\text{tetracosano}}} \frac{m_{\text{tetracosano}}}{m_{\text{lignina}}} \quad 3.6$$

$$\text{Rendimento (mmol g}^{-1}\text{ lignina)} = 10 \times \frac{\text{rendimento (\%m/m)}}{\text{massa molar}_{\text{monômero}}} \quad 3.7$$

3.2.2. Extração de lignina

Esse procedimento foi adaptado de metodologia descrita anteriormente²²². Em um balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados 40 g de bagaço de cana seco, 400 mL de solvente (etanol:1,4-dioxano, 50%) e 8 mL de HCl 37%. O balão foi imerso em um banho de óleo e acoplado a um condensador refluxo. A mistura foi agitada com uma barra magnética e o sistema permaneceu sob refluxo a 80 °C por 12 horas. Em seguida, a mistura foi resfriada até temperatura ambiente e filtrada (filtro de 185 mm de diâmetro e poro de 10 µm). O resíduo foi lavado com etanol. O licor resultante foi concentrado em rotaevaporador. O sólido obtido foi dissolvido em 60 mL de acetona. A lignina foi precipitada pela adição de água e Na₂SO₄. A lignina foi filtrada, lavada com água e seca em temperatura ambiente.

3.2.3. Síntese do catalisador (CuPMO)

O catalisador CuPMO foi sintetizado de acordo com procedimento descrito na literatura⁷⁷. Resumidamente, uma hidrotalcita com razão Mg/Al = 3 foi preparada por coprecipitação com 20% dos íons de Mg^{2+} substituídos por íons de Cu^{2+} . Uma solução contendo os sais metálicos ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ e $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) em água deionizada foi gotejada sobre uma solução de Na_2CO_3 a 60 °C sob agitação vigorosa. O pH foi mantido constante e igual a 9 pela adição de solução de NaOH 1M. Após o gotejamento, a mistura permaneceu sob agitação a 60 °C por 72 horas. Ao final do envelhecimento, a suspensão deve apresentar uma coloração azul clara. A mudança de coloração para cinza indica segregação de fase de cobre e falha no controle de pH. A suspensão foi filtrada e o sólido foi ressuspensão em solução de Na_2CO_3 2M e agitado durante a noite a 40 °C. Após filtração, o sólido foi lavado exaustivamente com água deionizada para arrastar traços de cloro provenientes dos reagentes precursores. Finalmente, os sólidos foram secos a 100 °C por 6 horas e calcinados a 460 °C por 24 horas em ar estático.

3.2.4. Despolimerização catalítica

Um reator Parr de 100 mL foi carregado com 1 g do material a ser despolimerizado. A matéria-prima usada foi bagaço de cana seco e sem extrativos e lignina extraída por método organosolve. Foram adicionados 200 mg de catalisador (CuPMO), 20 mg de 3,5-dimetilfenol (padrão interno) e 10 mL de metanol (solvente). As quantidades de reagentes e catalisador foram determinadas em estudo anterior⁷⁷. O reator foi fechado, purgado com H_2 e pressurizado com 40 bar de H_2 em temperatura ambiente. O reator foi então aquecido até 180 °C (pressão atinge 60 bar) e permaneceu nessa temperatura por 18 horas sob agitação de 400 rpm. Decorrido o tempo de reação, o reator foi resfriado até temperatura ambiente.

O conteúdo do reator foi lavado com metanol e centrifugado. A mistura foi filtrada a vácuo e o filtrado foi concentrado em rotaevaporador. O resíduo sólido foi seco em dessecador sob vácuo. Após determinação das massas das frações sólidas e líquidas, a amostra líquida foi solubilizada em metanol e analisada por GC-MS e GC-FID. O resíduo sólido foi craqueado em metanol, como descrito a seguir.

3.2.5. Conversão em metanol supercrítico

O resíduo sólido obtido na etapa 3.2.4 foi dividido igualmente em 4 partes e distribuído em 4 microrreatores Swagelok de 10 mL cada. Cada reator foi carregado com 3 mL de metanol e postos sobre um bloco de alumínio pré-aquecido a 300 °C. Os reatores permaneceram nessa temperatura por 6 horas. Após esse período, os reatores foram imersos em banho de gelo. O conteúdo dos quatro reatores foi misturado e centrifugado. Após filtração, uma alíquota foi retirada, filtrada com filtro seringa de 0,45 μm e analisada por

GC-MS. Devido à complexidade da mistura, apenas uma análise qualitativa por GC-MS foi realizada a fim de apontar o potencial da utilização da matéria prima na obtenção de plataformas químicas.

3.2.6. Extração dos ésteres de ácidos hidroxicinâmicos

Testes iniciais com NaOH alcançaram rendimentos irrisórios ou degradação da biomassa. Portanto, optou-se pela metodologia de extração ácida. Em um reator Parr de 100 mL foi adicionado 1 g de bagaço de cana seco, 20 mL de metanol (solvente), 5 μ L de HCl e 40 μ L de dodecano (padrão interno). O reator foi purgado com N₂ e aquecido até 140 °C ou 180 °C, gerando uma pressão autógena de aproximadamente 10 bar ou 30 bar. O sistema permaneceu sob agitação de 400 rpm pelo tempo pré-determinado. O conteúdo do reator foi lavado com metanol e transferido para um funil de filtração simples. O resíduo sólido foi seco a temperatura ambiente, pesado e armazenado. O filtrado foi concentrado em rotaevaporador, pesado, solubilizado novamente em metanol e analisado por GC-MS e GC-FID.

3.2.7. Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS)

Após filtração com filtro seringa de 0,45 μ m, os produtos da despolimerização catalítica e da hidrogenação em metanol supercrítico foram analisados em cromatógrafo Shimadzu 2014 equipado com uma coluna HP-5ms (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m) e acoplado a um espectrômetro de massas. A temperatura de injeção foi de 250 °C. O fluxo de gás de arraste (hélio) foi mantido em 1 mL min⁻¹. A temperatura de forno iniciou em 60 °C (0 min), seguido por rampa de 10 °C min⁻¹ até 320 °C (10 min). A fonte de íons e a interface do MS foi mantida a 200 °C e 320 °C, respectivamente.

3.2.8. Cromatografia gasosa acoplada a detector por ionização de chama (GC-FID)

A quantificação dos produtos de reação foi realizada por GC-FID utilizando fatores de resposta calculados a partir do número efetivo de carbono (ECN)^{223–225}. Essa análise foi realizada em um cromatógrafo Shimadzu 2014 equipado com uma coluna HP-5ms (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m) e acoplado a um detector de ionização por chama. A temperatura de injeção foi de 300 °C. O fluxo de gás de arraste (hélio) foi mantido em 1,00 mL min⁻¹. A temperatura de forno iniciou em 60 °C (5 min), seguido por rampa de 10 °C min⁻¹ até 320 °C (20 min). A temperatura do detector foi mantida a 320 °C.

3.3. Resultados e discussão

O bagaço de cana *in natura* foi caracterizado em relação à composição de acordo com protocolos divulgados pelo National Renewable Energy Laboratory (NREL). Adicionalmente, o teor de ligações β -O-4 e rendimento de monômeros foi determinado por DFRC (Tabela 3-3). O teor de lignina total engloba a lignina solúvel e a lignina insolúvel (Klason), que correspondem a 2,55% e 22,62%, respectivamente.

Tabela 3-3. Composição do bagaço de cana-de-açúcar e rendimentos de monômeros.

Composição / %	Rendimento / % (m/m)		Rendimento / $\mu\text{mol g}^{-1}$ lignina	
Celulose	38,83 $\pm$ 0,93	H	1,32 $\pm$ 0,51	H
Hemicelulose	21,74 $\pm$ 0,58	G	3,13 $\pm$ 1,24	G
Lignina	25,18 $\pm$ 0,95	S	1,75 $\pm$ 0,25	S
Cinzas	4,4 $\pm$ 0,00	H:G:S	21:50:28	H:G:S
Extrativo	8,98 $\pm$ 0,00	β -O-4 / %	21,28 $\pm$ 2,51	

Em seguida, a lignina do bagaço de cana foi extraída por um processo organosolve com dioxano e etanol a 80 °C por 12 horas²¹⁷. A partir de 40 g de bagaço, foi possível obter 4,3 g de lignina (rendimento de 47,5% em relação à lignina insolúvel ou lignina Klason). A análise de RMN HSQC da lignina (Figura 3-7) apontou a predominância dos sinais relativos aos ácidos ferrúlico (FA) e p-cumárico (pCA). No entanto, os sinais característicos das ligações de ésteres não foram identificados. Como discutido na seção anterior, a abundância de ácidos cinâmicos é característica de algumas biomassas, tais como o bagaço de cana. Além disso, a ausência de sinais na região de ligações de ésteres aponta que o método de extração pode ter sido muito agressivo, levando a degradação dessas ligações.

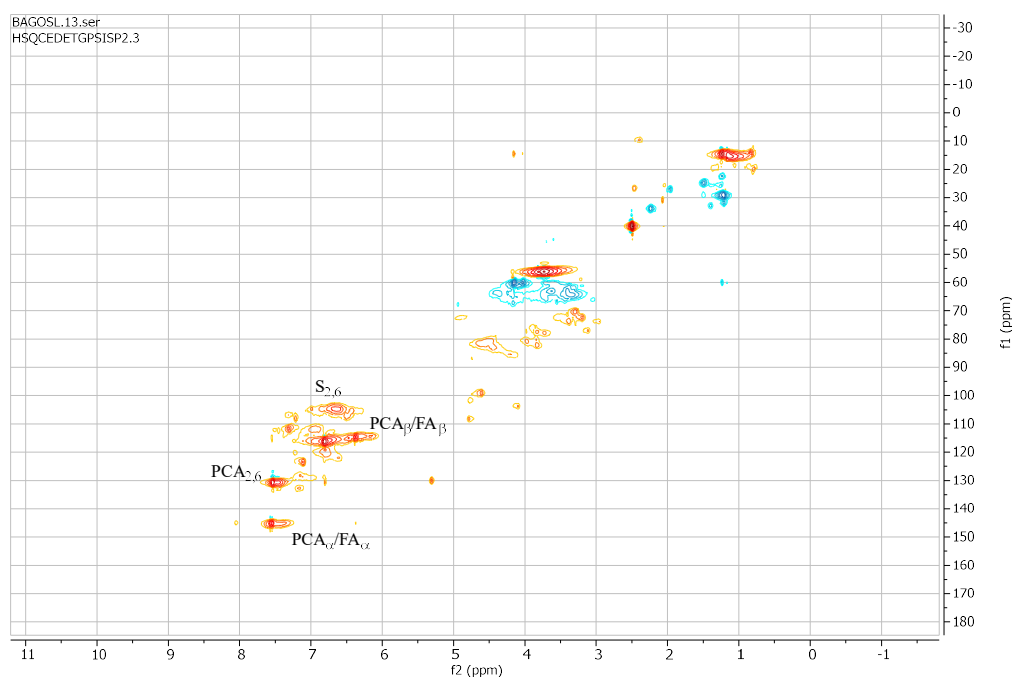


Figura 3-7. Espectro HSQC da lignina organosolve (dioxano/etanol).

Para os testes de despolimerização catalítica, três experimentos iniciais foram realizados nas mesmas condições de reação reportadas anteriormente, i.e., 1 g de lignocelulose ou de lignina, 200 mg de catalisador, 180 °C e 18 horas⁷⁷. As reações foram inicialmente conduzidas diretamente com o bagaço de cana em metanol na presença do catalisador CuPMO ou Ni/HAP. Uma reação com a lignina organosolve também foi realizada para confrontar o resultado do processo de despolimerização direta da lignocelulose com um processo em duas etapas, i.e., extração e despolimerização de lignina.

A despolimerização do bagaço utilizando o catalisador CuPMO (Figura 3-8) gerou uma fração de compostos solúveis em metanol de 130 mg, correspondendo a um rendimento mássico de 13% em relação ao bagaço e 57,5% em relação à lignina Klason. O principal produto foi o éster p-hidroxihidrocinnamato de metila (éster H), seguido do éster hidroferrulato de metila (éster G) e demais monômeros fenólicos. O catalisador Ni/HAP, apesar de seu rendimento satisfatório em reações com compostos modelo no capítulo anterior, levou a um rendimento muito inferior ao catalisador CuPMO (menores áreas relativas comparadas ao sinal do padrão interno – Figura 3-9). No entanto, o catalisador Ni/HAP manteve a cadeia alifática dos ésteres com uma insaturação, o que poderia ser uma vantagem para reações posteriores de funcionalização.

Finalmente, a despolimerização da lignina organosolve produziu seletivamente o éster H saturado (Figura 3-10) e uma fração de solúveis em metanol de 415 mg (41,5% em relação a lignina). Logo, esse processo pode ser aplicado aos casos onde haja necessidade de fracionamento de biomassa e a lignina esteja disponível como subproduto.

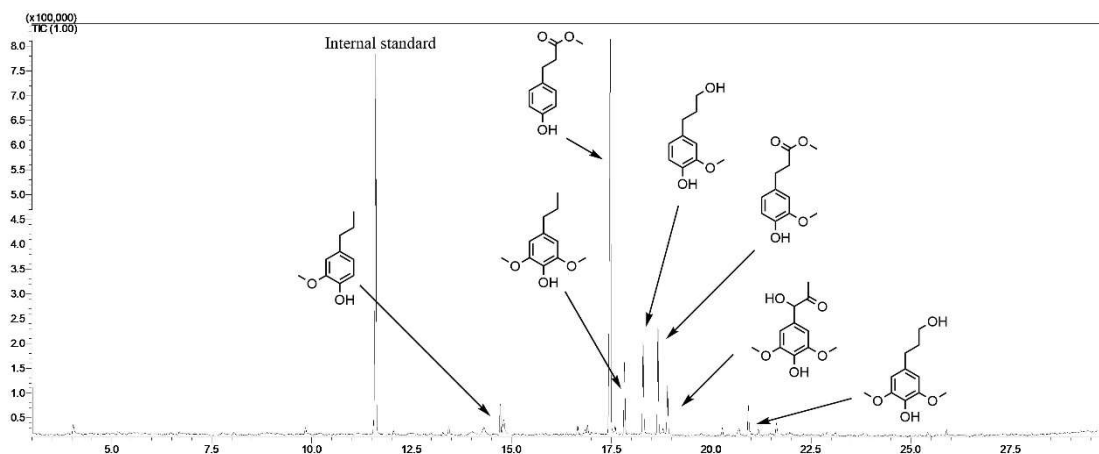


Figura 3-8. Despolimerização do bagaço de cana. Catalisador: CuPMO, 180 °C, 40 bar H₂ (r.t.), 18 h.

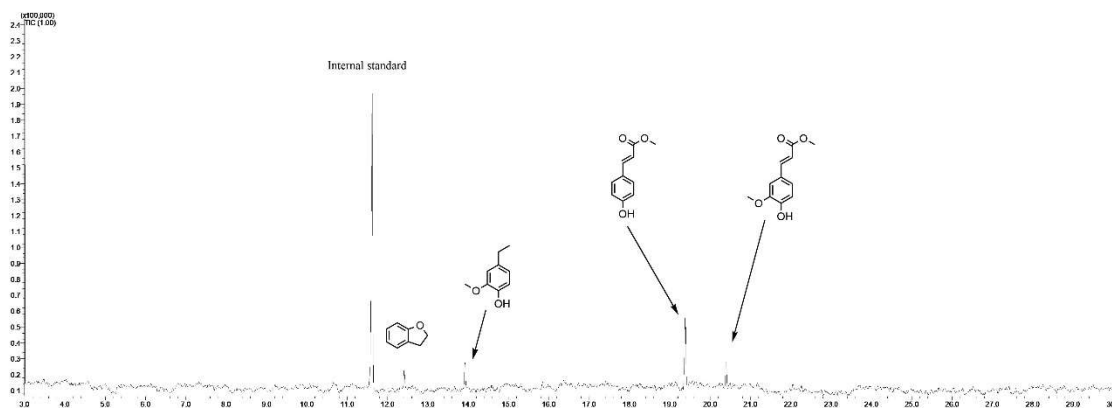


Figura 3-9. Despolimerização do bagaço de cana. Catalisador: Ni/HAP, 180 °C, 40 bar H₂ (r.t.), 18 h.

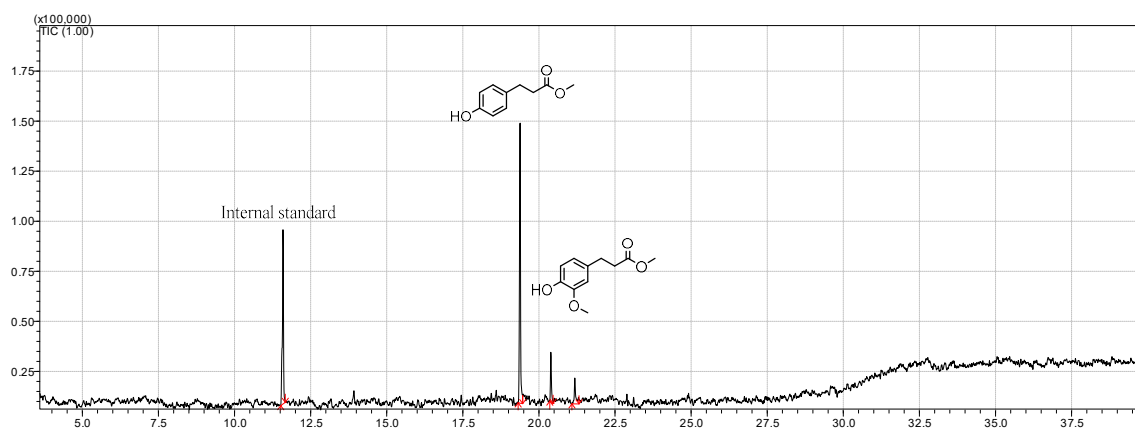
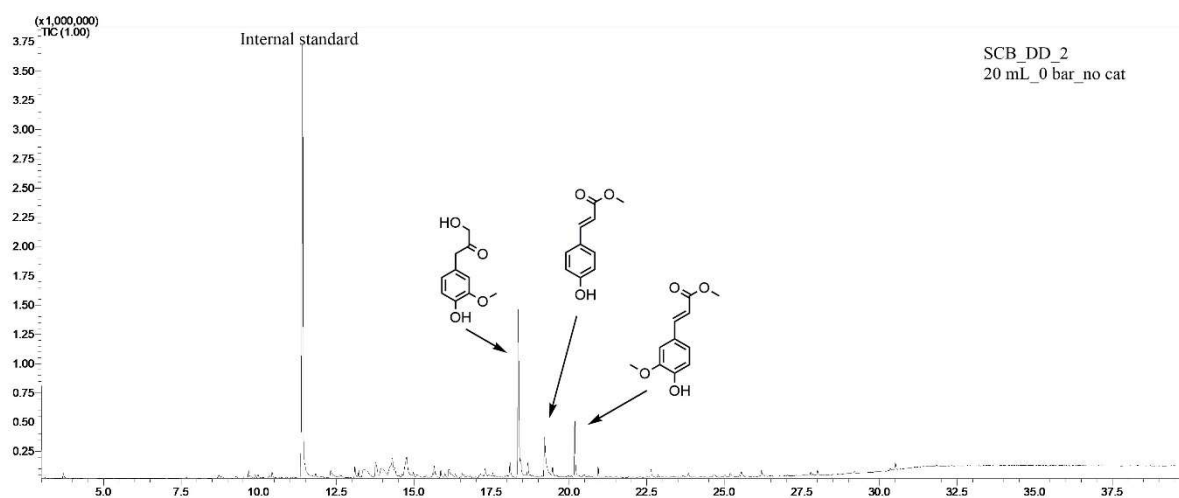
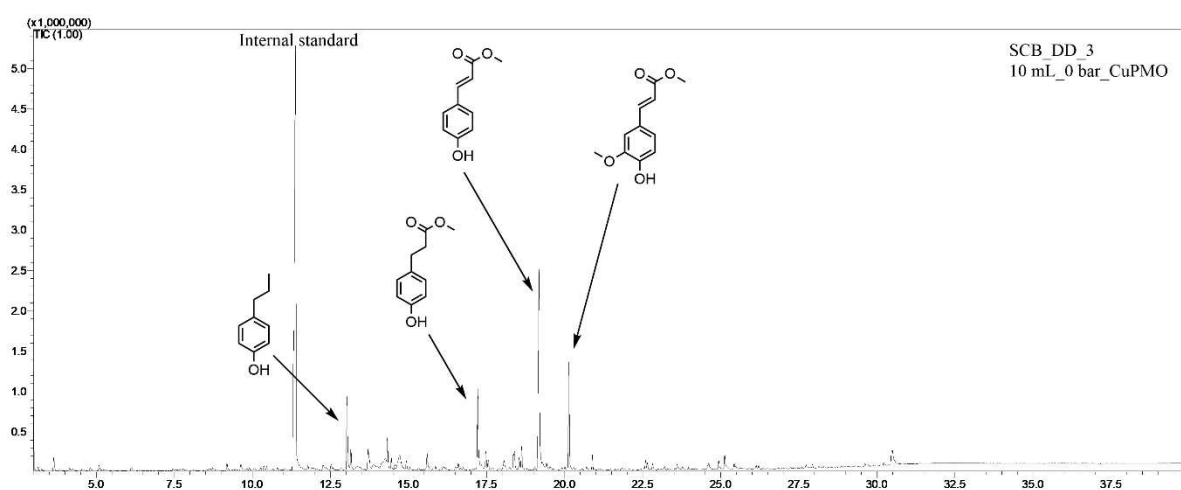


Figura 3-10. Despolimerização de lignina organosolúvel. Catalisador: CuPMO, 180 °C, 40 bar H₂ (r.t.), 18 h.

Em seguida, as melhores condições de reações foram avaliadas na hidrogenólise direta do bagaço de cana. As variáveis foram volume de metanol (10 e 20 mL), presença de catalisador (CuPMO) e pressão inicial de H₂ (Tabela 3-4). Os produtos de reações que foram identificados na fração solúvel em metanol são apresentados da Figura 3-11 a Figura 3-16. Note-se que os cromatogramas de dois ensaios não foram apresentados, pois o software para tratamento dos dados cromatográficos foi indisponibilizado momentaneamente. Tais gráficos estarão presentes na versão final dessa tese. Os produtos detectados foram ésteres de ácidos hidroxicinâmicos, monômeros G e S, cetonas de Hibbert, 2,3-dihidrobenzofurano e outros compostos não identificados. Diferentemente do comportamento observado anteriormente para a despolimerização de pinheiro, os monômeros fenólicos, mais especificamente o 1G, não foram os principais produtos das reações. Curiosamente, a quantidade de solvente afetou significativamente o perfil do produto. Além disso, a hidrogenação da insaturação da cadeia alifática dos ésteres ocorreu somente nas condições em que ambos catalisador e hidrogênio estão presentes.

Tabela 3-4. Despolimerização do bagaço de cana em metanol a 180 °C e 18 horas.

Ensaio	Metanol (mL)	Catalisador (g)	H ₂ (bar)
SCB_DD_1	10	-	-
SCB_DD_2	20	-	-
SCB_DD_3	10	0,2	-
SCB_DD_4	20	0,2	-
SCB_DD_5	10	-	40
SCB_DD_6	20	-	40
SCB_DD_7	10	0,2	40
SCB_DD_8	20	0,2	40

Figura 3-11. Cromatograma (GC-MS) do ensaio SCB_DD_2. Catalisador: n.d., 20 mL MeOH, 0 bar H₂ (r.t.).Figura 3-12. Cromatograma (GC-MS) do ensaio SCB_DD_3. Catalisador: CuPMO, 10 mL MeOH, 0 bar H₂ (r.t.).

