



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica

TESE DE DOUTORADO

**Preparação e Caracterização de Catalisadores
Heterogêneos Usando como *Template*
Nanocelulose**

MUNIQUE GONÇALVES GUIMARÃES

Orientador: Prof.^a Dr.^a Grace Ferreira Ghesti

Brasília - DF

2021

Preparação e Caracterização de Catalisadores Heterogêneos Usando como *Template* Nanocelulose

MUNIQUE GONÇALVES GUIMARÃES

Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de Brasília como parte do
requisito para obtenção do título de doutor
em Tecnologias Química e Biológica.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Grace Ferreira Ghesti

Brasília - DF

2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e a Nossa Senhora por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades do primeiro até o último dia de doutorado.

Aos meus pais, Marcos e Vera, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que me deram a oportunidade e confiança de fazer este curso.

A minha orientadora Grace que só tenho a lhe agradecer por primeiramente ter me aceitado como sua aluna de PIBIC em 2012, depois veio o estágio (acho que nunca serei capaz de agradecer e nem de recompensar tudo que ela fez por mim nesse estágio....o que professor nenhum teria feito), depois o TCC, ao mestrado e por fim, ao doutorado!!! Sim... com a maior certeza do mundo posso dizer que tenho a melhor professora e amiga do mundo!! Obrigado por me acompanhar nessa caminhada da universidade, por toda disposição, paciência, broncas, conversas, amizade...e só posso dizer: MUITO OBRIGADA!!

Ao meu grande amigo Rafael, que teve toda paciência, disposição e ensinamentos a me proporcionar e a única palavra que define o meu sentimento por você é gratidão!! Eu não teria conseguido sem você e você sabe disso!!

E a todos os meus amigos de caminhada que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

In Memoriam a minha avó Floracy Gonçalves dos Reis e a minha amiga Ana Cristina Teixeira, que infelizmente não estão mais aqui, mas ao longo da jornada sempre torcerão muito por mim.

Agradeço as agências de fomento (CNPq; CAPES e FAPDF) que financiaram o estudo com auxílio a pesquisa (congressos e publicações) e a bolsa de estudos. E reintero a ajuda financeira da CAPES. "O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001."

Sumário

AGRADECIMENTOS	ii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	ix
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Gerais	3
2.2. Específicos	3
CAPÍTULO 1 – PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA/CIENTÍFICA	4
3.1. Prospecção	4
3.1.1. Prospecção Tecnológica	4
3.1.2. Estratégia de busca	5
3.1.3. Resultados e Discussões	6
<i>Biomassa</i>	6
<i>Celulose</i>	8
<i>Nanocelulose</i>	10
<i>Nanocelulose e catálise</i>	15
CAPÍTULO 2 – BIOMASSA E NANOMATERIAIS	17
3.2.1. Biomassa	17
<i>Constituinte da biomassa e pré-tratamento</i>	17
3.2.2. Nanocelulose	20
<i>Celulose nanocristalina (CNC)</i>	21
<i>Celulose nanofibrilada (CNF)</i>	24
<i>Nanocelulose Bacteriana</i>	25
<i>Métodos industriais de produção de nanocelulose</i>	26
3.2.3. Nanomateriais	27

3.2.4. Catálise	28
<i>Nanocatalisadores</i>	30
3.2.5. Materiais	32
3.2.6. Metodologia	32
3.2.6.1. Síntese dos catalisadores	33
<i>Síntese da celulose nanocristalina com HPW</i>	33
<i>Síntese da celulose nanocristalina utilizando H₂SO₄ e alteração do solvente</i>	33
<i>Síntese da celulose nanocristalina com HPW e Níquel</i>	33
<i>Síntese da celulose nanocristalina com HPW e Zircônia</i>	34
3.2.6.2. Identificação das amostras	34
3.2.6.3. Técnicas de caracterização do catalisador	35
<i>Análises Imediatas</i>	35
<i>Análise Elementar (CHN)</i>	35
<i>Fluorescência de Raios X (FRX/EDX)</i>	35
<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	36
<i>Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)</i>	36
<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	36
3.2.7. Resultados e Discussões	37
PARTE 1	37
<i>Análise imediata</i>	37
<i>Análise elementar (CHN, FRX/EDX E TG/DTG)</i>	38
<i>Análise térmica (TG/DTG)</i>	40
<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	41
<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	42
PARTE 2	45
<i>Análise elementar (CHN, FRX/EDX E TG/DTG)</i>	45
<i>Análises térmicas (TG/DTG)</i>	46
<i>Difração de raios X da nanopartícula que contém níquel</i>	48
PARTE 3	52
<i>Fluorescência de Raios X (FRX/EDX)</i>	52
<i>Difração de raios X da nanopartícula que contém zircônia</i>	53

<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	55
CAPÍTULO 3 – BIOGÁS	57
3.3. Biogás	57
<i>Componentes contaminantes</i>	57
<i>Aplicações do biogás</i>	58
<i>Catalisadores utilizados para reforma de biogás</i>	60
3.3.1. Materiais	64
3.3.2. Metodologia	65
3.3.2.1. Prospecção científica-tecnológica	65
3.3.2.2. Processo experimental utilizando zircônia e níquel para reforma do biogás	65
3.3.3. Resultados e discussões	66
3.3.3.1. Estudo prospectivo sobre biogás	66
<i>Biogás</i>	67
<i>Syngas</i>	68
<i>Syngas e Catálise</i>	70
3.3.3.2. Uso do nano- óxido de níquel e de zircônia como catalisador de reforma de biogás	73
4. CONCLUSÕES	77
5. PERSPECTIVAS DO TRABALHO	79
REFERÊNCIAS	80
PRODUÇÕES	93

**Lista de Abreviaturas e Acrônimos
(Ordem alfabética)**

Alemanha	DE
Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio	CHN
Associação Brasileira de Normas Técnicas	ABNT
Brasil	BR
Canadá	CA
Celulose microcristalina	CMC
Celulose nanocristalina	CNC
Celulose nanofibrilada	CNF
China	CN
Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico	CNPq
Cúbica de face centrada	fcc
Demanda Química de Oxigênio	DQO
Difração de raios X	DRX
Estados Unidos da América	EUA/US
Finlândia	FI
Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva	FDX/EDX
Gases de efeito estufa	GEE
Gramas	g
Graus celsius	°C
Hidroximetilfurfural	HMF
Índia	IN
Instituto Nacional de Propriedade Industrial	INPI
Japão	JP
Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)	JCPDS
Litro	L
Massa	m
Microambiente do tumor específico	TME

Microscopia Eletrônica de Transmissão	MET
Milésimo de ampère	mA
Miligrama	mg
Mililitro	µL
Minuto	min
Molar	M
Nanocelulose	NC
Nanocelulose bacteriana	BNC
Nanopartícula	NP
Nanopartículas de celulose	NPC
Norma Técnica Brasileira	NBr
Organização Européia	EP
Organização Mundial de Propriedade Intelectual	OMPI/WIPO/WO
Quilovolts	kV
República da Coréia	KR
Ressonância de spin eletrônico	ESR
Tamanho de cristalito	D
Termogravimetria	TG
Termogravimetria derivada	DTG
Volume	V

Lista de Tabelas

Tabela 1. Pesquisa por combinações de palavras-chave nas plataformas de busca ORBIT e Web of Science.	6
Tabela 2. Cenário mundial de instalações de produção de nanocelulose em escala industrial.....	26
Tabela 3. Condições reacionais para a síntese da celulose nanocristalina.	33
Tabela 4. Condições reacionais para a síntese da nanocelulose cristalina utilizando outros reagentes.....	33
Tabela 5. Identificação de cada nomenclatura.	34
Tabela 6. Identificação das amostras obtidas nesta tese.	34
Tabela 7. Análise imediata da CMC.	37
Tabela 8. Análise elementar das CNC's variando a concentração de HPW.....	38
Tabela 9. Análise elementar das CNC impregnadas com Ni ²⁺ variando o tempo reacional.	45
Tabela 10. Resultados da análise termogravimétrica das amostras analisadas em atmosfera de ar sintético.	46
Tabela 11. Tamanho dos cristalitos de cada amostra.	51
Tabela 12. Porcentagem de metal no nano-óxido misto de níquel e de zircônio.....	52
Tabela 13. Impurezas do biogás e seus efeitos	58
Tabela 14. Pesquisa por combinações de palavras-chave no software Orbit Intelligence e Web of Science.	66

Lista de Figuras

Figura 1. Levantamento do número de patentes depositadas e documentos publicados no período de janeiro de 2001 até 2020, sobre biomassa, recuperados pela busca no programa de computador Orbit e plataforma de dados Web of Science (WoS).....	7
Figura 2. Quantidade de depósito de patentes e artigos nos últimos 20 anos sobre celulose, recuperados pelo programa de computador Orbit (azul) e banco de dados Web of Science (vermelho).	9
Figura 3. Principais domínios tecnológicos em que a celulose está inserida.	9
Figura 4. Quantidade de depósito de patentes nos últimos 20 anos sobre nanocelulose, recuperados pela busca na plataforma de busca online Orbit (azul) e banco de dados (Web of Science).	10
Figura 5. Distribuição dos depósitos de patentes ao longo do mapa mundial.	11
Figura 6. Os 11 principais depositantes de patentes relacionadas a nanocelulose do mundo.	11
Figura 7. Principais cencionários patentários de nanocelulose.	12
Figura 8. Domínios relacionados a patentes depositadas sobre nanocelulose e recuperadas pela plataforma de busca online Orbit.....	13
Figura 9. Quantidade de depósito nos últimos 20 anos sobre nanocelulose e catálise, recuperados pela busca na plataforma de busca online Orbit (azul) e banco de dados Web of Science (vermelho).	15
Figura 10. Constituintes da biomassa.....	18
Figura 11. Estrutura da biomassa lignocelulósica antes e após pré-tratamento.	19
Figura 12. Extração da nanocelulose a partir da biomassa lignocelulósica.....	20
Figura 13. Método de extração da celulose nanocristalina.....	21
Figura 14. Mecanismo de cisão de ligações glicosídicas por hidrólise ácida.....	22
Figura 15. Método de obtenção da celulose nanofibrilada.	25
Figura 16. Área de pesquisa da catálise segundo a plataforma científica <i>Web of Science</i> (2019).	29
Figura 17. Fluxograma da produção de celulose nanocristalina.	37
Figura 18. Curva de TG/DTG de E-NPC-1,0HPW e da CMC.....	40
Figura 19. Difração de raio X da CMC e da CNC.	42
Figura 20. Padrão de CMC.....	42
Figura 21. A-NPC-0,1HPW	42
Figura 22. A-NPC-0,4HPW	42
Figura 23. A-NPC-0,7HPW	42
Figura 24. A-NPC-1,0HPW	43
Figura 25. E-NPC-HPW	43
Figura 26. E-NPC-H ₂ SO ₄	43

Figura 27. A-NPC-H ₂ SO ₄	43
Figura 28. Mecanismo de hidrólise ácida da cadeia de celulose e (b) esterificação de nanocristais de celulose.	44
Figura 29. Síntese do óxido nanoestruturado.	45
Figura 30. Difração de raio X das amostras e dos padrões de WO ₃ , NiO obtidos a 600°C.	48
Figura 31. Estrutura cristalina do WO ₃ monoclínico e ortorrômbico	49
Figura 32. Padrões de DRX do WO ₃ nas fases ortorrômbicas e monoclínicas	49
Figura 33. Estrutura cristalina do NiO.	50
Figura 34. Padrão de DRX para o NiO.....	50
Figura 35. Estrutura cristalina do NiWO ₄	50
Figura 36. Padrão de DRX do NiWO ₄	50
Figura 37. Síntese de melhores condições reacionais e aplicação de outro metal.....	52
Figura 38. Possível interação do clunster de Keggin com a superfície Zr – PO ₄	53
Figura 39. Difração de raio X da amostra e do padrão HPW obtidos a 600°C.	54
Figura 40. NP - Ni – 1,0	55
Figura 41. NP- Zr - 1,0	55
Figura 42. Produtos químicos obtidos através do syngas	60
Figura 43. Etapas de reação para a reforma seca do metano: Adsorção dissociativa de CO ₂ no metal e suporte de metal interface respectivamente. (b) Dessorção rápida de CO e hidrogênio. c) Formação de hidroxilas superficiais e transbordamento de oxigênio. d) Superfície hidroxilas e espécies de oxigênio oxidam S-CHx depletado de hidrogênio espécies e formação de CO e H ₂	62
Figura 44. Quantidade de depósito de patentes e artigos nos últimos 20 anos sobre “biogas”, recuperados pela busca no Orbit Intelligence (azul) e Web of Science (vermelho).	67
Figura 45. Patentes por domínio tecnológico que contenham a palavra “ <i>biogas</i> ”	68
Figura 46. Principais empresas depositantes no setor.	69
Figura 47. Aplicações tecnológicas do syngas.	70
Figura 48. Quantidade de depósito de patentes e artigos nos últimos 20 anos relacionado com os termos “syngas and cataly*”	71
Figura 49. Empresas que mais depositam relacionadas com os termos “syngas and cataly*”	72
Figura 50. Concentração das atividades de P&D relacionadas com os termos “syngas and cataly*”.	72
Figura 51. Conversão do metano (CH ₄) e de dióxido de carbono (CO ₂) na simulação da reforma de biogás usando Ni.....	74
Figura 52. Conversão do metano (CH ₄) e de dióxido de carbono (CO ₂) na simulação da reforma de biogás usando Zr.	74

Figura 53. Um modelo conceitual para explicar o efeito das partículas de Ni na estabilidade e na deposição de coque..... 75

RESUMO

O crescente interesse na utilização de fontes renováveis para o desenvolvimento de novos materiais, a biomassa lignocelulósica tem se destacado diante de sua versatilidade, renovabilidade e sustentabilidade. Assim, este trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar novos nanocatalisadores heterogêneos de óxidos simples e mistos, com controle de tamanho, usando como template a celulose. Com a finalidade de acompanhar as pesquisas e desenvolvimento na área, gerar conhecimento e subsidiar planos e decisões, foi realizado dois estudos prospectivos, um com ênfase em nanocelulose e catálise e o outro sobre biogás com ênfase em gás de síntese (*syngas*), apresentado sob duas perspectivas: indicadores tecnológicos baseados em documentos patentários e artigos científicos indexados. Na síntese dos materiais, o template utilizado foi a celulose microcristalina (CMC), hidrolisada com ácido 12-tungstosfórico hidratado (HPW), empregados nos meios aquoso e etanólico, proporcionando a formação da celulose nanocristalina (CNC). Após a obtenção da CNC, foi realizada por meio do método de impregnação úmida a inserção dos sais de Ni^{2+} e o Zr^{4+} . Os nano-óxidos inorgânicos, obtidos da calcinação a 600°C da CNC impregnada, foram caracterizados por análise elementar (CHN), fluorescência de raios X (FRX/EDX), análises térmicas (TG/DTG), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de Transmissão (MET). Resultados experimentais obtidos por CHN/EDX/TG evidenciaram que quanto maior a concentração de HPW no meio, menor a porcentagem de PW na estrutura, pois deve estar havendo uma dificuldade na interação celulose - PW. De modo geral, através do TG/DTG foi possível observar um aumento na estabilidade térmica da CNC quando comparada a CMC e, por fim, o DRX confirmou a formação de 3 nano-óxidos característicos: mistura do WO_3 monoclinico e ortorrômbico, NiO e NiWO_4 . Por meio da equação de Debye-Scherrer foi calculado o tamanho do cristalito de NiO , WO_3 , 6A-NP- WO_3/Ni ; 1A-NP- WO_3/Ni ; 6E-NP- WO_3/Ni ; 1E-NP- WO_3/Ni apresentando o tamanho médio de: 40,1; 35,4; 40,2; 30,1; 44,5; 22,6nm, respectivamente o que está em concordância com as imagens visualizadas no MET. Com a melhor condição reacional obtida para o Ni^{2+} , foi alterado o metal de impregnação para Zn^{4+} , no qual através do MET foi observado partículas nanométricas aglomeradas. Estes catalisadores foram empregados em um teste preliminar de reforma de biogás, porém os resultados não foram satisfatórios necessitando de outros testes para validação. Assim, o intuito desta aplicação motiva-se por tratados ambientais, crédito de carbono, hidrogênio verde pensando não só nos impactos dos produtos, mas também do processo, visto a importância da catálise neste contexto.

Palavras-chaves: celulose nanocristalina (CNC); níquel; zircônia; HPW; biogás.

ABSTRACT

The growing interest in the use of renewable sources for the development of new materials, lignocellulosic biomass has stood out due to its versatility, renewability and sustainability. Thus, this work aimed to prepare and characterize new heterogeneous single and mixed oxide nanocatalysts, with size control, using cellulose as a template. In order to monitor research and development in the area, generate knowledge and support plans and decisions, two prospective studies were carried out, one with an emphasis on nanocellulose and catalysis and the other on biogas with an emphasis on synthesis gas (syngas), presented under two perspectives: technological indicators based on patent documents and indexed scientific articles. In the synthesis of materials, the template used was microcrystalline cellulose (CMC), hydrolyzed with hydrated 12-tungstophosphoric acid (HPW), used in aqueous and ethanolic media, providing the formation of nanocrystalline cellulose (CNC). After obtaining the CNC, the insertion of Ni^{2+} and Zr^{4+} salts was performed using the wet impregnation method. The inorganic nano-oxides, obtained from calcination at 600°C of the impregnated CNC, were characterized by elemental analysis (CHN), X-ray fluorescence (FRX/EDX), thermal analysis (TG/DTG), X-ray diffraction (DRX) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Experimental results obtained by CHN/EDX/TG showed that the higher the concentration of HPW in the medium, the lower the percentage of PW in the structure, as there must be a difficulty in the cellulose - PW interaction. In general, through TG/DTG it was possible to observe an increase in the thermal stability of CNC when compared to CMC and, finally, DRX confirmed the formation of 3 characteristic nano-oxides: mixture of monoclinic and orthorhombic WO_3 , NiO and NiWO_4 . Using the Debye-Scherrer equation, the crystallite size of NiO, WO_3 , 6A-NP- WO_3/Ni ; 1A-NP- WO_3/Ni ; 6E-NP- WO_3/Ni ; 1E-NP- WO_3/Ni showing the average size of: 40.1; 35.4; 40.2; 30.1; 44.5; 22.6 nm, respectively, which is in agreement with the images visualized in the MET. With the best reaction condition obtained for Ni^{2+} , the impregnation metal was changed to Zn^{4+} , in which agglomerated nanomeric particles were observed through MET. These catalysts were used in a preliminary biogas reform test, but the results were not satisfactory, requiring further tests. Thus, the purpose of this application is motivated by environmental treaties, carbon credit, green hydrogen thinking not only about the impacts of the products, but also of the process, given the importance of catalysis in this context.

Keywords: nanocrystalline cellulose (CNC); nickel; zirconia; HPW; biogas

1. INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica é a fonte de energia renovável que apresenta características peculiares, tais quais: abundância, constância de fornecimento e facilidades logísticas com relação a cadeia produtiva. Dentre os constituintes da biomassa, a celulose se destaca por ser o mais comum de todos os biopolímeros da terra, com uma extração anual de $7,5 \times 10^{10}$ toneladas, e pode ser encontrada em diversas fontes, tais como: madeira, fibras naturais (biomassa agrícola), algas, fungos, bactérias e vegetais¹.

O desenvolvimento de materiais derivados da celulose tem aberto diversas oportunidades de síntese de nanomateriais, destacando-se as áreas de química e de ciência dos materiais nos últimos anos. Dependendo da fonte de extração da celulose existem diversas formas de aplicação deste material extraído, tais quais: filmes fotográficos, substituintes de vidro, ligas para tintas ou pastas de papel, adesivos, sabonetes e resinas sintéticas².

Diante desse contexto, os materiais nanocelulósicos, cuja estrutura apresenta dimensões de 1 – 100nm e possuem propriedades físico-químicas, como: alta cristalinidade, grande área superficial, alta estabilidade térmica e uma diversidade de fontes celulósicas, estão em evidência em diferentes âmbitos da ciência e tecnologia^{3,4}.

Sendo tão abundantes, as unidades de polissacarídeos de nanocelulose existem principalmente em três formas hierárquicas estruturais: celulose nanocristalina (CNC), celulose nanofibrilada (CNF) e nanocelulose bacteriana (BNC). O campo da nanocelulose sofreu uma grande reformulação nos últimos anos em relação à sua preparação, funcionalização e aplicações, sendo de suma importância o controle da forma e tamanho da nanopartícula para posterior aplicação.

O crescente interesse pela nanocatálise é motivado por sua geração que apresentam altas áreas superficiais, aumentam o número de sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador e favorece as interações efetivas entre os substratos e a superfície do catalisador. Kaushik et al. (2016)⁵ apresentam as mais diversas formas de aplicação de nanocelulose em catálise, ilustrando seu uso como suporte, estabilizador e/ou agente redutor na síntese de várias nanopartículas.

Portanto, o desafio atual é a geração de um material template que comporte elementos metálicos dispersos ao longo de toda a superfície e sem aglomeração, antes do tratamento térmico. Mesmo que o metal não seja tão cataliticamente ativo em sua forma macro, quando reduzidos a nano, este pode adquirir propriedades catalíticas mais eficientes.

Com a crescente conscientização sobre o aquecimento global (devido às emissões de gases de efeito estufa), o aumento do preço e a substituição de combustíveis fósseis, o uso de fontes de

energias alternativas já é bastante empregado e o estudo de recursos renováveis que apresentem alta disponibilidade localmente, alta eficiência e baixa poluição está bastante em voga.

O biogás, constituído principalmente por dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4), é uma fonte atrativa de carbono renovável e sua exploração é vantajosa do ponto de vista financeiro e ambiental. O interesse neste combustível é justificado pela crescente preocupação com a degradação ambiental e a segurança energética. Os altos níveis de CO_2 e CH_4 permitem a conversão do biogás em gás de síntese (CO e H_2).

Motivados por tratados ambientais, crédito de carbono, hidrogênio verde e estimulação de hidrocarbonetos que podem ser utilizados como combustíveis, estudos na área de catálise têm sido amplamente utilizados, devido à necessidade de desenvolvimento de processos que sejam limpos em relação a gestão de resíduos e a produção de gases.

Com o intuito de comparação de dados entre os estudos acadêmicos desenvolvidos e a geração de registro de produtos e/ou processos tecnológicos foram realizados estudos prospectivos sobre celulose com ênfase em nanocelulose e catálise, a fim de definir planos e decisões e assim recomendar investimentos no desenvolvimento de novos produtos, materiais e processos.

Após este estudo, foi realizada a síntese e caracterização de celulose nanocristalina e de nano-óxidos metálicos obtidos a partir da celulose microcristalina com a finalidade de se obter produtos com maiores áreas superficiais e tamanhos uniformes. Além disso, a caracterização também foi realizada para comprovar as características do material visando sua posterior aplicação em reações químicas, tais como reforma de biogás.

Assim, este trabalho está dividido em 3 capítulos para melhor compreensão: o capítulo 1 fala sobre a prospecção tecnológica e científica da celulose; o capítulo 2 discute sobre biomassa e a produção de um nanomaterial e o capítulo 3 reporta uma aplicação do catalisador produzido no capítulo 2. Por fim, a conclusão e os produtos oriundos desse doutorado.

2. OBJETIVOS

2.1. Gerais

Visa o preparo e aplicação dos catalisadores em processos de geração de bioenergia, tais como reações de reforma de biogás e produção de hidrogênio verde seguindo os princípios da química verde.

2.2. Específicos

- Realizar a prospecção tecnológica e científica a respeito da aplicação de nanocelulose;
- Avaliar o comportamento de um catalisador heterogêneo (HPW) e um catalisador homogêneo (H_2SO_4) na hidrólise da celulose microcristalina comercial (CMC) a fim de avaliar os impactos na produção da celulose nanocristalina (CNC);
- Otimizar e controlar o processo através do estudo das melhores condições reacionais: concentração ácida, tempo, temperatura e concentração metálica a fim de proteger a região cristalina e promover seletivamente a hidrólise/etanólise ácida da região amorfa da celulose;
- Preparar nano-óxidos utilizando a CMC como *template* e definir as melhores condições para obter maior eficiência;
- Realizar a prospecção tecnológica e científica a respeito de syngás e catálise.
- Aplicar os materiais obtidos em reações modelos de reforma de biogás.

CAPÍTULO 1 – PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA/CIENTÍFICA

3.1. Prospecção

Estudos prospectivos são conduzidos de modo a “construir conhecimento”, ou seja, é uma ferramenta importante para a orientação da pesquisa científica-tecnológica, pois agregar valor às informações atuais, transformando-as em conhecimento, e assim subsidiar as tomadas de decisões futuras⁶.

Segundo Freitas e Oliveira (2013)⁷, há dois sentidos amplos. O primeiro sentido refere-se a busca de algo, no tempo presente, por exemplo, a busca de conhecimentos, de indícios, de oportunidades ou ameaças. Já o segundo sentido trata da antevisão, procurar ver antecipadamente aquilo que poderá acontecer no futuro.

Não há uma metodologia de prospecção pronta, segundo descrito por Rosenberg (2006)⁸, pode-se existir quatro formas de se orientar a busca do conhecimento: o progresso tecnológico; o retorno econômico; as necessidades tecnológicas induzidas pela produção ou operação; e por meio da instrumentação. O melhor método irá depender exclusivamente da situação que será utilizada e assim os melhores aspectos serão levados em conta⁶.

Assim ela pode ser aplicada nas mais diversas situações - especificidades da área de conhecimento, aplicação das tecnologias no contexto regional ou local, governamental ou empresarial, abrangência do exercício, horizonte temporal, custo, objetivos e condições subjacentes⁶.