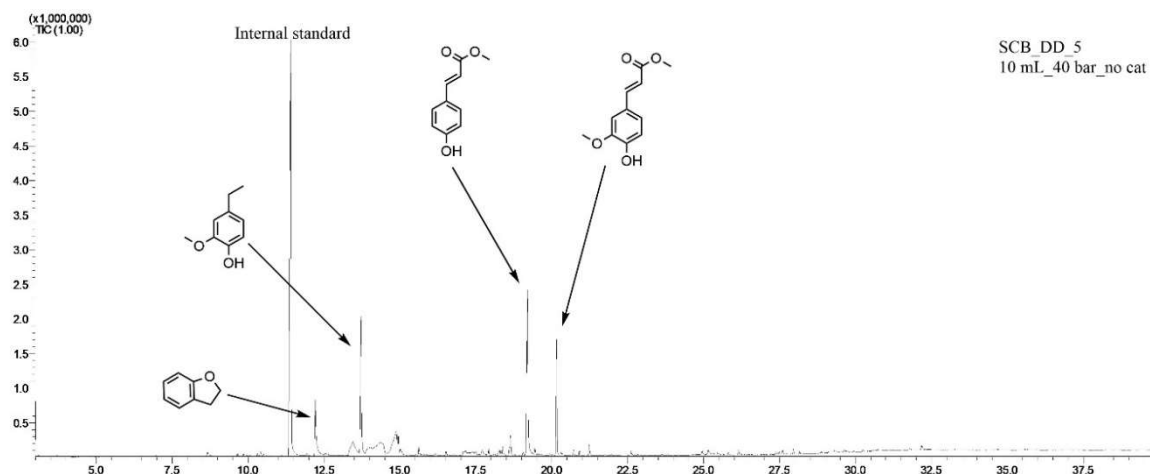


Figura 3-13. Cromatograma (GC-MS) do ensaio SCB_DD_5. Catalisador: n.d., 10 mL MeOH, 40 bar H₂ (r.t.).

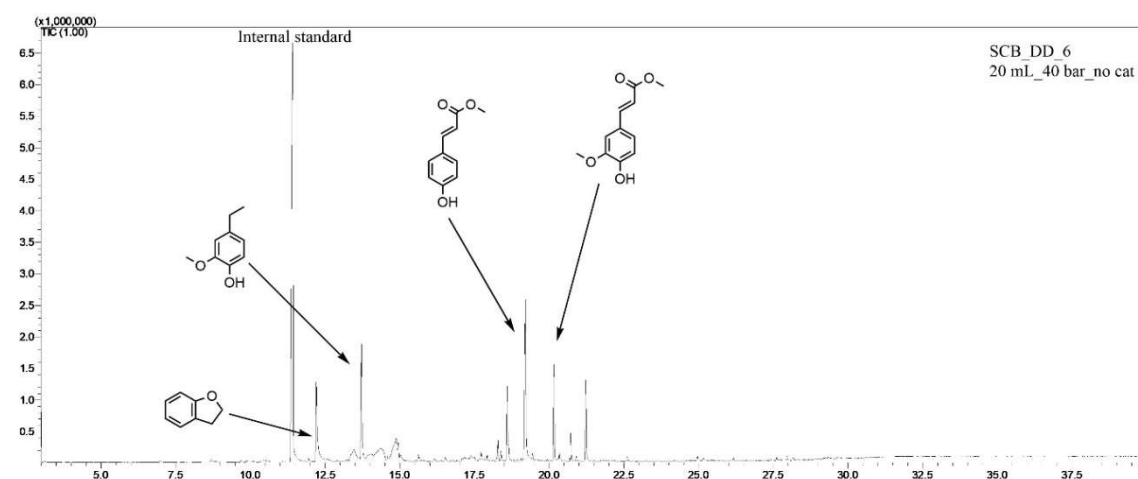


Figura 3-14. Cromatograma (GC-MS) do ensaio SCB_DD_6. Catalisador: n.d., 20 mL MeOH, 40 bar H₂ (r.t.).

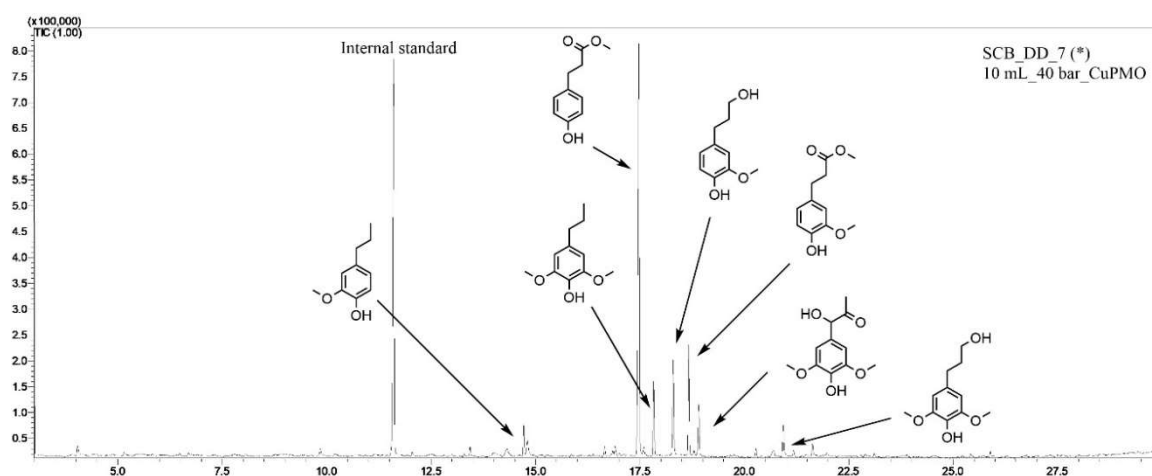


Figura 3-15. Cromatograma (GC-MS) do ensaio SCB_DD_7. Catalisador: CuPMO, 10 mL MeOH, 40 bar H₂ (r.t.).

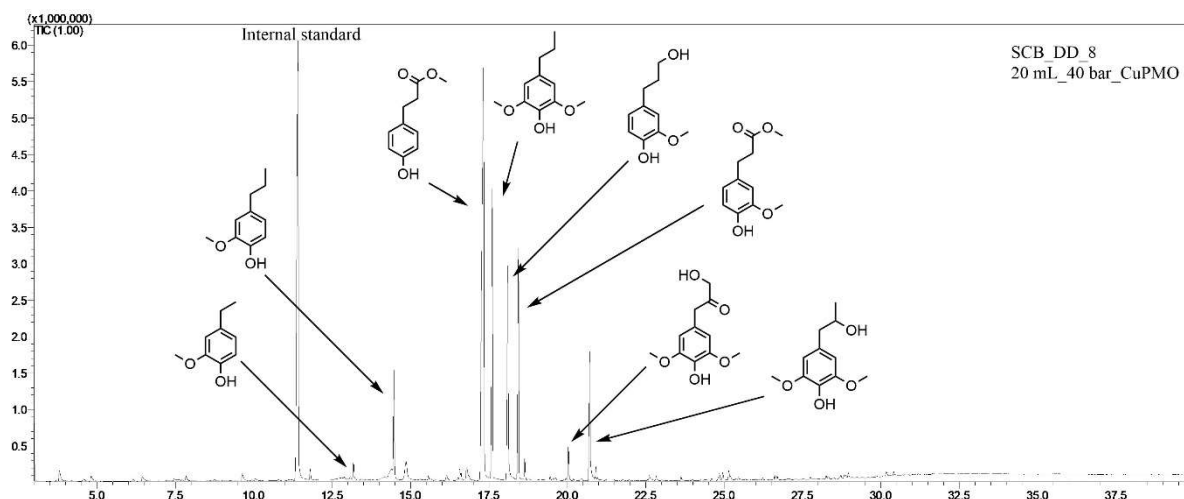


Figura 3-16. Cromatograma (GC-MS) do ensaio SCB_DD_8. Catalisador: CuPMO, 20 mL MeOH, 40 bar H₂ (r.t.).

Após a reação de metanólise do bagaço de cana, as frações solúveis (monômeros) e insolúveis (carboidratos e catalisador) foram quantificadas (Tabela 3-5 e Figura 3-17). O balanço de massa resultou em valores superiores a 80%, em concordância com valores anteriores obtidos pelo grupo para a metanólise de pinheiro. Os monômeros de unidades G e S só são liberados quando o sistema foi pressurizado com 40 bar de H₂. A detecção de ésteres a partir da metanólise do bagaço de cana ocorreu em todas as condições, indicando que nem a presença de um catalisador nem altas pressões são necessárias para a obtenção desses compostos, ainda que essas variáveis melhorem o rendimento da extração.

Tabela 3-5. Quantificação dos produtos da despolimerização direta do bagaço de cana.

Ensaio	Solúveis / mg	Insolúveis / mg	Balanço de massa / %	Monômeros G / mg	Monômeros S / mg	Éster G / mg	Éster H / mg
SCB_DD_1	75	788	86,3	nd	nd	nd	2,3
SCB_DD_2	63	765	82,8	nd	nd	3,0	4,2
SCB_DD_3	-	742	-	nd	nd	3,6	12,1
SCB_DD_4	54	833	88,7	nd	nd	2,4	5,8
SCB_DD_5	132	751	88,3	4,9	nd	4,3	9,7
SCB_DD_6	141	734	87,5	3,7	5,1	3,2	2,5
SCB_DD_7	110	721	83,1	6,6	5,1	11,0	26,3
SCB_DD_8	131	739	87,0	8,7	8,7	12,9	5,1

nd, não detectado

Os ensaios SCB_DD_3 e SCB_DD_7 apresentaram a maior seletividade a ésteres, correspondendo a aproximadamente 30% em relação ao total de produtos solúveis. Em ambos os ensaios, as reações foram realizadas com 10 mL de metanol e 200 mg de CuPMO, diferindo apenas na pressurização do sistema. A seletividade a ésteres foi reduzida pela metade nesses ensaios quando o volume de solvente passa de 10 mL a 20 mL, podendo estar relacionado a problemas de transferência de massa do sistema, interação do solvente com o catalisador ou solubilização de outras frações da biomassa. De qualquer modo, o ensaio de maior

rendimento da fração solúvel (SCB_DD_7) foi selecionado para a segunda etapa do processo de despolimerização, i.e., conversão em metanol supercrítico. O produto dessa reação resultou em uma mistura completamente solúvel, composta principalmente por álcoois e ésteres alifáticos na faixa C5-C6 (Figura 3-18 a Figura 3-20). Uma possível aplicação dessa mistura envolve reações de alongamento de cadeia ou acoplamento com cetonas, seguido de hidrodesoxigenação, produzindo uma mistura de alcanos para uso como combustível⁷⁷.

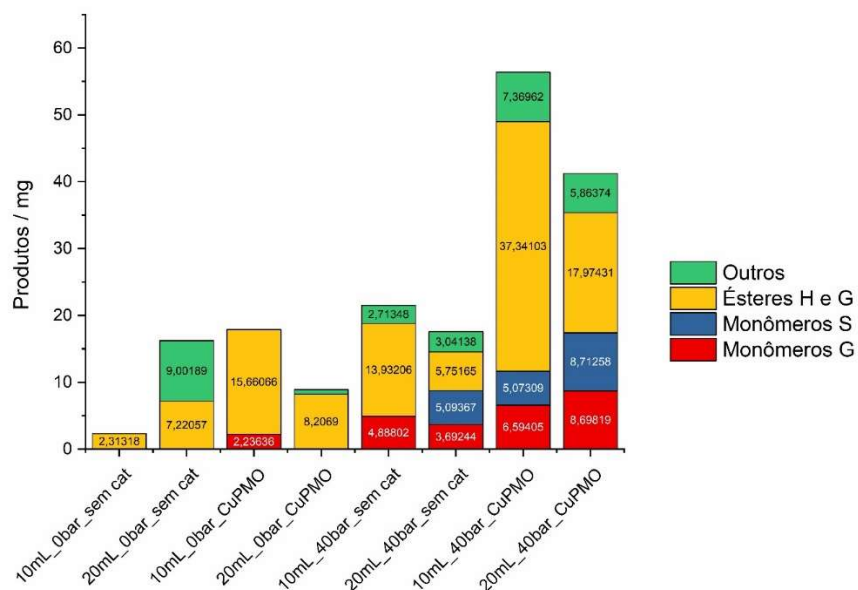


Figura 3-17. Produtos da despolimerização catalítica do bagaço de cana em metanol.

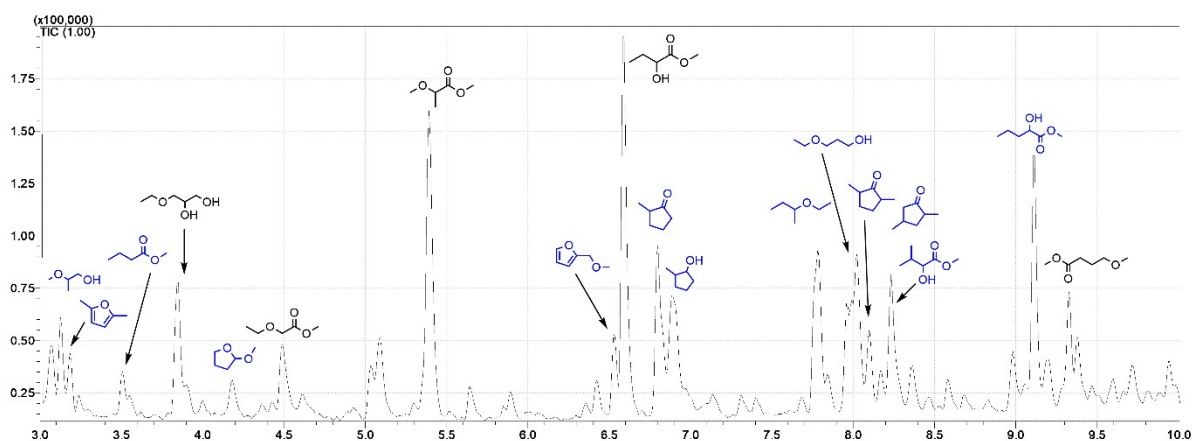


Figura 3-18. Produtos da reação em metanol supercrítico do resíduo de SCB_DD_7 (CG-MS, $t = 3$ a 10 min).

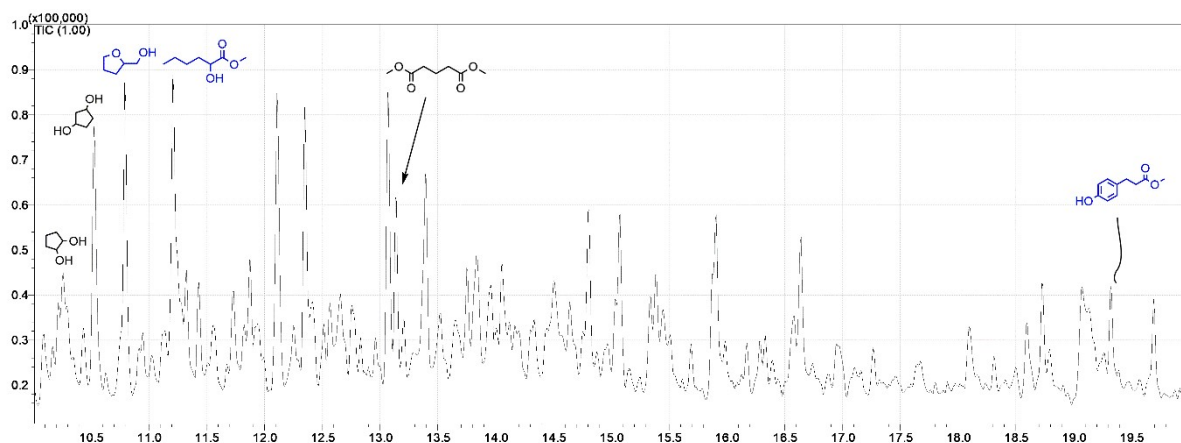


Figura 3-19. Produtos da reação em metanol supercrítico do resíduo de SCB_DD_7 (CG-MS, $t = 10$ a 20 min).

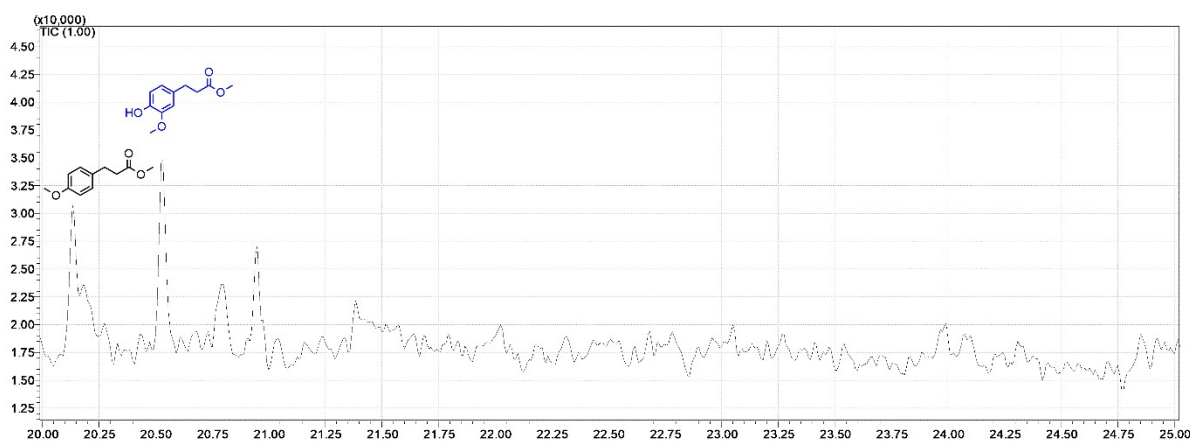


Figura 3-20. Produtos da reação em metanol supercrítico do resíduo de SCB_DD_7 (CG-MS, $t = 20$ a 25 min).

Um método alternativo para a obtenção de hidroxicinamatos diretamente do bagaço de cana foi avaliado. Inicialmente, as reações para obtenção de ésteres a partir do bagaço foram realizadas em metanol, utilizando H_2SO_4 como catalisador. No entanto, mesmo com longos tempos de reação, o rendimento da mistura extraída do bagaço não foi satisfatório. O maior rendimento obtido nessa tese foi de 25 e 9 mg g^{-1} de bagaço de cana para os ésteres H e G, respectivamente, obtidos a 180°C e 18 horas). Além disso, a quantidade de ésteres de unidades H e G em todos os tempos mantém uma proporção de aproximadamente 3. Essa é uma observação interessante que pode ser confrontada quando outros ácidos são utilizados.

Os produtos das reações contêm os ésteres H e G, além de açúcares metilados e outros compostos em menores quantidades. Portanto, duas estratégias para aumentar a pureza dos ésteres são cabíveis: a primeira consiste em melhorar as condições de reação de forma que a quantidade de açúcares liberada no extrativo seja mínima, mantendo o rendimento de ésteres elevados. A segunda estratégia é incorporar uma

estratégia de purificação de baixo custo, como uma extração líquido-líquido, que possui um menor custo comparado ao da separação em coluna empacotada, por exemplo.

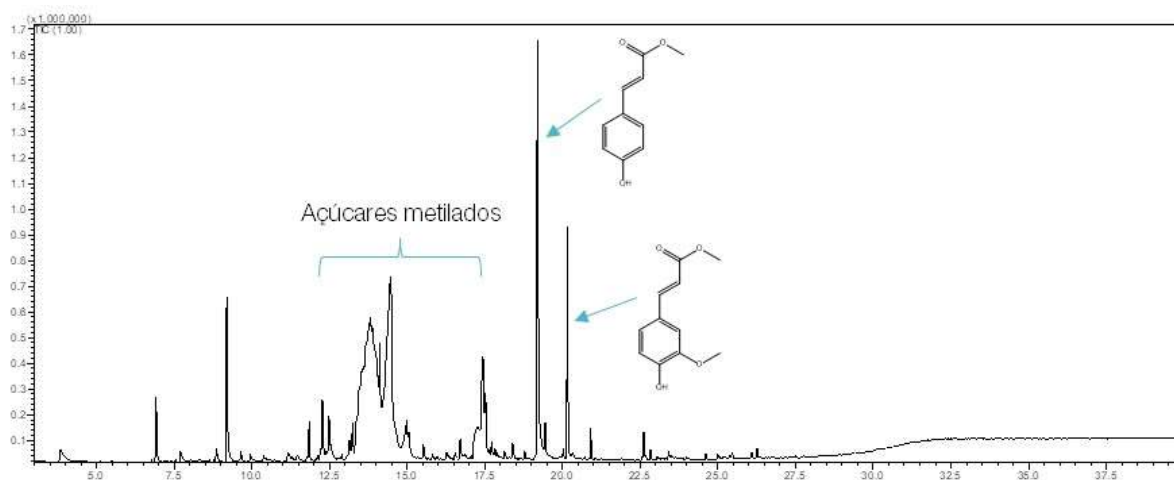


Figura 3-21. Cromatograma GC-FID característico da obtenção de ésteres a partir do bagaço de cana.

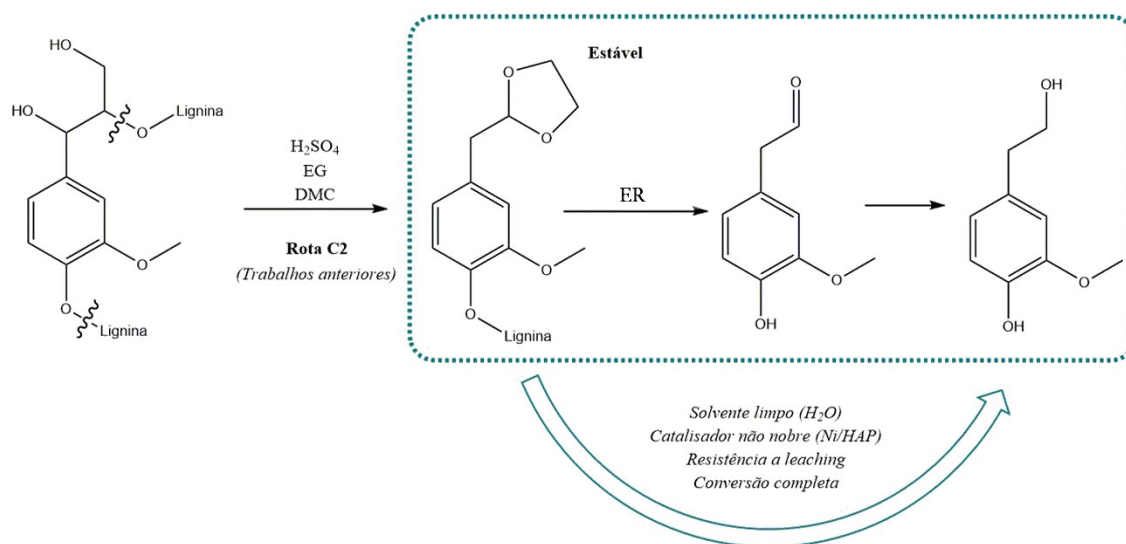
3.4. Conclusões

Nesse capítulo foi reportado o emprego de um método *lignin-first* (LignoFlex) no tratamento de bagaço de cana-de-açúcar e um estudo da produção de ésteres de ácidos hidroxicinâmicos. O bagaço apresenta uma composição particular, com uma alta fração de unidades H e altos teores de ácidos ferrúlicos e p-cumárico. Essa composição refletiu nos resultados das reações de metanólise, onde a predominância de ésteres derivados de ácidos hidroxicinâmicos foi observada. Além disso, foi possível obter monômeros G e S quando o sistema foi pressurizado com H₂. A obtenção dessas moléculas em uma única etapa expande as possibilidades de valorização do bagaço de cana para produção de matérias-primas para reações poliméricas e intermediários farmacêuticos. Adicionalmente, os ésteres foram extraídos do bagaço utilizando metanol como solvente e H₂SO₄ como catalisador. O sistema operou a 140 ou 180 °C sem necessidade de pressurização ou atmosfera redutora. As biomassas lignocelulósicas são materiais heterogêneos que variam em estrutura, composição e abundância. Portanto, as estratégias de valorização de biomassa lignocelulósica devem ser versáteis para se adequar às diferentes matérias-primas ou devem ser desenvolvidas visando o potencial local. No caso do bagaço de cana, a obtenção de ésteres em altos rendimentos e de forma seletiva é uma estratégia relevante a ser explorada. Portanto, estudos posteriores sobre a concentração de ácido e purificação/funcionalização dos ésteres devem ser realizados.

4. HIDRÓLISE E HIDROGENAÇÃO DE ACETAL CÍCLICO DERIVADO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Resumo

Um dos métodos recentemente desenvolvidos para a despolimerização de lignina ou utilização direta de biomassa lignocelulósica é a acidólise com estabilização das espécies reativas com etilenoglicol e formação de acetais cíclicos. Os acetais produzidos via procedimento de *lignin first* podem ser posteriormente hidrolisados e hydrogenados a álcoois aromáticos. Por fim, os álcoois aromáticos podem ser funcionalizados de diversos modos e aplicados na área de polímeros ou produtos farmacêuticos. Nesse capítulo, catalisadores de metal suportado em hidroxiapatita foram testados como catalisadores heterogêneos na produção de álcool homovanílico em água. As reações foram conduzidas em água com o C2-acetal a 100, 120 e 140 °C. Alíquotas foram coletadas em diversos tempos de reação e analisadas por GC-MS e GC-FID. O catalisador de Ni/HAP foi o catalisador mais ativo dos sólidos avaliados, levando à conversão completa, total seletividade ao álcool homovanílico, com lixiviação metálica de 1,1%. Os dados experimentais foram modelados por reações irreversíveis e sugerem um mecanismo de Eley-Rideal para a hidrólise do acetal com uma molécula de água adsorvida.



Esse capítulo será publicado como:

Brasil, H., de Santi, A., Galkin, M.V., Valença, G. P. & Barta, K. Hydrotreatment of a lignin-first cyclic acetal over stable hydroxyapatite catalysts in water.

4.1. Introdução

A despolimerização da lignina catalisada por ácidos geralmente leva a formação de espécies reativas que sofrem processos de recondensação. Um método recentemente desenvolvido consiste no “aprisionamento” dessas espécies reativas na forma de acetais cíclicos com a utilização de catalisadores de ácido trifílico ou sais de triflato metálicos (Figura 4-1). A estabilização de espécies reativas pode ser realizada a partir da acidólise de lignina previamente isolada por processo organosolve em condições brandas^{217,226}. Nessa rota, um rendimento mássico de até 35,5% de acetais (H, G e S) foi obtido a partir de uma lignina organosolve rica em éter β -arila, sendo o melhor rendimento de um acetal isolado de 16,5% a partir da lignina de pinheiro²²⁶. Recentemente, esse processo de estabilização com etilenoglicol para produção de acetais foi adaptado para uso direto na biomassa lignocelulósica, empregando um solvente verde (carbonato de dimetilo, DMC) e um catalisador mais econômico (H_2SO_4). Nessa rota, um rendimento de até 9% em massa do C2-acetal foi obtido, a deslignificação foi de 77%, e a qualidade do *pulp* foi mantida, comprovada pelo rendimento de 85% de glicose após digestão enzimática²²⁷.

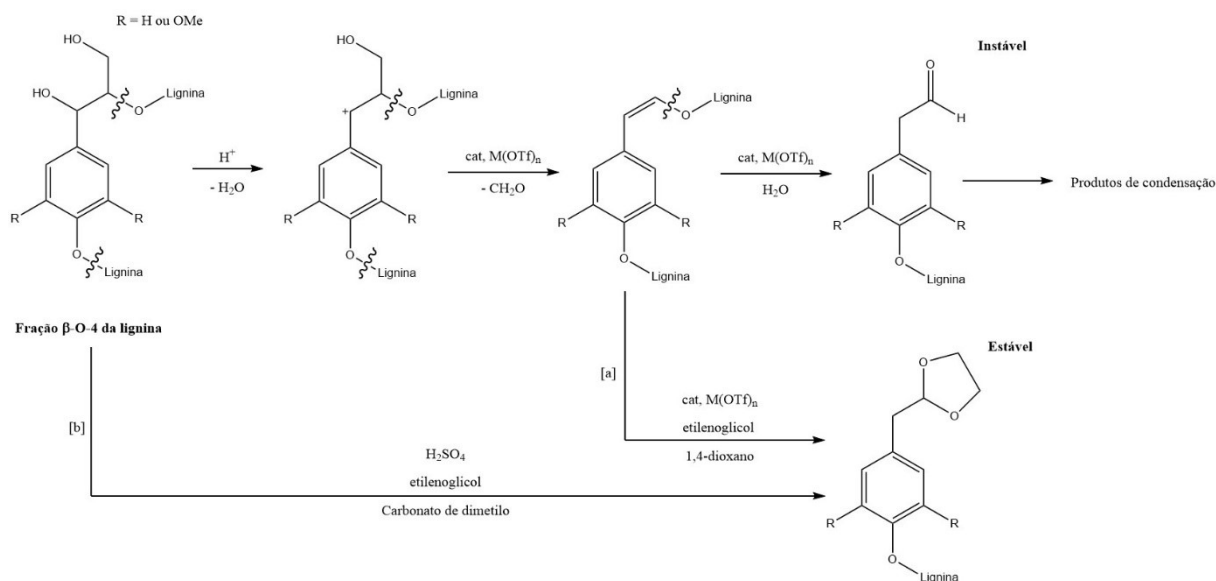


Figura 4-1. Acidólise de lignina e estabilização com etilenoglicol em rota única e em duas etapas. [a] ref. ^{217,226} [b] ref. ²²⁷

Os acetais cíclicos gerados na acidólise de lignina/lignocelulose são compostos estáveis que podem ser funcionalizados para produção de diversos produtos químicos. Uma modificação imediata é a substituição de um ou mais átomos de oxigênio por nitrogênio ou enxofre, que produzem, por exemplo, tioacetais, hemiaminais, oxatolanos e oxazolidinas. Além disso, os acetais cíclicos podem ser hidrolisados a aldeídos e funcionalizados conforme o emprego desejado.

A hidrólise dos acetais é geralmente catalisada por um ácido e requer a ruptura de duas ligações C–O, adição de uma molécula de água e várias reações de transferência de próton²²⁸. O mecanismo de hidrólise está esquematizado na Figura 4-2 para o caso particular de um C2-acetal, baseado em Cordes e Bull (1974)²²⁸. A primeira etapa do mecanismo de hidrólise é a protonação de um oxigênio do acetal cíclico. Em seguida, uma ligação C–O é quebrada com a formação de um carbocátion intermediário. O oxigênio da molécula de água ataca o carbocátion, seguida de uma transferência de hidrogênio intramolecular. Note-se que essa etapa também pode ser justificada por outros mecanismos, tais como desprotonação/protonação pela água. Finalmente, há liberação de etilenoglicol com a formação de um oxônio, seguido pela formação do aldeído.

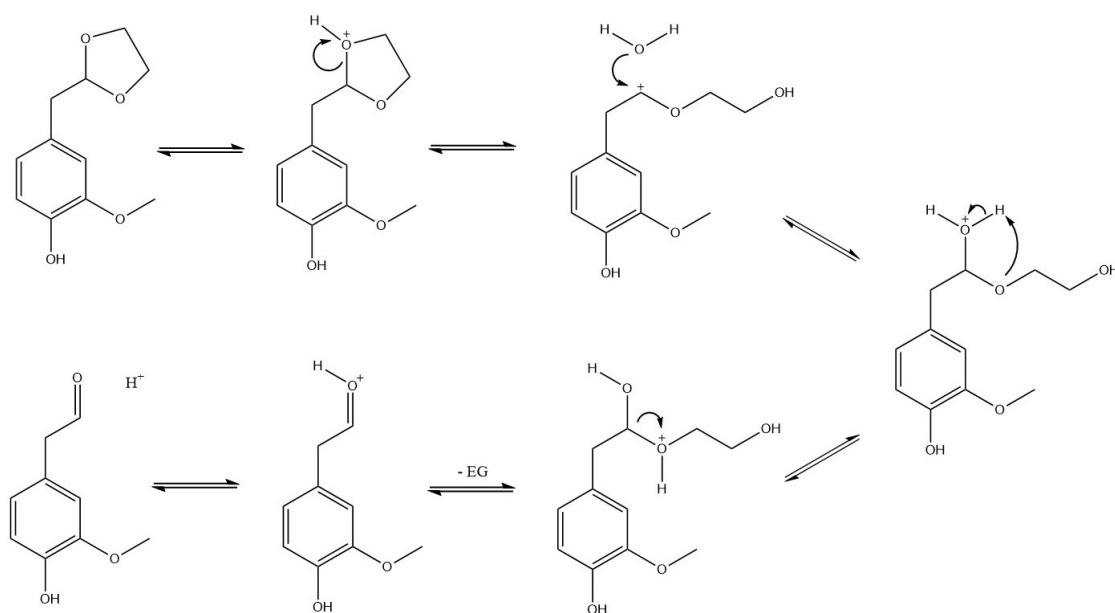


Figura 4-2. Mecanismo de hidrólise do C2-acetal.

Idealmente, a hidrogenação do aldeído aromático ocorreria imediatamente após a hidrólise do acetal cíclico, utilizando um catalisador metálico seletivo à insaturação da carbonila. Testes preliminares realizados no grupo de pesquisa demonstraram que vários catalisadores, em especial o catalisador de Pd/C, são ativos no primeiro uso, levando a conversão completa do reagente e seletivos à formação do álcool homovanílico. No entanto, devido a lixiviação metálica desses catalisadores em água, a atividade catalítica foi severamente reduzida nos ciclos posteriores.

4.1.1. Objetivos

- Avaliar catalisadores ativos e seletivos na hidrólise do C2-acetal e hidrogenação do aldeído a álcool homovanílico;
- Propor o mecanismo e parâmetros cinéticos dessas reações em série.

4.2. Procedimento experimental

4.2.1. Síntese do acetal cíclico

O acetal cíclico pode ser obtido diretamente da biomassa lignocelulósica, como discutido na sessão anterior. Nessa tese, para garantir a pureza do reagente e reprodutibilidade dos resultados, o acetal cíclico foi obtido via síntese orgânica. Primeiramente, pesou-se 3,25 g de N-bromosuccinimida (NBS) e 4,75 g de trifluorometanossulfonato de prata (AgOTf). Os sólidos foram macerados e transferidos para um balão de fundo redondo (250 mL) sob atmosfera de N₂. Em seguida, foram adicionados 30 mL de diclorometano (DCM) e a mistura foi agitada vigorosamente. Após solubilização dos sólidos, foram adicionados 15 mL de etilenoglicol (EG). Em seguida, 2,775 g (2,5 mL) de 4-vinilguaiaacol foram gotejados lentamente. A mistura adquire uma coloração marrom/preta nessa etapa. Após 30 minutos, a reação foi interrompida pela adição de 10 mL de água e soluções saturadas de NaHCO₃ (10 mL) e Na₂S₂O₃ (40 mL).

A mistura resultando da reação foi extraída com DCM (3×20 mL) em funil de separação. Em seguida, sílica gel foi adicionada a fase clorada e o solvente evaporado em rotaevaporador. Os produtos secos foram purificados por cromatografia em coluna. Uma solução de pentano (70%) e acetato de etila (30%) foi usada como eluente e a separação foi controlada por TLC. A pureza do produto foi confirmada por ¹H RMN e GC-MS.

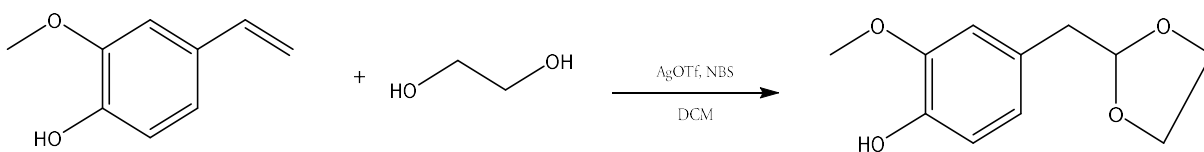


Figura 4-3. Síntese do acetal cíclico.

4.2.2. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores avaliados nesse capítulo foram catalisadores de metal suportado em hidroxiapatita. A HAP foi preparada de acordo com o procedimento descrito na seção 2.2.1, utilizando banho ultrassônico no tratamento pós-síntese. O metal foi impregnado na superfície do suporte por meio de impregnação por umidade incipiente, mantendo-se o teor metálico do catalisador de 5 %m/m. Após gotejamento da solução precursora sobre o suporte a temperatura ambiente, a HAP impregnada foi calcinada a 550 °C. Para os catalisadores bimetálicos, o teor dos metais foi de 2,5 %m/m cada. Nesses casos, foi preparada uma única solução contendo ambos os metais. Os sólidos foram reduzidos em um reator tubular vertical de quartzo com fluxo de H₂ de 100 mL min⁻¹, a 600 °C por 5 horas, e passivados com fluxo de Ar/O₂ até temperatura ambiente.

4.2.3. Produção do álcool homovanílico

Um reator Parr de 10 mL foi carregado com 50 mg de acetal, 35 mg de catalisador e 8 mL de H₂O. Note-se que a carga de catalisador foi determinada após análise da influência de efeitos difusivos. Após purga com H₂, o reator foi pressurizado com 20 bar de H₂ em temperatura ambiente. Em seguida, o sistema foi agitado e aquecido até a temperatura da reação. Após o tempo determinado, o reator foi resfriado com banho de gelo. A mistura reacional foi centrifugada e o líquido foi transferido para um balão de fundo redondo (25 mL). A água foi evaporada em rotaevaporador e 5 mL de acetato de etila foram adicionados. Uma alíquota foi retirada, filtrada com filtro seringa de 0,45 µm e analisada por GC-MS e GC-FID.

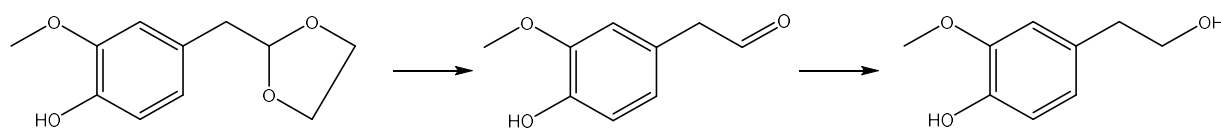


Figura 4-4. Esquema simplificado de reações em série para formação do álcool homovanílico.

4.2.4. Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS)

Após filtração com filtro seringa de 0,45 µm, as amostras foram analisadas em cromatógrafo Shimadzu GC-2014 equipado com uma coluna HP-5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm) e acoplado a um espectrômetro de massas. A temperatura de injeção foi de 300 °C. O fluxo de gás de arraste (hélio) foi mantido em 1 mL min⁻¹. A temperatura de forno iniciou em 40 °C (0 min), seguido por rampa de 10 °C min⁻¹ até 300 °C (10 min). A fonte de íons e a interface do MS foi mantida a 200 °C e 300 °C, respectivamente.

4.2.5. Cromatografia gasosa acoplada a detector por ionização de chama (GC-FID)

A quantificação dos produtos de reação foi realizada por GC-FID utilizando fatores de resposta calculados a partir do número efetivo de carbono (ECN)^{223–225}. Essa análise foi realizada em um cromatógrafo Shimadzu GC-2014 equipado com uma coluna HP-5ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm) e acoplado a um detector de ionização por chama. A temperatura de injeção foi de 260 °C. O fluxo de gás de arraste (hélio) foi mantido em 0,95 mL min⁻¹. A temperatura de forno iniciou em 60 °C (5 min), seguido por rampa de 10 °C min⁻¹ até 260 °C (20 min). A temperatura do detector foi mantida a 260 °C.

4.3. Resultados e discussão

A síntese do acetal cíclico a partir de 4-vinilguaiaicol produziu um composto puro, cuja identificação foi realizada por GC-MS, RMN ^1H (400 MHz, Clorofórmio- d) δ 6,85 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 6,81 – 6,73 (m, 2H), 5,52 (s, 1H), 5,03 (t, J = 4,8 Hz, 1H), 4,00 – 3,79 (m, 7H), 2,89 (d, J = 4,8 Hz, 2H) e RMN ^{13}C (101 MHz, Clorofórmio- d) δ 148,96, 147,02, 130,61, 125,03, 116,88, 114,84, 107,49, 67,63, 58,54, 43,05.

Para as reações de hidrólise e hidrogenação do acetal, foram realizados testes preliminares com 65 mg de quatro catalisadores de metal suportado em hidroxiapatita (HAP): Ni/HAP, NiCu/HAP, NiMo/HAP e CuMo/HAP. As reações foram realizadas a 140 °C por 1 hora e o produto de reação foi avaliado qualitativamente por GC-MS. O objetivo dessa etapa foi o de selecionar um único catalisador para o estudo cinético. Os catalisadores NiMo/HAP e CuMo/HAP não foram ativos e levaram a baixas conversões. O catalisador NiCu/HAP atingiu uma seletividade de 100% em relação ao produto intermediário (homovanilina) e ao produto final (álcool homovanílico), mas não obteve conversão total do reagente. Finalmente, o catalisador Ni/HAP apresentou conversão total do reagente nessas condições de reação e o único produto detectado foi o álcool homovanílico. Além disso, ambos os catalisadores Ni/HAP e NiCu/HAP apresentaram boa resistência ao *leaching* do metal ativo em água (Tabela 4-1).

Tabela 4-1. Determinação de *leaching* (%) dos catalisadores de metal suportados em HAP por ICP.

Catalisador	Elemento	Leaching
Ni/HAP	Ni	1.1 %
NiCu/HAP	Ni	0.002 %
	Cu	n.d.

Apesar de os estudos cinéticos posteriores estarem focados no catalisador Ni/HAP, percebe-se que a presença de cobre no catalisador bimetálico aumentou a resistência ao *leaching* do catalisador. A lixiviação metálica é um problema tanto em relação às conversões de reação que tendem a diminuir com o tempo, quanto do ponto de vista ambiental, pela presença de metais em efluentes. Nesse caso, solventes polares tendem a ser mais agressivos na lixiviação²²⁹. O efeito de promotores na estabilidade de catalisadores contendo metal é conhecido, tal como nesse caso particular da composição níquel-cobre²³⁰.

Para o estudo cinético a carga de catalisador foi ajustada para 35 mg de forma a garantir o regime cinético e para que a reação ocorresse de forma mais lenta, de forma que os pontos cinéticos iniciais pudessem ser coletados com maior acurácia. As reações foram realizadas em três temperaturas: 100, 120 e 140 °C (Figura 4-5 a Figura 4-7). Para cada ponto da curva cinética, uma reação foi realizada, pois o sistema reacional (<10 mL) não permitiria retirada constantes de alíquotas.

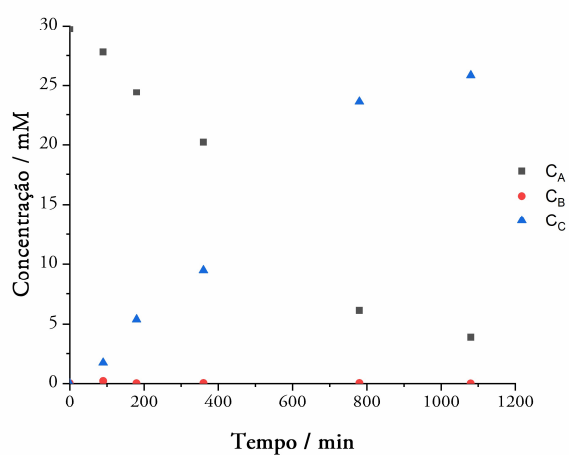


Figura 4-5. Perfil de concentração por tempo a 100 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.

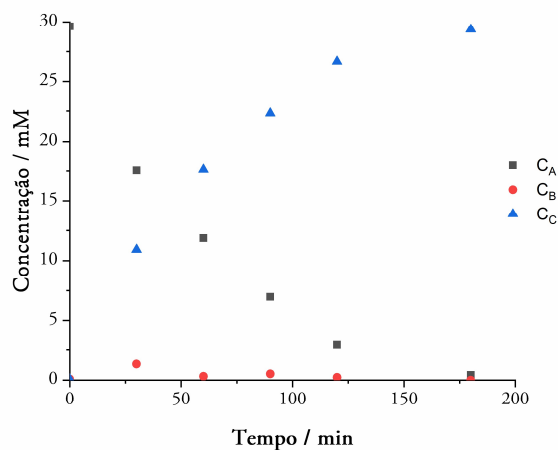


Figura 4-6. Perfil de concentração por tempo a 120 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.

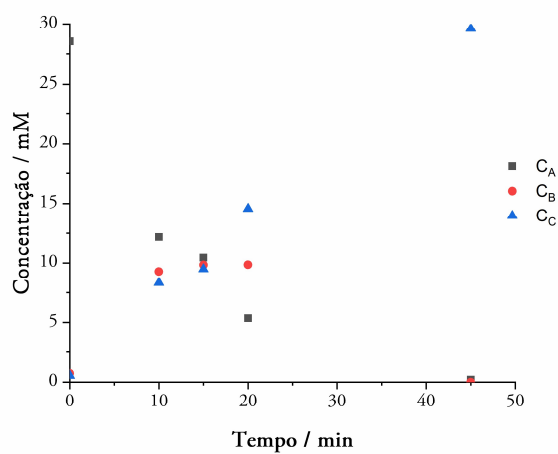


Figura 4-7. Perfil de concentração por tempo a 140 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.

Inicialmente, os pontos experimentais foram ajustados por modelos simplificados de lei de potência, de forma que as taxas de reação fossem proporcionais às concentrações elevadas à ordem de reação relativa ao reagente considerado – Equações 4.1 a 4.3. Foram avaliadas ordens 0, 1 e 2 para ambas as reações e a qualidade do ajuste foi avaliada pelo desvio calculado (σ) – Tabela 4-2:

$$\text{Hidrólise do acetal C2} \quad r_1 = k_1 C_A^m \quad 4.1$$

$$\text{Hidrogenação da homovanilina} \quad r_2 = k_2 C_B^n \quad 4.2$$

$$\text{Desvio} \quad \sigma = \sum \sqrt{\frac{(y - y_{\text{predito}})^2}{N-2}} \quad 4.3$$

Tabela 4-2. Constantes cinéticas dos modelos simplificados para as reações com o acetal.

Modelo	m	n	σ	100 °C		120 °C		140 °C	
				k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
A1	0	0	22,8	0,0261	0,0261	0,2009	0,1994	0,7901	0,6545
A2	0	1	21,8	0,0262	0,0667	0,2003	0,3991	0,8024	0,1385
A3	0	2	22,6	0,0261	0,0660	0,1994	0,4016	0,7692	0,1345
A4	1	0	14,0	0,0014	0,0252	0,0134	0,1914	0,0734	0,6471
A5	1	1	7,9	0,0015	0,0363	0,0162	0,2539	0,0759	0,0915
A6	1	2	9,5	0,0016	0,0278	0,0164	0,1320	0,0755	0,0109
A7	2	0	-	-	-	-	-	-	-
A8	2	1	-	-	-	-	-	-	-
A9	2	2	-	-	-	-	-	-	-

$[k_1] = \text{mmol}^{1-m} \text{L}^{m-1} \text{min}^{-1}$, $[k_2] = \text{mmol}^{1-m} \text{L}^{m-1} \text{min}^{-1}$

O modelo A5 apresentou o menor desvio, i.e., ambas as reações ajustadas por uma cinética de primeira ordem (Figura 4-8 a Figura 4-10). A primeira reação é a hidrólise do acetal cíclico produzindo homovanilina. Nas condições reacionais utilizadas, a água é um reagente em excesso. Logo, a hidrólise pode ser modelada por uma reação de pseudo-primeira ordem. A segunda reação é a hidrogenação da homovanilina ao álcool homovanílico. Os valor da constante k_2 passa por um máximo na temperatura de 120 °C e não poderia ser ajustada por uma cinética simples descrita por uma lei de potência, como no caso da hidrogenação de vanilina com Ru/C²³¹, e sugere uma cinética mais complexa que considere o equilíbrio de adsorção/dessorção das espécies reativas na superfície do catalisador. Os modelos S7 a S9, ou seja, os que consideram a hidrólise do acetal como uma reação de segunda ordem, não convergiram aos pontos experimentais. Portanto, não foi possível determinar os valores das constantes cinéticas ou do desvio para esses modelos.

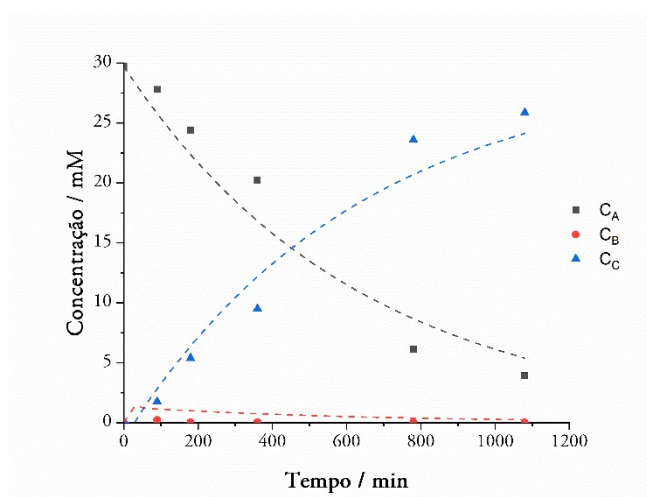


Figura 4-8. Ajuste do modelo A5 a 100 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.