3.1.1. Prospecção Tecnológica

Em 1996 houve a criação da Lei nº 9.279, que regula direitos e obrigações relativos à Propriedade Industrial no país. Além disso, dispõe sobre assuntos inerentes à patentes, desenhos industriais, marcas e indicações geográficas, desde suas definições, normas de registros até crimes ligados a eles⁹.

Em 2016 foi promulgada a Lei nº 13.243 que dispõe sobre estímulos ao desenvolvimento científico, à pesquisa, à capacitação científica e tecnológica e à inovação e é conhecida como o novo Marco Legal da Tecnologia, Ciência e Inovação¹⁰.

Inovação é o primeiro conceito que se deve entender. Segundo a lei nº 13.243/2016¹⁰

“Inovação é novidade ou aperfeiçoamento no ambiente produtivo e social que resulte em novos produtos, serviços ou processos ou que compreenda a agregação de novas funcionalidades ou características a produto, serviço ou processo já existente que possa resultar em melhorias e em efetivo ganho de qualidade ou desempenho.”.

Segundo o manual de Oslo, a inovação pode ser classificada em quatro tipos: (1) produtos; (2) de processo; (3) organizacional e (4) marketing¹¹. Desse modo, o investimento em pesquisa científica básica quanto pesquisa aplicada, guiadas pela demanda do setor industrial, da economia ou da sociedade são fundamentais para geração de inovação¹².

Conforme citado por Kupfer e Tigre (2004)¹³, prospecção tecnológica pode ser definida como um método de mapear desenvolvimentos científicos e tecnológicos futuros, capazes de influenciar de forma significativa uma indústria, a economia ou a sociedade como um todo. Podem ser classificados em três grupos: monitoramento (*Assessment*), previsão (*Forecasting*), e visão (*Foresight*).

3.1.2. Estratégia de busca

A metodologia utilizada baseou-se em duas perspectivas de prospecção utilizando as bases de dados:

1. Tecnológica: realizada por meio de pesquisa de patentes.
2. Científica: por meio de pesquisas de artigos.

As buscas ocorreram no período de 12 a 17 de setembro de 2021 adotando-se duas fontes de pesquisas, sendo elas: programa de computador ORBIT¹⁴ (plataforma de busca *online*) para patentes e *Web of Science*¹⁵ para artigos científicos indexados.

Para se alcançar o objetivo do presente trabalho, foram selecionadas palavras-chave específicas para a condução da prospecção tecnológica por meio do monitoramento na base de patentes e artigos científicos. As palavras selecionadas para a busca em ambas as bases foram “biomass”, “cellulos*”, “nanocelulos*, nanocellulos* or nano-cellulos* or cellulose nanoparticle or cellulose nano-particle”, “(nanocellulos* or nano-cellulos*) and cataly*” e (nanocellulos* or nanocellulos*) and cataly* and support”. Tais palavras foram selecionadas por satisfazerem os critérios técnicos e científicos da área e foram as que trouxeram resultados mais coerentes para os objetivos desse trabalho. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos nas pesquisas no banco de patente e artigo científico que serão discutidos no decorrer deste trabalho.

Os principais operadores booleanos utilizados foram "*", "AND" e "OR". As palavras-chave utilizadas nestas buscas atendendo aos verbetes em inglês, com uso das truncagens necessárias foram descritos na Tabela 1.

No programa de computador ORBIT¹⁴ realizou-se as buscas selecionando-se a opção “busca avançada” e, na sequência, inserido as palavras-chave no “título” e no “resumo”. Ele foi utilizado para a reprodução das buscas realizadas e geração de figuras e gráficos específicos a partir dos resultados obtidos. A busca na base de dados *Web of Science*¹⁵ foi realizada através da inserção dos termos de busca em “search”, “topics”, todos os anos através da busca básica.

3.1.3. Resultados e Discussões

A Tabela 1 mostra, respectivamente, os resultados obtidos através dos bancos de patentes na plataforma de busca *online* ORBIT e *Web of Science*.

Tabela 1. Pesquisa por combinações de palavras-chave nas plataformas de busca ORBIT e Web of Science.

Termos	Banco Patentário	Banco Científico
	ORBIT	<i>Web of Science</i>
biomass	75236	379697
cellulos*	235952	181427
nanocellulos* or nano-cellulos* or cellulose nanoparticle or cellulose nano-particle	2648	7360
(nanocellulos* or nano-cellulos*) and cataly*	157	426
(nanocellulos* or nano-cellulos*) and cataly* and support	4	91

Na literatura, uma ampla gama de nomenclatura é usada para categorizar essas nanoceluloses, por exemplo, nanocristalinas de celulose (CNCs), celulose nanocristalina (CNCs), celulose nanocristais (CNCs), nanowhiskers de celulose (CNWs), celulose nanofibras (CNFs), celulose nanofibrilada (NFCs), nanofibras celulose (NFC), celulose bacteriana, celulose bacteriana e/ ou nanocelulose bacteriana (BCNs), o que dificulta o uso mais específico do tipo de celulose na buscas patentárias, preferindo-se utilizar termos mais abrangentes.

Biomassa

Ao realizar um refinamento na plataforma *Web of Science* por meio da palavra “*biomass*” obteve-se um quantitativo de 379697 documentos publicados (artigos, revisões, capítulo de livros,

dentre outros). Já a pesquisa utilizando o programa de computador ORBIT, obteve-se 75236 patentes depositadas. Ou seja, o termo está bastante em voga na área da pesquisa demonstrando cinco vezes mais documentos publicados em relação a patentes depositadas.

A Figura 1 apresenta o crescimento de publicações do uso de biomassa ao longo dos últimos 20 anos. Observa-se valores crescentes de publicação de documentos científicos, que são atividades desenvolvidas em função de políticas, acordos internacionais, dentre outras questões mundiais climáticas em voga.

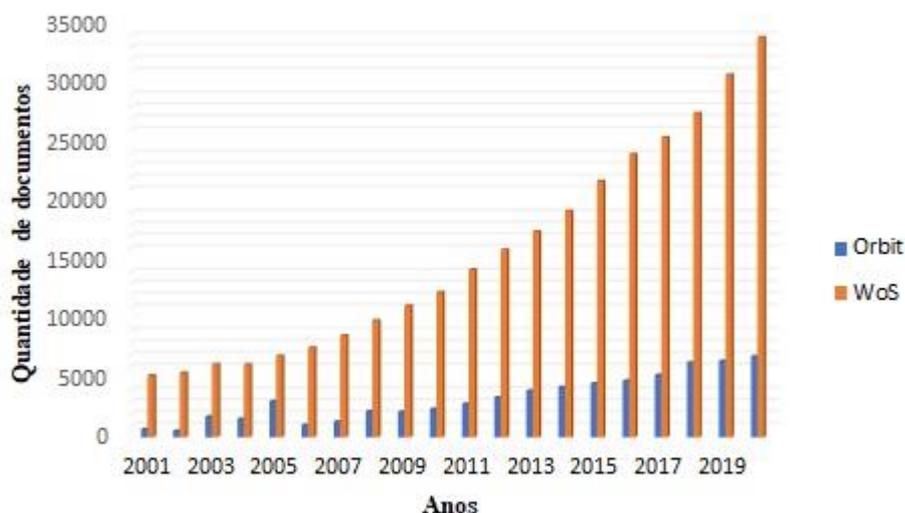


Figura 1. Levantamento do número de patentes depositadas e documentos publicados no período de janeiro de 2001 até 2020, sobre biomassa, recuperados pela busca no programa de computador Orbit e plataforma de dados Web of Science (WoS).

Em termos de publicação científica relacionadas a "biomass", os Estados Unidos (USA) aparece em primeiro lugar com 87714 documentos publicados, em segundo, a China (CN) com 77877 documentos e em terceiro a Alemanha (DE) com 24451. As áreas de pesquisa que se destacam é Ecologia de Ciências Ambientais (104144), Agricultura (70142), Engenharia (68988), Combustíveis energéticos (62016) e outros tópicos de tecnologia da ciência (30837).

Já se tratando de documentos patentários, os principais países que publicam são China (CN) com 46252, seguido pela Rússia 9613 e os países da Organização Mundial de Propriedade Intelectual – OMPI (WO) com 7811 objetos patentários. O Brasil (BR) aparece em 8º, com 3114 documentos, correspondendo a 2,7% dos pedidos de patentes. Sabe-se que os critérios de proteção variam de acordo com o país, assim como o prazo de sigilo após o depósito da patente, porém os

números refletem os investimentos e quantidade de equipamentos em funcionamento utilizando biomassa.

Assim, existe a necessidade de estabelecer processos inovadores e amigáveis ao meio ambiente e perspectivas de custo acessíveis para se beneficiar desses recursos naturais promovendo economia circular e bioeconomia¹⁶.

Celulose

A celulose é o mais comum de todos os biopolímeros da Terra, com uma produção anual superior a 75 bilhões de toneladas¹. Inúmeros pedidos de patente e artigos de pesquisa e revisão foram publicados descrevendo a utilidade de materiais à base de celulose em eletrônica, produção de bioetanol, produção de especialidades químicas, campos biomédicos e afins.

Quando se busca nos bancos de dados a palavra “cellulos*”, observa-se que 56,6% das comunicações foram documentos patentários, enquanto que 43,4% foram classificados como artigo. Portanto, a celulose apresenta ampla aplicação industrial, o que justifica o número de patentes ser superior ao número de artigos, ou seja, indicam que as tecnologias estão disponíveis ou apresentam ampla potencialidade para aplicação no setor produtivo.

O patenteamento em celulose, com base nos últimos 20 anos, concentrou 76,3% do total de documentos agrupado no período de 2011- 2021. Já a produção científica, apresentou um total de 71,9% de comunicações que foram publicados nos últimos dez anos, como mostra a Figura 2.

Em relação à produção industrial e a comercialização de produtos à base de celulose, vale ressaltar a grande quantidade de empresas que utilizam a celulose para geração de materiais, sendo os 10 principais depositantes de patentes: Kodak (com 2386 documentos); Du pont de nemours (com 2282 documentos), Fujifilm (com 2162 documentos), Ici – Imperial Chemical Industries (com 2065 documentos), Celanese (com 1901 documentos), Ig farbenindustrie (com 1834 documentos), Hoechst (com 1554 documentos); British Celanese (com 1327 documentos), Bayer (com 1325 documentos) e Basf (com 1263 documentos). Observa-se que nenhum depositante foi advindo de Universidade e centros de pesquisas, o que indica um provável início de maturação das pesquisas (pesquisas não mais a nível de bancada e sim de desenvolvimento tecnológico), considerando os paradigmas atuais e perspectivas.

Esse resultado é consequência do avanço da ciência utilizando fontes de biomassa, após a inserção do protocolo de Kyoto (1998), que realça o caráter atual e emergente de tecnologias na área em questão relacionadas à química verde com ênfase em redução de GEE¹⁷.

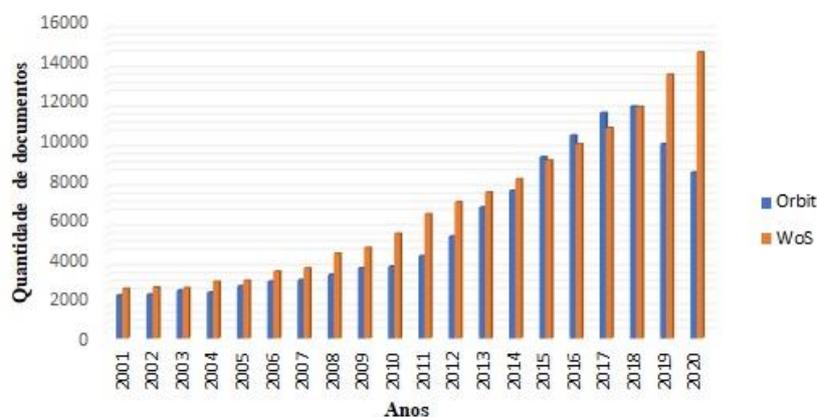


Figura 2. Quantidade de depósito de patentes e artigos nos últimos 20 anos sobre celulose, recuperados pelo programa de computador Orbit (azul) e banco de dados Web of Science (vermelho).

No que se refere à produção, os principais produtos pesquisados/comercializados estão dentro dos domínios tecnológicos: química de materiais, farmacêutico- biotecnologia, procedimentos industriais, instrumentação eletrônica, máquinas – transporte- mecânica, química dos alimentos. Quando se refere em domínio científico, as principais categorias encontradas são: química (69039), ciência dos materiais (46952), ciência dos polímeros (32653), engenharia (27656) e biotecnologia aplicada a microbiologia (16534). O que está de acordo com os domínios tecnológicos, conforme demonstrado na Figura 3.

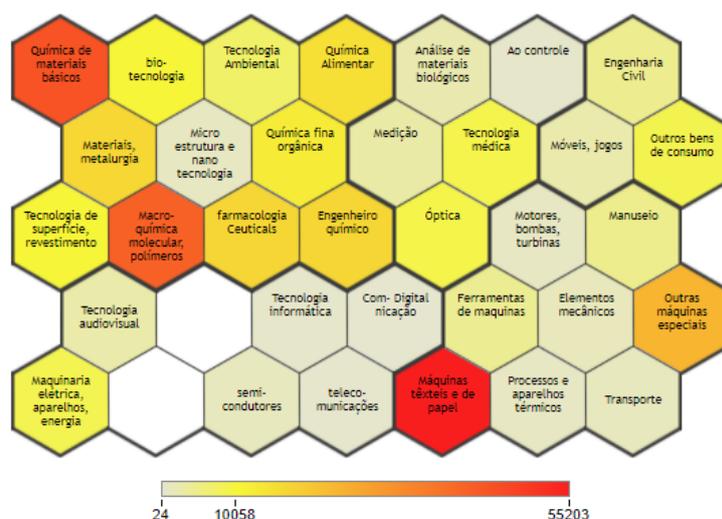


Figura 3. Principais domínios tecnológicos em que a celulose está inserida.

Nanocelulose

O termo nanotecnologia começou a ser utilizado em 1974 por Taniguchi, mas somente em meados de 2000 que ela se tornou popular em diversas pesquisas científicas e aplicações industriais tendo como argumento a inovação ou solução para melhorias sintéticas aplicadas em diversas áreas, tais como, medicina, farmácia, energia, meio ambiente, engenharia, biotecnologia, materiais, entre outros¹⁸.

Este fato também é evidenciado após a contabilização do tipo de documentos publicados. Até 2018 mais de 73,6% das publicações foram categorizadas como artigo de periódico e 26,4% como depósitos de patentes, indicando os grandes esforços realizados em pesquisa e industrialização sobre esse tema, conforme Figura 4. Justifica-se esse aumento considerável no número de documentos de patentes como consequência dos programas de incentivos à nanotecnologia¹⁹.

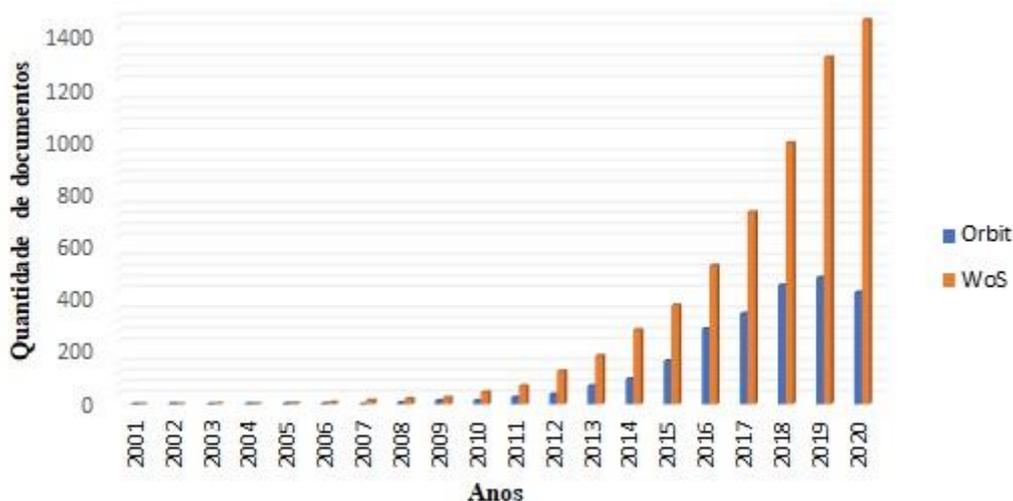


Figura 4. Quantidade de depósito de patentes nos últimos 20 anos sobre nanocelulose, recuperados pela busca na plataforma de busca online Orbit (azul) e banco de dados (Web of Science).

Outra razão para o grande avanço recente da nanocelulose está associado às políticas de incentivo adotado por países como China, EUA, Japão, República da Coreia e países da União Europeia. Como resultado disso, estes são os países que mais apresentam depósitos de patente na área, conforme Figuras 5 e 6.

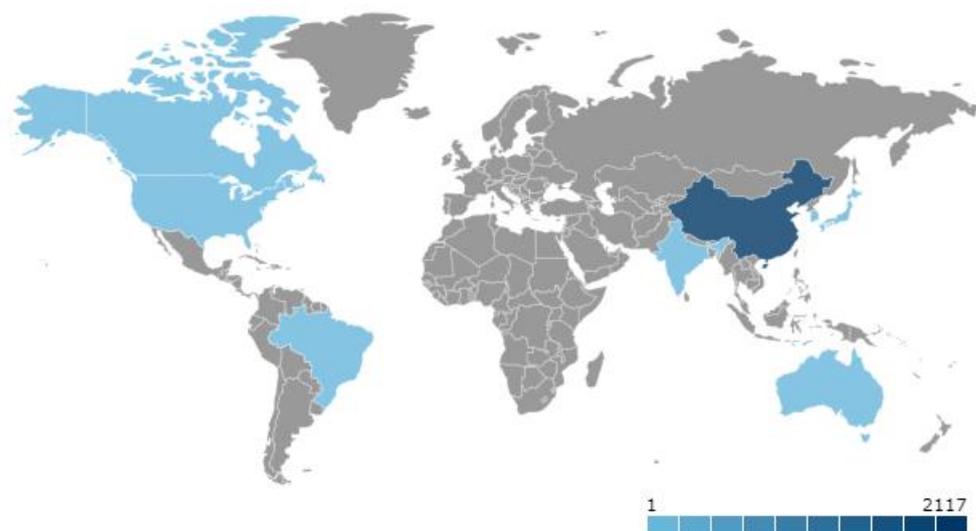


Figura 5. Distribuição dos depósitos de patentes ao longo do mapa mundial.

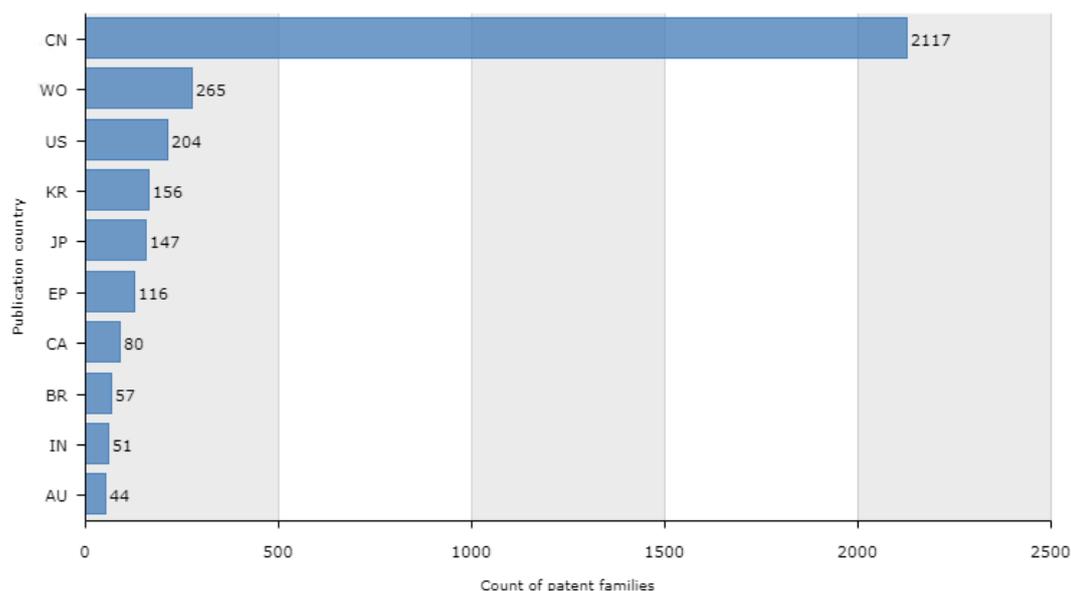


Figura 6. Os 11 principais depositantes de patentes relacionadas a nanocelulose do mundo.

Dentre os principais países depositantes, o que se destaca com 60,5% é a China (CN). Esse resultado está associado às privatizações dos institutos de pesquisa chineses e ao impulso dado a pesquisas em nanotecnologia com o lançamento de dois programas de pesquisa em 1999 pelo Ministério de Ciência e Tecnologia do país (*National Key Basic Research Program e Applied Research on Nanomaterials Program*)²¹ e pela reestruturação do sistema de propriedade intelectual da China.

Ainda, de acordo com as Figuras 5 e 6, é possível observar que os países que apresentam maior quantidade de depósitos de patente estão localizados no continente asiático (China (CN), Japão (JP), República da Coreia (KR) e Índia (IN)), duas na Europa (Finlândia (FI) e Organização Européia de patentes (EP)), três na América (EUA (US), Canadá (CA) e Brasil (BR)) e Organização Mundial de Propriedade Intelectual – OMPI (WIPO)(WO).

O WO apresenta 7,6% de solicitações de pedidos de patentes internacionais, os quais não são necessariamente novos pedidos de patente, mas sim depósitos com a mesma unidade inventiva em outros países.

Já o domínio BR, correspondente ao Brasil, apresenta 1,8% dos pedidos de patente. Essa baixa porcentagem pode estar associada à baixa dinâmica do desenvolvimento tecnológico no país, com pouca proteção de tecnologias mediante o sistema de patentes, além de um potencial mercado de negócios e inovações. Mesmo assim é um dos 10 países com mais depósitos, principalmente porque o Brasil se configura como um dos maiores produtores de celulose do mundo, uma vez que sua atividade agropecuária recebe destaque mundial.

As pesquisas envolvidas no campo da nanocelulose vêm principalmente da indústria de celulose e papel. Japão, China, Canadá, Finlândia e Suécia aparecem como os países que estão impulsionando o avanço da tecnologia de nanocelulose, conforme Figura 7.

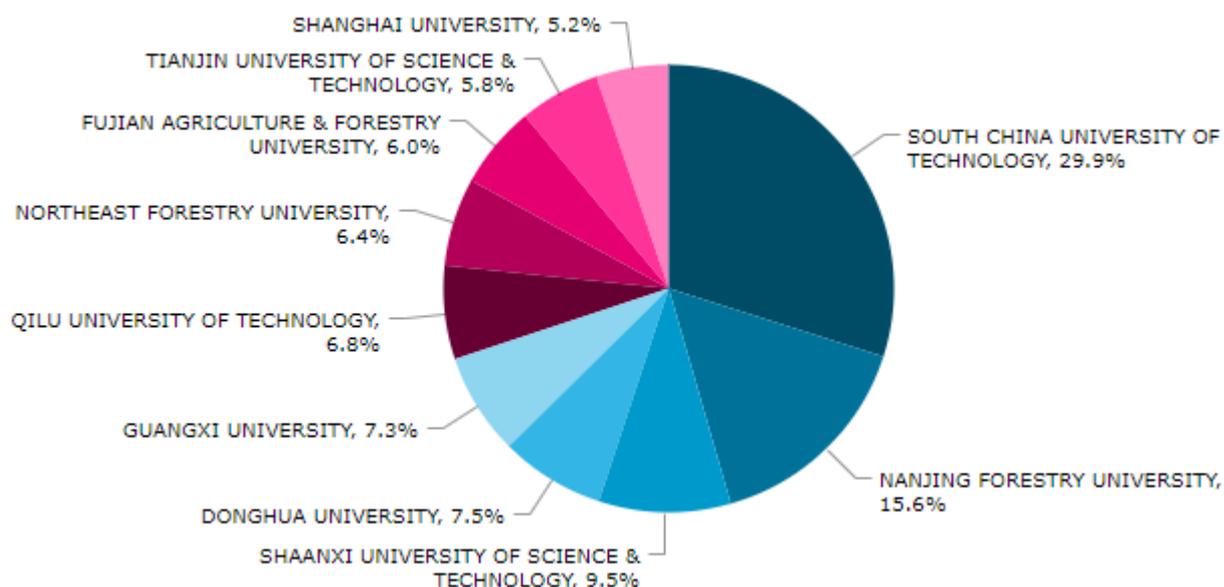


Figura 7. Principais cencionários patentários de nanocelulose.

Liderando a lista, a South China University of Technology é uma universidade pública de pesquisa intensiva, diretamente governada pelo Ministério da Educação chinês e estabelece conexões e parcerias com mais de 200 universidades e instituições de pesquisa estrangeiras para promover o treinamento de estudantes e a pesquisa científica. A segunda maior pesquisadora é a Northeast Forestry University que é atualmente uma das principais universidades filiadas ao Ministério da Educação da República Popular da China. Ambas possuem quase 50% de todos os depósitos de patentes e encabeçam a lista de unidades de pesquisa e desenvolvimento mais produtivas.

Atualmente, a maioria dos documentos publicados enfatiza a diversidade de aplicações e mercados decorrentes da nanocelulose, destacando-se os setores de alimentos e bebidas, recobrimentos, filmes biodegradáveis, barreiras em embalagens, agentes texturizantes em cosméticos, componentes estabilizando em dispersões de filmes e membranas, produtos para cuidados médicos e de saúde (como curativos, implantes bioartificiais, bioativos) e, observa-se destaque a dois setores: química macromolecular – polímeros e indústrias de papel e têxtil, conforme Figura 8, mas poucas aplicações comerciais têm ocorrido efetivamente.