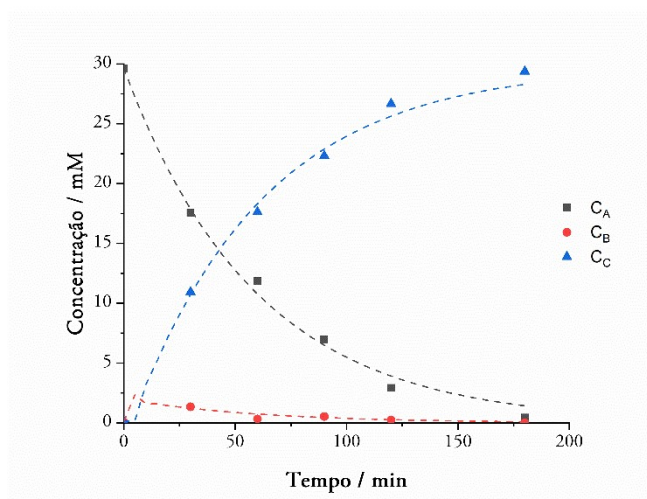


Figura 4-9. Ajuste do modelo A5 a 120 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.

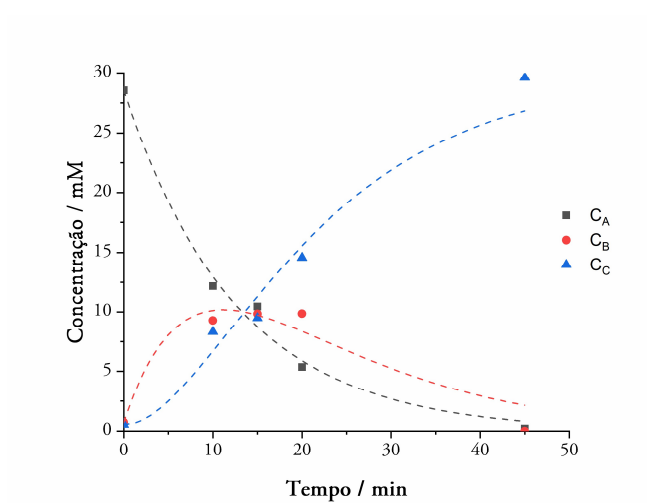


Figura 4-10. Ajuste do modelo A5 a 140 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.

Para determinar a expressão das taxas de reação, os modelos de adsorção de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) e Eley-Rideal (ER) foram avaliados para ambas as reações, resultando em quatro possibilidades (Tabela 4-3). Após testes preliminares, as constantes cinéticas das reações reversíveis puderam ser negligenciadas, logo, as reações foram consideradas como irreversíveis.

Tabela 4-3. Modelos de LHHW e ER para as reações com o acetal.

Modelo	Reação 1	Reação 2	Expressão da taxa 1 (r ₁)	Expressão da taxa 1 (r ₂)	DEN
B1	LHHW	LHHW	$\frac{k_1 K_A K_W C_A}{\text{DEN}}$	$\frac{k_2 K_B K_{H_2} C_B C_{H_2}}{\text{DEN}}$	$(1 + K_W + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C) \left(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}\right)^2$
B2	LHHW	ER	$\frac{k_1 K_A K_W C_A}{\text{DEN}}$	$\frac{k_2 K_B C_B C_{H_2}}{\text{DEN}}$	$(1 + K_W + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2$
B3	ER	LHHW	$\frac{k_1 K_W C_A}{\text{DEN}}$	$\frac{k_2 K_B K_{H_2} C_B C_{H_2}}{\text{DEN}}$	$(1 + K_W + K_B C_B + K_C C_C) \left(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}\right)^2$
B4	ER	ER	$\frac{k_1 K_W C_A}{\text{DEN}}$	$\frac{k_2 K_B C_B C_{H_2}}{\text{DEN}}$	$(1 + K_W + K_B C_B + K_C C_C)$

$$K_W = K_{H_2O} \times C_{H_2O}$$

Visando reduzir a quantidade de parâmetros ajustáveis, as premissas e simplificações descritas a seguir foram adotadas, resultando nas expressões da Tabela 4-4:

- Visto que as reações de hidrólise de acetal C2 e hidrogenação da homovanilina acontecem em série no mesmo reator, o balanço total de sítios é o mesmo para ambas as reações. Logo, o denominador das expressões de taxa das reações deve ser o mesmo;
- No mecanismo ER para a primeira reação, a molécula de água é a espécie adsorvida²³²;
- Uma possível adsorção das moléculas de acetal, água, aldeído e álcool ocorreria em sítios ácidos/básicos, enquanto que a possível adsorção de H₂ ocorreria em sítios metálicos. Portanto, a adsorção entre H₂ e demais espécies seria não competitiva;
- A reação acontece em meio aquoso, logo, $K_W \gg 1$ e $K_W \gg K_i C_i$. Além disso, K_W foi considerado constante na faixa de temperatura avaliada.

Tabela 4-4. Modelos simplificados de LHHW e ER para as reações com o acetal.

Modelo	Reação 1	Reação 2	Expressão da taxa 1 (r ₁)	Expressão da taxa 1 (r ₂)	Desvio (σ)
C1	LHHW	LHHW	$\frac{k_1 K_A C_A}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^2}$	$\frac{k_2 K_B K_{H_2} C_B C_{H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^2}$	78,8
C2	LHHW	ER	$k_1 K_A C_A$	$k_2 K_B C_B C_{H_2}$	16,5
C3	ER	LHHW	$\frac{k_1 C_A}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^2}$	$\frac{k_2 K_B K_{H_2} C_B C_{H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^2}$	12,3

C4	ER	ER	$k_1 C_A$	$k_2' K_B C_B C_{H_2}$	12,3
----	----	----	-----------	------------------------	------

Os modelos C3 e C4 apresentaram os menores desvios em relação aos dados experimentais. Ambos os modelos descrevem a primeira etapa, i.e., a hidrólise do acetal, com um mecanismo de ER cuja reação ocorre entre uma molécula de água adsorvida e uma molécula de acetal na fase fluida. Anteriormente, a cinética da hidrólise do benzaldeído dimetilacetal foi estudada com um catalisador do tipo Amberlite IR-120²³². Os autores concluíram que a reação de hidrólise acontece segundo um mecanismo ER, em boa concordância com o resultado obtido nesse trabalho.

Não foi possível determinar até o momento qual mecanismo melhor descreveria a reação de hidrogenação da homovanilina. Estudos anteriores apontaram um bom ajuste de modelos LHHW na hidrogenação de 5-hidroximetilfurfural sobre Ru/C em solução aquosa²³³ e na hidrogenação de tirosol sobre Ru/C em água²³⁴. No entanto, novos experimentos são necessários para o esclarecimento do mecanismo da segunda etapa.

A dependência dos parâmetros ajustáveis para os modelos C3 e C4 com a temperatura está descrita na Tabela 4-5. A energia de ativação aparente para a etapa de hidrólise do acetal cíclico foi igual a 61 kJ mol⁻¹ e 125,1 kJ mol⁻¹ para os modelos C3 e C4, respectivamente. Esse valor está coerente com dados disponíveis na literatura. Huggins e colaboradores determinaram uma energia de ativação de aproximadamente 83 kJ mol⁻¹ para a hidrólise de acetais de cetonas²³⁵, enquanto um valor de 88,8 kJ mol⁻¹ foi determinado posteriormente por Tamura²³⁶.

Tabela 4-5. Dependência dos parâmetros ajustáveis com a temperatura.

Parâmetro	Modelo C3	Modelo C4
k_1	$1,6 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{7356}{T}\right)$	$5,7 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{15050}{T}\right)$
k_2'	$6,3 \times 10^5 \exp\left(-\frac{1545}{T}\right)$	$8,0 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{10227}{T}\right)$
K_B	$\exp\left(\frac{28}{T} - 12,1\right)$	$\exp\left(\frac{8209}{T} - 36,3\right)$
K_{H_2}	$\exp\left(\frac{7195}{T} - 0,03\right)$	-

[T] = K

Tabela 4-6. Equações de balanço de massa para as espécies envolvidas.

Espécie	Consumo/Produção	Modelo C3	Modelo C4
Acetal C2	$\frac{d[A]}{dt}$	$-\frac{k_1 C_A}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^2}$	$-k_1 C_A$
Homovanilina	$\frac{d[B]}{dt}$	$\frac{k_1 C_A - k_2' K_B K_{H_2} C_B C_{H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^2}$	$k_1 C_A - k_2' K_B C_B C_{H_2}$

Álcool homovanílico	$\frac{d[C]}{dt}$	$\frac{k_2 K_B K_{H_2} C_B C_{H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^2}$	$k_2 K_B C_B C_{H_2}$
---------------------	-------------------	--	-----------------------

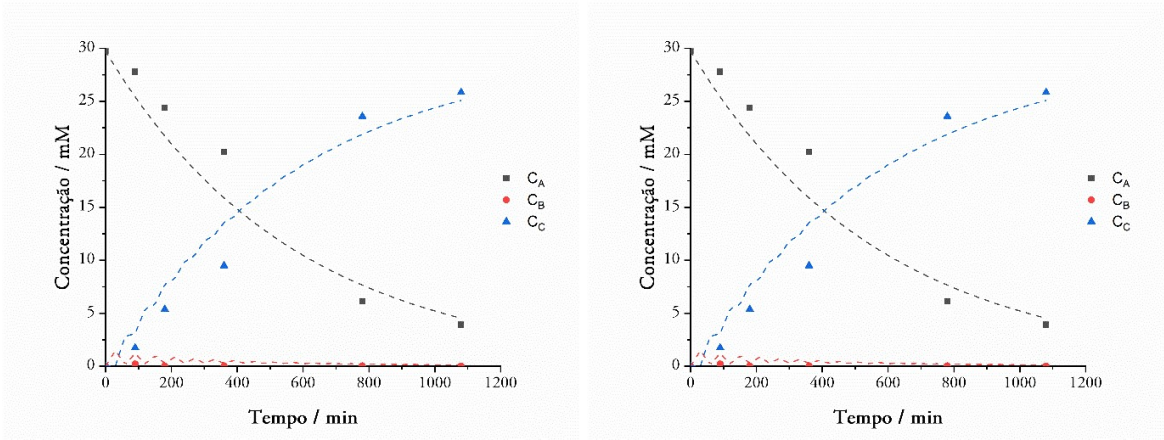


Figura 4-11. Ajuste dos modelos C3 (esquerda) e C4 (direita) a 100 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.

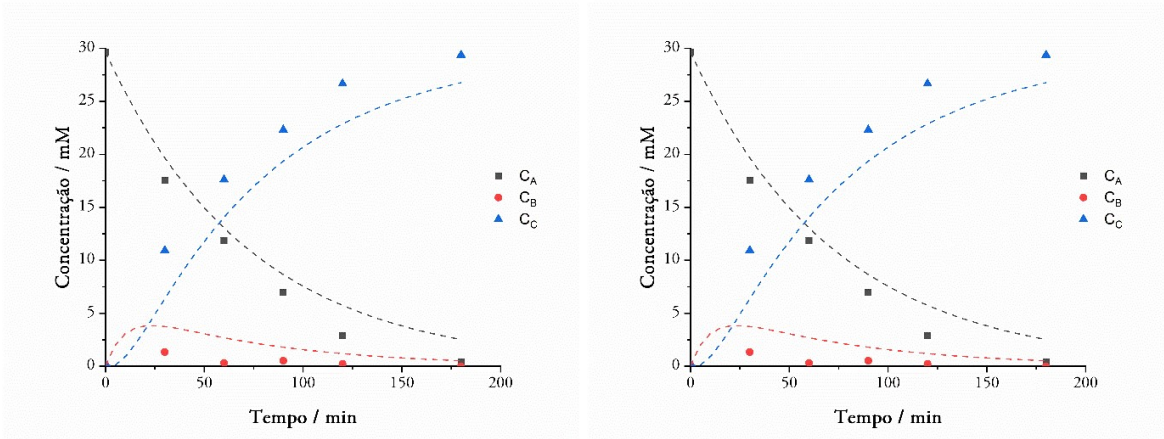


Figura 4-12. Ajuste dos modelos C3 (esquerda) e C4 (direita) a 120 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.

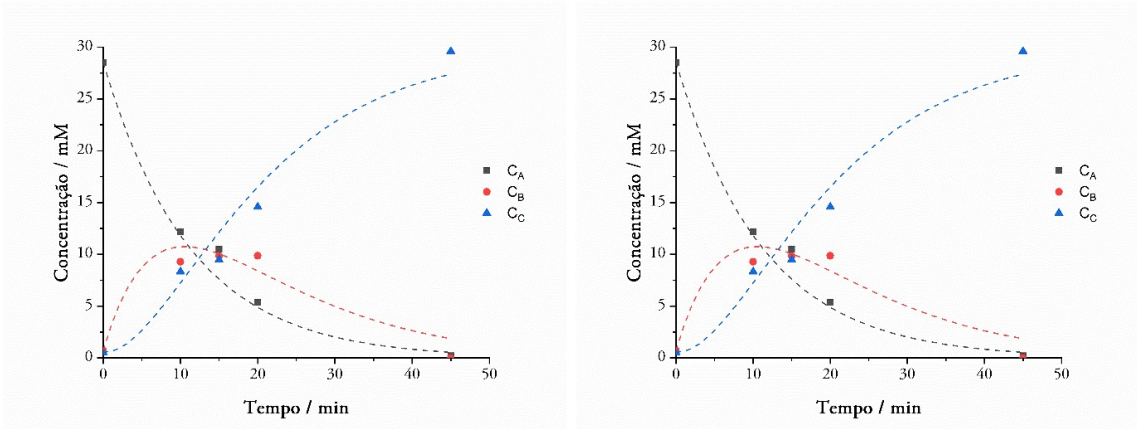


Figura 4-13. Ajuste dos modelos C3 (esquerda) e C4 (direita) a 140 °C. [A]=acetal, [B]=homovanilina, [C]=álcool homovanílico.

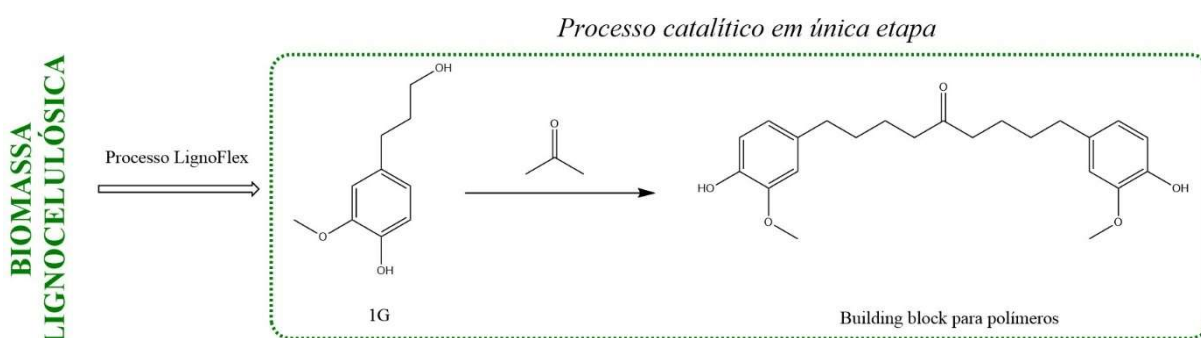
4.4. Conclusões

Nesse capítulo foi reportado um estudo da produção de álcool vanílico a partir de um acetal cíclico gerado na acidólise de biomassa com proteção com etilenoglicol. O catalisador Ni/HAP foi ativo na conversão do acetal cíclico ao álcool correspondente, apresentando um baixo teor de lixiviação metálica. Um estudo cinético foi realizado em três temperaturas e os dados foram ajustados por modelos cinéticos do tipo Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Os modelos que apresentaram o melhor ajuste consideraram a reação de hidrólise de acetal ocorrendo entre uma molécula de água adsorvida e uma molécula de acetal na fase fluida (mecanismo Eley-Rideal). O álcool homovanílico produzido seletivamente nessas condições poderia ser funcionalizado via acoplamento ou mudança de grupo funcional (e.g., aminação).

5. ACOPLAMENTO CATALÍTICO DE PLATAFORMA QUÍMICA DERIVADA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Resumo

Os bisfenóis são difenilalcanos de elevada importância para a indústria de polímeros. Os bisfenóis, principalmente o bisfenol A (BPA), são utilizados como matéria prima para produção de produtos atualmente essenciais, como policarbonatos e resinas epóxi. No entanto, a associação desses compostos com diversas doenças faz com que compostos alternativos sejam desenvolvidos. O processo de fracionamento de lignina diretamente da biomassa produz uma mistura rica em monômeros fenólicos adequados a produção de bisfenóis. A funcionalização da cadeia lateral permitiria a produção de bisfenóis renováveis e ambientalmente mais seguros. Nesse capítulo, é estudado o acoplamento catalítico de monômeros aromáticos com acetona para produção de plataformas químicas com potencial de aplicação na área de polímeros. Testes catalíticos com um composto modelo (3-fenilpropanol, 3PP) e com álcoois fenólicos foram realizados em microrreatores, utilizando heptano/tolueno como solvente e catalisadores de metal suportado em hidroxiapatita, óxidos mistos de hidrotalcita e catalisadores comerciais. A reação com o composto modelo a 200 °C por 20 horas, com excesso de acetona e utilizando o catalisador Ni/HAP, levou a conversões totais do reagente, e rendimentos acima de 80% para o acoplamento simples com acetona. Nas mesmas condições, não foi observada atividade catalítica significativa com os álcoois fenólicos. Testes preliminares em condições mais severas apontaram que é possível conversão total do monômero 1G em longos tempos de reação.



5.1. Introdução

Recentemente, um novo processo catalítico de RCF empregando catalisadores de óxido misto derivados de hidrotalcita foi desenvolvido⁷⁷. Esse novo processo, denominado LignoFlex, consiste na despolimerização direta da lignina presente na biomassa lignocelulósica utilizando um catalisador do tipo CuPMO e condições de reação relativamente brandas (180 °C, 40 bar) – Figura 1-15. Nessas condições, há uma surpreendente seletividade para formação do álcool dihidroconiferílico, também conhecido como 1G. O monômero 1G pode ser usado com ponto de partida para diversas aplicações, dentre as quais uma das mais promissoras é a produção de bisfenóis.

O bisfenol A (BPA ou 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano) é um composto orgânico sintético formado por dois anéis fenólicos conectados por um único carbono ligado a dois grupos metil (Figura 5-1). O BPA é a matéria-prima para a produção de policarbonatos e resinas epóxi, e como aditivo na produção de policloreto de vinila (PVC). O BPA foi primeiramente sintetizado pelo russo Aleksandr Dianin em 1891²³⁷ a partir da condensação de acetona com dois equivalentes de fenol, sendo reportado pela primeira vez por Theodor Zincke²³⁸ na Alemanha em 1905²³⁹. A reação costuma acontecer em excesso de fenol, utilizando um ácido, como HCl, como catalisador²³⁹. Em 1936, descobriu-se que o BPA possuía atividade estrogênica, porém menos efetiva que o dietilestilbestrol. Logo, o BPA nunca foi utilizado como medicamento²⁴⁰.

Nos anos 50, observou-se que o BPA podia ser polimerizado para produção de policarbonato (PC), um produto leve, transparente, resistente a impacto calor e outros produtos químicos, além de ser fácil de moldar e usar na termoformagem. Com isso, o BPA passou a ser largamente produzido e usado na indústria do plástico, ainda que possuísse atividade estrogênica²⁴¹. Estima-se que o consumo mundial de BPA alcance 10,6 milhões de toneladas até 2022, movimentando cerca de 22,5 bilhões de dólares²⁴².

Aproximadamente 74% do BPA é utilizado na produção de policarbonatos, tais como recipientes reutilizáveis de alimentos e bebidas, incluindo leite para bebês e garrafas de água, além de utensílios de mesa e canos de água. Cerca de 20% do BPA é usado na produção de resinas epóxi aplicadas no revestimento interno de latas metálicas para alimentos e bebidas. O BPA também pode ser encontrado como antioxidante ou inibidor da polimerização em alguns plastificantes e produtos de papel^{240,241}.

Apesar de ser um composto químico importante na indústria do plástico, o BPA pode lixiviar de recipientes de alimentos e bebidas, sendo então ingerido. Diversos estudos comprovaram efeitos de baixa dose do BPA e associaram esse produto químico a diversos problemas de saúde, tais como diabetes, obesidade, doenças cardiovasculares, respiratórias crônicas e doenças renais, câncer de mama, problemas comportamentais, defeitos no desenvolvimento dentário e distúrbios reprodutivos em ambos os sexos^{240,241,243–245}. Devido a sua toxicidade, o BPA foi banido da confecção de mamadeiras no Canadá em 2008, da França em 2010 e da União Europeia em 2011. Paralelamente o uso de bisfenóis análogos, tais

como BPF, BPS e BPAF, cresceu como uma alternativa ao BPA (Figura 5-1). Apesar do volume de estudos de toxicidade desses bisfenóis análogos ser menor, esses também estão relacionados com efeitos adversos²⁴⁶⁻

248

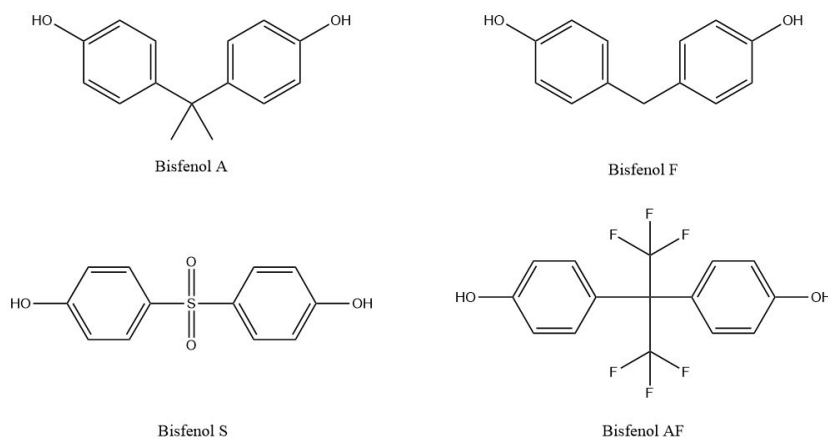


Figura 5-1. Estruturas químicas dos bisfenóis A, F, S e AF.

A ação estrogênica dos bisfenóis depende não somente da distância dos substituintes do carbono central, mas também da sua natureza²⁴⁹. Estudos recentes sobre a modificação estrutural dos bisfenóis concluíram que a presença de um grupo metóxi na posição orto em relação grupo hidroxil fenólico, pode diminuir ou até anular a atividade estrogênica. A utilização desses compostos pode levar a produção de polímeros bio-renováveis e recicláveis, e talvez também a bisfenóis ambientalmente mais seguros²⁵⁰.

A produção de bisfenóis biorrenováveis é usualmente feita de dois modos (Figura 5-2). A primeira abordagem é o acoplamento de dois monômeros fenólicos por condensação aromática eletrofilica^{251,252}, dimerização enzimática²⁵³, com formaldeído^{250,254-256}, ou outros compostos orgânicos²⁵⁷. O segundo modo consiste na funcionalização da cadeia lateral de um monômero e/ou reação com um reticulador como um diácido ou uma diamina^{258,259}. Uma aplicação direta dos bisfenóis pode ser a produção de resinas epóxi a partir da funcionalização dos grupos hidróxi com epicloridrina^{251,252,260,261}. Nessa tese, a abordagem utilizada é o acoplamento do monômero com acetona como reticulador.

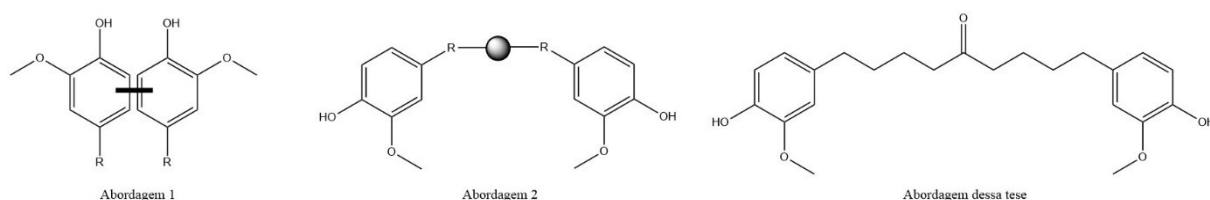


Figura 5-2. Principais abordagens para obtenção de bisfenóis a partir de renováveis.

A estratégia de acoplamento adotada nessa tese está esquematizada na Figura 5-3. A primeira etapa é a remoção do hidrogênio do álcool e formação de um aldeído. O aldeído sofre uma condensação aldólica

com a acetona para a formação de uma acetona α,β -insaturada. Posteriormente, a cetona formada deve ser hidrogenada seletivamente. Essa sequência de etapas se repete para que haja alongamento da cadeia e formação do bisfenol. Nesse mecanismo, um par de hidrogênio deve ser “emprestado” ao catalisador na primeira etapa da formação do aldeído, e “devolvido” na hidrogenação da cetona insaturada. Esse tipo de mecanismo, muito usual em catálise homogênea, recebe o nome de “*borrowing hydrogen*” ou “*hydrogen autotransfer*”^{262–264}. Portanto, o catalisador utilizado nessa reação deve ser ativo tanto para desidrogenação quanto hidrogenação.

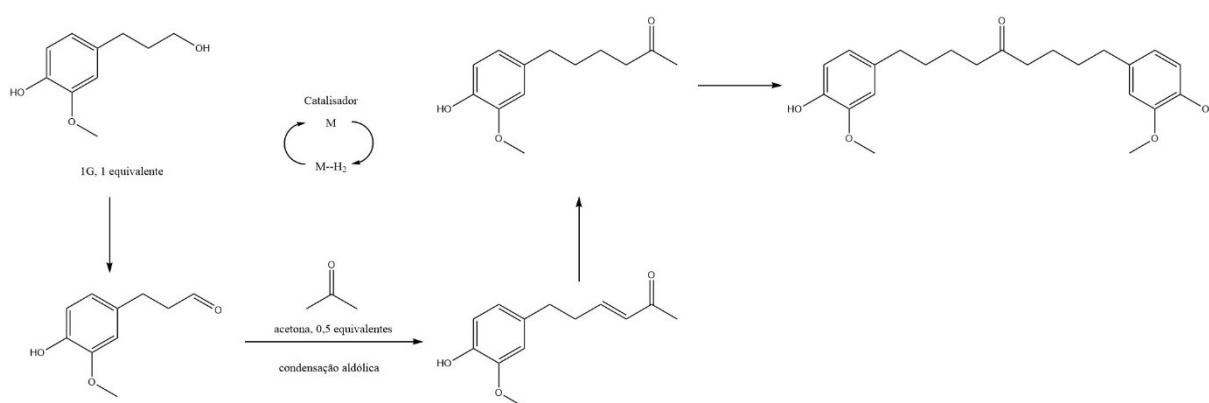


Figura 5-3. Acoplamento catalítico do 1G com acetona por transferência de hidrogênio.

Não há trabalhos publicados sobre a obtenção do bisfenol pelo acoplamento de 1G com acetona. Experimentos prévios realizados com um composto modelo (3-fenilpropanol) no grupo da Prof^a. Katalin Barta (Universidade de Groningen, Holanda) demonstraram que catalisadores como Ni-Raney e Ni(COD)₂ são ativos na etapa de hidrogenação, mas necessitam ser combinados com um sólido básico, como Mg-Al-PMO, para melhores rendimentos. Testes posteriores com 1G utilizando o mesmo sistema catalítico não resultaram em conversão do reagente, o que foi justificado pelo bloqueio dos sítios ativos pelos grupos hidroxil e metóxi.

5.1.1. Objetivos

- Avaliar as melhores condições de reação para o acoplamento catalítico do 3PP com acetona;
- Avaliar a aplicação de sistemas catalíticos ao acoplamento de álcoois fenólicos com acetona, utilizando catalisadores de metal suportado, com destaque para a hidroxiapatita.

5.2. Resultados e discussão

Os primeiros testes de acoplamento catalítico foram realizados com o composto modelo 3-fenilpropanol (3PP). As condições de reação foram replicadas de estudo anterior realizado pelo grupo de

Para evitar que a resistência a transferência de massa fosse significativa, testes com diferentes cargas de catalisador (Ni/HAP) foram realizados – Figura 5-5. Até 200 mg de catalisador, a conversão aumentou linearmente com a carga do catalisador, apontando para a predominância de um regime cinético. Com 300 mg de catalisador, a resistência à transferência de massa foi significativa e não pôde ser negligenciada. Assim, a carga do catalisador foi ajustada para 200 mg.

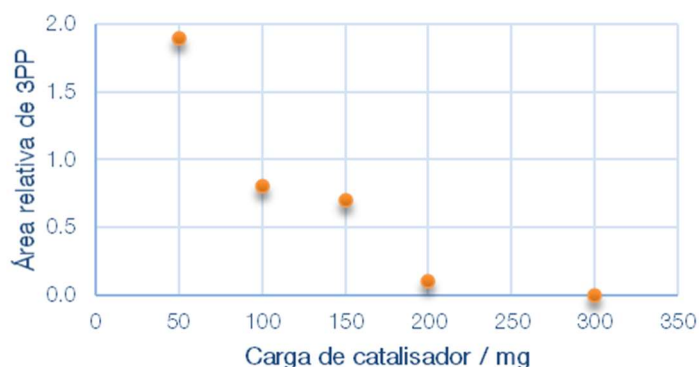


Figura 5-5. Consumo de 3PP com a carga de catalisador.

Baseado em uma publicação recente²⁶⁵, reações foram realizadas em várias condições com Pd/C e K_3PO_4 , em tolueno e heptano como solventes, em combinação com Ni/HAP ou HAP. Nenhum dos testes obteve conversões satisfatórias. Além disso, os produtos são majoritariamente derivados da descarboxilação e hidrogenólise do 3-fenilpropanal. A fim de avaliar de forma global a influência das variáveis de reação na conversão e rendimento, um planejamento fatorial completo 2^k , com triplicata no ponto central. As variáveis estudadas foram a razão entre as massas do catalisador de metal suportado (Ni/HAP) e a massa de hidroxiapatita (HAP) que variou entre 1 e 10, a carga de K_3PO_4 (0 a 20 mg) e a quantidade de acetona (1 a 10 mmol).

Tabela 5-1. Planejamento fatorial 2^k para a reação de acoplamento catalítico de 3PP com acetona. Condições: 200 °C, 20 horas, 1 mmol de 3PP, 50 µL de dodecano (padrão interno).

Experimento	(Ni/HAP) / (HAP)	K_3PO_4 / mg	Acetona / mmol	Conversão 3PP / %	Rendimento acoplamento simples / %	Rendimento acoplamento duplo / %
1	1	0	1	9.9	2.14	0
2	10	0	1	77.0	42.34	15.55
3	1	20	1	50.9	25.29	6.72
4	10	20	1	70.0	33.79	7.04
5	1	0	10	91.3	71.44	1.66
6	10	0	10	99.8	83.51	1.78
7	1	20	10	96.8	65.13	1.09
8	10	20	10	92.1	53.11	0.35
9	5,5	10	5,5	86.2	53.00	0.68
10	5,5	10	5,5	94.8	57.22	0.84
11	5,5	10	5,5	78.9	51.10	0.86

O gráfico Pareto (Figura 5-6) esquematiza, em ordem decrescente, a influência dos fatores nos resultados, bem como apresenta o limite de confiança de 95% dado por $p = 0,05$. Os efeitos que se encontram aquém desse valor não são estatisticamente significativos e podem ser negligenciados em análises futuras. Os valores positivos e negativos demonstram a direção da influência desses fatores na conversão e no rendimento de acoplamento simples. Uma vez que o sinal determina a direção, o valor absoluto no gráfico de Pareto determina a intensidade.

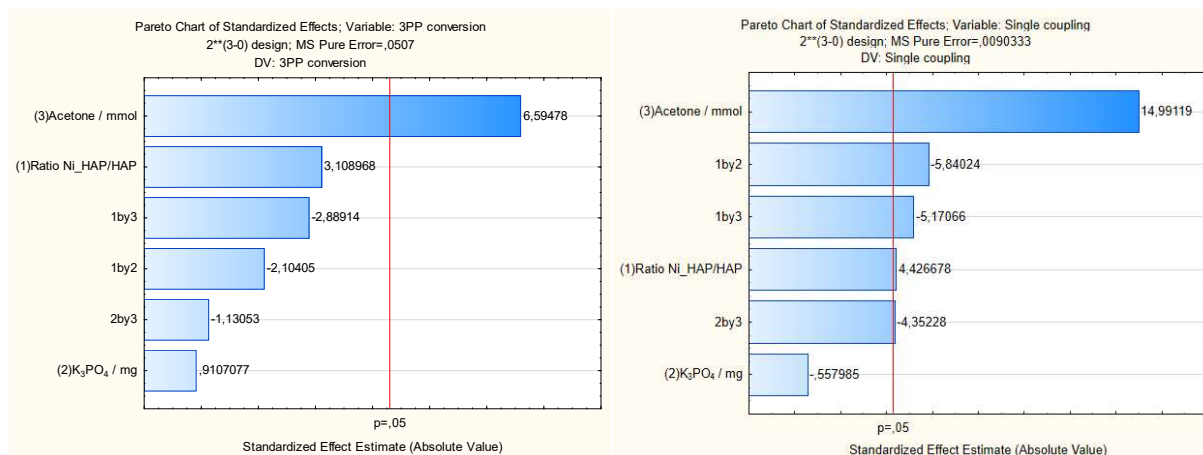


Figura 5-6. Gráficos Pareto da influência dos fatores na conversão (esquerda) e rendimento do acoplamento simples (direita).

Estatisticamente, a quantidade de acetona é o parâmetro mais relevante. No caso do rendimento a produtos de acoplamento simples, além da acetona, a razão de catalisador de metal suportado / *bulk* também deve ser considerada. Quanto maior o valor desses parâmetros, maiores conversões e rendimentos para o produto de acoplamento simples são atingidos. Para ambos as respostas, a quantidade de base não foi relevante. Os valores preditos pelo modelo foram confrontados com os valores experimentais e apresentaram um ajuste razoável ($R^2 = 0,9179$ e $0,9254$; $R_{ajuste} = 0,7948$ e $0,8134$) – Figura 5-7. Por outro lado, para os produtos de acoplamento duplo, a tendência estatística não foi conclusiva, pois o modelo ANOVA não possui um bom ajuste ($R^2 = 0,8524$; $R_{ajuste} = 0,6319$). No entanto, é evidente que altas cargas de acetona favorecem a conversão, mas diminuem drasticamente a seletividade a produtos de acoplamento duplo.

A partir dos resultados obtidos com o composto 3PP, experimentos de acoplamento catalítico de álcoois fenólicos com acetona foram realizados com o catalisador Ni/HAP (200 mg). Os álcoois testados foram álcool vanílico, álcool homovanílico e álcool dihidroconiferílico (1G). Os testes realizados com o solvente heptano não resultaram em conversão dos reagentes devido à baixa solubilidade nesse solvente. Os álcoois fenólicos foram solúveis em tolueno, mas as reações nesse solvente também não resultaram em resultados positivos. O álcool homovanílico foi o único reagente que apresentou conversões irrisórias e formação do aldeído derivado da desidrogenação. Esses resultados demonstram que, similarmente aos óxidos

mistos testados anteriormente, o catalisador Ni/HAP não foi ativo no acoplamento catalítico quando um grupo hidroxila fenólico foi adicionado à estrutura do reagente. Portanto, novos catalisadores, etapas de reações ou condições mais severas devem ser utilizados.

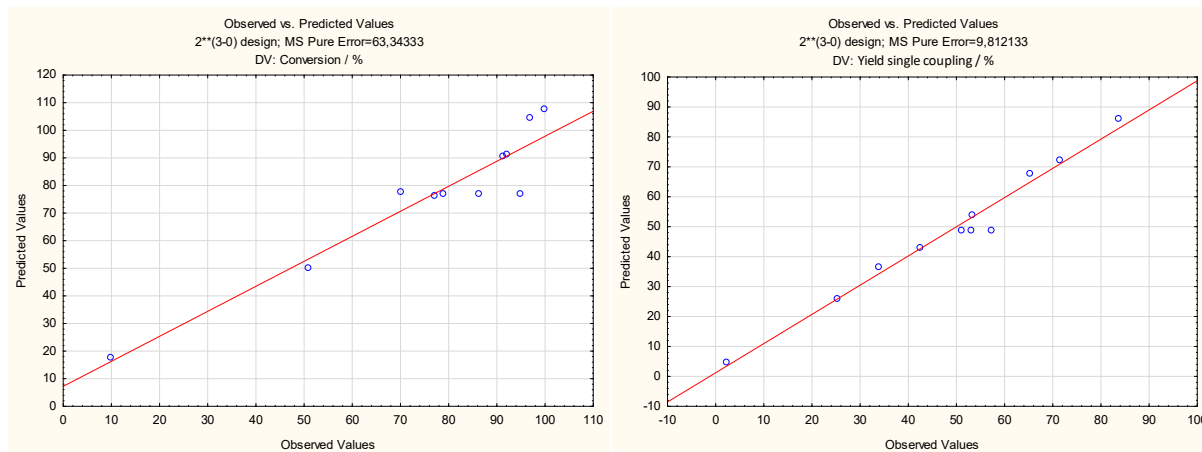


Figura 5-7. Valores preditos versus valores observados para conversão (esquerda) e rendimento do acoplamento simples (direita).

Além do catalisador Ni/HAP, outros sólidos foram avaliados na conversão do composto modelo 3PP. Note-se que os testes com o composto modelo são necessários devido ao custo mais elevado dos álcoois fenólicos. Os sistemas testados incluíram catalisadores como Pd/C, MgO, K₂CO₃, Ni/ Ni/SiO₂-Al₂O₃, PMO₁, PMO₂ e PMO₃ (razão Mg/Al = 1, 2 e 3, respectivamente). As condições de reação foram mantidas a 200 °C por 20 horas. Os óxidos mistos foram os catalisadores mais eficientes, levando a altas conversões e seletividade a produtos de acoplamento. Após testes iniciais com os álcoois fenólicos e ajuste nas condições de reação, os óxidos mistos levaram à conversão completa do composto 1G a 230 °C por 5 dias, sendo o principal produto o 6-(4-hidroxi-3-metoxifenil)hexan-2-ona, ou seja, o produto do acoplamento de 1 molécula de 1G com 1 molécula de acetona.

Não foi possível produzir produtos de acoplamento duplo dos álcoois fenólicos com acetona nas rotas reacionais e condições avaliadas nesse trabalho. Ensaios preliminares apontam que uma rota mais eficaz seria o autoacoplamento dos álcoois via mecanismo de Guerbet ou Tishchenko. Os catalisadores de hidroxiapatita utilizados nesse capítulo possuem um balanço de sítios ácidos e básicos importante para o acoplamento de Guerbet, enquanto óxidos de metais alcalinos terrosos poderiam ser testados na reação de Tishchenko.

5.3. Conclusões

Nesse capítulo foi reportado um estudo do acoplamento catalítico de um composto modelo, 3-fenilpropanol, e álcoois fenólicos (vanílico, homovanílico e dihidroconiferílico) com acetona. O catalisador Ni/HAP foi ativo na conversão completa do composto modelo em reações de 20 horas a 200 °C. No entanto, quando grupos metóxi e hidroxilo fenólico são adicionados à estrutura do reagente, o catalisador é inativo nessas condições de reação. Modificações no tipo de catalisador, teor nominal de metal impregnado e condições de reação foram avaliadas. Pela primeira vez, um catalisador (Ni/PMO) foi ativo na conversão de 1G ao produto de acoplamento catalítico com acetona. Rotas catalíticas alternativas devem ser testadas. O catalisador de Ni/HAP tem potencial de aplicação como catalisador para a condensação dos álcoois fenólicos via acoplamento de Guerbet.

5.4. Procedimento experimental

5.4.1. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores avaliados nesse capítulo foram catalisadores de níquel suportado em hidroxiapatita e óxido misto derivado de hidrotalcita (Mg-Al) e catalisadores comerciais: Pd/C (Sigma-Aldrich, 10%), Ni/SiO₂-Al₂O₃ (Sigma-Aldrich, 65%). A HAP foi preparada de acordo com o procedimento descrito na seção 2.2.1, utilizando banho ultrassônico no tratamento pós-síntese.

As hidrotalcitas precursoras foram sintetizadas pelo método de coprecipitação e pH variável²⁶⁶, com razão entre metais divalentes e trivalentes (Mg/Al) de 1, 2 ou 3. Resumidamente, duas soluções foram preparadas: uma solução A contendo os sais metálicos (AlCl₃.6H₂O e MgCl₂.6H₂O) e uma solução B contendo NaOH e Na₂CO₃. A solução A foi gotejada lentamente sobre a solução B (3 mL min⁻¹). O gel obtido ao final do gotejamento foi envelhecido a 60 °C por 2 horas e submetido a tratamento hidrotérmico a 80 °C por 24 horas. A suspensão foi filtrada e o sólido foi lavado com água deionizada até pH neutro. As hidrotalcitas foram calcinadas a 600 °C, utilizando uma rampa de 5 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 600 °C e patamar de 5 horas a 600 °C. Os óxidos mistos resultantes foram denominados PMO₁, PMO₂ e PMO₃, de acordo com a razão Mg/Al.

A impregnação de níquel nos suportes foi realizada pelo método de impregnação por umidade incipiente (10 %m/m). Os sólidos foram reduzidos em um reator tubular horizontal de quartzo com fluxo de H₂ de 100 mL min⁻¹, a 600 °C por 5 horas, e passivados com fluxo de Ar/O₂ até temperatura ambiente.

5.4.2. Reação com composto modelo

Inicialmente, testes com 3-fenilpropanol (3PP) como composto modelo foram realizados para ajustar as melhores condições experimentais. Em um experimento típico, um microrreator Swagelok de 10 mL foi carregado com uma barra de agitação magnética, 1 mmol de 3PP, a quantidade desejada de acetona (0,5 a 5 mmol) e catalisador (50 a 300 mg), dodecano (50 μ L, padrão interno) e heptano ou tolueno (2,9 mL, solvente). O microrreator foi selado e colocado sobre um bloco de alumínio pré-aquecido na temperatura de reação. Após decorrido o tempo de reação, os microrreatores foram imersos em banho de gelo. Uma alíquota da mistura reacional foi coletada, filtrada com filtro seringa de 0,45 μ m e analisada por GC-MS e GC-FID.

5.4.3. Reação com álcoois fenólicos

Após os testes preliminares com o composto 3PP descritos na seção anterior, experimentos com álcoois fenólicos foram realizados. Os reagentes usados nesse capítulo foram álcool vanílico, álcool homovanílico e álcool dihidroconiferílico (Figura 5-8).

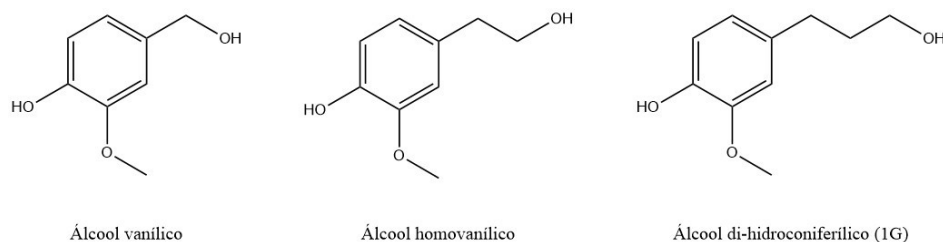


Figura 5-8. Álcoois fenólicos estudados no acoplamento catalítico com acetona.

Um microrreator Swagelok de 10 mL foi carregado com uma barra de agitação magnética, 0,5 ou 1 mmol do álcool fenólico, a quantidade desejada de acetona (1, 2, 5 ou 10 equivalentes), dodecano (50 μ L, padrão interno) e tolueno (2,9 mL, solvente). A quantidade de catalisador foi variada de acordo com o sólido utilizado. O microrreator foi selado e colocado sobre um bloco de alumínio pré-aquecido na temperatura de reação. Após decorrido o tempo de reação, os microrreatores foram imersos em banho de gelo. Uma alíquota da mistura reacional foi coletada, filtrada com filtro seringa de 0,45 μ m e analisada por GC-MS e GC-FID.

5.4.4. Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS)

Após filtração com filtro seringa de 0,45 μ m, as amostras foram analisadas em cromatógrafo Shimadzu 2014 equipado com uma coluna HP-5ms (30 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μ m) e acoplado a um espectrômetro de massas. A temperatura de injeção foi de 300 °C. O fluxo de gás de arraste (hélio) foi mantido

em 1 mL min^{-1} . A temperatura de forno iniciou em 40°C (10 min), seguido por rampa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 90°C (5 min), rampa de $15^\circ\text{C min}^{-1}$ até 260°C (5 min) e rampa de $25^\circ\text{C min}^{-1}$ até 320°C (8 min). A fonte de íons e a interface do MS foi mantida a 200°C e 300°C , respectivamente.

5.4.5. Cromatografia gasosa acoplada a detector por ionização de chama (GC-FID)

A quantificação dos produtos de reação foi realizada por GC-FID utilizando fatores de resposta calculados a partir do número efetivo de carbono (ECN)^{223–225}. Essa análise foi realizada em um cromatógrafo Shimadzu 2014 equipado com uma coluna HP-5ms ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$) e acoplado a um detector de ionização por chama. A temperatura de injeção foi de 300°C . O fluxo de gás de arraste (hélio) foi mantido em $1,05 \text{ mL/min}$. A temperatura de forno iniciou em 40°C (10 min), seguido por rampa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 90°C (5 min), rampa de $15^\circ\text{C min}^{-1}$ até 260°C (5 min) e rampa de $25^\circ\text{C min}^{-1}$ até 320°C (8 min). A temperatura do detector foi mantida a 300°C .

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Essa tese apresentou estudos de síntese e caracterização de catalisadores, avaliação experimental de rotas catalíticas para conversão de compostos modelo de lignina e de bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera redutora, e estudos para valorização e funcionalização de plataformas químicas geradas a partir de biomassa lignocelulósica.

No Capítulo 1 a motivação da tese foi apresentada e as estratégias de aproveitamento de uma das fontes renováveis mais relevantes atualmente – biomassa lignocelulósica – são revisadas. Nesse ponto, fica evidente que as motivações de futuros trabalhos devem estar alinhadas com o conceito de sustentabilidade e satisfaçam critérios ambientais e econômicos.

No Capítulo 2 catalisadores de metal suportado foram sintetizados, caracterizados e avaliados na conversão de compostos modelo de lignina. Uma atenção particular foi dada à preparação da hidroxiapatita, cujo método de síntese tem grande influência nas propriedades catalíticas desse sólido. O catalisador de níquel suportado em hidroxiapatita obteve os melhores resultados na conversão de compostos modelo em etanol. A utilização de compostos modelo de lignina é extremamente válida como ferramenta para entendimento dos mecanismos envolvidos na despolimerização dessa macromolécula. No entanto, os resultados e conclusões das reações com compostos modelo não devem ser cegamente extrapoladas para a lignina. Além disso, quando o mecanismo de reação se fizer necessário, a escolha de compostos modelo deve prezar pela alta complexidade de forma que os resultados sejam os mais verossímeis possíveis.

No Capítulo 3 uma estratégia de valorização de biomassa foi aplicada ao bagaço de cana. O bagaço, após ser caracterizado, foi submetido a metanólise em atmosfera redutora na presença de catalisador de cobre derivado de hidrotalcita. Nas melhores condições, foi possível aproveitar integralmente o bagaço, produzindo-se monômeros derivados de lignina e ésteres de ácidos hidroxicinâmicos na primeira etapa e uma mistura complexa de álcoois e ésteres na segunda etapa. Essa estratégia de valorização permite obter ésteres e monômeros fenólicos em uma única etapa a partir do bagaço e produz uma mistura com potencial de valorização a combustíveis. Os ésteres de ácidos hidroxicinâmicos podem ser utilizados como ponto de partida para produtos na área farmacêutica.

No Capítulo 4 foi avaliada a funcionalização de um acetal cíclico produzido na acidólise de biomassa com proteção com etilenoglicol. O catalisador de níquel suportado em hidroxiapatita foi um catalisador estável em meio aquoso e capaz de converter integralmente o acetal em álcool homovanílico. Além disso, modelos cinéticos foram avaliados e os parâmetros cinéticos (energia de ativação aparente e fator pré-exponencial) estimados. A síntese de um catalisador estável em água e o uso de um solvente limpo faz esse processo ser atrativo do ponto de vista econômico e ambiental.