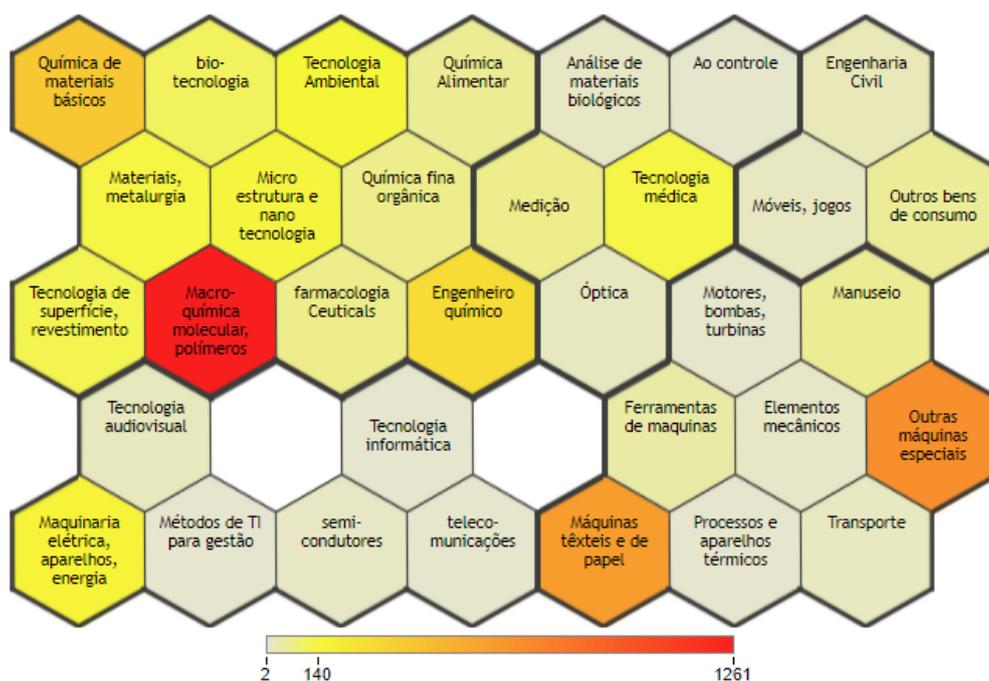


Figura 8. Domínios relacionados a patentes depositadas sobre nanocelulose e recuperadas pela plataforma de busca online Orbit.

Os principais domínios tecnológicos associados aos documentos patentários de nanocelulose são a química macromolecular e a química de materiais básicos, indicando o desenvolvimento tecnológico voltado para fonte e obtenção de estruturas nanocelulósicas, o desenvolvimento de materiais à base de nanocelulose, ou o estudo de novas aplicações e propriedades adaptadas, além de catálise, química coloidal e mistura, o que sugere a busca de soluções envolvendo materiais compósitos ou híbridos.

Mas em relação ao caminho para a produção industrial e comercialização de nanocelulose, vale destacar o claro aumento do número de patentes (Figura 10) e a proliferação de fabricantes de nanocelulose (Stora Enso Oyj, Innventia, a japonesa Nippon Paper Industries Co. Ltd., a UPM-Kymmene Corporation, a Melodea, a CelluForce).

Os artigos científicos pioneiros publicados no domínio da química tratavam da preparação e caracterização da nanocelulose (cristalinidade, grau de polimerização, morfologia) sendo que os principais estudos estão na área de: celulose nanocristalina, gerada através de hidrólise enzimática ou ácida; nanofibras de celulose, obtidas após desfibrilação mecânica de fibras celulósicas e da celulose bacteriana, no qual geram diversas morfologias. Hoje a maior parte dos documentos publicados está relacionada à aplicação dessas nanoestruturas em nanocompósitos (morfologia, mecânica/ comportamento térmico), papéis (revestimento, adição a granel), em várias formulações de base aquosa (modificador de reologia, alimentos, cosméticos) ou mesmo em aplicações médicas (andaime, liberação de fármaco)²¹.

Essa diferença mostra uma mudança drástica no campo de pesquisa da nanocelulose e indica uma clara mudança em direção à industrialização e o desenvolvimento de novos produtos de base biológica de celulose. Este fato também é evidenciado pelo aumento da razão entre patentes e artigos regulares.

No Brasil, os depósitos de patentes envolvendo nanocelulose ainda são muito recentes. A maioria das patentes depositadas cita o processo de produção de nanocelulose a fim de aplicar em um material, principalmente a partir de fermentação bacteriana, deixando de lado toda a fonte vegetal da rica biodiversidade encontrada no país. Ainda, observa-se um recente crescimento no número de depósitos anuais de pedidos de patentes, acompanhando a tendência mundial, porém principalmente por não residentes, o que pode representar uma ameaça ao desenvolvimento tecnológico do nanomaterial por instituições brasileiras²².

Em contrapartida, quando se fala de nanocelulose no Brasil, a maior parte das comunicações está aplicada a atividades científicas, produzindo principalmente artigos indexados, pois há

incentivo às universidades públicas, de onde também se origina a grande maioria da produção científica, sobretudo nos programas de pós-graduação.

No Brasil, apenas no ano de 2001, a nanotecnologia começou a ter visibilidade com iniciativas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), que estabeleceu as primeiras Redes de Nanociência. O objetivo desse investimento foi criar e apoiar a inovação em nanotecnologia nas empresas, fomentar pesquisa, desenvolvimento e inovação, formar recursos humanos, disseminar a nanotecnologia na sociedade, incentivar a cooperação internacional, apoiar a proteção da propriedade intelectual e desenvolvimento de políticas públicas que incentivem o setor²².

Nanocelulose e catálise

Uma área que tem chamado atenção é a nanocelulose aplicada a catálise, a qual contribui amplamente para o desenvolvimento de uma sociedade renovável e sustentável, a fim de incrementar processos produtivos mais eficientes. Visando uma aplicação da nanocelulose a catálise, a literatura publicada entre 2001-2020 aumentou expressivamente em âmbito mundial, conforme observado na Figura 9.

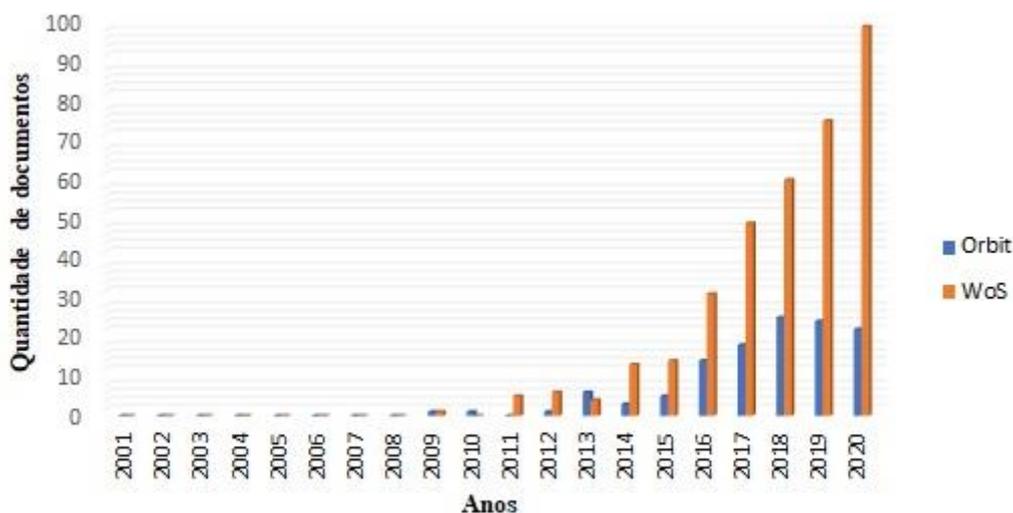


Figura 9. Quantidade de depósito nos últimos 20 anos sobre nanocelulose e catálise, recuperados pela busca na plataforma de busca online Orbit (azul) e banco de dados Web of Science (vermelho).

Este resultado indica o interesse da comunidade acadêmica na pesquisa sobre a nanocelulose e catálise e enfatiza a sua convicção sobre o potencial promissor associado a esse material.

Vale destacar que não há apenas um titular específico, mas diversos países depositantes, se destacando principalmente CN, WO, EP, US, BR, sendo que as principais instituições, em sua maioria universidades, que dominam essa tecnologia são: South China University of Technology (18), Nanjing Forestry University (7), Qilu University Of Technology (6), Fujian Agriculture & Forestry University (5), Jiangnan University (5). Isso demonstra que as universidades apresentam maior participação dos depósitos quando relacionamos catálise e nanocelulose, o que indica que se encontra em uma fase emergente do desenvolvimento e que ainda é preciso haver uma maior parceria entre universidade (indutora da pesquisa), empresas (setor produtivo de bens e serviços) e o governo (setor regulador e fomentador, o que denota o modelo da hélice tríplice, visando à produção de novos conhecimentos, a inovação tecnológica e o desenvolvimento econômico).

E a fim de restringir mais as buscas, foram utilizadas as palavras chaves “nanocellulos* and cataly* and support”. Sabe-se que uma das possibilidades de uso é a fim de aumentar a área superficial impedindo a aglomeração de nanoparticulados, o que proporciona agregar maior número de sítios ativos disponíveis na superfície, a fim de melhorar a interação e a funcionalidade catalítica.

Como resultado, um total de 4 documentos (1 de 2013, 2 de 2016 e 1 de 2018) foram encontrados apresentando os títulos “Carbon fiber composite, process for producing same, catalyst-carrying body and polymer electrolyte fuel cell”; “Methods of producing bacterial nanocellulose from cassava bagasse”, “Processing of plant material into bacterial feedstock” e “Total recycling system of capturing, conversion and utilization of flue gas from factory, power plant and refinery”. Todos encontrados nos domínios tecnológicos relacionados a biotecnologia e macroquímica molecular, polímeros¹⁴.

Além disso, foi possível verificar que a aplicação da nanocelulose como suporte de um catalisador, ainda necessita de um nível maior de pesquisa e exploração, como a busca por novas técnicas e um estudo mais profundo do estado da técnica e histórico da tecnologia.

Assim, a prospecção tecnológica e científica, utilizando informações oriundas de documentos patentários e artigos se faz necessária, uma vez que, as informações contidas nos documentos é uma importante fonte informacional, pois as bases de dados são padronizadas sendo possível tratar dados volumosos estatisticamente e com pequeno risco de erros.

Além disso, com os dados obtidos, permite-se identificar domínios tecnológicos, como está o desenvolvimento das publicações ao longo dos anos, parceiros, países que mais tem investido no conteúdo em questão, entre outras informações. Assim, este estudo demonstra como está o estado da arte presente e possíveis tendências à tomada de decisões futuras.

3.2.1. Biomassa

Por volta da década de 70, na denominada crise do petróleo, houve a necessidade de se buscar novas fontes de energias, a fim de substituir os combustíveis fósseis. Porém, apenas em 1998 com a criação do Protocolo de Kyoto, no qual foi estabelecido percentual de redução dos gases de efeito estufa (GEE), é que foi introduzido no cenário mundial o conceito de química verde, ampliando a discussão e o planejamento da utilização de fontes de energia renováveis e ambientalmente sustentáveis¹⁷.

Lenardão et al. (2003)²³ reporta que os produtos ou processos da química verde podem ser divididos em três grandes categorias:

- i) o uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima;*
- ii) aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto;*
- iii) evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas²³.*

Um dos principais tópicos da química verde é o uso de fontes renováveis de matéria-prima com o intuito de minimizar o impacto ambiental. Dentre as alternativas, a biomassa lignocelulósica se destaca por ser produzida em grande escala todos os anos como subprodutos da indústria, agricultura e pecuária²⁴.

A biomassa exige processos de melhoria direcionadas ao alto rendimento, baixo custo, segurança energética e preocupações ambientais para assim obter produtos químicos de alto valor agregado²⁵.

Esta matéria-prima apresenta heterogeneidade em sua composição, apresentando maior concentração de macronutrientes (K, Na, Ca, Mg) e micronutrientes (Si, Fe, Cu, Mn, Mo, Zn). Todavia, a quantidade de cada elemento mineral varia com o tipo; o ambiente de crescimento; as partes da planta (caule, folha, raiz, casca), mas, no geral, a distribuição de cada mineral é homogênea. É amplamente utilizada na preparação de produtos de maior valor agregado como: biocombustíveis, nanotubos de grafeno, fulerenos, dentre outros²⁴.

Constituinte da biomassa e pré-tratamento

Em geral, a biomassa lignocelulósica é composta principalmente por três componentes: hemicelulose, celulose e lignina²⁴, conforme Figura 10.

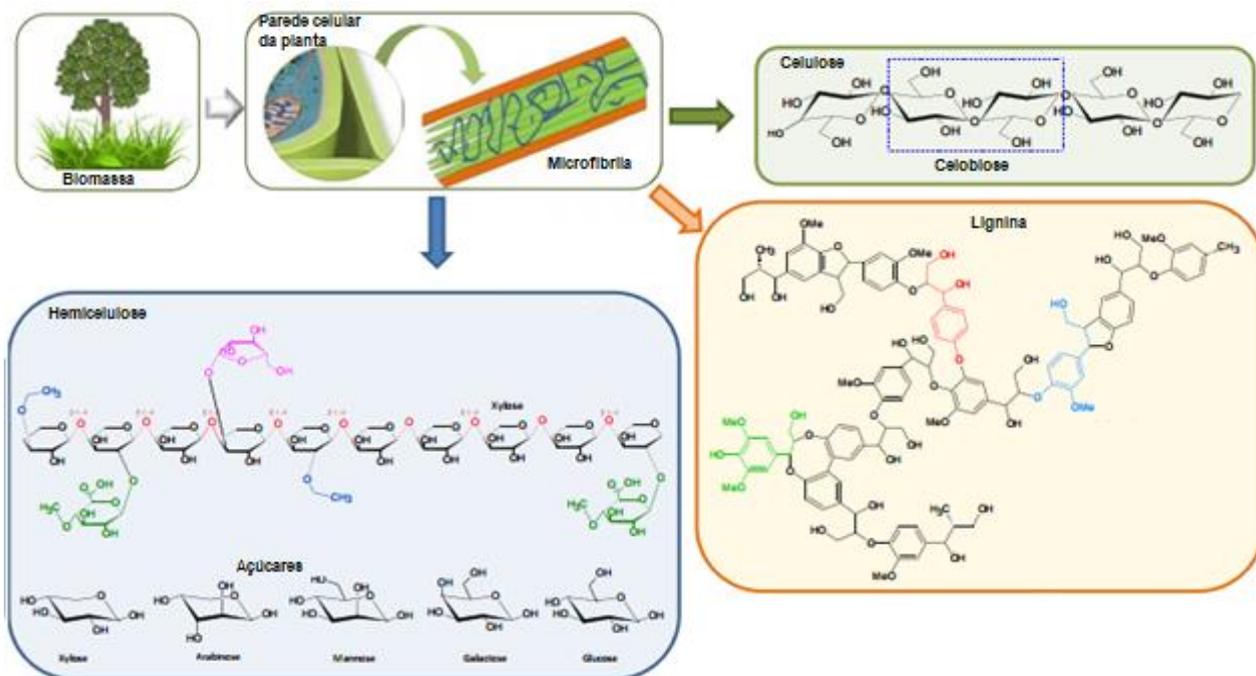


Figura 10. Constituintes da biomassa²⁶.

A lignina é uma estrutura tridimensional composta por fenilpropanóides biopoliméricos com substituintes hidroxila ou metóxi, que confere resistência mecânica à estrutura da planta. Embora se tenha muitos estudos relacionados a conversão da lignina em produtos de alto valor agregado, poucos são os produtos que apresentam comercialização e retorno financeiro, pois apresentam baixo rendimento e qualidade inferior ao que já existe no mercado. As principais dificuldades são atribuídas à complexidade, à recalcitrância e à alta reatividade das frações degradadas pela lignina, propensas a reações de condensação²⁷.

A celulose é uma extensa conformação helicoidal polissacarídea constituída pela repetição de monômeros de glicose covalentemente unidos através de ligações glicosídicas β -1,4. Sua unidade glicosídea consiste em uma extremidade de D-glicose com um grupo de C4-OH (não-redutora) e outra terminação com um grupo C1-OH (redutora), no qual está em equilíbrio com a estrutura de aldeído²⁸.

De acordo com Grishkewich *et al.* (2007)²⁹, com uma taxa de produção mundial de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas por ano, a celulose tem atraído atenção em decorrência de sua composição, abundância, renovabilidade, biodegradabilidade, sustentabilidade e biocompatibilidade. Além disso,

apresenta propriedades físico-químicas intrínsecas: como baixa temperatura de expansão, boas propriedades mecânicas, insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos, caráter higroscópico, quiralidade e degradabilidade; as quais proporcionam características fundamentais para a preparação de novos biomateriais³⁰.

A celulose e a hemicelulose estão presentes em toda a biomassa lignocelulósica e encontram-se firmemente conectados às moléculas de lignina através de ligações covalentes e hidrogênio que tornam a estrutura extremamente forte e recalcitrante³¹.

A hemicelulose consiste em um biopolímero amorfo complexo, composto principalmente por unidades monoméricas de pentoses e hexoses, as quais, ao serem hidrolisadas, geram bioprodutos ricos em carboidratos. Ela é caracterizada por ser uma matéria-prima barata e que apresenta facilidade em proporcionar produtos de alto valor agregado, como uma mistura de vários monossacarídeos polimerizados, constituídos principalmente de xilose e em menor quantidade arabinose, glicose, galactose e manose^{31,32}.

A xilose obtida a partir de hemicelulose têm um grande potencial na preparação de vários produtos químicos comerciais, como ácido lático; biobutanol; acetona-butanol-etanol; ácido succínico; lipídios; plásticos biodegradáveis; fotobiohidrogênio; butirato; ácido propiônico^{31,32}.

Visto que a estrutura das biomassas lignocelulósicas (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**Figura 11) dificulta a ação de microrganismos, a etapa de pré-tratamento tem a função de desestruturar a barreira natural formada por esses materiais (lignina e hemicelulose), com a finalidade de reduzir a recalcitrância da biomassa, aumentar a área superficial e a cristalinidade da celulose^{33,34}.

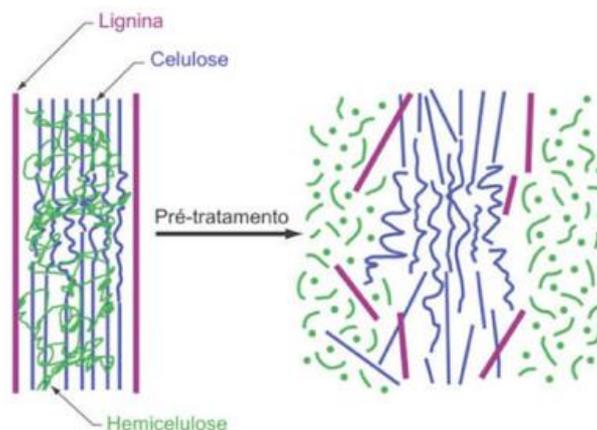


Figura 11. Estrutura da biomassa lignocelulósica antes e após pré-tratamento.

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica é uma etapa que exerce grande influência nas etapas subsequentes e que exigem maior investimento, visto que é responsável por até 40% do investimento total. Caso não seja adequadamente realizado, pode causar a síntese de compostos secundários, tais como: furfural, hidroximetilfurfural, fenóis, ácido fórmico, ácido acético, ácido levulínico, dentre outros^{33,35}.

Os tipos de pré-tratamento dependem da estrutura, composição e da finalidade proposta para a utilização das frações lignocelulósicas. Vários métodos de pré-tratamentos têm sido propostos e desenvolvidos, os quais podem ser classificados de diferentes formas: físicos (moagem, pirólise), químicos (ozonização, tratamento ácido, tratamento alcalina, delignificação oxidativa, processo organosolv), fisico-químicos (explosão a vapor, explosão de CO₂) e biológico³⁶.

Dentre estes métodos, para a separação da celulose das demais frações, os pré-tratamentos químicos (alcalino ou ácido) têm recebido uma maior atenção, já que solubilizam a lignina e a hemicelulose sem degradar a cadeia polimérica da celulose. Eles diferem entre si pela ação dos reagentes e pelo mecanismo envolvido para a modificação estrutural da parede celular³⁶.

3.2.2. Nanocelulose

A nanocelulose (NC) é um nanomaterial de alto impacto extraído de fontes naturais, conforme Figura 12. A produção de NC utiliza diversos processos desenvolvidos para a extração a partir de materiais celulósicos, resultando em partículas de celulose em tamanho nanométrico, definidos como: celulose nanofibrilada (CNF), celulose nanocristalina (CNC) e nanocelulose bacteriana (BNC)³⁷.

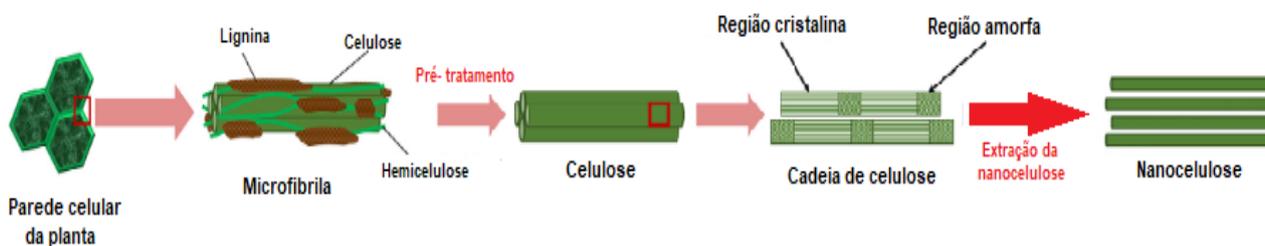


Figura 12. Extração da nanocelulose a partir da biomassa lignocelulósica³⁸.

Os materiais nanocelulósicos apresentam dimensões de 1 – 100 nm e possuem propriedades físico-químicas inerentes, tais como: alta cristalinidade, alta área superficial (centenas de m².g⁻¹), alta estabilidade térmica, baixa densidade (1,6 g.cm⁻³) e uma diversidade de fontes celulósicas³⁹. Os

nanomateriais celulósicos apresentam uma ampla perspectiva de aplicações, destacando-se nas áreas de química e engenharia nos últimos 20 anos⁴⁰.

Sendo tão abundantes no reino vegetal, as unidades de polissacarídeos de celulose existem principalmente em três formas hierárquicas (nano) estruturais: celulose nanocristalina (CNC), celulose nanofibrilada (CNF) e nanocelulose bacteriana (BNC). O que as diferenciam é a preparação, morfologia e tamanho requerido. Além disso, a CNF e a CNC podem ser extraídas a partir de uma biomassa, já a BNC é produzida a partir de moléculas de açúcares de baixo peso molecular, por meio de biossíntese de enzimas³⁷.

Celulose nanocristalina (CNC)

Podem ser apresentadas por duas denominações: celulose nanocristalina (CNC) ou *nanowhiskers* de celulose (CNW). São caracterizadas por conter estrutura de partículas rígidas, com comprimento entre 100 - 250 nm, diâmetro de 5 – 70nm e, em sua grande maioria, são de natureza cristalina⁴¹.

Podem ser produzidas a partir de diversas fontes de matérias-primas, tais como: madeira, algodão, cânhamo, linho, palha de trigo/ arroz, casca de amora, algas, bambu, etc³⁸. Na literatura, o método reportado para preparação envolve duas etapas: pré-tratamento de uma fonte adequada, seguido por hidrólise ácida, conforme Figura 13.

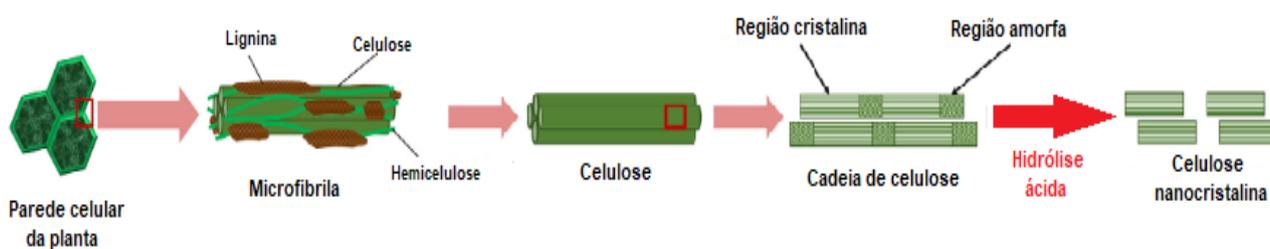


Figura 13. Método de extração da celulose nanocristalina³⁸.

Uma hidrólise ácida é caracterizada pela quebra hidrolítica das ligações glicosídicas das regiões amorfas das cadeias de celulose, por meio da ação dos íons hidrônio (H_3O^+). Os ácidos mais utilizados são: H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HBr e HNO_3 ³⁷. Assim, são rompidas as ligações/estruturas cristalinas da celulose na forma de cristais (*whiskers*) em uma suspensão aquosa, conforme Figura 14.