No Capítulo 5 foi avaliado o acoplamento catalítico de 3-fenilpropanol como composto modelo de alcoois fenólicos, e.g., álcool dihidroconiferílico (1G), com acetona. O catalisador Ni/HAP é ativo na produção de produtos de acoplamento simples e duplo, mas não resultou em conversão do álcool fenólico nas mesmas condições. Catalisadores de níquel suportados em óxidos mistos foram ativos na conversão de 1G somente em condições mais severas. Novos sistemas catalíticos devem ser estudados para abrandar as condições de reações e permitir a obtenção de bisfenóis sustentáveis a partir da biomassa lignocelulósica.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

1. **Brasil, H.**, Yokoo, K. & Valença, G. P. Ni/Cu hydrotalcite-derived catalysts for the gas phase self-coupling of acetone. (em andamento).
2. **Brasil, H.**, Yokoo, K. & Valença, G. P. Synthesis modification of hydroxyapatite for ethanol conversion. (em andamento).
3. **Brasil, H.**, Galkin, M.V., Valença, G. P. & Barta, K. Lignin-first fractionation of sugarcane bagasse for direct production of aromatic esters. (em andamento).
4. **Brasil, H.**, de Santi, A., Galkin, M.V., Valença, G. P. & Barta, K. Hydrotreatment of a lignin-first cyclic acetal over stable hydroxyapatite catalysts in water. (em andamento).

O autor também contribuiu para as seguintes publicações fora do escopo dessa tese:

1. **Brasil, H.** et al. Preparation of novel mesoporous Ca/P MCM-41-based materials for mechanochemical diphenyl sulfide oxidation. *Microporous Mesoporous Mater.* **297**, 110017 (2020)²⁶⁷
2. de Oliveira, É. V., **Brasil, H.**, Valença, G. P. & Jordão, E. Tuning the synthesis pH and composition of Cu hydrotalcites for hydrogenolysis of glycerol. *Catal. Commun.* **136**, 105925 (2020)⁹³
3. Rodrigues, E., Almeida, O., **Brasil, H.**, Moraes, D. & dos Reis, M. A. L. Adsorption of chromium (VI) on hydrotalcite-hydroxyapatite material doped with carbon nanotubes: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Appl. Clay Sci.* **172**, 57–64 (2019)²⁶⁸
4. Coral, N., **Brasil, H.**, Rodrigues, E., da Costa, C. E. F. & Rumjanek, V. Microwave-modified hydrotalcites for the transesterification of soybean oil. *Sustain. Chem. Pharm.* **11**, 49–53 (2019)²⁶⁹
5. Rodrigues, E., **Brasil, H.**, Barros, T., Pereira, C., dos Reis, M.A.L., Almeida, O. Síntese e caracterização do material hidrotalcita-hidroxiapatita dopado com nanotubos de carbono e sua aplicação na catálise da reação de transesterificação. *Cerâmica* **64**, 166–175 (2018).²⁷⁰

REFERÊNCIAS

1. Doppelt, B. & McDonough, W. *Leading Change Toward Sustainability. Leading Change Toward Sustainability* (2017). doi:10.4324/9781351278966.
2. Nações Unidas Brasil. A ONU e o meio ambiente. (2020).
3. United Nations. *Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. a/Res/70/1* (2015).
4. Anastas, P. T. & Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York* (Oxford University Press, 1998).
5. Abraham, M. A. & Nguyen, N. “Green engineering: Defining the principles”- resdts from the sandestin conference. *Environ. Prog.* **22**, 233–236 (2003).
6. Anastas, P. T. & Zimmerman, J. B. Peer Reviewed: Design Through the 12 Principles of Green Engineering. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 94A-101A (2003).
7. BP. *BP Energy Outlook 2019 edition. BP Energy Outlook 2019* (2019).
8. EPE - Empresa de Pesquisa Energética. *Balanço energético nacional 2019: Ano base 2018. Ministério de Minas e Energia* (2019).
9. Carus, M., Dammer, L., Puente, Á., Raschka, A. & Arendt, O. Bio-based drop-in, smart drop-in and dedicated chemicals. (2017).
10. Braskem. POLIETILENO VERDE I'M GREEN™. <http://plasticoverde.braskem.com.br/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao> (2020).
11. Iffland, K. *et al.* Definition, Calculation and Comparison of the “Biomass Utilization Efficiency (BUE)” of Various Bio-Based Chemiscals, Polymers and Fuels. *Nov. Pap.* (2015).
12. Lee, H., Jae, J., Ha, J. & Jin, D. Bioresource Technology Hydro- and solvothermolysis of kraft lignin for maximizing production of monomeric aromatic chemicals. *Bioresour. Technol.* **203**, 142–149 (2016).
13. Su, Y., Zhang, P. & Su, Y. An overview of biofuels policies and industrialization in the major biofuel producing countries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **50**, 991–1003 (2015).
14. Deuss, P. J. & Barta, K. From models to lignin: Transition metal catalysis for selective bond cleavage reactions. *Coord. Chem. Rev.* **306**, 510–532 (2016).
15. Zakzeski, J., Bruijninx, P. C. A., Jongerius, A. L. & Weckhuysen, B. M. The Catalytic Valorization of Ligning for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.* **110**, 3552–3599 (2010).
16. Isikgor, F. H. & Becer, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* **6**, 4497–4559 (2015).
17. Carvalho, W., Canilha, L., Ferraz, A. & Milagres, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. *Quím. Nova* **32**, 2191–2195 (2009).
18. Galkin, M. V. Palladium-catalyzed lignin valorization: Towards a lignin-based biorefinery. (Uppsala: Acta

- Universitatis Upsaliensis, 2015).
19. Calvo-Flores, F., Dobado, J., Isac-García, J. & Martín-Martínez, F. *Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials: Chemistry, Technology and Applications*. (John Wiley & Sons, Ltd, 2015).
 20. Laurichesse, S. & Avérous, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog. Polym. Sci.* **39**, 1266–1290 (2014).
 21. Saliba, E. de O. S., Rodriguez, N. M., Morais, S. A. L. de & Piló-Veloso, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural* **31**, 917–928 (2001).
 22. Dos Santos, M. L., De 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. *Quim. Nova* **34**, 507–511 (2011).
 23. Rinaldi, R. *et al.* Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 55 8164–8215 (2016).
 24. Windeisen, E. & Wegener, G. Lignin as Building Unit for Polymers. in *Polymer Science: A Comprehensive Reference* 255–265 (Elsevier, 2012). doi:10.1016/B978-0-444-53349-4.00263-6.
 25. Cheng, F. & Brewer, C. E. Producing jet fuel from biomass lignin: Potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 72 673–722 (2017).
 26. Santos, F. A. *et al.* Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Quim. Nova* **35**, 1004–1010 (2012).
 27. Silva, F. S. da. Obtenção de fibra de carbono a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar. *Dissertação de Mestrado na Universidade Federal do Rio de Janeiro- Escola de Química* (2014).
 28. Pandey, M. P. & Kim, C. S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chem. Eng. Technol.* **34**, 29–41 (2011).
 29. Figueirêdo, M. B., Deuss, P. J., Venderbosch, R. H. & Heeres, H. J. Catalytic hydrotreatment of pyrolytic lignins from different sources to biobased chemicals: Identification of feed-product relations. *Biomass and Bioenergy* **134**, 105484 (2020).
 30. Figueirêdo, M. B., Jotic, Z., Deuss, P. J., Venderbosch, R. H. & Heeres, H. J. Hydrotreatment of pyrolytic lignins to aromatics and phenolics using heterogeneous catalysts. *Fuel Process. Technol.* **189**, 28–38 (2019).
 31. Liakakou, E. T. *et al.* Gasification of lignin-rich residues for the production of biofuels via syngas fermentation: Comparison of gasification technologies. *Fuel* **251**, 580–592 (2019).
 32. Konnerth, H., Zhang, J., Ma, D., Precht, M. H. G. & Yan, N. Base promoted hydrogenolysis of lignin model compounds and organosolv lignin over metal catalysts in water. *Chem. Eng. Sci.* **123**, 155–163 (2015).
 33. Ma, R., Xu, Y. & Zhang, X. Catalytic Oxidation of Biorefinery Lignin to Value-added Chemicals to Support Sustainable Biofuel Production. *ChemSusChem* **8**, 24–51 (2015).
 34. Guan, Q. *et al.* Catalytic gasification of lignin with Ni/Al₂O₃-SiO₂ in sub/supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **95**, 413–421 (2014).
 35. Kang, S., Li, X., Fan, J. & Chang, J. Hydrothermal conversion of lignin: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **27**, 546–558 (2013).

36. Dillies, J. *et al.* Enzymatic depolymerization of industrial lignins by laccase-mediator systems in 1,4-dioxane/water. *Biotechnol. Appl. Biochem.* bab.1887 (2020) doi:10.1002/bab.1887.
37. Brittain, A. D. *et al.* Quenching of reactive intermediates during mechanochemical depolymerization of lignin. *Catal. Today* **302**, 180–189 (2018).
38. Yao, S. G. *et al.* Mechanochemical Treatment Facilitates Two-Step Oxidative Depolymerization of Kraft Lignin. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 5990–5998 (2018).
39. Zhu, H. *et al.* Electrochemical depolymerization of lignin into renewable aromatic compounds in a non-diaphragm electrolytic cell. *RSC Adv.* **4**, 29917 (2014).
40. Dier, T. K. F., Rauber, D., Durneata, D., Hempelmann, R. & Volmer, D. A. Sustainable Electrochemical Depolymerization of Lignin in Reusable Ionic Liquids. *Sci. Rep.* **7**, 5041 (2017).
41. Bawareth, B., Di Marino, D., Nijhuis, T. A. & Wessling, M. Unravelling Electrochemical Lignin Depolymerization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 7565–7573 (2018).
42. Toledano, A. *et al.* Microwave-assisted depolymerisation of organosolv lignin via mild hydrogen-free hydrogenolysis: Catalyst screening. *Appl. Catal. B Environ.* **145**, 43–55 (2014).
43. Zhou, M. *et al.* Microwave Assisted Depolymerization of Alkaline Lignin over Hydrotalcite-Based CuNiAl Mixed Oxides. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 11519–11528 (2018).
44. Nguyen, J. D., Matsuura, B. S. & Stephenson, C. R. J. A Photochemical Strategy for Lignin Degradation at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1218–1221 (2014).
45. Chio, C., Sain, M. & Qin, W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **107**, 232–249 (2019).
46. Wang, H., Tucker, M. & Ji, Y. Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review. *J. Appl. Chem.* **2013**, 1–9 (2013).
47. Barta, K., Warner, G. R., Beach, E. S. & Anastas, P. T. Depolymerization of organosolv lignin to aromatic compounds over Cu-doped porous metal oxides. *Green Chem.* **16**, 191–196 (2014).
48. Harris, E. E., D'Ianni, J. & Adkins, H. Reaction of Hardwood Lignin with Hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1467–1470 (1938).
49. Cheng, C., Shen, D., Gu, S. & Luo, K. H. State-of-the-art catalytic hydrogenolysis of lignin for the production of aromatic chemicals. *Catal. Sci. Technol.* **8**, 6275–6296 (2018).
50. Pepper, J. M. & Hibbert, H. Studies on Lignin and Related Compounds. LXXXVII. High Pressure Hydrogenation of Maple Wood 1. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 67–71 (1948).
51. Bjelić, A., Grilc, M., Huš, M. & Likozar, B. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships. *Chem. Eng. J.* **359**, 305–320 (2019).
52. Kristianto, I. *et al.* Effective depolymerization of concentrated acid hydrolysis lignin using a carbon-supported ruthenium catalyst in ethanol/formic acid media. *Bioresour. Technol.* **234**, 424–431 (2017).
53. Oasmaa, A. & Johansson, A. Catalytic hydrotreating of lignin with water-soluble molybdenum catalyst.

- Energy & Fuels* **7**, 426–429 (1993).
54. Joffres, B. *et al.* Catalytic hydroconversion of a wheat straw soda lignin: Characterization of the products and the lignin residue. *Appl. Catal. B Environ.* **145**, 167–176 (2014).
 55. Grilc, M., Likožar, B. & Levec, J. Hydrodeoxygenation and hydrocracking of solvolysed lignocellulosic biomass by oxide, reduced and sulphide form of NiMo, Ni, Mo and Pd catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **150–151**, 275–287 (2014).
 56. Jongerius, A. L., Jastrzebski, R., Bruijninx, P. C. A. & Weckhuysen, B. M. CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates. *J. Catal.* **285**, 315–323 (2012).
 57. Shao, Y. *et al.* Selective production of arenes via direct lignin upgrading over a niobium-based catalyst. *Nat. Commun.* **8**, 16104 (2017).
 58. Molinari, V., Clavel, G., Graglia, M., Antonietti, M. & Esposito, D. Mild Continuous Hydrogenolysis of Kraft Lignin over Titanium Nitride–Nickel Catalyst. *ACS Catal.* **6**, 1663–1670 (2016).
 59. Zhang, J. Catalytic transfer hydrogenolysis as an efficient route in cleavage of lignin and model compounds. *Green Energy Environ.* **3**, 328–334 (2018).
 60. Barta, K. *et al.* Catalytic disassembly of an organosolv lignin via hydrogen transfer from supercritical methanol. *Green Chem.* **12**, 1640 (2010).
 61. Matson, T. D., Barta, K., Iretskii, A. V. & Ford, P. C. One-Pot Catalytic Conversion of Cellulose and of Woody Biomass Solids to Liquid Fuels. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14090–14097 (2011).
 62. Shimanskaya, E. I., Sulman, E. M., Sulman, M. G. & Tiamina, I. Y. Alkali Lignin Catalytic Hydrogenolysis with Biofuel Production. *Catal. Sustain. Energy* **7**, 1–7 (2020).
 63. Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G. W. & Zhang, T. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chemical Reviews* vol. 115 11559–11624 (2015).
 64. Güvenatam, B., Kurşun, O., Heeres, E. H. J., Pidko, E. A. & Hensen, E. J. M. Hydrodeoxygenation of mono- and dimeric lignin model compounds on noble metal catalysts. *Catal. Today* **233**, 83–91 (2014).
 65. Ohta, H., Kobayashi, H., Hara, K. & Fukuoka, A. Hydrodeoxygenation of phenols as lignin models under acid-free conditions with carbon-supported platinum catalysts. *Chem. Commun.* **47**, 12209 (2011).
 66. Zhu, X., Lobban, L. L., Mallinson, R. G. & Resasco, D. E. Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst. *J. Catal.* **281**, 21–29 (2011).
 67. Behling, R., Valange, S. & Chatel, G. Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: what results? What limitations? What trends? *Green Chem.* **18**, 1839–1854 (2016).
 68. Macala, G. S. *et al.* Hydrogen transfer from supercritical methanol over a solid base catalyst: A model for lignin depolymerization. *ChemSusChem* **2**, 215–217 (2009).
 69. Sturgeon, M. R. *et al.* Lignin depolymerisation by nickel supported layered-double hydroxide catalysts. *Green Chem.* **16**, 824 (2014).
 70. Huang, X., Atay, C., Korányi, T. I., Boot, M. D. & Hensen, E. J. M. Role of Cu-Mg-Al Mixed Oxide Catalysts

- in Lignin Depolymerization in Supercritical Ethanol. *ACS Catal.* **5**, 7359–7370 (2015).
71. Serrano, L., Cecilia, J. A., García-Sancho, C. & García, A. Lignin Depolymerization to BTXs. *Top. Curr. Chem.* **377**, 26 (2019).
 72. Shuai, L. & Saha, B. Towards high-yield lignin monomer production. *Green Chem.* **19**, 3752–3758 (2017).
 73. Guadix-Montero, S. & Sankar, M. Review on Catalytic Cleavage of C–C Inter-unit Linkages in Lignin Model Compounds: Towards Lignin Depolymerisation. *Top. Catal.* **61**, 183–198 (2018).
 74. Scott, M., Deuss, P. J., de Vries, J. G., Precht, M. H. G. & Barta, K. New insights into the catalytic cleavage of the lignin β -O-4 linkage in multifunctional ionic liquid media. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 1882–1891 (2016).
 75. Galkin, M. V. & Samec, J. S. M. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery. *ChemSusChem* **9**, 1544–1558 (2016).
 76. Renders, T., Van den Bosch, S., Koelewijn, S.-F., Schutyser, W. & Sels, B. F. Lignin-first biomass fractionation: the advent of active stabilisation strategies. *Energy Environ. Sci.* **10**, 1551–1557 (2017).
 77. Sun, Z. *et al.* Complete lignocellulose conversion with integrated catalyst recycling yielding valuable aromatics and fuels. *Nat. Catal.* **1**, 82–92 (2018).
 78. Sun, Z. & Barta, K. Cleave and couple: toward fully sustainable catalytic conversion of lignocellulose to value added building blocks and fuels. *Chem. Commun.* **54**, 7725–7745 (2018).
 79. Binder, J. B., Gray, M. J., White, J. F., Zhang, Z. C. & Holladay, J. E. Reactions of lignin model compounds in ionic liquids. *Biomass and Bioenergy* **33**, 1122–1130 (2009).
 80. Zakzeski, J., Jongerius, A. L. & Weckhuysen, B. M. Transition metal catalyzed oxidation of Alcell lignin, soda lignin, and lignin model compounds in ionic liquids. *Green Chem.* **12**, 1225 (2010).
 81. Galkin, M. V., Sawadjoon, S., Rohde, V., Dawange, M. & Samec, J. S. M. Mild Heterogeneous Palladium-Catalyzed Cleavage of β -O-4'-Ether Linkages of Lignin Model Compounds and Native Lignin in Air. *ChemCatChem* **6**, 179–184 (2014).
 82. Chen, L. *et al.* Conversion of lignin model compounds under mild conditions in pseudo-homogeneous systems. *Green Chem.* **18**, 2341–2352 (2016).
 83. Yang, L., Seshan, K. & Li, Y. A review on thermal chemical reactions of lignin model compounds. *Catal. Today* **298**, 276–297 (2017).
 84. Lahive, C. W. *et al.* Advanced Model Compounds for Understanding Acid-Catalyzed Lignin Depolymerization: Identification of Renewable Aromatics and a Lignin-Derived Solvent. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 8900–8911 (2016).
 85. Mauriello, F., Paone, E., Pietropaolo, R., Balu, A. M. & Luque, R. Catalytic Transfer Hydrogenolysis of Lignin-Derived Aromatic Ethers Promoted by Bimetallic Pd/Ni Systems. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 9269–9276 (2018).
 86. Yadagiri, J. *et al.* Ni/KIT-6 catalysts for hydrogenolysis of lignin-derived diphenyl ether. *J. Chem. Sci.* **130**, 106 (2018).
 87. Gao, F., Webb, J. D. & Hartwig, J. F. Chemo- and Regioselective Hydrogenolysis of Diaryl Ether C–O Bonds

- by a Robust Heterogeneous Ni/C Catalyst: Applications to the Cleavage of Complex Lignin-Related Fragments. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 1474–1478 (2016).
88. Güvenatam, B., Heeres, E. H. J., Pidko, E. A. & Hensen, E. J. M. Decomposition of lignin model compounds by Lewis acid catalysts in water and ethanol. *J. Mol. Catal. A Chem.* **410**, 89–99 (2015).
 89. Barton, R. R. *et al.* Ni/HZSM-5 catalyst preparation by deposition-precipitation. Part 2. Catalytic hydrodeoxygenation reactions of lignin model compounds in organic and aqueous systems. *Appl. Catal. A Gen.* **562**, 294–309 (2018).
 90. Cavani, F., Trifirò, F. & Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today* **11**, 173–301 (1991).
 91. Rackley, S. A. Adsorption capture systems. in *Carbon Capture and Storage* 151–185 (Elsevier, 2017). doi:10.1016/B978-0-12-812041-5.00007-6.
 92. Kooli, F., Kosuge, K., Hibino, T. & Tsunashima, A. Synthesis and properties of Mg-Zn-Al-SO₄ hydrotalcite-like compounds. *J. Mater. Sci.* **28**, 2769–2773 (1993).
 93. de Oliveira, É. V., Brasil, H., Valença, G. P. & Jordão, E. Tuning the synthesis pH and composition of Cu hydrotalcites for hydrogenolysis of glycerol. *Catal. Commun.* **136**, 105925 (2020).
 94. Ramos-Ramírez, E., Ortega, N. L. G., Soto, C. A. C. & Gutiérrez, M. T. O. Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol–gel hydrotalcite-like compounds. *J. Hazard. Mater.* **172**, 1527–1531 (2009).
 95. Jitianu, M., Bălăsoiu, M., Zaharescu, M., Jitianu, A. & Ivanov, A. Comparative study of sol-gel and coprecipitated Ni-Al hydrotalcites. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2000) doi:10.1023/A:1008703714841.
 96. Musella, E. *et al.* Newly developed electrochemical synthesis of Co-based layered double hydroxides: toward noble metal-free electro-catalysis. *J. Mater. Chem. A* **7**, 11241–11249 (2019).
 97. Kruger, J. S. *et al.* Lignin Depolymerization with Nitrate-Intercalated Hydrotalcite Catalysts. *ACS Catal.* **6**, 1316–1328 (2016).
 98. Crepaldi, E. L. & Valim, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Quim. Nova* **21**, 300–311 (1998).
 99. de Roy, A., Forano, C. & Besse, J. P. Layered double hydroxides: Synthesis and post-synthesis modification. in *Layered Double Hydroxides: Present and Future* 1–38 (2001). doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
 100. Miyata, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays Clay Miner.* **31**, 305–311 (1983).
 101. Lari, G. M., Pastore, G., Mondelli, C. & Pérez-Ramírez, J. Towards sustainable manufacture of epichlorohydrin from glycerol using hydrotalcite-derived basic oxides. *Green Chem.* **20**, 148–159 (2018).
 102. Wen, X., Yang, Z., Xie, X., Feng, Z. & Huang, J. The effects of element Cu on the electrochemical performances of Zinc-Aluminum-hydrotalcites in Zinc/Nickel secondary battery. *Electrochim. Acta* **180**, 451–459 (2015).
 103. Xu, Z. P., Zhang, J., Adebajo, M. O., Zhang, H. & Zhou, C. Catalytic applications of layered double

- hydroxides and derivatives. *Appl. Clay Sci.* **53**, 139–150 (2011).
104. Brasil, H. Conversão de composto modelo de lignina por óxidos mistos derivados de hidrotalcita [Mg,Ni,Cu-Al-CO₃]. (Universidade Estadual de Campinas, 2017).
 105. Fan, G., Li, F., Evans, D. G. & Duan, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7040–7066 (2014).
 106. Hájková, P. & Tišler, Z. Atmospheric Plasma Treated Hydrotalcite-Type Catalyst. *Catal. Letters* **147**, 374–382 (2017).
 107. Zhong, J. *et al.* State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 1385–1413 (2020).
 108. Albertazzi, S., Basile, F. & Vaccari, A. Catalytic properties of hydrotalcite-type anionic clays. *Interface Sci. Technol.* **1**, 496–546 (2004).
 109. Du, B. *et al.* Ni–Mg–Al Catalysts Effectively Promote Depolymerization of Rice Husk Lignin to Bio-Oil. *Catal. Letters* (2019) doi:10.1007/s10562-019-02956-8.
 110. Zhou, M. *et al.* Catalytic in Situ Hydrogenolysis of Lignin in Supercritical Ethanol: Effect of Phenol, Catalysts, and Reaction Temperature. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 6867–6875 (2018).
 111. Navarro, R. M. *et al.* Catalytic fast pyrolysis of biomass over Mg–Al mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors: Influence of Mg/Al ratio. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **134**, 362–370 (2018).
 112. Costa, A. C. F. M., Lima, M. G., Lima, L. H. M. A., Cordeiro, V. V & Viana, K. M. S. Hidroxiapatita : Obtenção , caracterização e aplicações. *Rev. eletrônica Mater. e Process.* **3**, 29–38 (2009).
 113. Eanes, E. D. Crystal growth of mineral phases in skeletal tissues. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **3**, 3–15 (1980).
 114. *Hydroxyapatite coatings for biomedical applications*. (CRC Press, 2013).
 115. Laurencin, D. *et al.* Magnesium incorporation into hydroxyapatite. *Biomaterials* **32**, 1826–1837 (2011).
 116. Ma, Q. Y., Logan, T. J. & Traina, S. J. Lead Immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1118–1126 (1995).
 117. Elliott, J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. *Stud. Org. Chem.* **18**, 94008066–94008066 (1994).
 118. Guastaldi, A. C. & Aparecida, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. *Quim. Nova* **33**, 1352–1358 (2010).
 119. Mavropoulos, E. A hidroxiapatita como absorvedor de metais. *Escola Nacional de Saúde Pública* vol. Mestrado (1999).
 120. Elliott, J. C., Wilson, R. M. & Dowker, S. E. P. Apatite structures. *Adv. X-ray Anal.* **45**, 172–181 (2002).
 121. Ma, Q. Y., Traina, S. J., Logan, T. J. & Ryan, J. A. In Situ Lead Immobilization by Apatite. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1803–1810 (1993).
 122. Lovon-Quintana, J. J., Rodriguez-Guerrero, J. C. & Valença, G. P. Method for producing hydrocarbon fuels from ethanol on apatite catalysts, method for producing said catalysts, thus obtained catalysts, and uses thereof. (2016).