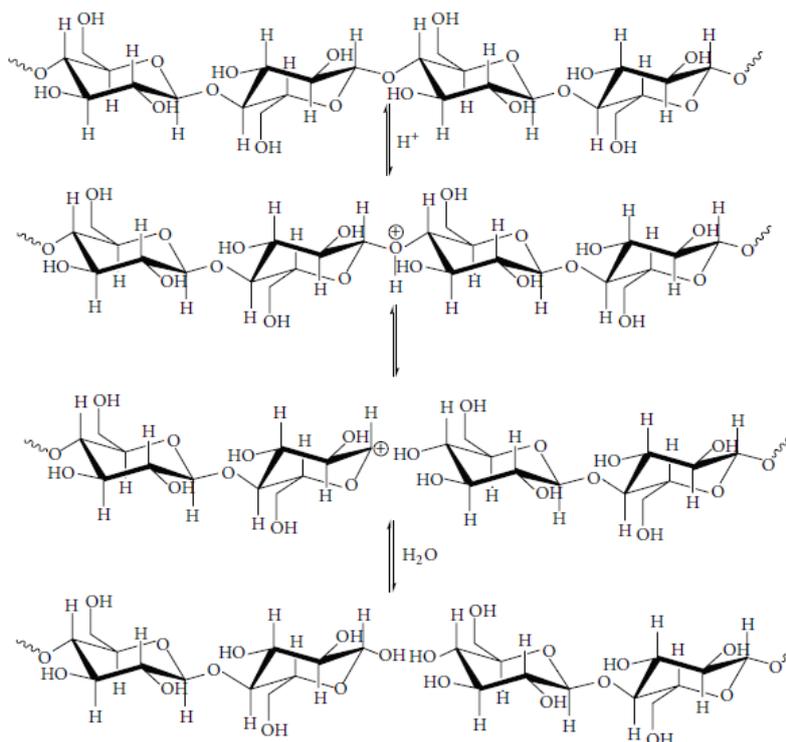


Figura 14. Mecanismo de cisão de ligações glicosídicas por hidrólise ácida⁴².

Este mecanismo está baseado em três etapas: (i) formação do ácido conjugado; (ii) rompimento da ligação C-O e a separação do ácido conjugado; (iii) liberação do próton e do açúcar livre⁴³.

Kontturi *et al.* (2016)⁴⁴, fizeram o estudo da degradação da celulose a partir da hidrólise com vapor de HCl. Ao contrário do método convencional de preparação CNC com H₂SO₄, a hidrólise com vapor de HCl não introduz nenhuma carga na superfície da celulose, e nem promove o isolamento de CNCs da matriz de fibra hidrolisada por não ser realizado por simples dispersão em água. As dimensões dos nanocristais obtidos foi de largura 7 a 8 nm e comprimento de 100 a 300 nm. Devido à falta de produtos secundários na reação, o aumento da cristalinidade e a possibilidade de excluir a centrifugação (perdas relacionadas ao processo tradicional do CNC), o rendimento foi de 97,4% em vez de 20-50% reportado para sistemas convencionais. Quando o HCl líquido foi usado para a preparação do CNC, o rendimento alcançou apenas 11%.

Ding *et al.* (2017)⁴⁵ prepararam nanocelulose cristalinas extraídas de tecidos através da hidrólise com H₃PO₄ em diferentes concentrações (6,5M; 8,0M; 9,5M; 11M). Os resultados mostraram rendimentos de 88,6; 85,6; 81; 76,1; respectivamente de CNC. Ou seja, houve diminuição da eficiência com o aumento da concentração de H₃PO₄, isso porque a hidrólise da

celulose foi incompleta e não homogênea, porém o tamanho do cristalino aumentou 6,69nm; 6,89nm; 7,24nm; 8,04nm, respectivamente. Sendo assim, as maiores concentrações de H₃PO₄ resultaram em maior cristalinidade, em função da remoção do material amorfo.

Zhang *et al.* (2014)⁴⁶ realizaram o estudo dos nanocristais de celulose preparados a partir da hidrólise da celulose de bambu isolada utilizando as seguintes soluções: H₂SO₄ 6,5M; HCl 6,5M; H₃PO₄ 6,5M e HAc 6,5M por 2 horas a 60°C. Através do MET obteve-se comprimentos de 3 a 200 nm, 20 a 85 nm, 20 a 40 nm e 6,5 a 20 nm, respectivamente. Os nanocristais produzidos pelo H₂SO₄ e pelo H₃PO₄ possuem maior cristalinidade e menor estabilidade térmica do que aqueles obtidos usando HCl ou uma mistura de HAc e HNO₃. Os resultados sugeriram que o tipo de ácido influenciou significativamente a estrutura, morfologia e estabilidade térmica dos cristalitos de celulose.

Sabe-se que a hidrólise ácida homogênea é um método simples e que economiza tempo para a preparação de CNC. Certas questões como alto grau de corrosão do equipamento, poluição ambiental, grande uso de água e produção relativamente baixa devem ser levantadas. Assim, alguns métodos sustentáveis e ambientalmente amigáveis, baseados na substituição por outras rotas, tais como: catálise heterogênea, hidrólise utilizando ácido sólido (heteropoliácidos); utilização de líquidos iônicos; assistida por ultrassom, e por moinho de esfera⁴⁷.

Guo *et al.*(2016)⁴⁷ analisaram estatisticamente as variações nos rendimentos e dimensões das CNCs preparados com hidrólise ácida em solução de H₂SO₄ a 45°C por 45, 90 e 120 minutos, com ou sem tratamento ultrassônico. As amostras de CNCs preparadas foram rotuladas como CNC-UH. Os CNC-UHs preparados foram rotulados como CNC-UH-45, CNC-UH-90 e CNC-UH-120. Os rendimentos obtidos foram: 52,8%; 65,3%; 71,0%, respectivamente. Os demais que não foram submetidos a tratamento ultrassônico apresentaram rendimento de 18,3%; 59,7%; 62,5%. Os resultados demonstraram que o tratamento ultrassônico promoveu um aumento nas conversões apenas para tempos curtos de hidrólise, resultando em CNCs com menores comprimentos e menores distribuições dimensionais. Além disso, um ataque ácido prolongado sob tratamento ultrassônico causou uma dissociação parcial das redes de ligação hidrogênio da celulose nos CNCs, resultando finalmente na delaminação e desordem da estrutura cristalina da celulose, levando assim a uma diminuição na largura e espessura dos CNCs.

Liu *et al.* (2014)⁴⁹ fizeram o preparo da celulose nanocristalina (CNC) a partir de celulose da polpa da madeira tratada com H₃PW₁₂O₄₀ (HPW). A reação de hidrólise ácida foi realizada a 90°C, entre 15-30 horas com a concentração de HPW variando de 50% a 85%. A análise

termogravimétrica revelou que o CNC resultante exibiu uma estabilidade térmica muito maior do que o CNC parcialmente sulfatado (preparado por H₂SO₄). Além disso, o HPW concentrado poderia ser facilmente recuperado e reciclado através da extração com éter dietílico podendo ser reutilizado por vários ciclos de hidrólise da celulose sem perda de atividade. Diferentes concentrações de ácido e tempo de reação foram empregadas para obtenção de CNC apresentando alto rendimento e aparência dimensional uniforme. A suspensão desejada de gel CNC com rendimento relativamente alto (60%) foi obtida a 90°C por 30 h pelo uso de 75% (m/m) de HPW, e as dimensões dos cristais CNCs semelhantes a bastão bem dispersos foram de 15–25 nm de largura e 600–800 nm de comprimento.

Esses nanocristais proporcionaram combinações atraentes de características biofísico-químicas, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não-toxicidade, rigidez, renovabilidade, sustentabilidade, transparência óptica, baixa expansão térmica, impermeabilidade a gases, química superficial adaptável e propriedades mecânicas aprimoradas⁵⁰.

O maior problema de utilização e produção se deve aos longos tempos reacionais, temperaturas mais altas de processo e menor taxa de produção, o que compromete o rendimento global e a qualidade do produto resultante. Muitos desses métodos reportados apresentam resultados satisfatórios em escala de laboratório, mas problemas técnicos relacionados à escala industrial⁴⁷.

As CNC são amplamente utilizadas em muitas áreas, tais como: aditivos para polímeros, aditivos para alimentos e cosméticos, reparação de dentes, entrega de produtos farmacêuticos e papel melhorado⁵⁰.

Celulose nanofibrilada (CNF)

A celulose nanofibrilada (CNF), também conhecida como nanofibras de celulose, são semelhantes a uma fibra. Contém um diâmetro de 5 – 60 nm, comprimentos variados e possui domínios amorfos e cristalinos³⁸.

As CNF podem ser produzidas a partir de diversas fontes de matérias-primas que incluem: madeira, beterraba, tubérculo de batata, linho, etc. O principal método de preparação é por tratamento mecânico de fibras celulósicas (Figura 15), que podem ser subdivididos em: processos convencionais (homogeneização a alta pressão, microfluidização e refino) e não convencionais (extrusão, explosão a vapor, ultrassonificação de moagem de esferas, contra-colisão aquosa, etc)⁵⁰.

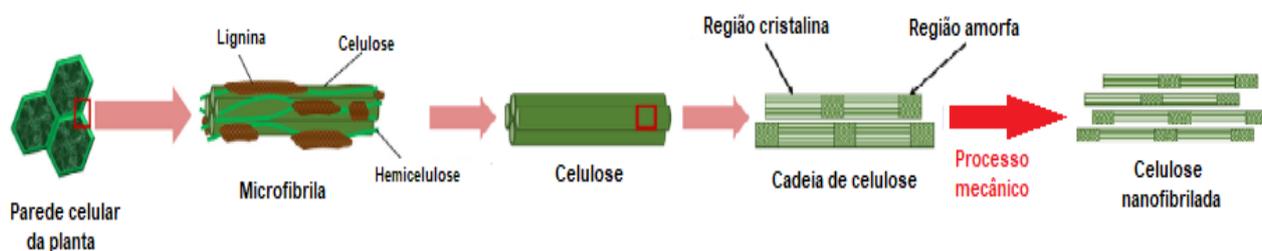


Figura 15. Método de obtenção da celulose nanofibrilada³⁸.

Entre os métodos, a homogeneização a alta pressão é o método mais utilizado para a preparação de CNFs de alta qualidade. A rápida mudança de pressão pode gerar o cisalhamento e consequentemente um aumento na velocidade e turbulência que são capazes de quebrar as fibras de celulose e liberar nanofibrilas agregadas⁴⁰.

Um grande problema de fabricação das CNF's neste método é o alto consumo de energia. Sharma *et al.* (2019)⁴⁰ sugere métodos de pré-tratamento para reduzir o consumo de energia no processo de desconstrução mecânica, no qual inclui a hidrólise enzimática, oxidação mediada por tempo, carboximetilação, quaternização, entre outros. Após o pré-tratamento, a carga negativa ou positiva na superfície das fibras de celulose pode reduzir o consumo de energia necessário para a fibrilação e melhorar a estabilidade coloidal dos CNFs finais.

As CNFs possuem propriedades intrínsecas como baixa densidade, renovável e biodegradável. Além disso, apresenta vantagens de preparação:

- (i) não são necessários aditivos;
- (ii) a carga de superfície permanece como a da matéria-prima;
- (iii) rendimentos muito elevados (> 90-95%) são alcançados⁵¹.

O que a torna promissora para aplicações em campos como papel, compósitos, embalagens, revestimentos, biomedicina e automotivo. O atual mercado de nanocelulose concentra-se principalmente em CNFs como um substituto para plásticos, resinas, espessantes sintéticos e reforçadores⁵¹.

Nanocelulose Bacteriana

A nanocelulose bacteriana (BNC) é produzida através da biossíntese da celulose e é extraída na configuração de fibrila em forma de fita com largura menor que 100 nm e comprimento de 2–4 nm³⁸.

A BNC é derivada da ação direta de determinadas cepas bacterianas pertencentes ao gênero, tais como: *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* ou *Sarcina*. Nesta perspectiva, o produtor mais eficiente de celulose bacteriana é uma cepa Gram-negativa de bactérias produtoras de ácido acético, a chamada *Acetobacter xylinus* (ou *Gluconacetobacter xylinus*)⁵².

Existem dois métodos principais para produzir BNC usando microorganismos: cultura estática, que resulta no acúmulo de uma película branca espessa na interface ar-líquido, e cultura agitada, na qual a celulose é sintetizada de maneira dispersa no meio de cultura, formando pellets irregulares ou fibras suspensas. A escolha entre estes dois tipos de produção depende unicamente da aplicação final da BNC, uma vez que as propriedades morfológicas, físicas e mecânicas do polímero formado variam de acordo com o método de cultivo⁵³.

Métodos industriais de produção de nanocelulose

A primeira planta piloto para produção de nanocelulose foi criada em 2011 pela empresa Innventia, na Suécia, porém as principais unidades de produção estão localizadas na Europa, EUA, Canadá, China, Japão, Irã e Índia⁵⁴.

Os principais métodos adotados nas indústrias para a produção de nanocelulose são através da hidrólise ácida seguida do processo mecânico. No entanto, anteriormente a comercialização da nanocelulose, houve muita pesquisa em escala laboratorial por décadas⁴⁰.

Até onde se sabe, existem quatro entidades comerciais produtoras de CNCs com capacidades além da escala da planta piloto: CelluForce (Canadá, 1000 kg dia⁻¹), American Process (EUA, 500 kg dia⁻¹), Melodea (Israel, 100 kg dia⁻¹), Melodea / Holmen (Suécia, 100 kg dia⁻¹) e Alberta Innovates (Canadá, 20 kg dia⁻¹)^{54,53}. Além disso, existem várias instituições e indústrias de pequeno porte que estão produzindo CNCs em escala industrial, conforme foi realizado o estudo do cenário mundial em 2012, o que pode ser conferido na Tabela 2.

Tabela 2. Cenário mundial de instalações de produção de nanocelulose em escala industrial³⁹.

Indústria/ Instituição	País	Produção (Kg dia⁻¹)	Escala de produção
Booregaard	Noruega	350 Kg/dia	Planta piloto
Sora Enso Ltd.	Suécia	n/D	Planta pré-comercial
Papel Nippon	Japão	n/D	Escala piloto
BASF/Zelpho	Alemanha	n/D	Lançamento do projeto em 2013
CelluComp	Reino Unido	n/D	-
Innventia	Suécia	100	Planta piloto

FCBA/CTP	França	70	Planta piloto
Maine University	EUA	300	Planta piloto
EMPA	Suíça	15	Escala de laboratório
VTT	Finlândia	15	Escala de laboratório
US Forest Products Lab	EUA	10	Escala de laboratório
Biorrefinarias Blue Goose	Canadá	10	Escala de laboratório
Conselho de Pesquisa Agrícola da Índia	Índia	10	Escala de laboratório
FPIInnovation	Canadá	3	Escala de laboratório

No entanto, as maiores dificuldades para se desenvolver a nanocelulose estão relacionadas ao custo de manutenção dos equipamentos (operados em grande maioria em um ambiente ácido), alto custo de produtos químicos e de produção, gestão ambiental de efluentes de águas residuais e alto consumo de energia (para o tratamento mecânico)⁴⁰.

3.2.3. Nanomateriais

Diante do cenário mundial, dando ênfase na química verde e nos processos químicos sustentáveis, a aplicação dos 12 princípios da química verde à nanotecnologia abre novos mercados de materiais renováveis de baixo impacto ambiental⁵⁵.

A nanotecnologia engloba o desenvolvimento de materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões na ordem de 10^{-9} metro (1nm), sendo responsável pela produção de diversos produtos inovadores que podem se auto- modelar em estruturas bem definidas. Devido à sua grande diversidade é uma área que cresceu rapidamente e que atua em diversos campos: biomédicos, sorção, separação de membranas de alto fluxo, filtragem de profundidade, controle de patógenos, sensoriamento ambiental, produção de energia renovável e prevenção de poluição⁵⁶.

São vários os métodos de síntese conhecidos para a obtenção de materiais à nanoescala que podem ser divididos em métodos físicos, onde um material em escala maior pode ser manuseado até à escala que se deseja, e em métodos químicos (*Bottom-up*), onde o material é sintetizado com um controle átomo a átomo (ou molécula a molécula)⁵⁷.

Diversas são as áreas de pesquisa, se destacando principalmente a ciência dos materiais e a multidisciplinaridade, de acordo com a plataforma *Web of Science*. Sendo assim, os artigos que apresentam maior relevância utilizando a palavra “nanomateriais” foram:

Lu *et al.* (2019)⁵⁸ realizaram uma revisão focada nos recentes avanços em sensores de deformação de nanocompósitos poliméricos com propriedades altamente elásticas e com excelente condutividade elétrica. Concluiu-se que ao contrário dos sensores convencionais, os sensores de

deformação baseados em nanocompósitos obtiveram desempenho superiores, incluindo: efeitos de desconexão, propagação de trinca e tunelamento, levando a uma mudança drástica da resistência. Sendo de suma importância a escolha dos materiais e do projeto de estrutura para se alcançar alta sensibilidade e elasticidade.

Wu *et al.* (2019)⁵⁹ revisaram a preparação e a modificação de novos nanomateriais (por exemplo, MOFs, MXenes e gC_3N_4), assim como os mecanismos de sorção que foram verificados através de experimentos em batelada, análise espectral, modelos de complexação de superfícies e cálculos teóricos. Os resultados do experimento em lote mostraram que os valores ótimos de pH do processo de sorção foram de 4,0 a 7,0, o que está de acordo com a variação do ambiente aquático (pH 5,0 a 9,0). Portanto, os novos nanomateriais têm grande potencial para remoção de poluentes e restauração *in situ* do meio ambiente.

Huang *et al.* (2019)⁶⁰ realizaram uma revisão que introduz as mais recentes estratégias de fabricação de nanofolhas de nitreto de carbono (NNC) a partir da combinação da NNC com nanomateriais 0D até 2D, a fim de possíveis aplicações em fotocatalisadores devido às propriedades físicas, incluindo alta superfície específica, mobilidade eletrônica superior e boa dispersão para materiais combinados. Concluiu-se que os tamanhos e distribuição dos nanomateriais são dois fatores cruciais na atividade fotocatalítica, sendo necessária a utilização de estratégias mais eficientes para controlar a dispersão de nanomateriais na superfície das NNCs.

Jia *et al.* (2019)⁶¹ projetaram um fotocatalisador esquematizado como $Z(BiO)_2CO_3-BiO_{2-x}$ -grafeno (BOC- BiO_{2-x} -GR) para remoção de NO sob irradiação de luz solar simulada. As caracterizações das propriedades físicas dos compósitos ternários revelaram maior absorção de luz e alta eficiência na separação de elétrons. Através da otimização do conteúdo de BiO_{2-x} observou-se que o composto BOC- BiO_{2-x} (35% em peso) - GR apresentou atividade fotocatalítica superior na remoção de NO, em comparação com BOC puro, BiO_{2-x} e BOC- BiO_{2-x} compósitos binários. Concluiu que os resultados dos experimentos de ressonância de spin eletrônico (ESR) mostraram que O_2^- e HO foram produzidos durante o processo fotocatalítico, o que forneceu evidências de que o compósito BOC- BiO_{2-x} (35% em peso) - GR funciona como fotocatalisador.

3.2.4. Catálise

Existem diversos estudos na área de catálise motivados pela necessidade de se desenvolver processos limpos em relação aos resíduos químicos gerados e que apresentem baixo custo de produção, visando elevar o rendimento e a seletividade do produto⁶². A maioria das indústrias

utilizam catalisadores em alguma etapa do processo e estima-se que de 20 a 30% de toda a produção industrial é dependente da catálise⁶³. Na Figura 16, é possível observar as mais diversas áreas de pesquisa que empregam catálise.

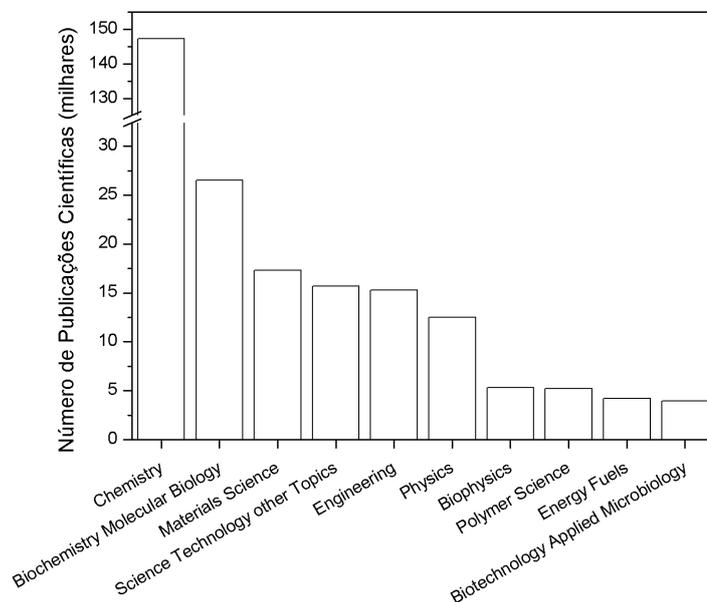


Figura 16. Área de pesquisa da catálise segundo a plataforma científica *Web of Science* (2019).

Conforme se observa na Figura 16, a maior parte dos documentos publicados estão presentes na área de química, principalmente na indústria química, com destaque para a produção de combustíveis e biocombustíveis, petroquímica, fertilizantes, tintas, solventes, lubrificantes, fibras e polímeros⁶³.

Segundo Gates (1992)⁶⁴, a catálise é definida como um fenômeno que pode ocorrer em solução, em superfície, em cavidades ou sítios específicos e o mecanismo dependerá do catalisador que será utilizado. Tradicionalmente, existem dois tipos de catálise: a homogênea e a heterogênea.

Na catálise homogênea, os reagentes, produtos e catalisador estão dispersos em uma única fase. Geralmente, o catalisador, os reagentes e os produtos são líquidos. Apresenta como vantagem a alta atividade catalítica e alta seletividade. As principais desvantagens são a dificuldade de separação do catalisador do produto final, podendo haver problemas na purificação do produto e são sensíveis a condições de alta temperatura e pressão⁶³. Os principais processos industriais que utilizam a catálise homogênea são a hidroformilação, transesterificação, síntese de ésteres vinílicos, síntese de acetaldeídos, dentre outros⁶⁵.

Já na catálise heterogênea, os reagentes, produtos e catalisador estão presentes em fases diferentes. Geralmente, os catalisadores são sólidos e os produtos e os reagente são líquidos ou

gasosos. A grande vantagem da catálise heterogênea é a estabilidade e a maior facilidade de recuperação e reutilização do catalisador. Em geral, apresentam como desvantagem a menor atividade e seletividade quando comparada a catálise homogênea e além disso, pode haver desativação dos sítios ativos seja por uma sinterização ou deposição de resíduos carbonáceos⁶³. Os principais processos industriais que fazem o uso da catálise heterogênea são: epoxidação do etileno, produção de cloreto de vinila, síntese de NH₃, reforma à vapor de CH₄; produção de H₂SO₄; oxidação de NH₃, de CO e de hidrocarbonetos, alquilação, craqueamento, entre outros⁶⁵.

A nanocatálise não se refere ao fenômeno catalítico em si, mas sim às propriedades intrínsecas dos catalisadores que se alteram quando estes se encontram em escala nanométrica⁶⁶. Logo, a nanocatálise é intermediário (ligação) entre a catálise homogênea e a heterogênea. Os catalisadores nanoparticulados apresentam as vantagens de catalisadores homogêneos, como ganho de seletividade e atividade, e as vantagens de catalisadores heterogêneos, pela facilidade de separação do meio reacional, principalmente porque a maioria são insolúveis^{63,67}.

Nanocatalisadores

Dentre os vários temas pesquisados no ramo da nanotecnologia, a nanocatálise tem se destacado, porque envolve a catálise realizada por nanoestruturas, pois o alvo central é o controle de reações químicas através da composição química, mudança do tamanho e morfologia dos catalisadores⁶³. Sendo assim, o preparo de catalisadores usando o princípio da nanotecnologia abre novas perspectivas para a melhoria e aumento da atividade e da seletividade do catalisador.

Segundo Ferreira *et al.* (2009)⁶⁸, nanocatalisadores são catalisadores feitos átomo por átomo e são produzidos de maneira controlada através de diferentes métodos de preparação que tem como resultado final as mudanças nas propriedades catalíticas das nanopartículas. A maior dificuldade de aplicação se deve ao seu tamanho reduzido, o que corrobora a alta tendência de aglomeração, consequência das forças de *Van der Waals*. Portanto, as nanopartículas de metal geralmente são depositadas ou sintetizadas em um suporte adequado.

Pode ser empregado como suporte, um material que constitui a maior parte do catalisador e serve de base do constituinte ativo. Pode possuir uma pequena ou nenhuma atividade em relação ao meio reacional, podendo ser inativo (catalisador monofuncional) do ponto de vista catalítico ou ativo (catalisador bifuncional). Os suportes são utilizados para aumentar a dispersão da fase ativa e o volume de poros, ampliar a área específica, melhorar a resistência mecânica e a estabilidade térmica e apresentar baixa sinterização, consequentemente permitem o controle da atividade e

seletividade catalítica, além de aumentar a resistência mecânica. Os mais utilizados são: sílica, alumina, sílica- alumina, zeólitas, carvão ativado, polímeros, materiais de carbono⁶⁹.

Os métodos de preparação de catalisadores são divididos em dois grandes grupos: o primeiro método é denominado de co-precipitação (método sol-gel) e o segundo grupo engloba a impregnação, deposição-precipitação, entre outros.

- **Co- precipitação:** consiste na precipitação simultânea do metal e do suporte. O sólido resultante geralmente é calcinado em atmosfera redutora, e as nanopartículas do metal ficam imersas nos poros do suporte. Esse método é simples, não apresenta muitas etapas e são extremamente fáceis de serem realizadas;
- **Impregnação:** consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente para dispersar o precursor em toda a superfície do suporte e, em seguida, calcinar, depositando assim o catalisador em toda a superfície do suporte;
- **Precipitação-deposição:** neste método o suporte é misturado a uma solução do precursor metálico e o pH é ajustado para meio básico. Desta forma, o metal é depositado na superfície do suporte na forma de hidróxido, e então é calcinado⁶⁹.

Outro material bastante explorado é o *template*, também chamado de direcionadores de estrutura ou molde, que podem preencher o espaço ou direcionar a formação de estruturas específicas, sejam elas matrizes inorgânicas ou orgânicas, originando a estrutura desejada. Posteriormente, o direcionador pode ser retirado, normalmente via calcinação a temperaturas elevadas. A vantagem deste método está relacionada à possibilidade de se obter um material uniforme, com morfologias bem definidas⁷⁰. Em geral, a síntese de nanocatalisadores moldados inclui as seguintes etapas: (1) preparação do molde; (2) síntese dirigida dos materiais alvo usando o modelo; (3) remoção do molde (se necessário).

Ning *et al.* (2019)⁷¹ prepararam catalisadores à base de Pd suportados em nanotubos de carbono (Pd/ CNT, PdSn/CNT, PdNi/CNT e PdSnNi/CNT) sintetizados por polióis assistidos por micro-ondas e redução *in situ*. Quando comparados com o Pd/C comercial, os catalisadores à base de Pd sintetizados apresentam maior atividade eletrocatalítica e excelente durabilidade em relação à reação de eletro-oxidação do etanol em meio alcalino.

Gao *et al.* (2019)⁷² produziram três nanocatalisadores bimetálicos baseados em Mn de Mn-Fe/TiO₂, Mn-Co/TiO₂, Mn-Ce/TiO₂. Foram sintetizados através do método hidrotérmico para revelar os efeitos sinérgicos do plasma dielétrico de descarga de barreira (DBD). A catálise híbrida de plasma foi investigada em comparação com os efeitos catalíticos do plasma e do nanocatalisador

atuando isoladamente. Durante o processo catalítico sem o plasma, as atividades de todos os catalisadores testados foram inferiores a 20% a temperatura ambiente. Já no processo catalítico híbrido, a conversão de NO_x melhorou significativamente com o aumento da energia de descarga. Em geral, verificou-se que o processo catalítico híbrido de catalisador de plasma com os nanomateriais bimetálicos baseados em Mn apresentaram uma abordagem eficaz para a conversão catalítica de alta eficiência de NO_x, especialmente à temperatura ambiente.

Diante do exposto, há um crescente interesse na utilização de biomassa como catalisador, devido às características relacionadas a sua estrutura tridimensional relativamente estável, que proporcionam uma síntese verde e de baixo custo. Assim, pode suportar certos graus mecânicos, biológicos e ataques químicos obtendo-se uma grande eficácia para a preparação de materiais funcionais já que contém muitos elementos minerais catalíticos ativos³⁷.

Assim, o objetivo deste capítulo é realizar a síntese e caracterização de celulose nanocrystalina e de nano-óxidos metálicos obtidos a partir da celulose microcrystalina. Além disso, a caracterização também foi realizada para comprovar as características do material visando sua posterior aplicação, tais como reforma de biogás.

3.2.5. Materiais

- Ácido sulfúrico P.A., H₂SO₄, 95-97%, Vetec;
- Ar sintético 5.0, N₂ + O₂ (80 ± 0,5% e 20 ± 0,5%, respectivamente), pureza ≥ 99,999%, White Martins;
- Celulose microcrystalina P.A, Synth;
- Etanol P.A., CH₃CH₂OH, 99,8%, Vetec;
- Hidrogênio (H₂) ≥ 99,999 %, White Martins;
- Nitrogênio (N₂) ≥ 99,999 %, White Martins;
- Ácido Fosfotungstíco, H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O, pureza ≥ 99,9 %, Dinâmica;
- α-Alumina, α-Al₂O₃, pureza ≥ 99%, Sigma–Aldrich;
- Papel Filtro de microfibras de vidro, GF/F, 125 mm, Whatman;
- Nitrato de níquel hexahidratado, N₂NiO₆·6H₂O, ≥97%, Sigma-Aldrich;
- Nitrato de zircônio hidratado, Zr (NO₃)₄ ·5H₂O, pureza 99%, Sigma-Aldrich.

3.2.6. Metodologia

3.2.6.1. Síntese dos catalisadores

Síntese da celulose nanocristalina com HPW

O processo de síntese das nanopartículas de celulose foi preparado utilizando a celulose microcristalina comercial (CMC) em um tubo de ensaio com as seguintes proporções (Tabela 3), sob agitação constante, durante 1 hora, a temperatura de 80°C.

Tabela 3. Condições reacionais para a síntese da celulose nanocristalina.

[H ⁺] mol L ⁻¹	V (μL) de água	m (g) de CMC
0,1	625	0,15
0,4	625	0,15
0,7	625	0,15
1,0	625	0,15

Após a reação, foram retirados os tubos de ensaio com o material e estes foram colocados em uma centrífuga a fim ajustar o pH para pH 4. Para o ajuste do pH, foram feitas diversas lavagens do produto utilizando água, realizando a testagem de pH a cada lavagem. Em seguida, o produto foi colocado em um dessecador para a secagem total.

Síntese da celulose nanocristalina utilizando H₂SO₄ e alteração do solvente

A fim de comparação, a celulose nanocristalina (CNC) foi preparada utilizando H₂SO₄. As partículas de nanocelulose foram preparadas em um tubo de ensaio com as mesmas proporções de HPW e H₂SO₄ (Tabela 4), sob agitação constante, durante 1 hora, a temperatura de 60°C (etanol) ou 80°C (água).

Tabela 4. Condições reacionais para a síntese da nanocelulose cristalina utilizando outros reagentes.

[H ⁺] (mol L ⁻¹)	V (mL) de água	V (mL) de etanol	m (g) de CMC	V (μL) de H ₂ SO ₄
1,0	4,2	4,2	1	113

Após a reação, foram retirados os tubos de ensaio e estes foram colocados em uma centrífuga e o produto foi lavado diversas vezes até que o pH da solução chegasse a 4 (ácido). Em seguida, o produto foi colocado em um dessecador para a secagem total.

Síntese da celulose nanocristalina com HPW e Níquel

Acrescentou-se em um sistema de refluxo, 1g de CNC com 10mL de solução etanólica de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ nas molaridades 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mol L^{-1} e deixou sob aquecimento por 1 e 6 horas. Em seguida, foi filtrada a solução e calcinada a 600°C por 8 horas.

Síntese da celulose nanocristalina com HPW e Zircônia

Acrescentou-se em um sistema de refluxo, 1g de CNC com 10mL de solução etanólica de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nas molaridades 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mol L^{-1} e deixou sob aquecimento por 1 e 6 horas. Em seguida, foi filtrada a solução e calcinada a 600°C por 8 horas.

3.2.6.2. Identificação das amostras

A notação utilizada para o template (celulose microcristalina), os precursores catalíticos (material nanocristalino após a hidrólise ácida), os nano-catalisadores (nano-óxidos produzidos após a calcinação) são dadas na Tabela 5 e Tabela 6.

Tabela 5. Identificação de cada nomenclatura.

Solvente	Tipo de partícula	Reagente ácido	Condições reacionais
A - Água	NPC – nanopartículas de celulose	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) – ácido fosfotúngstico	0,1M; 0,4M; 0,7M; 1,0M – concentração de H^+
E - Etanol	NP - nanopartícula	H_2SO_4 – ácido sulfúrico	1; 6 horas – tempo reacional

Tabela 6. Identificação das amostras obtidas nesta tese.

Material	Identificação
Materiais nanocristalinos	
$\text{H}_2\text{O}/\text{HPW}/\text{CELULOSE}$	A-NPC-0,1HPW
$\text{H}_2\text{O}/\text{HPW}/\text{CELULOSE}$	A-NPC-0,4HPW
$\text{H}_2\text{O}/\text{HPW}/\text{CELULOSE}$	A-NPC-0,7PW
$\text{H}_2\text{O}/\text{HPW}/\text{CELULOSE}$	A-NPC-1,0HPW
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CELULOSE}$	A-NPC- H_2SO_4
ETANOL/HPW/CELULOSE	E-NPC-1,0HPW
ETANOL/ H_2SO_4 /CELULOSE	E-NPC- H_2SO_4
Materiais nanocristalinos após a hidrólise ácida	
$\text{H}_2\text{O}/\text{HPW}/\text{CELULOSE}/\text{Ni}$	6A-NPC-PW/Ni
$\text{H}_2\text{O}/\text{HPW}/\text{CELULOSE}/\text{Ni}$	1A-NPC- PW/Ni
ETANOL/HPW/CELULOSE/Ni	6E-NPC- PW/Ni
ETANOL/HPW/CELULOSE/Ni	1E-NPC- PW/Ni
Nano-óxidos de níquel produzidos após a calcinação	
HPW/Ni	6A-NP- WO_3/Ni
HPW/Ni	1A-NP- WO_3/Ni
HPW/Ni	6E-NP- WO_3/Ni
HPW/Ni	1E-NP- WO_3/Ni
Nano-óxidos de Zircônia e Níquel produzidos com a melhor condição reacional	

HPW/Zr	NP-Zr/HPW
HPW/Zr	NP-Ni/HPW

3.2.6.3. Técnicas de caracterização do catalisador

Para os materiais nanocristalinos foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: Análise imediata, Análises elementares por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FDX/EDX) e Análise elementar (CHN); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Análises térmicas (TG/DTG).

Já para a caracterização dos nano-óxidos foram utilizadas as seguintes técnicas: Difração de raios X (DRX); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FDX/EDX). Os programas de computador Origin (versão 8.0724 da OriginLab Corporation), Excel (versão 2010 da Microsoft) e ACD/SpecManager (versão 10.08 da Copyright) foram utilizados na manipulação e elaboração de todas as figuras apresentadas nesse trabalho.

Análises Imediatas

A análise imediata realizada na amostra padrão de microcelulose seguiu os procedimentos da Norma ABNT NBR 8112/86, com adaptações, pois tal norma foi produzida para análise de carvão vegetal. As adaptações consistiram na substituição dos cadinhos de platina por cadinhos de porcelana, a realização dos ensaios em triplicata dentre outras modificações.

Análise Elementar (CHN)

Dados quantitativos de C e H foram obtidos em um equipamento de análise elementar da Perkin Elmer 2400 Series II CHN/S. O equipamento foi ajustado para análises sucessivas de C e H utilizando-se acetanilida como padrão.

Fluorescência de Raios X (FRX/EDX)

Os espectros de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva dos materiais foram obtidos utilizando o equipamento Shimadzu, modelo EDX 720, que analisa a faixa de elementos que vai do sódio (^{11}Na) ao urânio (^{92}U), com um tubo de raios X com alvo de ródio (Rh). O equipamento detecta linhas de energia K_{α} , K_{β} , L_{α} e L_{β} de cada elemento presente nas amostras. Nesse trabalho, especificamente, apenas as linhas de energia correspondentes ao zircônio (Zr) e enxofre (S) foram selecionadas.

Para geração dos espectros, as amostras foram colocadas em porta amostras e cobertos com filme de polipropileno (PP), mas não totalmente lacrados, de modo que fosse possível ser produzido

vácuo no seu interior. Os catalisadores foram analisados utilizando um colimador de 5 mm a 15 e 50 kV.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens obtidas foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmitância JEOL, modelo 1011, obtendo-se imagens com diferentes aproximações em alto vácuo. Para o preparo da amostra foi pesado 1,0mg de amostra dispersa em 100mL de etanol e colocada em um ultrassom por 1 hora. Cerca de 1 μ L dessa dispersão foi adicionada a uma tela de cobre e, após 24 h de secagem, procedeu-se a análise.

Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)

As curvas de TG/DTG foram obtidas por meio de um equipamento da Shimadzu, modelo DTG-60H. Foi utilizado na análise ar sintético analítico (99,999 %) como gás de purga (10 mL min⁻¹). As análises foram feitas da temperatura ambiente (~26°C) até 1000°C a 20°C min⁻¹. Panelinhas de platina com cerca de 10 mg de amostra foram utilizadas em todos experimentos e α -alumina (α -Al₂O₃) como referência.

Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas dos materiais foram obtidos por meio de um difratômetro de pó Bruker, modelo D8 Focus, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência do tubo em 40 kV e 30 mA. O ângulo 2 θ variou de 5 até 90° com uma taxa de varredura de 1°min⁻¹.

Os tamanhos do cristalito foram estimados usando equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta}$$

Onde:

D_{hkl} é a dimensão do cristal na direção normal aos planos de difração com índices de Miller de hkl ;

λ é o comprimento de onda da radiação de raios X (1,5418 \AA);

$\beta_{1/2}$ é a largura total a metade do máximo do picos de difração, obtidos pelo uso da função matemática *PsdVoigt*.

Os valores do tamanho do cristalito relatados na sessão do DRX é o valor do pico mais intenso de cada amostra. Para a determinação dos parâmetros ($\beta_{1/2}$ e θ) acima relatados e a geração dos gráficos apresentados foi utilizado o *software* Origin (versão Pro 8, OriginLab Corporation).

3.2.7. Resultados e Discussões

A fim de melhor apresentar e compreender os resultados, os dados foram divididos em 3 partes.

PARTE 1

Cada parte foi descrita brevemente através de figuras, conforme Figura 17.

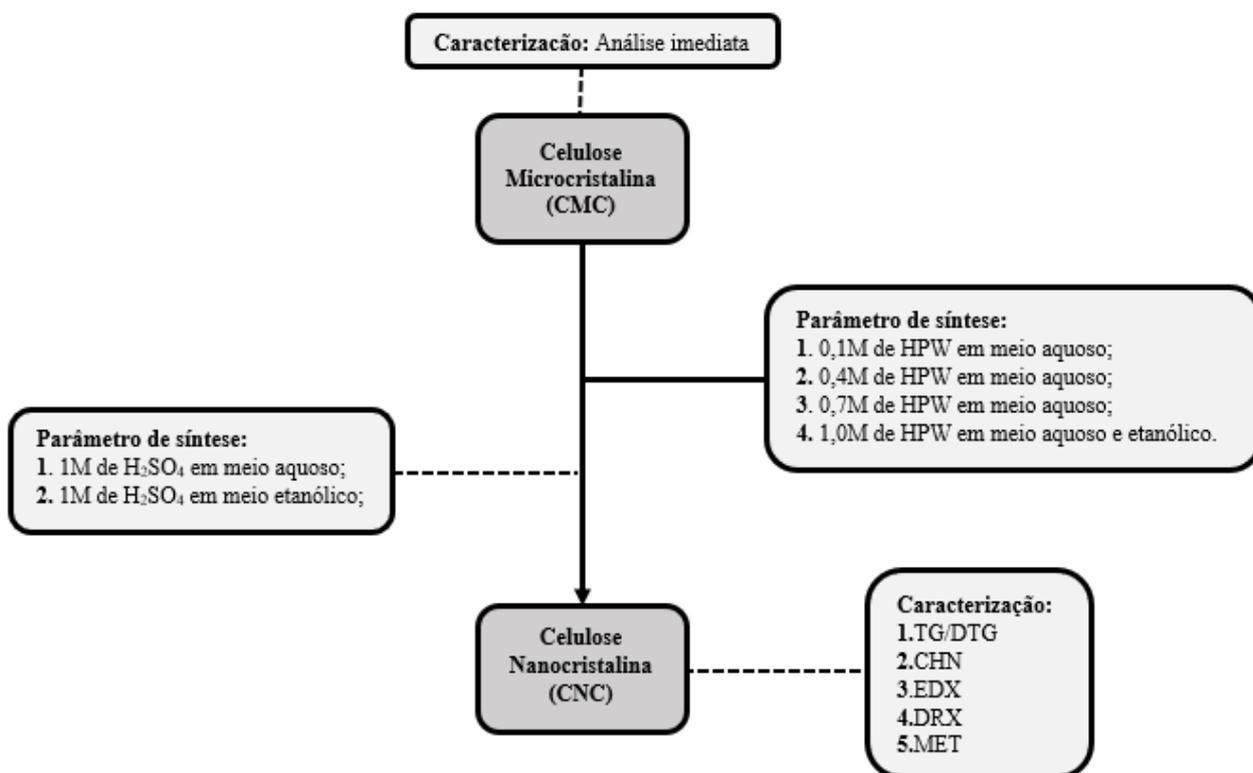


Figura 17. Fluxograma da produção de celulose nanocristalina.

Análise imediata

A análise imediata da CMC comercial foi obtida e os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Análise imediata da CMC.

Análises	(%)
Teor de umidade (%)	4,69
Teor de voláteis (%)*	94,11
Teor de cinzas (%)*	0
Teor de carbono fixo (%)	5,90

*Ensaio realizado em base seca.

Sabendo-se que o teor de cinzas corresponde aos resíduos inorgânicos remanescentes, observou-se que a amostra não apresentou cinzas, o que é bastante favorável para o objetivo do trabalho. Pois, após o tratamento térmico, não restou resíduo no produto final, não apresentando a contaminação de outros materiais no catalisador a ser preparado.

O teor de umidade está de acordo com o encontrado por Evaristo (2019)⁷³ através do gráfico de TG, e representa a quantidade de água fisicamente ligada a CMC.

Logo, a CNC foi preparada a partir da CMC, devido à sua pureza e disponibilidade no mercado. Geralmente, as matérias-primas naturais necessitam de um pré-tratamento para isolar a celulose, o que resulta em um maior custo de produção, menor rendimento celulósico e geração de resíduos químicos que necessitam de tratamento posterior²⁶. Porém, o intuito futuro é utilizar a biomassa extraída por métodos mais acessíveis.

Análise elementar (CHN, FRX/EDX E TG/DTG)

A composição da nanocelulose foi realizada neste trabalho pela combinação de três técnicas analíticas experimentais: CHN, FRX/EDX e TG/DTG.

Inicialmente, determinou-se a quantidade de H₂O presente no material através da análise termogravimétrica (TG/DTG) compreendida na faixa de temperatura entre 25 – 200°C. Em seguida, tomando como base os dados de CHN, foi possível determinar a quantidade percentual dos elementos C e H presentes na amostra. O percentual total de H da amostra foi corrigido por meio da subtração do conteúdo de H presente na quantidade de água determinada por TG. Com o uso da técnica FRX/EDX, foi possível determinar a quantidade percentual de PW e por fim, foi obtido a porcentagem de O da amostra através da subtração do somatório de %PW, %C, %H e %H₂O de 100%.

A fim de se obter uma NP cristalina mais uniforme e com uma maior área superficial, foi realizado o estudo de diferentes concentrações de HPW no meio reacional. A Tabela 8 apresenta a compilação da composição química elementar encontrada para diversas concentrações do ácido.

Tabela 8. Análise elementar das CNC's variando a concentração de HPW.

Amostra	[HPW] mol L⁻¹	%C^a	%H^b	%O^d	%PW^c	%H₂O^e
CMC*	-	41,8	6,0	50,1	-	-
A-NPC-0,1HPW	0,1	38,58	5,32	43,00	7,14	5,97
A-NPC-0,4HPW	0,4	38,40	5,43	44,04	6,43	5,70
A-NPC-0,7PW	0,7	38,54	5,32	47,45	2,82	5,90
A-NPC-1,0HPW	1,0	38,59	5,17	46,22	2,70	6,30
E-NPC-1,0HPW	1,0	23,61	3,49	65,14	3,14	4,62

*O dado apresentado foi realizado em base seca⁷². ^aValor determinado por CHN. ^bValor determinado por CHN subtraído a %H da água. ^cValor determinado por FRX/EDX. ^dValor teórico calculado a partir da % de C,H,PW e H₂O. ^eValor determinado por TG.

Como padrão, foi utilizada a CMC, cuja análise elementar foi realizada por Evaristo (2018)⁷³. Quando se compara a CMC com as amostras hidrolisadas (Tabela 8), observa-se uma redução da porcentagem de C, H e O na estrutura. Isso ocorre porque houve a seletividade da hidrólise ácida nas regiões amorfas da CMC.

A celulose é um polissacarídeo, que consistem em cadeias moleculares de regiões cristalinas e amorfas. O fato das regiões amorfas serem randomicamente orientadas e, conseqüentemente, apresentar uma menor densidade que as regiões cristalinas, conduzem a uma redução na estrutura e, conseqüentemente, gera uma perda de C e H para o meio reacional. Porém, deve-se ter cuidado com o excesso de ácido utilizado no meio, pois pode haver além da hidrólise na região amorfa, a hidrólise na região cristalina também⁷⁴.

Comparando-se as amostras **A-NPC-0,1HPW**, **A-NPC-0,4HPW**, **A-NPC-0,7HPW**, **A-NPC-1,0HPW**, foi observado que à medida que a concentração de H⁺ no meio reacional aumenta, a porcentagem de PW reduz. Uma justificativa plausível é que está ocorrendo um aumento na disponibilidade do número de sítios ativos e conseqüentemente aumentando a carga ácida da estrutura de CNC. Em função disso, está havendo um contato limitado entre o PW e a celulose reduzindo-se a inserção de PW na estrutura⁷⁵. Shimizu et al. (2009)⁷⁶, realizaram um estudo sobre o comportamento da concentração de HPW na conversão da celulose e concluíram que um catalisador ácido com maior acidez de Brønsted pode resultar em uma taxa relativa mais alta de hidrólise de celulose catalisada por ácido.

Liu *et al.* (2014)⁴⁹ verificaram que quando se utilizou uma menor concentração de HPW na mistura reacional, a celulose permaneceu indiferente, e quanto maior a concentração de ácido, maior foi a conversão em NP's. Porém, o excesso de ácido gerou a aglomeração de partículas, uma vez que alta concentração de HPW dilatou a celulose cristalina de modo que as macromoléculas de celulose foram totalmente despolimerizadas e transformadas em nanopartículas amorfas em água.

Sendo assim, o maior desafio do uso do HPW, é a interação entre os locais ativos do HPW com a ligação β -1,4 glicosídica da celulose para reação de hidrólise ou etanólise. Ao utilizar o HPW que é um ácido de Bronsted, há a liberação de uma grande quantidade de prótons (H⁺) para o meio reacional, sendo de extrema importância o uso do solvente correto para melhorar a acessibilidade do catalisador a celulose.

Por fim, variou-se o solvente reacional, através da substituição da água por etanol. Comparando-se as amostras **A-NPC-1,0HPW** e **E-NPC-1,0HPW**, foi observado um aumento na %PW na estrutura quando se utilizou etanol no meio reacional. A água apresenta momento dipolar ($\mu= 1,87^{77}$) maior que o etanol ($\mu=1,69^{77}$) indicando que este terá uma maior interação com a superfície da glicose do que o etanol. Além disso, por ser menos volumosa, a superfície da celulose pode acomodar mais moléculas de H₂O vizinhas do que moléculas mais volumosas de etanol. A menor interação celulose- etanol permite que os ânions PW desbloqueiem as moléculas de etanol para interagir com a superfície da celulose. Sendo assim, houve o favorecimento da interação do PW na estrutura celulósica.

Análise térmica (TG/DTG)

Para entender o perfil de decomposição térmica das nanopartículas formadas, comparou-se as curvas de TG para a amostra E-NPC-1,0HPW e a CMC, demonstrando a mudança de massa e a taxa de degradação das amostras. conforme Figura 18.

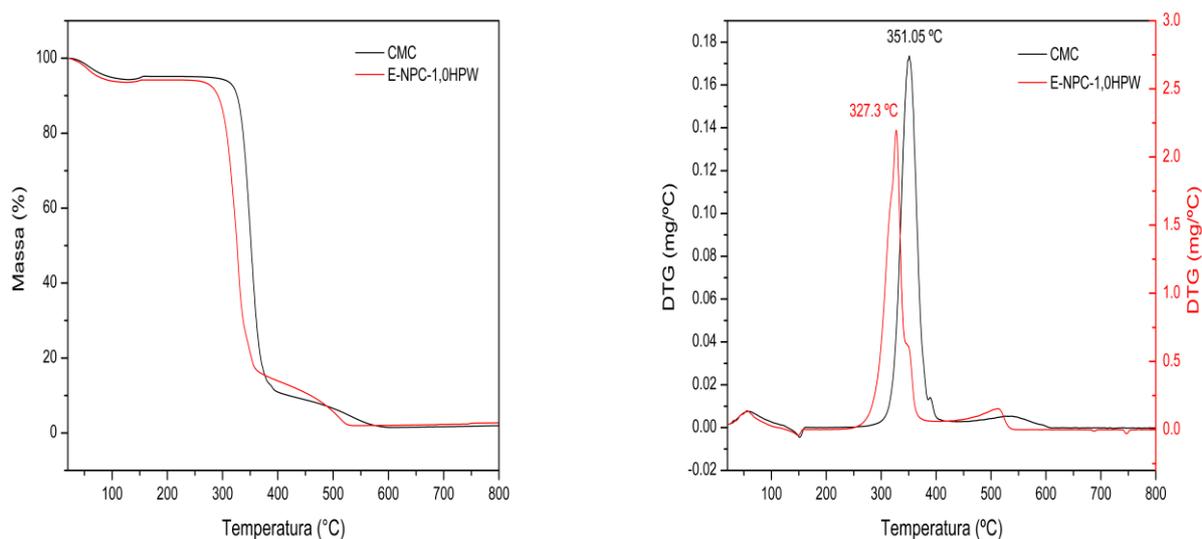


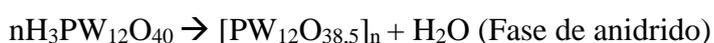
Figura 18. Curva de TG/DTG de E-NPC-1,0HPW e da CMC.

Como referência, foi utilizada o TG da microcelulose PA comercial (CMC), obtida por Evaristo 2019⁷³. Observa-se três curvas características, com perdas de massa em picos máximos em 58°C, 351°C e 537°C. Yang et al. (2007)⁷⁸ reportou em seu trabalho que para a celulose a faixa de

temperatura de decomposição está compreendida entre 315-400 °C, com um pico máximo de perda de massa em 355°C.

Lu et al. (2016)⁷⁹ relata que degradação térmica da celulose ocorre em 3 etapas: despolimerização, desidratação e decomposição de unidades de glicosil. Inicialmente a perda inicial é na faixa de 25-120 °C (6% de perda de massa) associado à evaporação da água.