123. Ferraris, S. & Perero, S. Smart and composite inorganic coatings obtained by sputtering. in *Smart Composite Coatings and Membranes* 33–60 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-1-78242-283-9.00002-6.
124. Fulmer, M. T., Martin, R. I. & Brown, P. W. Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **3**, 299–305 (1992).
125. Parris, G. E. & Armor, J. N. Catalytic cracking of organic amides. I. Production of N-vinylformamide. *Appl. Catal.* **78**, 45–64 (1991).
126. He, J. *et al.* Performance of novel hydroxyapatite nanowires in treatment of fluoride contaminated water. *J. Hazard. Mater.* **303**, 119–130 (2016).
127. Usami, K. & Okamoto, A. Hydroxyapatite: catalyst for a one-pot pentose formation. *Org. Biomol. Chem.* (2017) doi:10.1039/C7OB02051A.
128. Sudhakar, M. *et al.* Vapor phase hydrogenation of aqueous levulinic acid over hydroxyapatite supported metal (M= Pd, Pt, Ru, Cu, Ni) catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **180**, 113–120 (2016).
129. Tsuchida, T. *et al.* Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst. *J. Catal.* **259**, 183–189 (2008).
130. Lovón-Quintana, J. J., Rodríguez-Guerrero, J. K. & Valença, P. G. Carbonate hydroxyapatite as a catalyst for ethanol conversion to hydrocarbon fuels. *Appl. Catal. A Gen.* **542**, 136–145 (2017).
131. Cimino, S., Lisi, L. & Romanucci, S. Catalysts for conversion of ethanol to butanol: Effect of acid-base and redox properties. *Catalysis Today* (2017) doi:10.1016/j.cattod.2017.08.035.
132. Ho, C. R., Shylesh, S. & Bell, A. T. Mechanism and Kinetics of Ethanol Coupling to Butanol over Hydroxyapatite. *ACS Catal.* **6**, 939–948 (2016).
133. Silvester, L. *et al.* Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 2994–3006 (2015).
134. Tsuchida, T., Yoshioka, T., Sakuma, S., Takeguchi, T. & Ueda, W. Synthesis of Biogasoline from Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 1443–1452 (2008).
135. Ben Osman, M. *et al.* Control of calcium accessibility over hydroxyapatite by post-precipitation steps: influence on the catalytic reactivity toward alcohols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 27837–27847 (2016).
136. Diallo-Garcia, S. *et al.* Identification of Surface Basic Sites and Acid–Base Pairs of Hydroxyapatite. *J. Phys. Chem. C* **118**, 12744–12757 (2014).
137. Hill, I. M., Hanspal, S., Young, Z. D. & Davis, R. J. DRIFTS of Probe Molecules Adsorbed on Magnesia, Zirconia, and Hydroxyapatite Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **119**, 9186–9197 (2015).
138. Hanspal, S., Young, Z. D., Shou, H. & Davis, R. J. Multiproduct steady-state isotopic transient kinetic analysis of the ethanol coupling reaction over hydroxyapatite and magnesia. *ACS Catal.* **5**, 1737–1746 (2015).
139. Diallo-Garcia, S. *et al.* Influence of magnesium substitution on the basic properties of hydroxyapatites. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24317–24327 (2011).
140. Ogo, S., Onda, A. & Yanagisawa, K. Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **402**, 188–195 (2011).

141. Moteki, T. & Flaherty, D. W. Mechanistic Insight to C-C Bond Formation and Predictive Models for Cascade Reactions among Alcohols on Ca- and Sr-Hydroxyapatites. *ACS Catal.* **6**, 4170–4183 (2016).
142. Hanspal, S., Young, Z. D., Prillaman, J. T. & Davis, R. J. Influence of surface acid and base sites on the Guerbet coupling of ethanol to butanol over metal phosphate catalysts. *J. Catal.* **352**, 182–190 (2017).
143. Kozłowski, J. T. & Davis, R. J. Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols. *ACS Catal.* **3**, 1588–1600 (2013).
144. Veibel, S. & Nielsen, J. I. On the mechanism of the Guerbet reaction. *Tetrahedron* **23**, 1723–1733 (1967).
145. Eraković, S. *et al.* The effect of lignin on the structure and characteristics of composite coatings electrodeposited on titanium. *Prog. Org. Coatings* **75**, 275–283 (2012).
146. Wang, D., Jang, J., Kim, K., Kim, J. & Park, C. B. “Tree to Bone”: Lignin/Polycaprolactone Nanofibers for Hydroxyapatite Biomineralization. *Biomacromolecules* **20**, 2684–2693 (2019).
147. Hua, M. *et al.* Ru/hydroxyapatite as a dual-functional catalyst for efficient transfer hydrogenolytic cleavage of aromatic ether bonds without additional bases. *Green Chem.* **21**, 5073–5079 (2019).
148. Jhung, S. H., Jin, T., Hwang, Y. K. & Chang, J.-S. Microwave Effect in the Fast Synthesis of Microporous Materials: Which Stage Between Nucleation and Crystal Growth is Accelerated by Microwave Irradiation? *Chem. - A Eur. J.* **13**, 4410–4417 (2007).
149. Guo, Z., Jones, A. G. & Li, N. The effect of ultrasound on the homogeneous nucleation of BaSO₄ during reactive crystallization. *Chem. Eng. Sci.* **61**, 1617–1626 (2006).
150. Zhang, Z., Sun, D.-W., Zhu, Z. & Cheng, L. Enhancement of Crystallization Processes by Power Ultrasound: Current State-of-the-Art and Research Advances. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **14**, 303–316 (2015).
151. Zhou, J., Zhang, X., Chen, J., Zeng, S. & De Groot, K. High temperature characteristics of synthetic hydroxyapatite. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **4**, 83–85 (1993).
152. Lu, H. B., Campbell, C. T., Graham, D. J. & Ratner, B. D. Surface characterization of hydroxyapatite and related calcium phosphates by XPS and TOF-SIMS. *Anal. Chem.* (2000) doi:10.1021/ac990812h.
153. Raikar, G. N., Ong, J. L. & Lucas, L. C. Hydroxyapatite Characterized by XPS. *Surf. Sci. Spectra* (1996) doi:10.1116/1.1247808.
154. Sosulnikov, M. I. & Teterin, Y. A. X-ray photoelectron studies of Ca, Sr and Ba and their oxides and carbonates. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **59**, 111–126 (1992).
155. Chung, R.-J., Hsieh, M.-F., Panda, R. N. & Chin, T.-S. Hydroxyapatite layers deposited from aqueous solutions on hydrophilic silicon substrate. *Surf. Coatings Technol.* **165**, 194–200 (2003).
156. Hanawa, T. & Ota, M. Calcium phosphate naturally formed on titanium in electrolyte solution. *Biomaterials* **12**, 767–774 (1991).
157. Stranick, M. A. & Root, M. J. Influence of strontium on monofluorophosphate uptake by hydroxyapatite XPS characterization of the hydroxyapatite surface. *Colloids and Surfaces* **55**, 137–147 (1991).
158. Tanizawa, Y., Tsuchikane, H., Sawamura, K. & Suzuki, T. Reaction characteristics of hydroxyapatite with F⁻ and PO₃F₂⁻ ions. Chemical states of fluorine in hydroxyapatite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 2235

- (1991).
159. Demri, B. & Muster, D. XPS study of some calcium compounds. *J. Mater. Process. Technol.* **55**, 311–314 (1995).
 160. Tamura, M., Shimizu, K. & Satsuma, A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. *Appl. Catal. A Gen.* **433–434**, 135–145 (2012).
 161. Miyauchi, M., Watanabe, T., Hoshi, D. & Ohba, T. Irreversible adsorption of acidic, basic, and water gas molecules on calcium-deficient hydroxyapatite. *Dalt. Trans.* **48**, 17507–17515 (2019).
 162. Di Cosimo, J. I., Díez, V. K., Xu, M., Iglesia, E. & Apesteguía, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg–Al Basic Oxides. *J. Catal.* **178**, 499–510 (1998).
 163. Smoláková, L. *et al.* Determination of basic sites in Mg–Al mixed oxides by combination of TPD-CO₂ and CO₂ adsorption calorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.* **127**, 1921–1929 (2017).
 164. Boudart, M. *Kinetics of Chemical Processes*. (Elsevier, 1991). doi:10.1016/C2013-0-06550-4.
 165. Gómez-Monedero, B., Ruiz, M. P., Bimbela, F. & Faria, J. Selective hydrogenolysis of α O 4, β O 4, 4 O 5 C O bonds of lignin-model compounds and lignin-containing stillage derived from cellulosic bioethanol processing. *Appl. Catal. A Gen.* **541**, 60–76 (2017).
 166. Jiang, L., Guo, H., Li, C., Zhou, P. & Zhang, Z. Selective cleavage of lignin and lignin model compounds without external hydrogen, catalyzed by heterogeneous nickel catalysts. *Chem. Sci.* **10**, 4458–4468 (2019).
 167. Jin, S. *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts. *Catal. Today* **234**, 125–132 (2014).
 168. Long, J. *et al.* Efficient base-catalyzed decomposition and in situ hydrogenolysis process for lignin depolymerization and char elimination. *Appl. Energy* **141**, 70–79 (2015).
 169. Kloekhorst, A., Shen, Y., Yie, Y., Fang, M. & Heeres, H. J. Catalytic hydrodeoxygenation and hydrocracking of Alcell® lignin in alcohol/formic acid mixtures using a Ru/C catalyst. *Biomass and Bioenergy* **80**, 147–161 (2015).
 170. Reichle, W. T. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. *J. Catal.* **94**, 547–557 (1985).
 171. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
 172. Cortez, L. A. B. & Baldassin, R. *Chapter 6 – Policies Towards Bioethanol and Their Implications: Case Brazil. Global Bioethanol* (2016). doi:10.1016/B978-0-12-803141-4.00006-X.
 173. InvestSP. Cana-de-açúcar. <https://www.investe.sp.gov.br/setores-de-negocios/agronegocios/cana-de-acucar/> (2020).
 174. UNICA. UNICADATA - Área cultivada com cana de açúcar por estado. <https://www.unicadata.com.br/> (2020).
 175. *Virtual Biorefinery*. (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-26045-7.
 176. Rabelo, S. C., da Costa, A. C. & Vaz Rossel, C. E. Industrial Waste Recovery. in *Sugarcane* 365–381 (Elsevier,

- 2015). doi:10.1016/B978-0-12-802239-9.00017-7.
177. Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P. & Soccol, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.* **74**, 69–80 (2000).
 178. Loh, Y. R., Sujana, D., Rahman, M. E. & Das, C. A. Sugarcane bagasse—The future composite material: A literature review. *Resour. Conserv. Recycl.* **75**, 14–22 (2013).
 179. Adachi, O. *et al.* New developments in oxidative fermentation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **60**, 643–653 (2003).
 180. Gullo, M., Verzelloni, E. & Canonico, M. Aerobic submerged fermentation by acetic acid bacteria for vinegar production: Process and biotechnological aspects. *Process Biochem.* **49**, 1571–1579 (2014).
 181. *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation*. (Springer Netherlands, 2009). doi:10.1007/978-1-4020-9942-7.
 182. Yumoto, I. & Ikeda, K. Direct fermentation of starch to L-(+)-lactic acid using *Lactobacillus amylophilus*. *Biotechnol. Lett.* **17**, 543–546 (1995).
 183. Naveena, B. J., Altaf, M., Bhadrappa, K., Madhavendra, S. S. & Reddy, G. Direct fermentation of starch to l(+) lactic acid in SSF by *Lactobacillus amylophilus* GV6 using wheat bran as support and substrate: medium optimization using RSM. *Process Biochem.* **40**, 681–690 (2005).
 184. Pothiraj, C., Balaji, P. & Eyini, M. Raw Starch Degrading Amylase Production by Various Fungal Cultures Grown on Cassava Waste. *Mycobiology* **34**, 128 (2006).
 185. Pandey, A. *et al.* Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. *Bioresour. Technol.* **74**, 81–87 (2000).
 186. Ambati, P. & Ayyanna, C. Optimizing medium constituents and fermentation conditions for citric acid production from palmyra jaggery using response surface method. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **17**, 331–335 (2001).
 187. Papagianni, M. Advances in citric acid fermentation by *Aspergillus niger*: Biochemical aspects, membrane transport and modeling. *Biotechnol. Adv.* **25**, 244–263 (2007).
 188. Srivastava, A., Roychoudhury, P. K. & Sahai, V. Extractive lactic acid fermentation using ion-exchange resin. *Biotechnol. Bioeng.* **39**, 607–613 (1992).
 189. Georgi, T., Rittmann, D. & Wendisch, V. F. Lysine and glutamate production by *Corynebacterium glutamicum* on glucose, fructose and sucrose: Roles of malic enzyme and fructose-1,6-bisphosphatase. *Metab. Eng.* **7**, 291–301 (2005).
 190. Schneider, J., Niermann, K. & Wendisch, V. F. Production of the amino acids l-glutamate, l-lysine, l-ornithine and l-arginine from arabinose by recombinant *Corynebacterium glutamicum*. *J. Biotechnol.* **154**, 191–198 (2011).
 191. Liaw, W.-C., Chen, C.-S., Chang, W.-S. & Chen, K.-P. Xylitol Production from Rice Straw Hemicellulose Hydrolyzate by Polyacrylic Hydrogel Thin Films with Immobilized *Candida subtropicalis* WF79. *J. Biosci. Bioeng.* **105**, 97–105 (2008).

192. Canilha, L., Carvalho, W., Felipe, M. das G. A. & Silva, J. B. de A. e. Xylitol production from wheat straw hemicellulosic hydrolysate: hydrolysate detoxification and carbon source used for inoculum preparation. *Brazilian J. Microbiol.* **39**, 333–336 (2008).
193. Jiang, W., Zhao, J., Wang, Z. & Yang, S.-T. Stable high-titer n-butanol production from sucrose and sugarcane juice by *Clostridium acetobutylicum* JB200 in repeated batch fermentations. *Bioresour. Technol.* **163**, 172–179 (2014).
194. Ji, X.-J., Huang, H. & Ouyang, P.-K. Microbial 2,3-butanediol production: A state-of-the-art review. *Biotechnol. Adv.* **29**, 351–364 (2011).
195. Gahlawat, G. & Srivastava, A. K. Development of a mathematical model for the growth associated Polyhydroxybutyrate fermentation by *Azohydromonas australica* and its use for the design of fed-batch cultivation strategies. *Bioresour. Technol.* **137**, 98–105 (2013).
196. Wang, B., Sharma-Shivappa, R. R., Olson, J. W. & Khan, S. A. Upstream process optimization of polyhydroxybutyrate (PHB) by *Alcaligenes latus* using two-stage batch and fed-batch fermentation strategies. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **35**, 1591–1602 (2012).
197. Rosalam, S. & England, R. Review of xanthan gum production from unmodified starches by *Xanthomonas campestris* sp. *Enzyme Microb. Technol.* **39**, 197–207 (2006).
198. Palaniraj, A. & Jayaraman, V. Production, recovery and applications of xanthan gum by *Xanthomonas campestris*. *J. Food Eng.* **106**, 1–12 (2011).
199. Júnior, M. M., Batistote, M., Cilli, E. M. & Ernandes, J. R. Sucrose Fermentation by Brazilian Ethanol Production Yeasts in Media Containing Structurally Complex Nitrogen Sources. *J. Inst. Brew.* **115**, 191–197 (2009).
200. Gurav, H. & Bokade, V. V. Synthesis of ethyl acetate by esterification of acetic acid with ethanol over a heteropolyacid on montmorillonite K10. *J. Nat. Gas Chem.* **19**, 161–164 (2010).
201. Climent, M. J., Corma, A. & Iborra, S. Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts. *Green Chem.* **13**, 520 (2011).
202. Hajiha, H. & Sain, M. The use of sugarcane bagasse fibres as reinforcements in composites. in *Biofiber Reinforcements in Composite Materials* 525–549 (Elsevier, 2015). doi:10.1533/9781782421276.4.525.
203. Wirawan, R., Sapuan, S. M., Yunus, R. & Abdan, K. Properties of sugarcane bagasse/ poly(vinyl chloride) composites after various treatments. *J. Compos. Mater.* **45**, 1667–1674 (2011).
204. Tana, T. *et al.* Valorization of native sugarcane bagasse lignin to bio-aromatic esters/monomers via a one pot oxidation–hydrogenation process. *Green Chem.* **21**, 861–873 (2019).
205. Lu, F. & Ralph, J. The ‘DFRC’ method: a new method for structural characterization of lignins. *U.S. Dairy Forage Res. Center, Res. Summ.* (1997).
206. Lu, F. & Ralph, J. DFRC Method for Lignin Analysis. 1. New Method for β -Aryl Ether Cleavage: Lignin Model Studies. *J. Agric. Food Chem.* (1997) doi:10.1021/jf970539p.
207. Lu, F. & Ralph, J. Derivatization Followed by Reductive Cleavage (DFRC Method), a New Method for Lignin

- Analysis: Protocol for Analysis of DFRC Monomers. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 2590–2592 (1997).
208. Li, Z. *et al.* Selective catalytic tailoring of the H unit in herbaceous lignin for methyl p -hydroxycinnamate production over metal-based ionic liquids. *Green Chem.* **20**, 3743–3752 (2018).
 209. Karlen, S. D. *et al.* Assessing the Viability of Recovery of Hydroxycinnamic Acids from Lignocellulosic Biorefinery Alkaline Pretreatment Waste Streams. *ChemSusChem* **13**, 2012–2024 (2020).
 210. Luo, H. *et al.* Total Utilization of Miscanthus Biomass, Lignin and Carbohydrates, Using Earth Abundant Nickel Catalyst. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 2316–2322 (2016).
 211. Upton, B. M. & Kasko, A. M. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. *Chem. Rev.* **116**, 2275–2306 (2016).
 212. Ramamurthy, V. & Sivaguru, J. Supramolecular Photochemistry as a Potential Synthetic Tool: Photocycloaddition. *Chem. Rev.* **116**, 9914–9993 (2016).
 213. Yan, S. *et al.* SAR studies on truxillic acid mono esters as a new class of antinociceptive agents targeting fatty acid binding proteins. *Eur. J. Med. Chem.* **154**, 233–252 (2018).
 214. Nguyen, T. B. & Al-Mourabit, A. Remarkably high homoselectivity in [2 + 2] photodimerization of trans-cinnamic acids in multicomponent systems. *Photochem. Photobiol. Sci.* **15**, 1115–1119 (2016).
 215. Nguyen, N., Clements, A. R. & Pattabiraman, M. Using non-covalent interactions to direct regioselective 2+2 photocycloaddition within a macrocyclic cavitand. *New J. Chem.* **40**, 2433–2443 (2016).
 216. Huang, X. *et al.* Selective production of mono-aromatics from lignocellulose over Pd/C catalyst: the influence of acid co-catalysts. *Faraday Discuss.* **202**, 141–156 (2017).
 217. Zijlstra, D. S. *et al.* Extraction of Lignin with High β -O-4 Content by Mild Ethanol Extraction and Its Effect on the Depolymerization Yield. *J. Vis. Exp.* (2019) doi:10.3791/58575.
 218. Sluiter, A. *et al.* Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. *National Renewable Energy Laboratory (NREL)* (2008).
 219. Sluiter, A. *et al.* Determination of ash in biomass. *NREL Laboratory Analytical Procedure (LAP). National Renewable Energy Laboratory (NREL)* (2008) doi:NREL/TP-510-42619.
 220. Sluiter, A. *et al.* Determination of Extractives in Biomass. *National Renewable Energy Laboratory (NREL)* (2008) doi:2008.
 221. Sluiter, A. *et al.* Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. *National Renewable Energy Laboratory (NREL)* (2012) doi:NREL/TP-510-42618.
 222. Zhang, Z., Lahive, C. W., Zijlstra, D. S., Wang, Z. & Deuss, P. J. Sequential Catalytic Modification of the Lignin α -Ethoxylated β -O-4 Motif To Facilitate C–O Bond Cleavage by Ruthenium-Xantphos Catalyzed Hydrogen Transfer. *ACS Sustain. Chem. Eng.* accsuschemeng.9b01193 (2019) doi:10.1021/acssuschemeng.9b01193.
 223. Dietz, W. A. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. *J. Chromatogr. Sci.* **5**, 68–71 (1967).
 224. Scanlon, J. T. & Willis, D. E. Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept. *J. Chromatogr. Sci.* **23**, 333–340 (1985).