Drago et al. (1997)⁸⁰ identificaram, a partir de TG que, quando o H₃PW puro é aquecido até 130°C, as moléculas de água fisicamente adsorvidas são removidas da estrutura do catalisador, formando o ácido tugstosfosfórico anidro. Quando o heteropoliácido é tratado de 150 a 250 °C, o ácido anidro é produzido, cuja máxima acidez está relacionada à remoção de todas as moléculas de água da estrutura cristalina. Se a temperatura continua a aumentar, a fase de anidrido é formada pela remoção dos prótons da estrutura cristalina que reagem com os oxigênios da rede liberando moléculas de água e diminuindo drasticamente a acidez do heteropoliácido. Após 400 °C, o catalisador começa lentamente a se decompor formando os respectivos óxidos. As reações podem ser vistas a seguir:



Comparando-se as curvas de TG/DTG da celulose microcristalina e a celulose nanocristalina, a temperatura máxima de degradação para CMC diminui de 351 °C para a 328 °C, correspondente a decomposição de unidades de glicosil. A diminuição da temperatura indica que a estabilidade térmica da CMC é maior do que a da E-NPC-1,0HPW. Isso pode ser explicado pelo fato de que a estabilidade térmica da celulose é afetada pela ordem cristalina, que é maior na forma microcristalina e, conseqüentemente, maior disponibilidade de cadeias poliméricas⁷⁹.

Além disso, para a etanólise com HPW, a existências de grupos P e W na superfície pode diminuir significativamente a temperatura de decomposição, além disso a área interna de estruturas individuais E-NPC-1,0HPW altamente ordenadas é mais resistente a tensões térmicas, levando a uma perda de peso relativamente mais lenta⁸¹.

Difração de raios-X (DRX)

A cristalinidade do CNC foi estudada por difração de raios-X, conforme Figura 19. Os padrões de difração têm máximos em $2\Theta = 15,5^\circ$, $16,5^\circ$ e $22,7^\circ$ no qual foi muito parecido com o encontrado experimentalmente, $2\theta = 14,9^\circ$, $16,6^\circ$ e $22,7^\circ$.

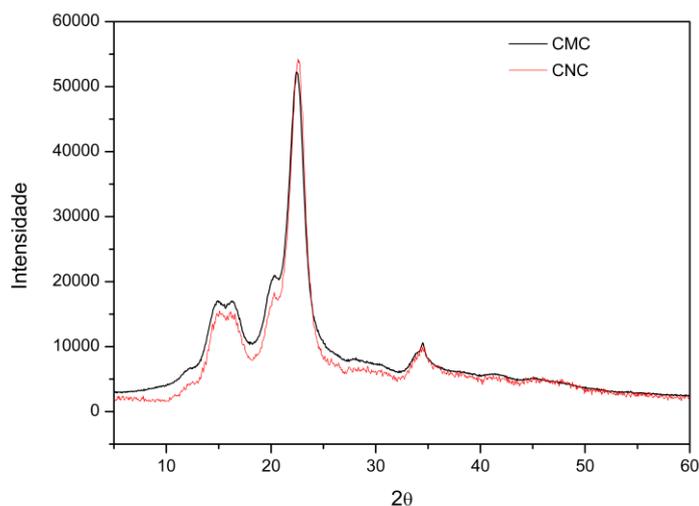


Figura 19. Difração de raio X da CMC e da CNC.

A ausência de picos característicos e intensos do HPW ($2\theta = 10,3^\circ$; $25,3^\circ$ e $34,6^\circ$) na amostra confirma que as espécies de tungstato apresentou uma alta dispersão sobre a estrutura da celulose nanocristalina.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As características morfológicas e as dimensões de nanopartículas são geralmente estudadas através da microscopia. A técnica mais convencional é através do MET, que fornece imagens de alta resolução, mas apresenta a desvantagem de agregação de partículas, principalmente no momento de preparação de amostra, conforme pode ser visto nas figuras abaixo

A fim de comparação, as CNC foram preparadas utilizando um meio ácido homogêneo (H_2SO_4), além de diferentes solventes: etanol e água, nas mesmas condições reacionais do HPW, obtendo-se as seguintes imagens de TEM (Figura 20 a Figura 27)

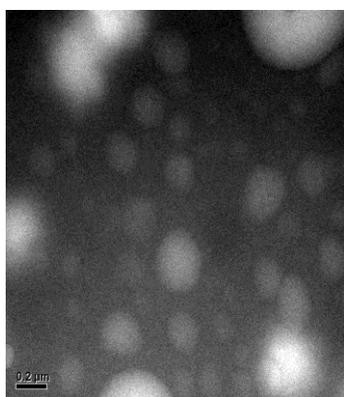


Figura 20. Padrão de CMC



Figura 21. A-NPC-0,1HPW

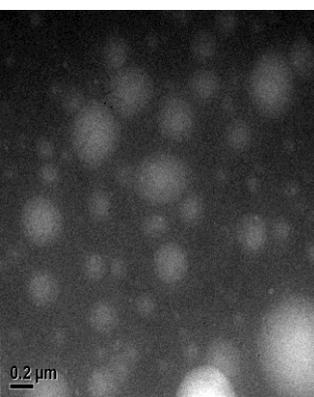


Figura 22. A-NPC-0,4HPW

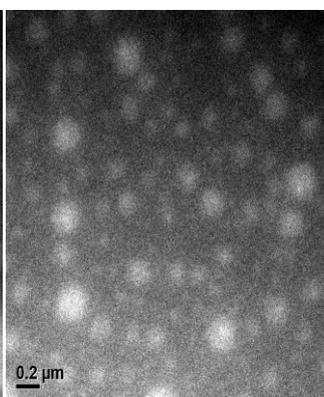


Figura 23. A-NPC-0,7HPW

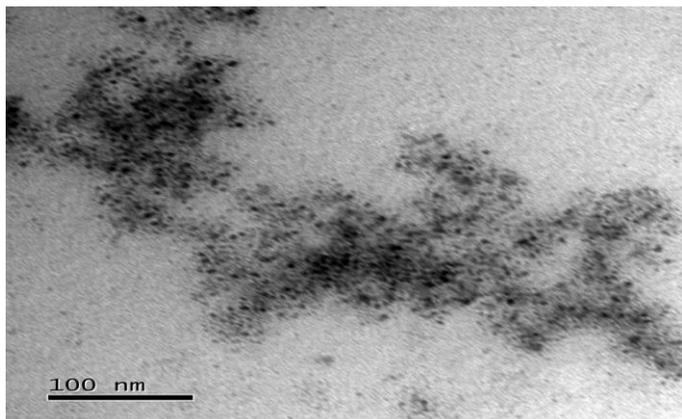


Figura 24. A-NPC-1,0HPW

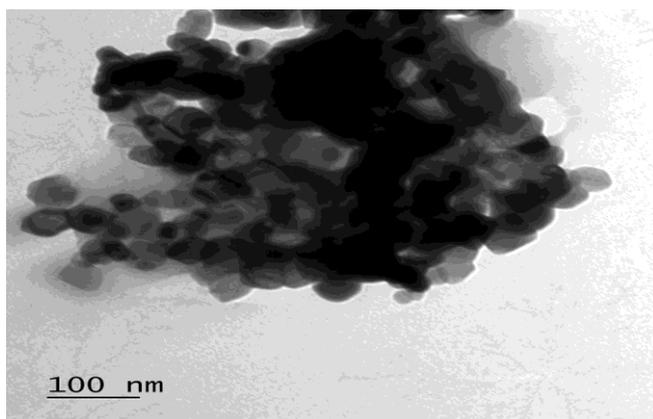


Figura 25. E-NPC-HPW

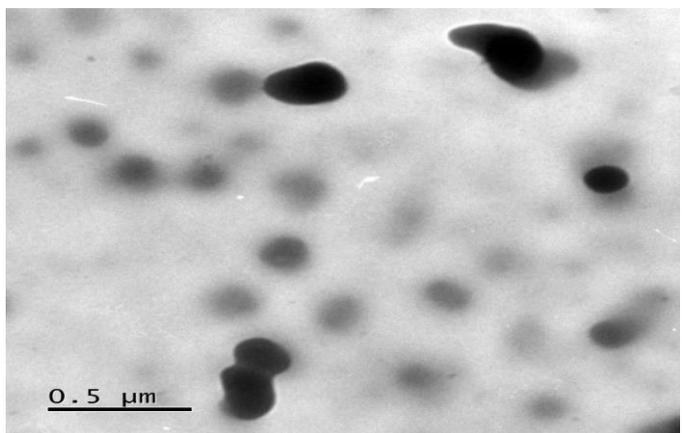


Figura 26. E-NPC-H₂SO₄

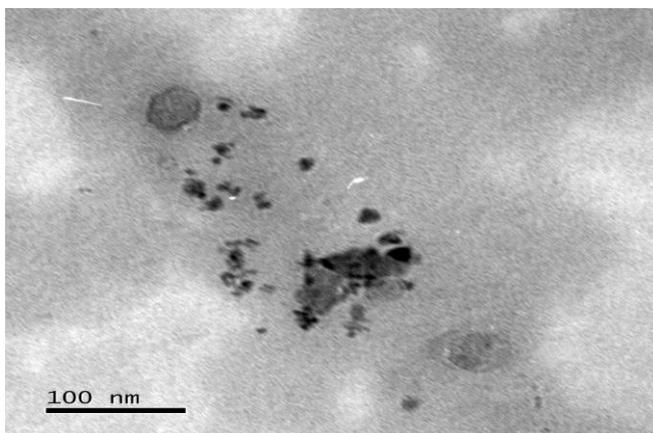


Figura 27. A-NPC-H₂SO₄

Pode-se ver claramente que as CMCs foram quebradas e degradadas após a hidrólise usando HPW, pois com uma maior acidez de Brønsted, é mais favorável a quebra nas ligações β -1,4 glicosídicas da celulose.

À medida que aumentou-se a $[H^+]$ no meio aquoso, formou-se estruturas esféricas e de tamanhos irregulares cada vez menores e por fim, observou-se um aglomerado de partículas menores que 200nm, o que pode ser observado nas Figuras 21 a 24.

Segundo a literatura⁷⁸, o tamanho médio de cristalitos de HPW obtido por MET varia de 50 a 500 Å para partículas isoladas ou aglomeradas dependendo do suporte. Quando se compara as Figuras 24 e 25, onde a diferença é apenas o solvente reacional, se observa que no meio aquoso houve uma maior redução no tamanho e formato mais regulares em relação ao meio etanólico que apresenta partículas maiores e formatos cilíndricos aglomerados na estrutura.

Comparando-se com as imagens de MET que se utilizou o H₂SO₄ no processo (Figuras 26 e 27), observa-se que houve um aumento no tamanho de partículas e formato esférico irregular quando se utilizou etanol. Já quando foi utilizada a água como solvente, as partículas apresentam diversos formatos irregulares e aglomerados, não atendendo ao objetivo proposto⁴².

O mecanismo reacional do ácido com a CMC pode ser observado na Figura 28. O ácido atua como um catalisador protonando o átomo de oxigênio da ligação glicosídica na cadeia celulósica. Em seguida, o grupo instável carregado positivamente sai da cadeia polimérica e é substituído pelo grupo hidroxil da água. Posteriormente, os grupos H_2SO_4 e OH produzem o "sulfato de celulose" que resulta em superfície carregada negativamente dos cristalitos de celulose⁴².

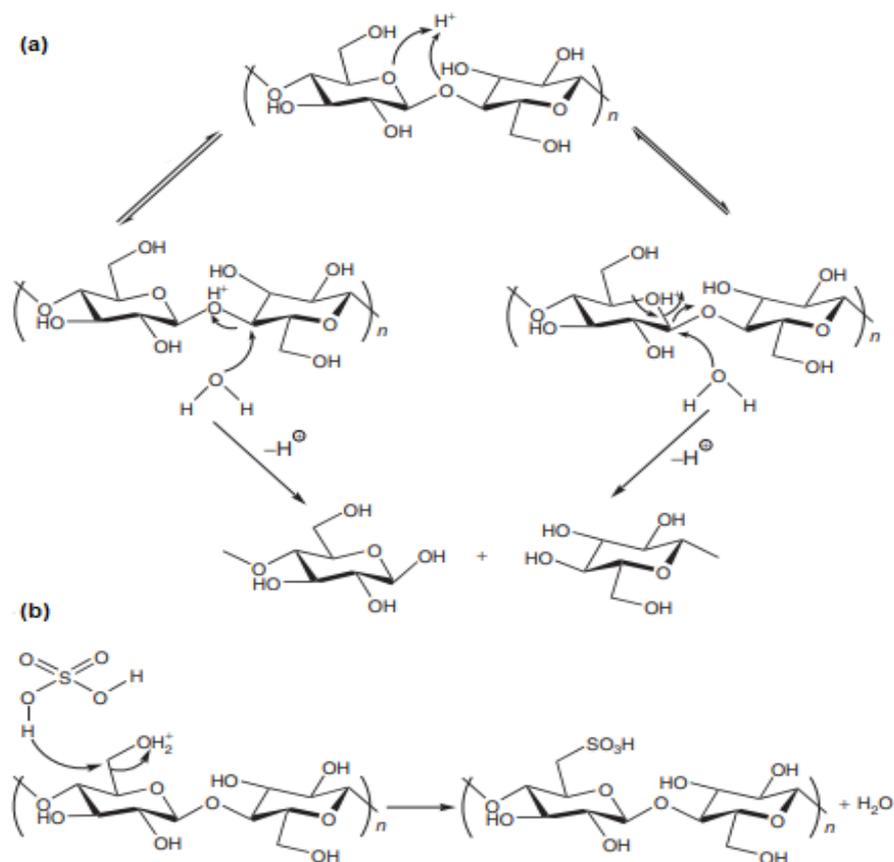


Figura 28. Mecanismo de hidrólise ácida da cadeia de celulose e (b) esterificação de nanocristais de celulose⁴³.

Isso sugere que a CMC é mais suscetível a uma redução no tamanho da partícula à medida que há a eliminação de regiões amorfas pelo HPW. Assim, pode-se concluir que a CNC obtida neste estudo resultou em uma distribuição de diâmetro estreito e apresentou uma distribuição de tamanho menor em comparação com a CMC.

Sendo assim, das concentrações de HPW testadas para a obtenção da nanocelulose, observa-se que a melhor molaridade empregada foi a de 1,0M, e por isto que a próxima etapa será utilizada apenas essa molaridade para os próximos experimentos, Figura 29.

PARTE 2

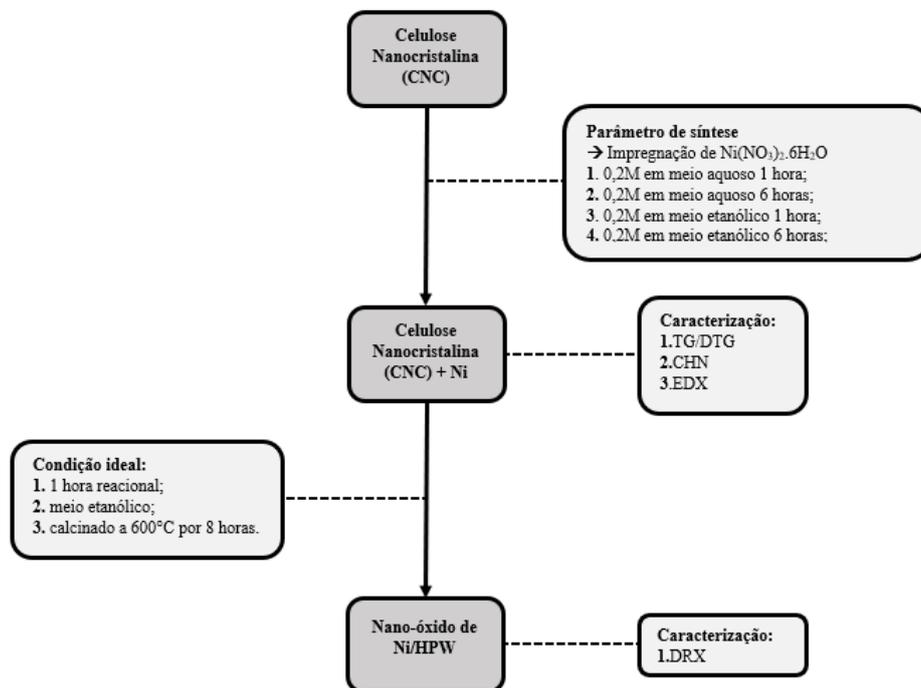


Figura 29. Síntese do óxido nanoestruturado.

Análise elementar (CHN, FRX/EDX E TG/DTG)

Após a obtenção da melhor concentração de H^+ para a produção da CNC, foi-se acrescentado o Ni^{2+} a estrutura, a fim de se utilizar a nanocelulose apenas como *template* para a formação de nanopartículas do metal. A Tabela 9 apresenta o resultado das composições químicas da CNC impregnada com Ni^{2+} , variando-se apenas o tempo reacional.

Tabela 9. Análise elementar das CNC impregnadas com Ni^{2+} variando o tempo reacional.

Amostra	%C ^a	%H ^b	%O ^d	%PW ^c	%Ni	%H ₂ O ^e
6A-NPC-HPW/Ni	21,48	2,72	45,03	25,39	0,66	4,72
1A-NPC- HPW/Ni	39,33	5,66	47,67	1,38	0,44	5,52
6E-NPC- HPW/Ni	57,80	8,73	19,85	5,65	2,06	5,91
1E-NPC- HPW/Ni	36,98	7,28	42,46	7,33	1,52	4,53

*O dado apresentado foi realizado em base seca⁷². ^aValor determinado por CHN. ^bValor determinado por CHN subtraído a %H da água. ^cValor determinado por FRX/EDX. ^dValor teórico calculado a partir da % de C,H,PW e H₂O. ^eValor determinado por TG.

Os dados da Tabela 9 foram divididos em 2 conjuntos para análise:

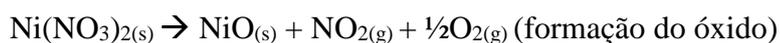
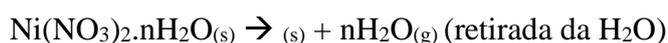
(a) **1A-NPC- HPW/Ni** e **6A-NPC- HPW/Ni**, observou-se que quanto maior o tempo reacional, há uma maior % de PW e de Ni²⁺ contida na CNC. Sendo assim, constatou-se que houve uma interação entre os ânions de Keggin e os grupos funcionais na superfície da CNC⁸⁰. Isso aconteceu porque a hidrólise na região amorfa levou a degradação da região cristalina quando o tempo reacional aumentou resultando em uma redução na cristalinidade (Figura 19), porém uma maior inserção de PW e Ni²⁺ na estrutura.

(b) **1E-NPC-- HPW/Ni** e **6E-NPC- HPW/Ni** verificou-se que à medida que aumenta o tempo reacional, há o aumento da %Ni²⁺ e a redução da %PW. Isto porque houve a substituição parcial dos prótons do heteropoliácido do tipo Keggin por cátions monovalentes maiores podendo levar a um polioxometalato insolúvel em etanol, além de ter reduzido a quantidade de sítios de Bronsted.

Análises térmicas (TG/DTG)

Para entender o perfil de decomposição térmica das nanopartículas, foram avaliadas as curvas de TG/DTG para todas as amostras impregnadas com Ni²⁺ em sua estrutura, a fim de apresentar o comportamento nas condições operacionais desejadas para o produto final.

De Andrade *et al.* (2018)⁸² relataram através da análise térmica a decomposição do Ni(NO₃)₂.6H₂O até a temperatura de 1000°C, observaram o envolvimento de 2 perdas de massa principais. A primeira perda (entre 30 e 200°C) as moléculas de água fisicamente adsorvidas são removidas da estrutura do catalisador, formando o Ni(NO₃)₂; a segunda perda (200 a 1000°C) atribui-se a formação de NiO com possível saída de NO₂ e O₂. As reações podem ser vistas a seguir:



Como nas amostras houve a impregnação do Ni²⁺ derivado do Ni(NO₃)₂ e de PW inserido após a hidrólise com HPW. Ao longo da degradação térmica, houve a formação do WO₃ e do NiO. A análise térmica ocorreu para todas as amostras até a temperatura de 1000°C, mas a decomposição térmica de cada material ocorreu de forma variada, conforme os dados expressos na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados da análise termogravimétrica das amostras analisadas em atmosfera de ar sintético.

Amostra	Zonas de Decomposição	Pico Máximo (°C)	Perda de massa (%)	Intervalo de Temperatura (°C)
6A – NPC- HPW/Ni	1	60,90	4,73	0-130
	2	291,07	31,02	130-310
	3	324,86	21,03	310-360
	4	445,12	17,78	360-530
	Resíduo		25,70	530-600

1A – NPC- HPW/Ni	1	54,49	5,55	0-130
	2	334,35	68,05	130-360
	3	361,97	13,20	360-390
	4	470,31	11,64	390-490
	Resíduo	-	1,99	490-560
6E – NPC- HPW/Ni	1	58,69	5,044	0-130
	2	325,28	52,01	130-360
	3	376,00	14,46	360-390
	4	461,28	19,22	390-490
	Resíduo		7,80	490-580
1E – NPC- HPW/Ni	1	52,22	4,98	0-130
	2	320,91	30,86	130-330
	3	348,37	25,60	330-380
	4	426,75	23,60	380-450
	Resíduo		14,18	590-660

Para todas as amostras observaram-se 4 eventos de perda de massa. No primeiro evento, em todos os casos, houve uma pequena perda de massa entre 35 e 200 °C, referentes à evaporação de água fisicamente e quimicamente adsorvida nas amostras.

O segundo evento corresponde a degradação do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e formação do NiO. Nas amostras, a temperatura foi na faixa de 290-325 °C.

O terceiro evento corresponde basicamente ao processo de degradação da celulose, que é composto por outros processos como despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas. Observa-se que há uma mudança no perfil de degradação após a aplicação da hidrólise com HPW. A degradação térmica das amostras (325-365°C) procedeu a temperaturas mais altas do que com a celulose pura (351°C). Este comportamento era esperado dado que a introdução de grupos PW na superfície da celulose após a hidrólise aumentou a estabilidade térmica da NC. A amostra 6A – NPC-HPW/Ni foi a única que reduziu a estabilidade térmica. Isso porque com o aumento do tempo reacional, houve a redução da região cristalina da celulose e conseqüentemente apresentou uma menor estabilidade.

O quarto evento, que está compreendido na 420-470 °C é o início da formação do WO_3 ortorrômbico.

O resíduo correspondente ao óxido mais estável de níquel a altas temperaturas, no caso o NiO e o óxido de WO_3 . O aumento do peso final com o carregamento de HPW pode ser explicado

pelo fato de que o resíduo compreende a compostos de Ni em outros números de oxidação e óxido de tungstênio formado após tratamento térmico a alta temperatura (superior a 400 °C) de HPW.

Com a introdução do PW e do Ni nas estruturas da CNCs após a hidrólise, houve uma estabilidade térmica maior. Isto deveu-se à menor quantidade de danos nas regiões cristalinas e na estrutura da superfície durante as condições experimentais durante o processo de hidrólise com HPW e Ni²⁺.

Difração de raios X da nanopartícula que contém níquel.

O objetivo dessa análise de DRX foi confirmar se o níquel interagiu com a estrutura previamente caracterizada da CNC e se esta estrutura serviu como *template*. Em geral, os 3 picos cristalinos característicos da celulose são $2\theta = 14,9^\circ, 16,6^\circ, 22,7^\circ$ (vide Figura 19). O que não foi encontrado ao longo do DRX em nenhuma das amostras abaixo, demonstrando a eficiência do método de calcinação do *template*⁸³.

A CNC desempenha um papel primordial na formação dos diferentes óxidos ajustados na morfologia da estrutura da CNC. Foram utilizados os H₃PW e o Ni(NO₃)₂, ambos calcinados a 600°C, a efeito de comparação com as amostras.

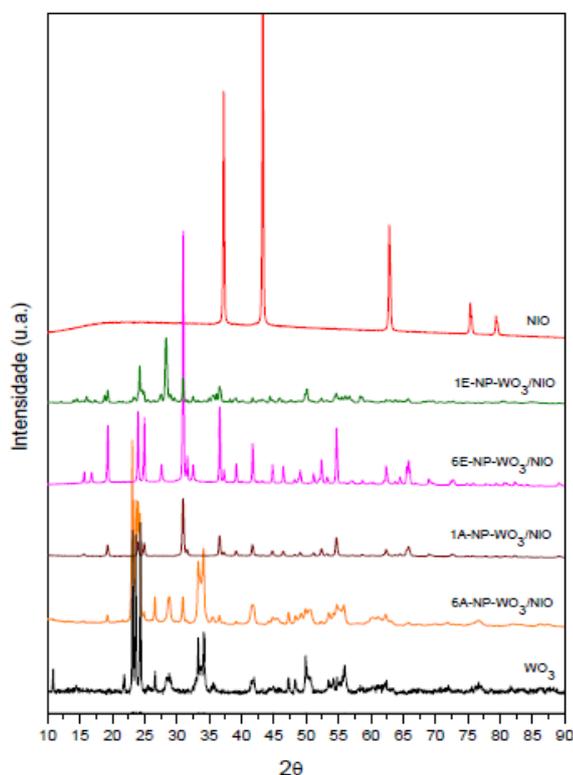


Figura 30. Difração de raio X das amostras e dos padrões de WO₃, NiO obtidos a 600°C.

O WO_3 foi formado pela decomposição do ácido tungstíco após a calcinação das amostras. Este pode apresentar diferentes morfologias, tais como: triclínico, monoclínico, ortorrômico e tetragonal, o que depende fortemente do método de preparação empregado e da temperatura de calcinação usada para a decomposição do precursor. A fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente é o WO_3 monoclínico, que se transforma na modificação ortorrômica a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 31 e 32). Portanto, após esfriar o material que havia sido calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$, houve a mistura das duas fases como é constatado em todos os DRX das amostras^{84,85}.

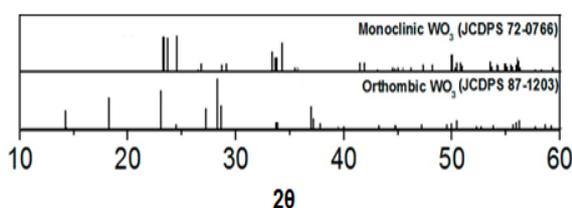
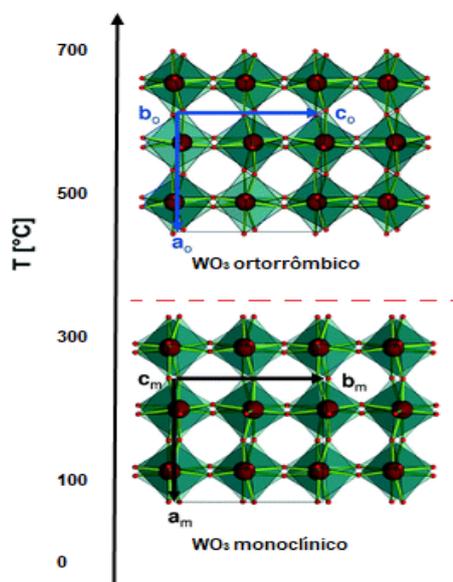


Figura 32. Padrões de DRX do WO_3 nas fases ortorrômicas e monoclínicas⁸⁶.

Figura 31. Estrutura cristalina do WO_3 monoclínico e ortorrômico⁸².

O DRX padrão do NiO apresentado na Figura 34 apresenta os principais picos de difração em: $37,80\text{ }^\circ$, $43,45\text{ }^\circ$, $62,82\text{ }^\circ$, $75,20\text{ }^\circ$ e $79,90\text{ }^\circ$, listadas como planos de cristal (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Todas as reflexões podem ser indexadas à fase cúbica de face centrada (*fcc*)⁸⁷ (Figura 33), sendo confirmado pela análise de DRX a formação do NiO .

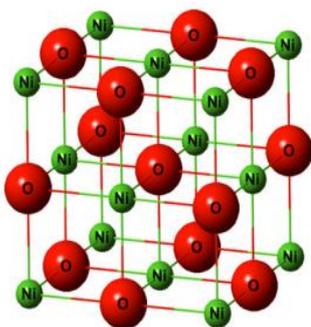


Figura 33. Estrutura cristalina do NiO⁸².

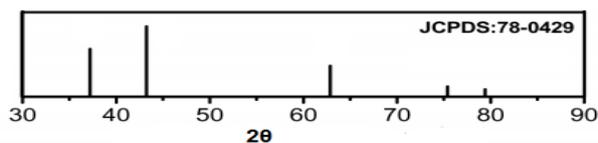


Figura 34. Padrão de DRX para o NiO⁸⁸.

Um pico característico que foi observado em todas as amostras foi da estrutura cristalina do NiWO₄⁸⁹ (Figura 36), correspondente a estrutura monoclinica do tipo wolframita com grupo espacial P2/C. Nesta estrutura, os átomos de O são hexagonais, compactados e os íons metálicos ocupam um quarto de todos os sítios octaédricos, conforme pode ser visto na Figura 35.

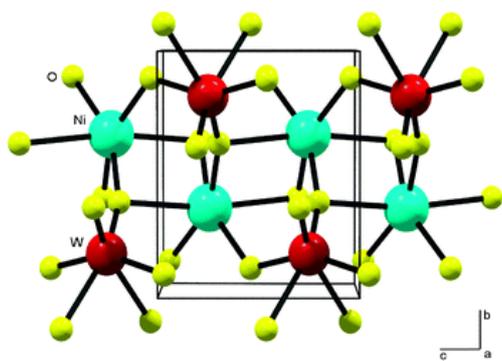


Figura 35. Estrutura cristalina do NiWO₄⁸².

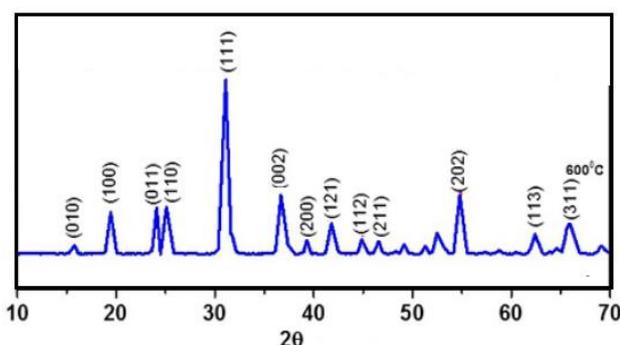


Figura 36. Padrão de DRX do NiWO₄⁹⁰.

Comparando-se o gráfico de DRX obtido das amostras com os padrões reportados pelo banco de dados JCPDS, pôde-se observar a formação de WO₃ presentes em 2 fases cristalinas (monoclinica e ortorrômbica), o NiO e o NiWO₄.

Os difratogramas obtidos das amostras calcinadas revelam que um aumento de tempo reacional promove o rearranjo das espécies do WO₃ sobre a área superficial da CNC, promovendo um melhor mecanismo de dispersão, o que faz com que a adsorção seja mais eficiente e as amostras apresentem picos mais característicos.

O pico em $2\theta = 43^\circ$ e 45° Característico do NiO não pode ser totalmente assinalado, pois está sobreposto ao pico do WO₃ na fase monoclinica. À medida que as horas reacionais aumentam e muda-se o solvente, observa-se a presença de picos característicos do NiO em maior evidência.

Além disso, os picos da fase NiO aumentam suas intensidades e há a redução dos picos da fase WO₃, quanto menor for o tempo reacional.

Com a remoção do *template* após a calcinação, observou-se que o WO₃ e o NiO se reorganizaram, reduzindo a intensidade de algumas linhas e assim, formando novas ligações entre eles, no caso o NiWO₄, de modo a restabelecer o equilíbrio. A formação do óxido complexo NiWO₄ pode ser identificada a partir dos picos padrões de DRX⁹¹, inferido nos ângulos $2\theta = 19, 31, 42, 44, 66$.

Para cada amostra foi aplicada a equação de *Debye-Scherrer* utilizando os picos de maior intensidade para cada óxido formado na amostra e também por sofrer menos influência dos ruídos do equipamento. O diâmetro do tamanho de cristalito (D) das nanopartículas de NiO, WO₃ e do óxido misto NiWO₄ encontrados nas amostras está demonstrado na Tabela 11.

Tabela 11. Tamanho dos cristalitos de cada amostra.

Amostra	Tamanho dos cristalitos (nm)		
	NiO	WO ₃	NiWO ₄
NiO	40,1	-	-
WO ₃	-	44,3	-
6A-NP-WO ₃ /Ni	40,9	41,1	38,6
1A-NP-WO ₃ /Ni	28,2	30,9	31,3
6E-NP-WO ₃ /Ni	44,3	43,8	45,3
1E-NP-WO ₃ /Ni	19,6	23,5	24,8

Com esses dados e constatando que a melhor condição foi a de 1 hora, etanol para a produção de nanopartículas impregnadas com metal, para a próxima etapa (Figura 37) foi realizada uma mudança na concentração do metal na síntese e apresentados resultados que comprovaram o tamanho e formato do metal após sua calcinação.

PARTE 3

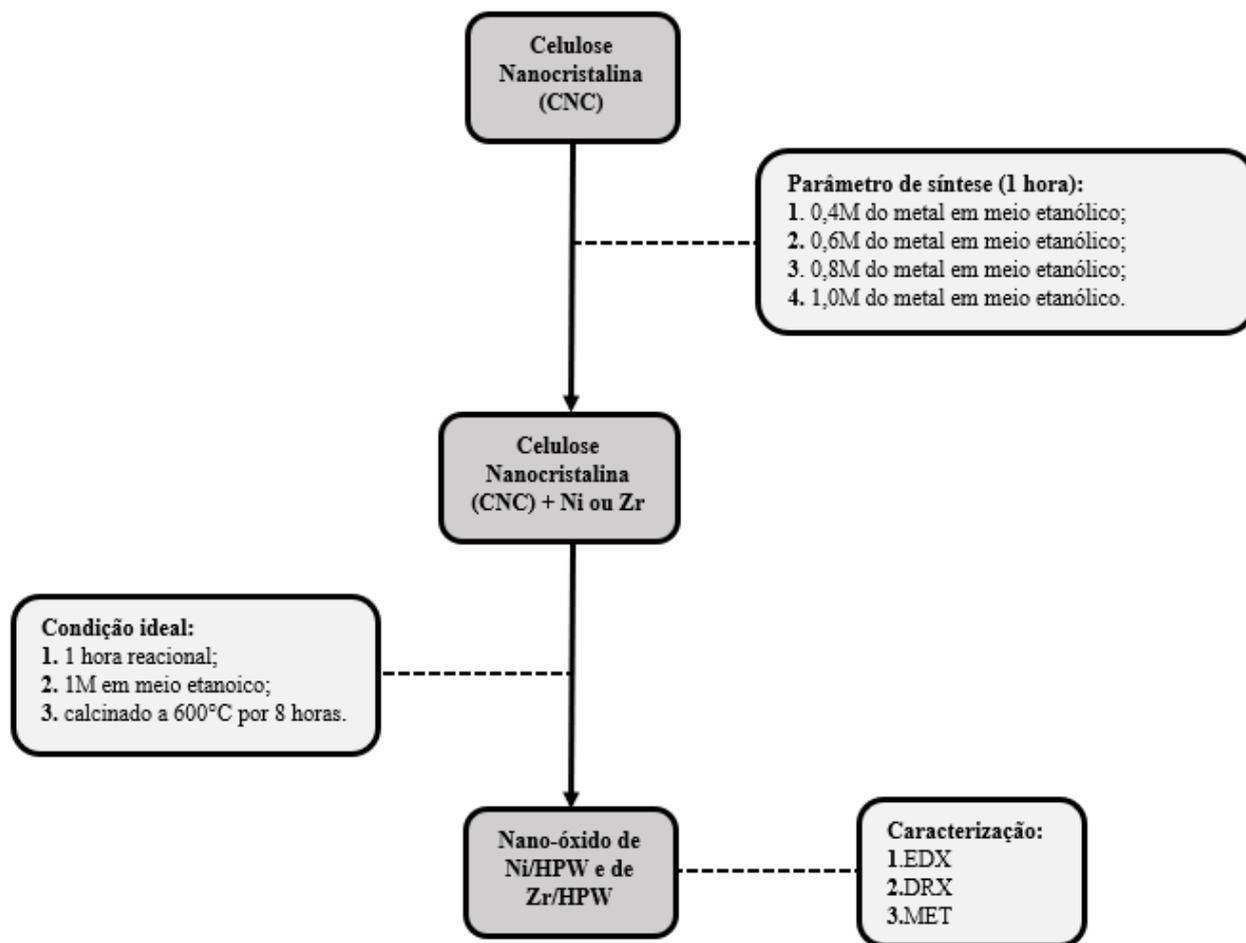


Figura 37. Síntese de melhores condições reacionais e aplicação de outro metal.

Fluorescência de Raios X (FRX/EDX)

A Tabela 12 representa os dados obtidos da análise composicional por FRX/EDX dos nano-óxidos formados com a Zr e com o Ni, alterando a concentração do metal na reação de impregnação.

Tabela 12. Porcentagem de metal no nano-óxido misto de níquel e de zircônio.

	CONCENTRAÇÕES (MOL.L ⁻¹)					CONCENTRAÇÕES (MOL.L ⁻¹)			
	0.4	0.6	0.8	1.0		0.4	0.6	0.8	1.0
NI	83,19	71,30	73,64	82,88	ZR	67,11	63,43	48,67	64,93
W	14,99	23,88	24,25	15,43	P	29,35	32,83	43,29	31,32
P	0,31	0,57	0,56	0,37	W	1,08	0,86	6,88	1,28
OUTROS	1,51	4,25	1,55	1,32	OUTROS	2,46	2,88	1,16	2,47

Na medição EDX da nanopartícula do óxido misto tanto com zircônio, como para o níquel, os elementos Zr, P e W e Ni foram observados na amostra, mostrando que todos os elementos foram introduzidos com sucesso na nanocelulose⁹².

Para a série de molaridades do metal testado, houve dois cenários em que a porcentagem de Ni remanescente na estrutura após a calcinação foi maior, 0.4 e 1.0M. Infere-se que durante a impregnação com a solução de nitrato de níquel na segunda etapa de impregnação, as espécies de HPW foram redispersas para a entrada do Ni. Assim, o W e P ficaram depositadas principalmente na superfície externa, gerando assim partículas com maior concentração de níquel na estrutura.

Este resultado sugere a interação de WO_x com ZrP sob condições ácidas. No entanto, a formação de clusters de Keggin não é provável na superfície de ZrP sem se ter a coordenação Zr^{4+} para quatro pontes de átomos de oxigênio de tungstato⁹³, conforme pode ser observado na Figura 38.

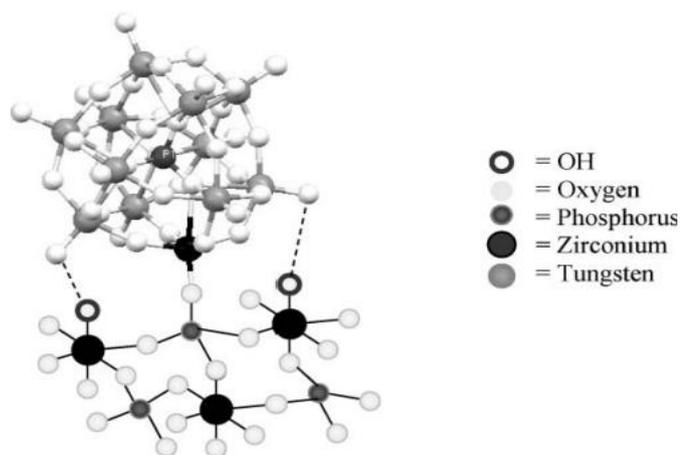


Figura 38. Possível interação do clunster de Keggin com a superfície $Zr - PO_4$ ⁹³.

Zhang et al. (2009)⁹⁴ sugere que a força atrativa de ZrPWO é aumentada pela substituição do íon W^{6+} pelo íon Zr^{4+} . ZrO_2 é um óxido que apresenta tanto a acidez de Bronsted como a de Lewis, após a formação do óxido misto, a coordenação de zircônio afetou a acidez do Zr, que passou a ser tetraedricamente coordenado, sendo apenas ácido de Lewis. Assim, na ZrHPW, Zr^{4+} é introduzido na molécula de HPW trocando parcialmente H^+ por Zr^{4+} .

Como a diferença de molaridade não afetou tanto na estrutura do nano-óxido formado e a quantidade remanescente ficou próxima, uma vez que pode ter erros sistemáticos no processo. Foi padronizado o restante das análises utilizando a concentração de 1 molar de solução metálica na síntese das nanopartículas

Difração de raios X da nanopartícula que contém zircônia.

Como já foi apresentado o resultado da nanopartícula com níquel, nesta sessão será apresentada apenas o difratograma do nano-óxido da zircônia calcinada, pois a do níquel já foi apresentada na parte 2.

A Figura 39 mostra os difratogramas das amostras obtidas após a calcinação da zircônia com a CNC para 1,0M de solução de Zr. O objetivo deste estudo é para confirmar que a Zr foi dispersa junto ao HPW, formando um nano óxido misto.

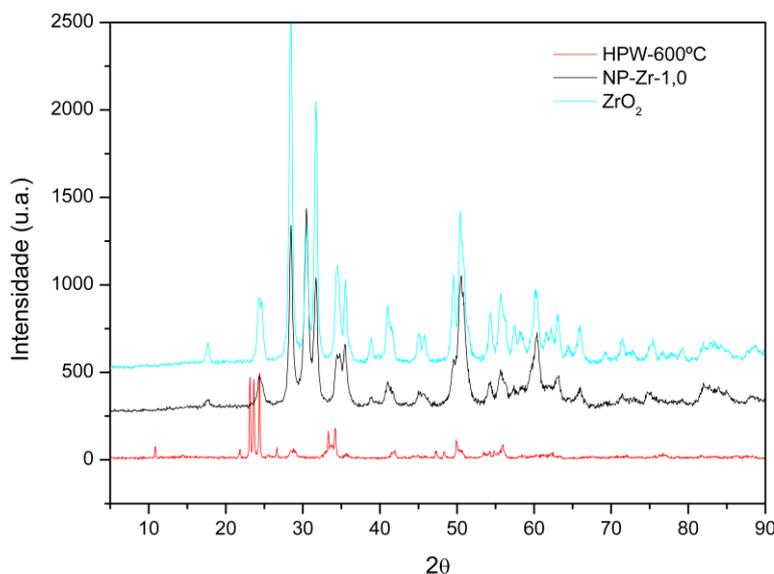


Figura 39. Difração de raio X da amostra e do padrão HPW obtidos a 600°C.

O difratograma apresentado mostrou picos de difração correspondentes a ZrO_2 provavelmente devido ao desmembramento da rede $Zr - O - P$. O ZrO_2 pode ser apresentado por três polimorfos cristalográficos: monoclinico, tetragonal ou cúbico. Uma série de picos característicos dessa estrutura podem ser identificados: $2\theta = 30,45^\circ, 35,5^\circ, 50,55^\circ, 60,4^\circ, 63,0^\circ, 75,15^\circ, 81,95^\circ$, que são característicos da fase cúbica ZrO_2 .

Os principais picos citados na literatura para o HPW foram $2\theta = 10,3^\circ; 25,3^\circ$ e $34,6^\circ$. No caso da Zr suportada no HPW o pico em $34,4^\circ$ pode não ser correspondente ao ácido, pois pode estar sobreposto ao pico característico da Zr na fase monoclinica. Observa-se a evidencia da presença da estrutura cristalina do hpw nos picos próximos a $2\theta = 22^\circ, 44^\circ$ e 55° Característicos do WO_3 monoclinico no difratograma da zircônia.

Segundo Rao et al. (2006)⁹³ a ausência de picos intensos de HPW nas amostras confirmam que as espécies de tungstato enxertadas não se formam agregados com características do Keggin e afirma que estudos anteriores confirmam que HPW disperso sobre sólidos porosos, como carbono,

SiO₂ e alumina não dá origem a características de difração para carregamentos abaixo 40% em peso de HPW.

Com a remoção do *template* após a calcinação, permitiu-se que o WO₃ e o ZrO₂ se reorganizassem, reduzindo a intensidade de algumas linhas e assim, formando novas ligações entre eles, no caso o ZrHPW, de modo a restabelecer o equilíbrio. Observa-se que a formação do complexo ZrHPW podem ser identificadas a partir dos picos padrões de DRX, inferido nos ângulos $2\theta = 25,23^\circ, 29,25^\circ, 34,50^\circ$, respectivamente, em que algumas diferenças ocorrem por causa da troca parcial do H íon com o íon Zr⁹⁵.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O tamanho das partículas inicialmente está na faixa do obtido por MET (200-400nm), que é a CMC (Figura 20). Ao ser calcinado a celulose degradou, restando apenas os nano-óxidos em menor tamanho. Assim, a morfologia das partículas de metal e tamanho foram investigadas usando TEM.

Pela análise em TEM, verifica-se aglomerados de partículas, uma vez que não foi possível realizar uma boa preparação das amostras, já que os solventes (tolueno, etanol, glicerina, hexano, água) utilizados não dispersaram completamente as amostras.

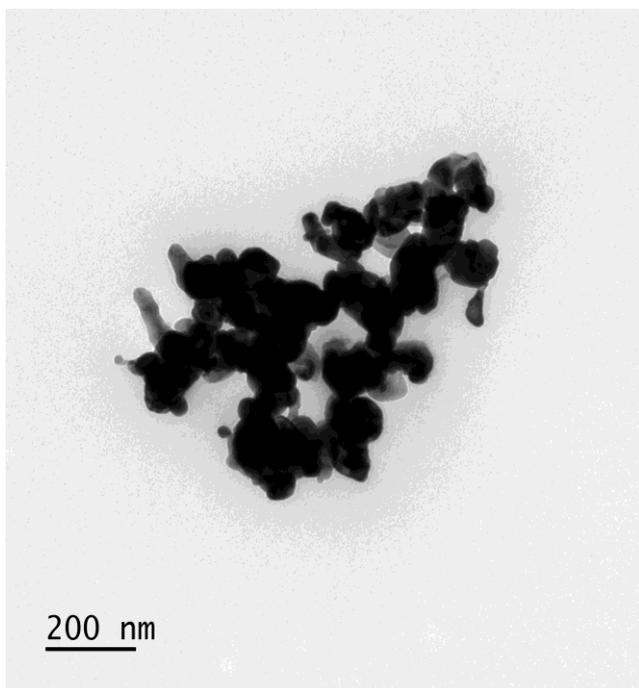


Figura 40. NP - Ni - 1,0

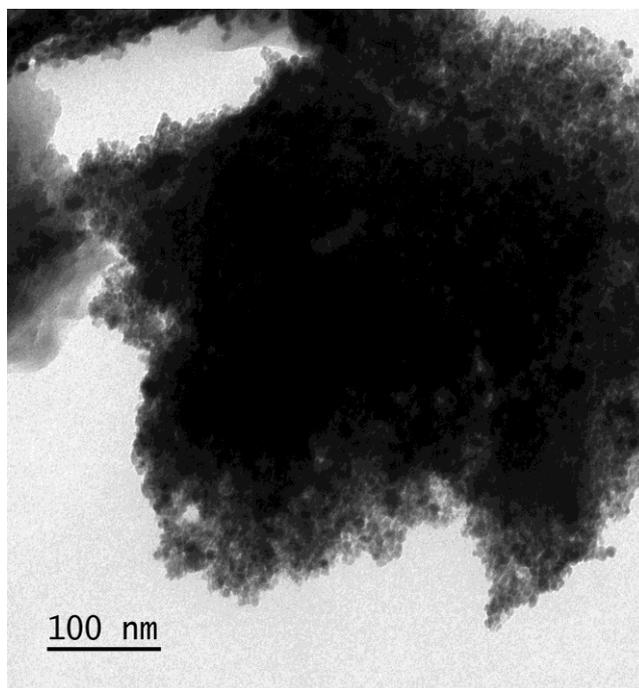


Figura 41. NP- Zr - 1,0

Observa-se que as nanopartículas sintetizadas de níquel (Figura 40) mostraram uma morfologia irregular, em forma de bastonetes. Portanto, com a imagem não se pode afirmar o tamanho da partícula com precisão.

Outra percepção estrutural foi obtida na medição de TEM da zircônia (Figura 41). Pode-se ver que as nanopartículas de zircônia apresentam uma morfologia regular, em forma arredondadas⁹⁶ e apresentam um tamanho visualmente na faixa de 15 a 65 nm de diâmetro.

CAPÍTULO 3 – BIOGÁS

3.3. Biogás

O biogás é produzido pela digestão anaeróbica ou fermentação de compostos orgânicos, oriunda de diversas fontes, como: resíduos agrícolas, resíduos de poda de árvores, resíduos animais, lixo doméstico, resíduos industriais, esgoto, entre outros⁹⁷.

O processo de formação do biogás ocorre em 4 etapas de interações metabólicas microbianas, na ausência de oxigênio livre: (1) Hidrólise: consiste na quebra de moléculas complexas (proteínas, carboidratos e lipídios) que são decompostas em monômeros e oligômeros solúveis (açúcares, aminoácidos, glicerol e ácidos carboxílicos de cadeia longa); (2) Acidogênese: onde as bactérias fermentativas acidogênicas transformam os compostos orgânicos de cadeia simples, geralmente de cadeia curta (volátil) em ácidos, cetonas e álcoois. (3) Acetogênese: ocorre através da fermentação de hidratos de carbono e promovem a formação de acetato, CO₂ e H₂. (4) Metanogênese: neste estágio, as arqueas metanogênicas (bactérias que vivem em meios estritamente anaeróbios e que obtêm energia através da produção de metano) convertem principalmente o acetato, o H₂ e o CO₂ em CH₄^{98,99}.

O biogás é um produto gasoso constituído por uma mistura principalmente de CH₄ (55 - 70% volume) e CO₂, (27 - 44% volume), e em menor quantidade apresenta outras impurezas, cuja concentração pode variar significativamente dependendo da matéria-prima e da tecnologia de digestão utilizada^{100,101}.

Portanto o valor energético do biogás, está condicionado pela concentração de metano, dentre 20 a 25 MJ/m³, comparada com 33 a 38 MJ/m³ do gás natural¹⁰².

A composição do biogás varia dependendo das características da biomassa e das condições de operação, como o oxigênio, pH, temperatura, disponibilidade de nutrientes, biodigestor, tempo de retenção, taxa de degradação e outros¹⁰³.

Componentes contaminantes

Um problema na produção do biogás é a presença de impurezas, que são ácido sulfídrico (H₂S), hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂), amônia (NH₃), oxigênio (O₂) e monóxido de carbono (CO). Além disso, o biogás bruto é saturado com água, partículas de poeira, siloxanos, aromáticos e compostos halogenados. Os efeitos de várias impurezas no biogás são descritos na Tabela 13.

Tabela 13. Impurezas do biogás e seus efeitos¹⁰⁴.

Impurezas	Consequências
H ₂ O	Corrosão e entupimento dos motores de combustão. Redução no poder calorífico
H ₂ S	Formação de SO ₂ e SO ₃ são formados devido à combustão, que são mais tóxico do que o H ₂ S e causa corrosão no motor
CO ₂	Redução no poder calorífico
NH ₃	Corrosão ao reator quando se dissolve na água leva a um aumento propriedades anti-detonantes de motores; causa a formação de NO _x .
O ₂ /ar	Misturas explosivas
Cl ⁻	Corrosão em motores de combustão
F ⁻	Corrosão em motores de combustão
poeira	Entupimento no motor de combustão
hidrocarbonetos	Corrosão em motores devido à combustão
siloxanos	Formação de SiO ₂ e quartzo microcristalino devido a combustão; Entupimento do reator.