225. Chapter 14 Quantitative Analysis By Gas Chromatography Response Factors. Determination. Accuracy and Precision. in 587–627 (1988). doi:10.1016/S0301-4770(08)70086-1.
226. Deuss, P. J. *et al.* Phenolic acetals from lignins of varying compositions via iron(III) triflate catalysed depolymerisation. *Green Chem.* **19**, 2774–2782 (2017).
227. De Santi, A., Galkin, M. V., Lahive, C. W., Deuss, P. J. & Barta, K. Lignin-first fractionation of softwood lignocellulose using a mild dimethyl carbonate and ethylene glycol organosolv process. *ChemSusChem* cssc.201903526 (2020) doi:10.1002/cssc.201903526.
228. Cordes, E. H. & Bull, H. G. Mechanism and catalysis for hydrolysis of acetals, ketals, and ortho esters. *Chem. Rev.* **74**, 581–603 (1974).
229. Sádaba, I., López Granados, M., Riisager, A. & Taarning, E. Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions. *Green Chem.* **17**, 4133–4145 (2015).
230. Ye, R.-P. *et al.* Recent progress in improving the stability of copper-based catalysts for hydrogenation of carbon–oxygen bonds. *Catal. Sci. Technol.* **8**, 3428–3449 (2018).
231. Bindwal, A. B. & Vaidya, P. D. Reaction Kinetics of Vanillin Hydrogenation in Aqueous Solutions Using a Ru/C Catalyst. *Energy & Fuels* **28**, 3357–3362 (2014).
232. Altiokka, M. R. & Hoşgün, H. L. Kinetics of Hydrolysis of Benzaldehyde Dimethyl Acetal over Amberlite IR-120. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 1058–1062 (2007).
233. Jain, A. B. & Vaidya, P. D. Kinetics of Catalytic Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-bis-Hydroxymethylfuran in Aqueous Solution over Ru/C. *Int. J. Chem. Kinet.* **48**, 318–328 (2016).
234. Richard, D. & Delgado-Núñez, M. de L. Kinetics of the degradation by catalytic hydrogenation of tyrosol, a model molecule present in olive oil waste waters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **78**, 927–934 (2003).
235. Huggins, M. J. & Kubler, D. G. Kinetics of hydrolysis of acetals of ketones. *J. Org. Chem.* **40**, 2813–2815 (1975).
236. Tamura, Y., Kanomata, K. & Kitaoka, T. Interfacial Hydrolysis of Acetals on Protonated TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibers. *Sci. Rep.* **8**, 5021 (2018).
237. Dianin, A. Zhurnal russkogo fiziko-khimicheskogo obshchestva. **23**, 492 (1891).
238. Zincke, T. Ueber die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsproducte, Pseudobromide und Pseudochloride. *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **343**, 75–99 (1905).
239. Allard, P. Bisphenol A. in *Biomarkers in Toxicology* 459–474 (Elsevier, 2014). doi:10.1016/B978-0-12-404630-6.00027-0.
240. Miyagawa, S., Sato, T. & Iguchi, T. Bisphenol A. in *Handbook of Hormones* 577–578 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-0-12-801028-0.00241-5.
241. Eladak, S. *et al.* A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. *Fertil. Steril.* **103**, 11–21 (2015).
242. Report-Code:CP021. Bisphenol-A – A Global Market Overview. *Ind. Expert.* (2017).
243. Vandenberg, L. N. *et al.* Hormones and Endocrine-Disrupting Chemicals: Low-Dose Effects and

- Nonmonotonic Dose Responses. *Endocr. Rev.* **33**, 378–455 (2012).
244. Rochester, J. R. Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reprod. Toxicol.* **42**, 132–155 (2013).
 245. Rezg, R., El-Fazaa, S., Gharbi, N. & Mornagui, B. Bisphenol A and human chronic diseases: Current evidences, possible mechanisms, and future perspectives. *Environ. Int.* **64**, 83–90 (2014).
 246. Maćczak, A., Cyrkler, M., Bukowska, B. & Michałowicz, J. Bisphenol A, bisphenol S, bisphenol F and bisphenol AF induce different oxidative stress and damage in human red blood cells (in vitro study). *Toxicol. Vittr.* **41**, 143–149 (2017).
 247. Mu, X. *et al.* Developmental Effects and Estrogenicity of Bisphenol A Alternatives in a Zebrafish Embryo Model. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 3222–3231 (2018).
 248. Rosenmai, A. K. *et al.* Are Structural Analogues to Bisphenol A Safe Alternatives? *Toxicol. Sci.* **139**, 35–47 (2014).
 249. Perez, P. *et al.* The estrogenicity of bisphenol A-related diphenylalkanes with various substituents at the central carbon and the hydroxy groups. *Environ. Health Perspect.* **106**, 167–174 (1998).
 250. Koelewijn, S.-F. *et al.* Sustainable bisphenols from renewable softwood lignin feedstock for polycarbonates and cyanate ester resins. *Green Chem.* **19**, 2561–2570 (2017).
 251. Nicastro, K. H., Kloxin, C. J. & Epps, T. H. Potential Lignin-Derived Alternatives to Bisphenol A in Diamine-Hardened Epoxy Resins. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 14812–14819 (2018).
 252. Hernandez, E. D., Bassett, A. W., Sadler, J. M., La Scala, J. J. & Stanzione, J. F. Synthesis and Characterization of Bio-based Epoxy Resins Derived from Vanillyl Alcohol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 4328–4339 (2016).
 253. Llevot, A., Grau, E., Carlotti, S., Grelier, S. & Cramail, H. ADMET polymerization of bio-based biphenyl compounds. *Polym. Chem.* **6**, 7693–7700 (2015).
 254. Zhao, S. & Abu-Omar, M. M. Renewable Epoxy Networks Derived from Lignin-Based Monomers: Effect of Cross-Linking Density. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 6082–6089 (2016).
 255. Ferrini, P., Koelewijn, S.-F., Van Aelst, J., Nuttens, N. & Sels, B. F. Zeolites as sustainable catalysts for the selective synthesis of renewable bisphenols from lignin-derived monomers. *ChemSusChem* **10**, 2249–2257 (2017).
 256. Koelewijn, S.-F. *et al.* Promising bulk production of a potentially benign bisphenol A replacement from a hardwood lignin platform. *Green Chem.* **20**, 1050–1058 (2018).
 257. Mankar, S. V. *et al.* Synthesis, Life Cycle Assessment, and Polymerization of a Vanillin-Based Spirocyclic Diol toward Polyesters with Increased Glass-Transition Temperature. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 19090–19103 (2019).
 258. Pion, F., Ducrot, P.-H. & Allais, F. Renewable Alternating Aliphatic-Aromatic Copolyesters Derived from Biobased Ferulic Acid, Diols, and Diacids: Sustainable Polymers with Tunable Thermal Properties. *Macromol. Chem. Phys.* **215**, 431–439 (2014).
 259. Wang, S. *et al.* Vanillin-Derived High-Performance Flame Retardant Epoxy Resins: Facile Synthesis and

- Properties. *Macromolecules* **50**, 1892–1901 (2017).
260. van de Pas, D. J. & Torr, K. M. Biobased Epoxy Resins from Deconstructed Native Softwood Lignin. *Biomacromolecules* **18**, 2640–2648 (2017).
 261. Dai, J. *et al.* Synthesis of bio-based fire-resistant epoxy without addition of flame retardant elements. *Compos. Part B Eng.* **179**, 107523 (2019).
 262. Shimizu, K. Heterogeneous catalysis for the direct synthesis of chemicals by borrowing hydrogen methodology. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 1412–1427 (2015).
 263. Reed-Berendt, B. G., Polidano, K. & Morrill, L. C. Recent advances in homogeneous borrowing hydrogen catalysis using earth-abundant first row transition metals. *Org. Biomol. Chem.* **17**, 1595–1607 (2019).
 264. Nixon, T. D., Whittlesey, M. K. & Williams, J. M. J. Transition metal catalysed reactions of alcohols using borrowing hydrogen methodology. *Dalt. Trans.* 753–762 (2009) doi:10.1039/B813383B.
 265. Bennedsen, N. R., Mortensen, R. L., Kramer, S. & Kegnæs, S. Palladium on carbon-catalyzed α -alkylation of ketones with alcohols as electrophiles: Scope and mechanism. *J. Catal.* **371**, 153–160 (2019).
 266. Reichle, W. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics* **22**, 135–141 (1986).
 267. Brasil, H. *et al.* Preparation of novel mesoporous Ca/P MCM-41-based materials for mechanochemical diphenyl sulfide oxidation. *Microporous Mesoporous Mater.* **297**, 110017 (2020).
 268. Rodrigues, E., Almeida, O., Brasil, H., Moraes, D. & dos Reis, M. A. L. Adsorption of chromium (VI) on hydrotalcite-hydroxyapatite material doped with carbon nanotubes: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Appl. Clay Sci.* **172**, 57–64 (2019).
 269. Coral, N., Brasil, H., Rodrigues, E., da Costa, C. E. F. & Rumjanek, V. Microwave-modified hydrotalcites for the transesterification of soybean oil. *Sustain. Chem. Pharm.* **11**, 49–53 (2019).
 270. Rodrigues, E. *et al.* Síntese e caracterização do material hidrotalcita-hidroxiapatita dopado com nanotubos de carbono e sua aplicação na catálise da reação de transesterificação. *Cerâmica* **64**, 166–175 (2018).

ANEXO I – ESPECTROS DE XPS DA HIDROXIAPATITA

AI.1. HAP-NT

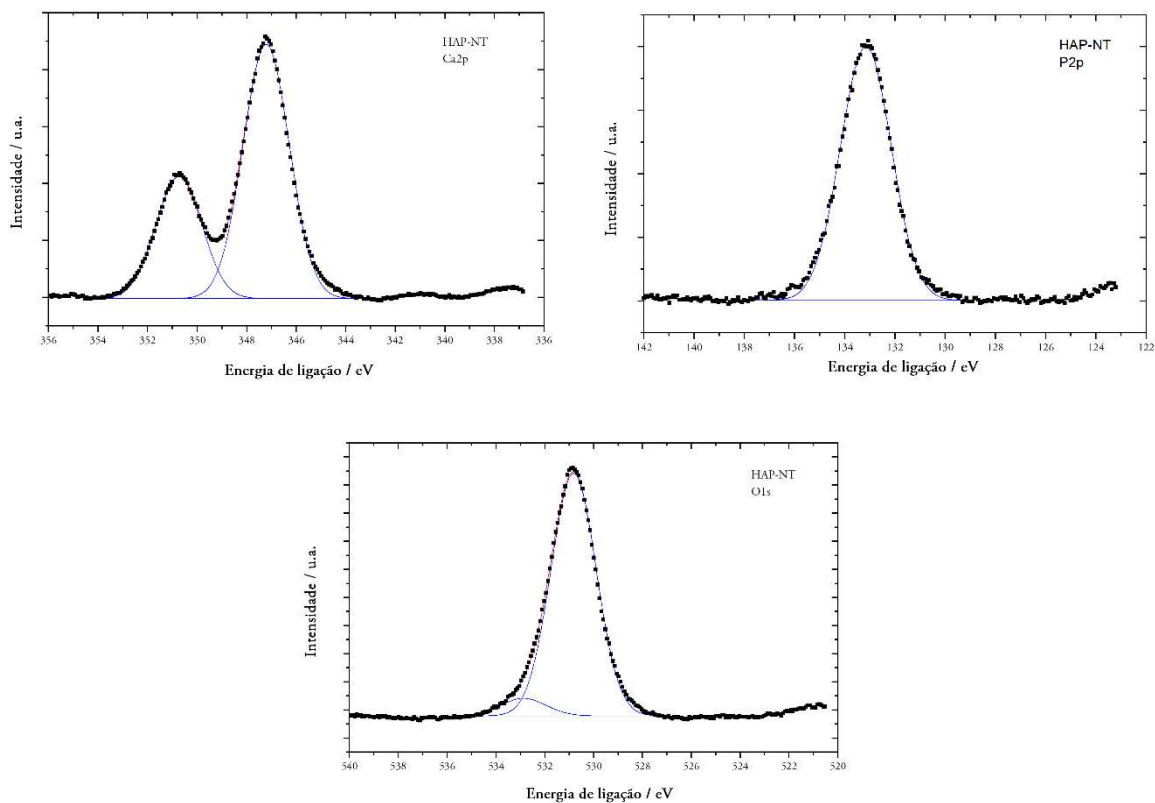


Figura AI-1. Espectros de XPS para cálcio, fósforo e oxigênio do sólido HAP-NT.

Tabela AI-1. Orbitais e energias de ligação correspondentes ao espectro XPS do sólido HAP-NT.

Elemento	Orbital	Energia de ligação / eV
Ca	2p _{3/2}	347,2
	2p _{1/2}	350,7
O	1s	530,8
		532,9
P	2p	133,2

AI.2. HAP-AC

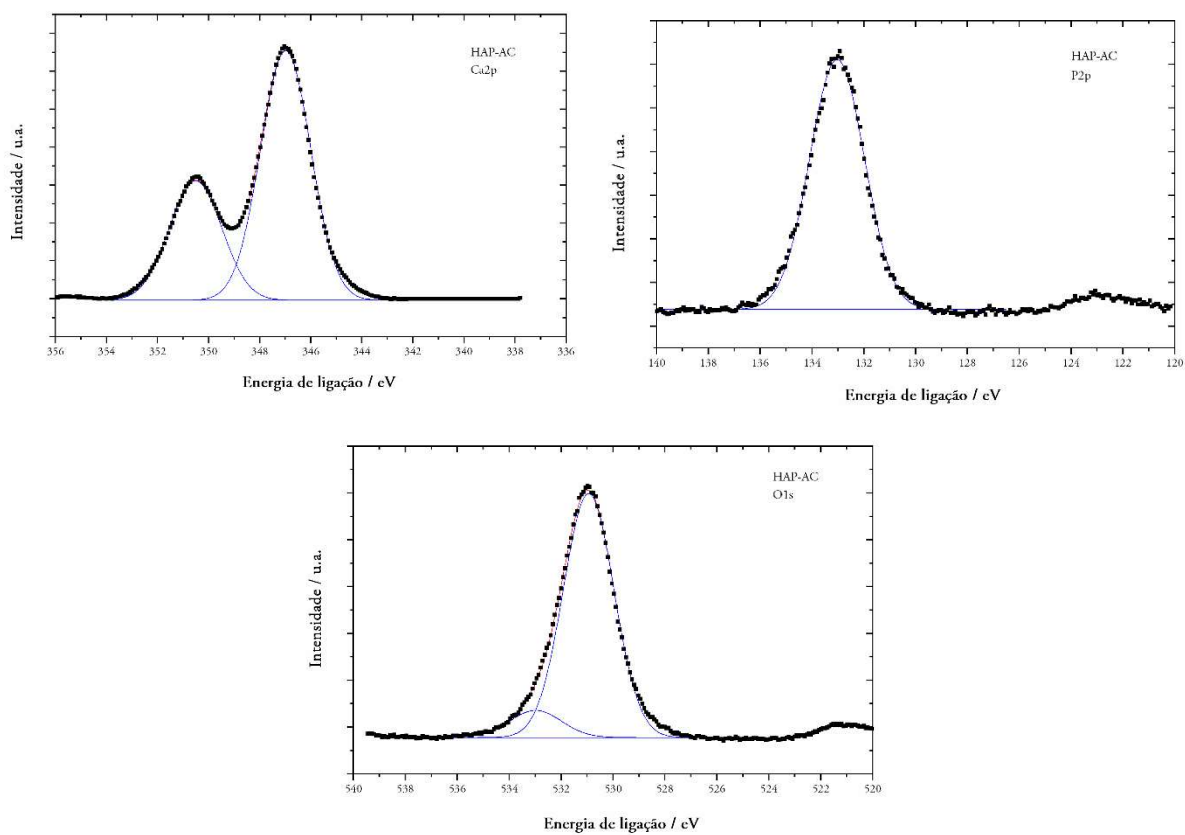


Figura AI-2. Espectros de XPS para cálcio, fósforo e oxigênio do sólido HAP-AC.

Tabela AI-2. Orbitais e energias de ligação correspondentes ao espectro XPS do sólido HAP-AC.

Elemento	Orbital	Energia de ligação / eV
Ca	2p _{3/2}	347,0
	2p _{1/2}	350,5
O	1s	530,9
		533,0
P	2p	133,0

AI.3. HAP-US

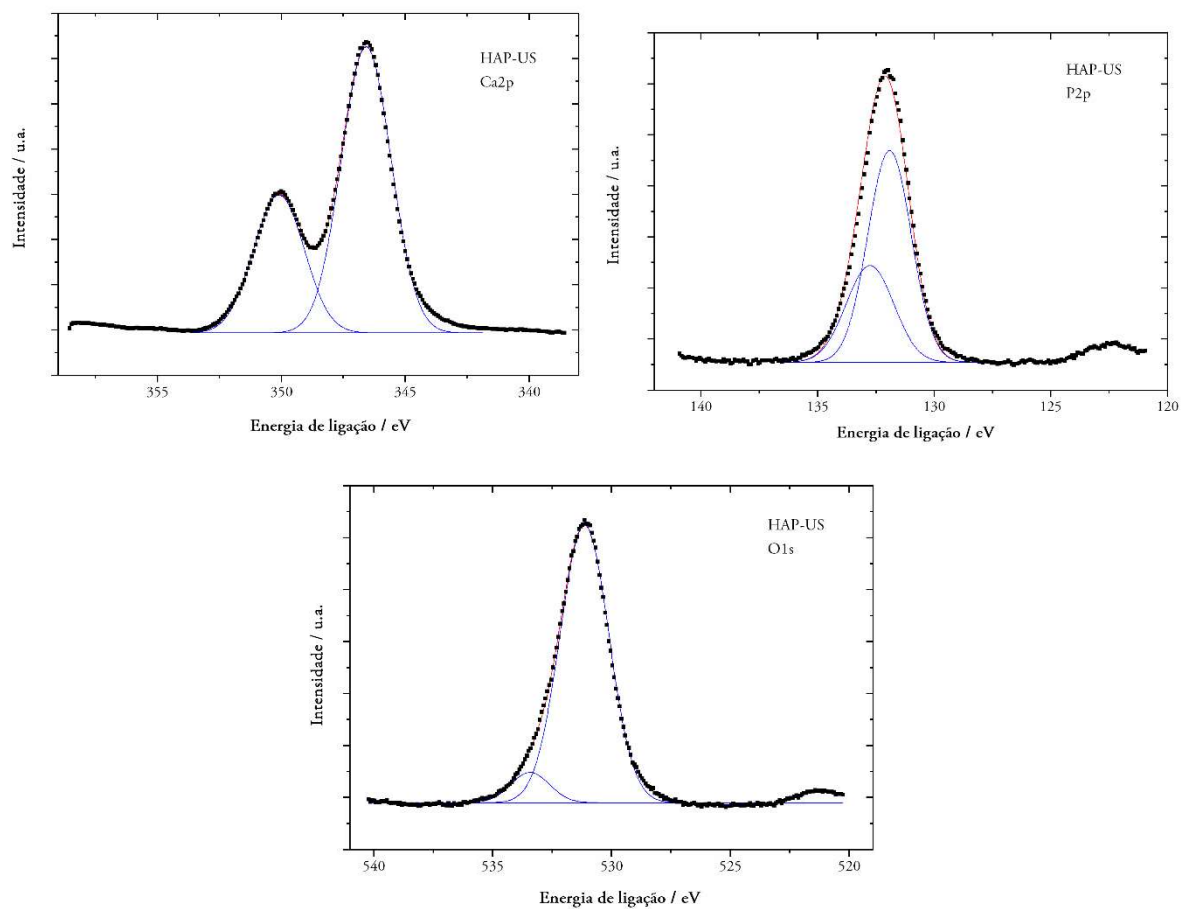


Figura AI-3. Espectros de XPS para cálcio, fósforo e oxigênio do sólido HAP-US.

Tabela AI-3. Orbitais e energias de ligação correspondentes ao espectro XPS do sólido HAP-US.

Elemento	Orbital	Energia de ligação / eV
Ca	2p _{3/2}	346,6
	2p _{1/2}	350,1
O	1s	531,1
		533,4
P	2p _{3/2}	131,9
	2p _{1/2}	132,8

AI.4. HAP-MW₁₀

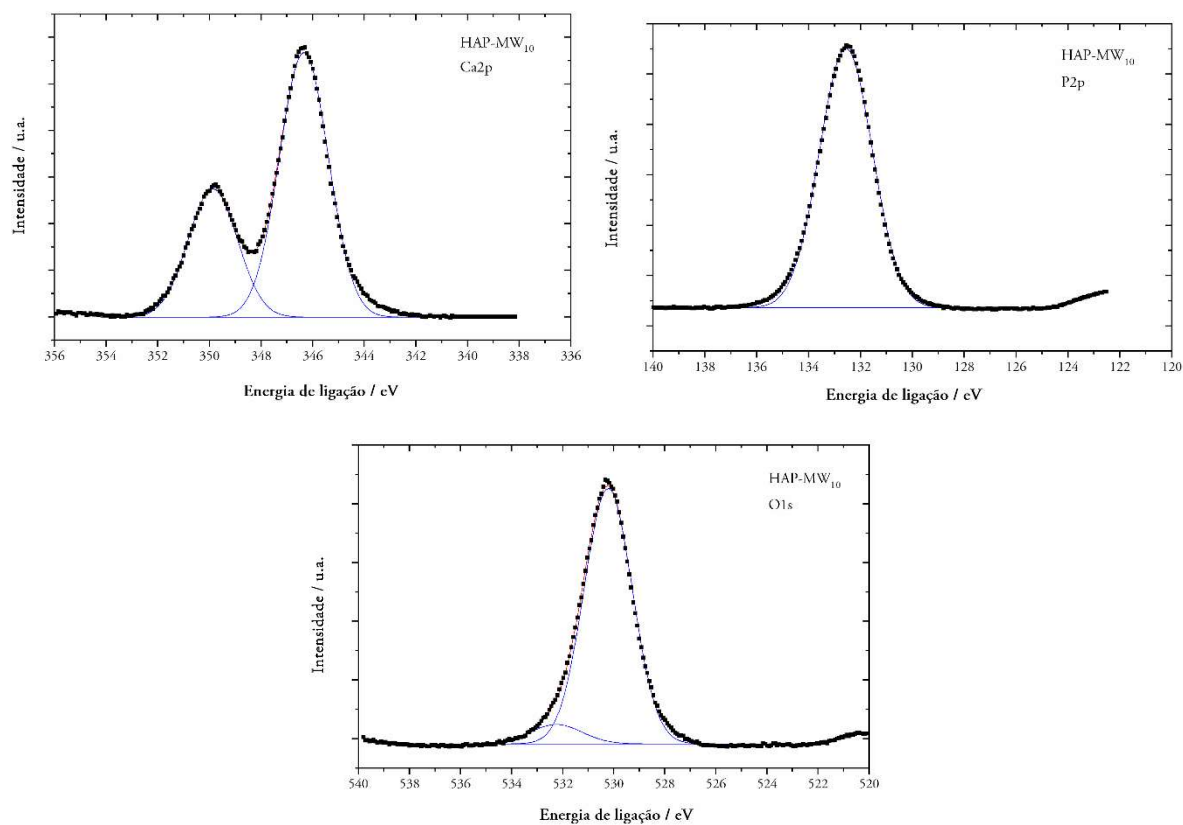


Figura AI-4. Espectros de XPS para cálcio, fósforo e oxigênio do sólido HAP-MW₁₀.

Tabela AI-4. Orbitais e energias de ligação correspondentes ao espectro XPS do sólido HAP-MW₁₀.

Elemento	Orbital	Energia de ligação / eV
Ca	2p _{3/2}	346,3
	2p _{1/2}	349,9
O	1s	530,2
		532,3
P	2p	132,6

AI.5. HAP-MW₃₀

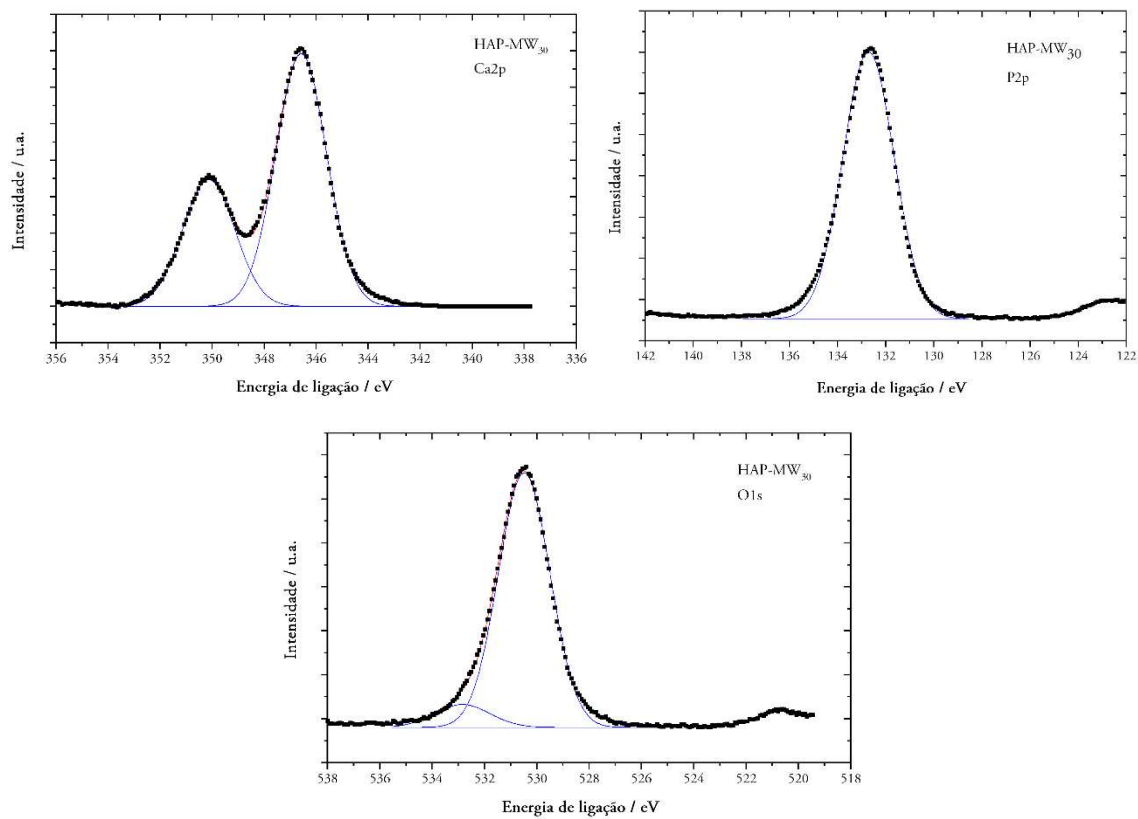


Figura AI-5. Espectros de XPS para cálcio, fósforo e oxigênio do sólido HAP-MW₃₀.

Tabela AI-5. Orbitais e energias de ligação correspondentes ao espectro XPS do sólido HAP-MW₃₀.

Elemento	Orbital	Energia de ligação / eV
Ca	2p _{3/2}	346,6
	2p _{1/2}	350,1
O	1s	530,5
		532,8
P	2p	132,7