Uma das propriedades mais interessantes do biogás é seu potencial energético, devido a elevada presença de CH₄. No entanto, a composição do biogás afeta às possibilidades de seu aproveitamento e uma elevada concentração de impurezas pode torná-lo energeticamente inviável, uma vez que pode gerar uma corrosão precoce, diminuindo tanto o rendimento, quanto a vida útil do motor térmico utilizado, além de prejudicar o processo de queima, tornando-o menos eficiente¹⁰⁵.

Existem vários métodos de purificação de biogás disponíveis, tais como: absorção em soluções aquosas; adsorção química de contaminantes em adsorventes sólidos, e processos biológicos como tiobactérias quimiotróficas servindo como agentes de oxidação S em biofiltro¹⁰⁵.

Aplicações do biogás

A presença acentuada de CH₄ e CO₂ no biogás, torna-o atrativo ambientalmente, pois são gases de efeito estufa (GEE) e com isso ocorre uma potencial redução da poluição causada ao meio ambiente, além de ser um biocombustível alternativo, sustentável e amigavelmente correto¹⁰⁶.

Outra aplicação é no setor energético, pois apresenta praticamente as mesmas aplicações desenvolvidas para o gás natural. As principais aplicações são: obtenção de calor por combustão direta; motores para a geração de eletricidade com e sem recuperação de calor (cogeração); sistemas de cogeração; integração à rede de gás natural e combustível para veículos motorizados. No meio rural, o biogás é utilizado como fonte para a obtenção de chama em fogões, contribuindo para a proteção do solo, ar e vegetação lenhosa¹⁰⁷.

No entanto, há uma crescente importância em pesquisas que tratam da adequação e desenvolvimento de tecnologias que garantam rotas energéticas eficazes para a conversão do biogás bruto em produtos de maior valor agregado e de maior aplicação⁹⁷. Dos principais problemas relacionados ao uso direto do biogás em motores de combustão interna e turbinas a gás, essencialmente é a emissões elevada de substâncias tóxicas e baixa eficiência gasosa¹⁰⁸.

Uma abordagem atrativa é converter o biogás usando a reforma catalítica, que tem o potencial de aproveitar plenamente o biogás convertendo os gases de efeito estufa (CH_4 e CO_2) em H_2 e CO , ou *syngas* para a geração de hidrogênio e posterior emprego deste, em células de combustível, para geração de energia com um fator de eficiência energética elevado¹⁰⁸.

O gás de síntese pode ser obtido por processos de conversão indiretas do CH_4 (conhecido como, reforma do metano) por meio da reforma a vapor, reforma a seco, oxidação parcial ou com processos combinados, como a reforma autotérmica do metano. Além disso, pode ser obtido também através do processo de gaseificação¹⁰⁹.

Estes processos de conversão podem empregar um catalisador sólido e altas temperaturas (> 700 °C). Assim, reações colaterais como a reação de *Boudouard* e o craqueamento do metano ocorrem levando à deposição de coque. Constatou-se que a reforma a vapor é eficiente para a conversão de biogás em gás de síntese, com baixa taxa de desativação catalítica. A presença de vapor permite gaseificar a deposição de coque e limitar assim a desativação catalítica (uma das maiores causas de desativação). No entanto, a reforma a vapor é um processo que consome muita energia devido à sua alta temperatura operacional e alta taxa de água. A oxidação parcial e a oxidação auto-térmica não permitem a inclusão de dióxido de carbono no processo. Por estas razões, a reforma a seco do metano (DRM) tem sido intensamente investigada nestes últimos anos como nova solução promissora para a reforma do biogás¹⁰⁹.

O *syngas* produzido é uma importante fonte de matéria-prima química para a síntese de diversos produtos químicos de plataforma e combustíveis sintéticos, tais como os mostrados na Figura 42.

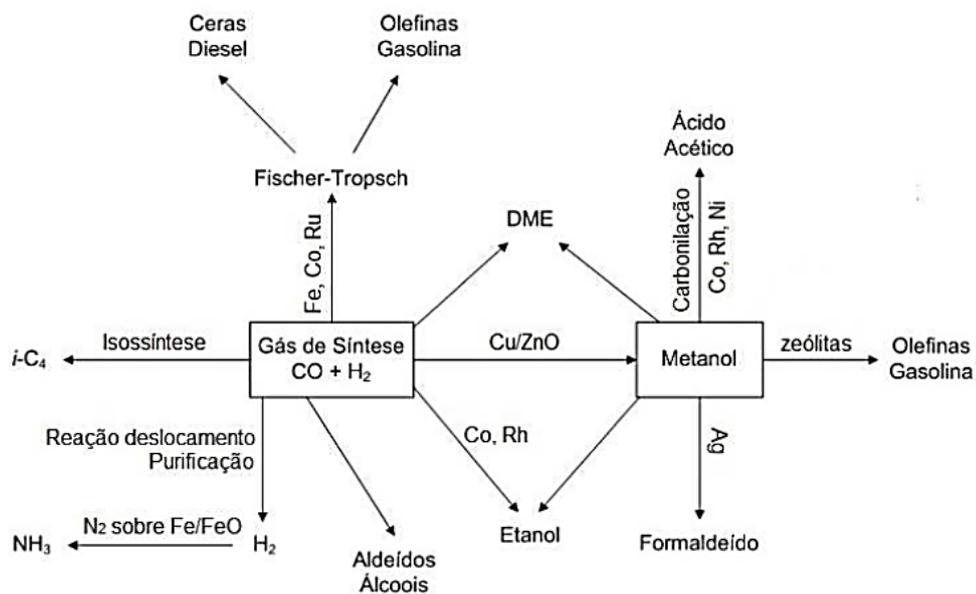
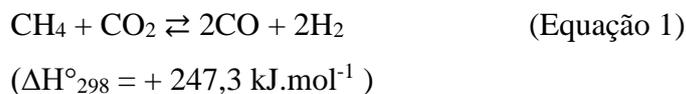


Figura 42. Produtos químicos obtidos através do syngas¹¹⁰.

A reação de equilíbrio para a produção de gás de síntese a partir dos gases CH_4 e CO_2 é resumida da seguinte forma (Equação 1):



No entanto, tanto o CO_2 quanto o CH_4 são moléculas estáveis, portanto, é necessário a presença de altas temperaturas reacionais ($>700^\circ\text{C}$) para quebrar a barreira termodinâmica dessa reação, uma vez que esta reação é endotérmica, resultando em alto consumo de energia e assim obter uma boa conversão em biogás e conseqüentemente um bom rendimento de gás de síntese⁹⁷.

Fatores como tipo de catalisador, temperatura e tipo de processo utilizado influenciam na formação dos produtos que podem variar entre a produção de metano e hidrocarbonetos de maior peso molecular, como olefinas e parafinas¹⁰⁷.

Para minimizar este problema, duas soluções podem ser tomadas. A primeira pode ser a execução em altas temperaturas reacionais e baixa velocidade. A segunda alternativa é controlar cineticamente a reação por meio de catalisador e suportes apropriados. Considerando a aplicação final, a segunda alternativa é a mais adequada, uma vez que irá diminuir os custos de operação¹⁰⁷.

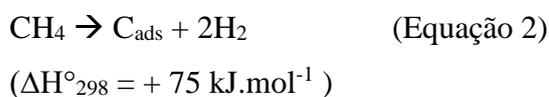
Catalisadores utilizados para reforma de biogás

Para serem empregados na reforma do biogás os catalisadores devem atender alguns pré-requisitos, tais quais: seletividade em relação às reações desejadas, resistência à desativação, estabilidade térmica e mecânica. Além disso, deve apresentar características físicas importantes, como: tamanho dos poros, área específica, localização da fase ativa, interação da fase ativa com o suporte, tamanho das partículas¹⁰⁷.

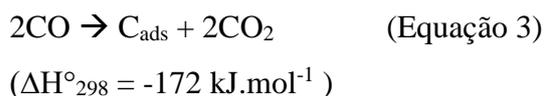
Para a reforma de biogás, a principal dificuldade reacional está na desativação do catalisador, principalmente devido a deposição de carbono na superfície, a sinterização das partículas dos metais e a fraca interação entre fase metálica e o suporte, o envenenamento, transporte a vapor e atrito¹⁰⁷.

A formação de carbono na superfície do catalisador, além de limitar o tempo de vida do mesmo, pode resultar no bloqueio parcial ou total dos tubos do reformador, provocado por um superaquecimento, afetando diretamente seu comportamento catalítico. Vários estudos mostraram que a formação de coque é reduzida em altas temperaturas de reação (>800°C) e altas razões de CO₂/CH₄. As reações colaterais (Equação 2 e 3) que contribuem principalmente para a formação e deposição de coque são¹¹¹:

Craqueamento do metano:



Reação de *Boudouard*:



A reação exotérmica de Boudouard é desfavorável em temperaturas mais altas (> 800°C) e, portanto, além dessa temperatura, o carbono da superfície formado é produzido principalmente pela decomposição do metano. O carbono formado pelo craqueamento do metano é relativamente mais ativo e pode ser gaseificado pelo CO₂¹¹¹.

Outro problema é o processo de sinterização, que ocorre devido à submissão dos catalisadores às altas temperaturas reacionais de reforma, que conseqüentemente aglomeram os cristais e provocam o crescimento das partículas de metal; as quais se depositam sobre o suporte, influenciando diretamente na estabilidade do material¹¹¹.

Com a finalidade de prolongar a atividade, seletividade e a estabilidade dos catalisadores, adicionam-se promotores que atuam como modificadores do suporte e/ou da fase ativa. Os processos que envolvem a conversão do metano através da reforma seca (Figura 43) requerem pesquisas constantes com novos catalisadores e equipamentos devido à alta estabilidade destas moléculas¹⁰⁹.

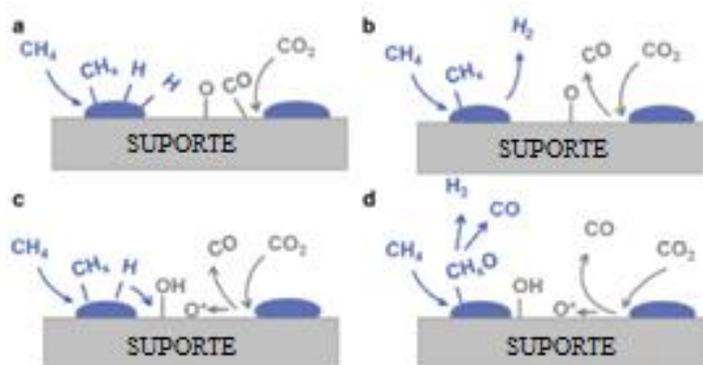


Figura 43. Etapas de reação para a reforma seca do metano: Adsorção dissociativa de CO₂ no metal e suporte de metal interface respectivamente. (b) Dessorção rápida de CO e hidrogênio. c) Formação de hidroxilas superficiais e transbordamento de oxigênio. d) Superfície hidroxilas e espécies de oxigênio oxidam S-CH_x depletado de hidrogênio espécies e formação de CO e H₂¹¹².

Desta forma, pesquisas que já foram realizadas verificaram que catalisadores a base de metais nobres do grupo VIII- B (Ru, Pt, Pd e Ir), são os mais indicados para a reforma de biogás, uma vez que apresentam boa atividade e alta resistência a deposição de coque. Entretanto, esses metais elevam os custos dos processos, devido ao alto custo e pouca disponibilidade inviabilizando o seu uso. Por isso, os metais dos grupos 8, 9 e 10, como Ni, Fe e Co, são utilizados com frequência em substituição aos metais nobres, por serem bastante reativos, de baixo custo e por apresentarem alta disponibilidade¹¹³⁻¹¹⁶.

Outra importante etapa é a escolha do suporte a fim de se alcançar elevadas conversões de biogás, pois são utilizados para aumentar a dispersão da fase ativa e o volume de poros, ampliar a área específica, melhorar a resistência mecânica e a estabilidade térmica e apresentar baixa sinterização, com o objetivo de inibir a deposição de carbono efetivamente e assim manter a atividade inicial e suas propriedades físico- químicas^{117,118}.

Diversos suportes são empregados na reforma do biogás, os mais utilizados são: alumina (Al₂O₃) e sílica (SiO₂), além do MgO, ZrO₂, óxidos de lantanóides (CeO₂, LaO₂, La₂O₃, Nd₂O₃), SBA-15, KIT-6, MCM-41, zeólitas e hidrotalcitas^{113, 117-119}.

A fim de melhorar as propriedades dos catalisadores alguns aspectos devem ser considerados, como o método de preparação, a escolha da composição e/ou a adição de um segundo metal¹¹². Desta forma, pesquisas realizadas na área de reforma a seco do metano buscam desenvolver catalisadores mais reativos.

Lino *et al.* (2018)¹²⁰, fez o estudo de catalisadores de óxidos mistos derivados de hidrotalcitas, promovidos com CeO₂ contendo (5, 10 e 15%) de níquel como fase ativa foram empregados na reforma de biogás livre de contaminantes. Durante 6 horas reacionais, com um excesso de CH₄ e baixa temperatura, a melhor proporção foi de 15%NiMgAlCe observando-se uma conversão de CH₄ e CO₂ de 52% e 78%, respectivamente. Devido às suas propriedades de basicidade, esses catalisadores asseguram a remoção de carbono durante as reações de reforma. Óxidos de terras raras, como o CeO₂ associado a estas estruturas, também têm sido estudados nos últimos anos, devido às capacidades de armazenamento e transporte de oxigênio presentes neste óxido, o que pode melhorar a remoção de carbono.

Du *et al.* (2013)¹²¹ investigaram o desempenho catalítico de Pt, Ru e catalisadores de Pt-Ru suportados em γ -Al₂O₃. Para a reforma do metano foram utilizadas as condições de: 1h a 700, 800 e 900°C, os autores mostraram que o catalisador bimetálico Pt-Ru/ γ -Al₂O₃ exibiu atividade catalítica e seletividade (menor proporção molar de CO/H₂) e obtiveram uma conversão de CH₄ e CO₂ a 94% e 96%, respectivamente.

Kim *et al.* (2015)¹²² investigaram a cinética da reação de reforma a vapor do metano utilizando um catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃ com concentrações de Níquel de 15% e 20% (p/p). O catalisador 20% (p/p) Ni/ γ -Al₂O₃ apresentou a maior atividade catalítica porque mostrou boas conversões de CH₄, chegando a 88%.

Omogrebe *et al.* (2016)¹²³ verificou que catalisadores com 10% em massa de níquel suportados em SBA-15 com promotores La apresentaram estabilidade na conversão de CH₄ e CO₂ por 24 h e temperatura variando entre 923 a 1023K, com valores de 91% e 94%, respectivamente, enquanto que o mesmo catalisador com promotor Ce e também sem a presença de promotor apresentaram decréscimo gradual nas conversões com o decorrer do tempo de 24 h.

Setiabudi *et al.* (2018)¹²⁴ realizou o estudo de uma série de catalisadores de Ni-Ce/SBA-15 com 6% em massa de Ce e 5% em massa de Ni preparados por três métodos: impregnação convencional (C-IM), impregnação assistida por ultra-som (US-IM) e impregnação assistida por refluxo (R-IM) a uma temperatura reacional de 800°C e durante aproximadamente 48 h de reação. Os resultados mostraram que os diferentes métodos de preparo de Ni-Ce influenciam

significativamente as propriedades e atividades catalíticas do catalisador. As análises de caracterização mostraram que a homogeneidade da dispersão do metal e a interação metal-suporte seguiram a ordem de Ni-Ce/SBA-15 (C-IM) < Ni-Ce/SBA-15 (R-IM) < Ni-Ce/SBA-15 (US-IM) e a atividade e estabilidade dos catalisadores seguiram a ordem Ni-Ce/ SBA-15 seguindo a ordem de: Ni-Ce/SBA-15 (US-IM) (CH₄ = 96,3% e CO₂= 93,5%) > Ni-Ce /SBA-15 (R-IM) (CH₄= 93,0% e CO₂= 91,3) > Ni-Ce/SBA-15 (C-IM) (CH₄= 90,5 % e CO₂= 87,9%).

Erdogan *et al.* (2018)¹²⁵ estudaram a atividade dos catalisadores Ni, Co e Ni-Co suportados por SBA-15 mesoporosos preparados por impregnação a úmido. Os resultados do teste de atividade mostraram que o catalisador bimetálico 4Ni:1Co/SBA-15 apresentou elevados valores de conversão em metano (73%) e dióxido de carbono (89%) a 750°C. Porém quando se realizou a atividade catalítica na proporção 2,5Ni:2,5Co/SBA-15 houve a diminuição na formação de coque, entretanto as conversões de CH₄ e CO₂ foram 45 e 65%, respectivamente.

Zhang *et al.* (2018)¹²⁶ investigaram o efeito da adição de lantânio na estrutura e atividade do catalisador Ni/ Mg-Al a baixa temperatura. Uma série de catalisadores de Ni/ Mg-Al dopados com La com diferentes cargas foram sintetizados pelo método de hidrólise da uréia. Os resultados mostraram que os catalisadores NiLa_x promovidos por La (x = 2, 5 e 8% em massa) exibiram maior atividade em baixa temperatura do que o catalisador Ni sem adição de La. Em particular, o catalisador NiLa₅ obteve o melhor desempenho, chegando a 61% de conversão de CO₂ e quase 100% de seletividade de CH₄ a 250°C.

Phan *et al.* (2018)¹⁰⁹ estudou catalisadores bimetálicos Co-Ni suportados na hidroxiapatite (HAP, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) preparados pelo método de impregnação úmida e observou-se que nenhuma modificação da estrutura HAP foi observada após a deposição de metais. A reação de reforma foi realizada a 700 e 750°C, por 50-160 horas e apresentou as conversões de CH₄ e CO₂ de 60 e 68% a 700°C, respectivamente, e 73 e 79% a 750°C, respectivamente.

3.3.1. Materiais

- Catalisador óxido misto NiPW₄;
- Catalisador óxido misto ZrPW₄
- Água destilada
- Gás Hidrogênio, 99,99%, White Martins
- Gás Metano, 99,99%, White Martins
- Gás Hélio, 99,99%, White Martins

- Gás Argônio, 99,99%, White Martins
- Gás Dióxido de Carbono, 99,99%, White Martins
- Carbetto de Silício, 200-400 mesh de tamanho de partícula, Aldrich

3.3.2. Metodologia

3.3.2.1. Prospecção científica-tecnológica

A metodologia utilizada baseou-se em duas perspectivas de prospecção utilizando as bases de dados: (i) tecnológica, realizada por meio de pesquisas por patentes; e (ii) científica, realizada por meio da pesquisa por artigos científicos. Para a prospecção tecnológica foi utilizado o programa de computador Orbit Intelligence®¹⁴ e para a prospecção científica a base de dados Web of Science®¹⁵. As buscas ocorreram no período de 14 a 16 de outubro de 2021.

Para a busca tecnológica na base Orbit Intelligence® foi realizada uma busca avançada por patentes depositadas entre 1998 e 2020 que continham as combinações de palavras: “biogas”, “syngas”, “(syngas and cataly*)” no título e resumo das patentes. A base Orbit Intelligence® também foi utilizada para a geração de figuras e gráficos que ilustram os resultados obtidos. Na base Web of Science foi conduzida uma pesquisa básica pelos mesmos termos citados acima no título, resumo, palavras-chave do autor e o *Keywords Plus*, dos artigos científicos publicados entre 1998 e 2020. O principal operador booleano utilizado foi "and" e o truncamento utilizado foi "*".

Por fim, foi realizada uma análise dos dados apresentados com uma perspectiva mercadológica e da maturidade das pesquisas conduzidas, tecnologias geradas e produtos identificados no mercado até o momento.

3.3.2.2. Processo experimental utilizando zircônia e níquel para reforma do biogás.

A reforma a vapor de biogás simulado foi realizada em reator tubular de leito fixo, da marca PID Eng&Tech, na temperatura de 750°C e pressão atmosférica, empregando 20 mg de catalisador misturado com 20 mg de carbetto de silício, os quais foram colocados sobre uma camada de lã de quartzo contida em um suporte de aço inoxidável. O reator foi aquecido por 80 min em um fluxo de argônio de 30 NmL/min, atingindo 750°C nesta etapa. Posteriormente, o catalisador foi reduzido por 2 h em fluxo de hidrogênio de 30 NmL/min. Esta etapa o reator foi purgado com fluxo de argônio de 30 NmL/min por 10 min. Em seguida, o reator foi alimentado com a mistura reacional,

primeiro sem passar pelo reator (modo By-pass) para sua caracterização e depois passando pelo reator. Uma razão molar CH₄:CO₂ de 2,33:1 foi usada para simular um biogás com 70% de CH₄ e 30% de CO₂. Uma razão vapor/carbono (S/C) de 3,2 foi empregada nos experimentos. Os fluxos dos reagentes foram de 15,68 NmL/min de CH₄, 6,72 NmL/min de CO₂ e 0,04 mL/min de H₂O. O fluxo de saída do reator foi analisado em linha usando um cromatógrafo gasoso (Shimadzu, GC-2014), equipado com detector de condutividade térmica e detector de ionização de chama. A conversão do metano e do dióxido de carbono foi calculada conforme as Equações 4 e 5:

$$\chi_{CH_4} = \frac{[CH_4]_i - [CH_4]_f}{[CH_4]_i} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

$$\chi_{CO_2} = \frac{[CO_2]_i - [CO_2]_f}{[CO_2]_i} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

onde [CH₄] é a concentração de CH₄, [CO₂] é a concentração de CO₂, e os subscritos i e f referem-se à entrada e à saída do reator, respectivamente.

3.3.3. Resultados e discussões

3.3.3.1. Estudo prospectivo sobre biogás

Foram selecionadas palavras-chave específicas para a condução da prospecção tecnológica por meio do monitoramento na base de patentes e artigos científicos. As palavras selecionadas para a busca em ambas as bases foram “biogás”, “syngas” e “catalysis”. Tais palavras foram selecionadas por satisfazerem os critérios técnicos e científicos da área e foram as que trouxeram resultados mais coerentes para os objetivos desse trabalho. O Tabela 14 mostra os resultados obtidos nas pesquisas no banco de patente e artigo científico que serão discutidos no decorrer deste trabalho.

Tabela 14. Pesquisa por combinações de palavras-chave no software Orbit Intelligence e Web of Science.

Palavras-Chave	Bancos Patentários	Banco Científico
	ORBIT	Web of Science
<i>biogas</i>	22097	27885
<i>syngas</i>	3689	20019
<i>syngas AND cataly*</i>	1379	11235

Em linhas gerais, para todas as palavras-chave (biogas, “syngas” e “syngas and cataly*”) existem mais artigos científicos publicados que patentes. O resultado é importante para evidenciar a

ainda baixa maturidade das pesquisas sobre *syngas* e catálise, e o espaço para desenvolvimento tecnológico que essa área possui.

Biogás

A Figura 44 apresenta o resultado do levantamento do número de patentes e artigos encontradas com a palavra-chave “biogás”. O objetivo da busca é demonstrar o quanto a tecnologia ainda está sendo pesquisada por empresas e universidades ao longo dos últimos 20 anos. Percebe-se até o ano de 2010 um número maior de patentes depositadas se comparado com artigos científicos publicados, isto porque nas últimas décadas o biogás tem sido pauta de grandes discussões mundiais como alternativa para redução das emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) por meio do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) e dos Créditos de Carbono¹²⁷.

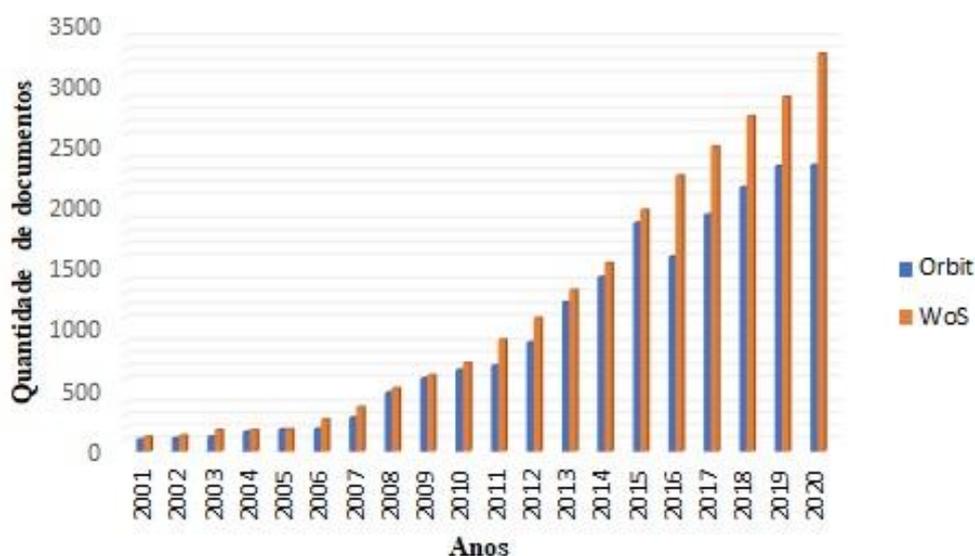


Figura 44. Quantidade de depósito de patentes e artigos nos últimos 20 anos sobre “biogás”, recuperados pela busca no Orbit Intelligence (azul) e Web of Science (vermelho).

Os dados mostram uma mudança de tendência de pesquisa aplicada, para pesquisas mais básicas, induzidas, possivelmente, pela necessidade de se realizar mais pesquisas na área, buscando novas alternativas e abordagens para utilização do biogás.

A utilização do biogás, como combustível contempla várias áreas de aplicação da tecnologia, tais quais agricultura, computação, alimentação, entre outros. Sendo assim, existe uma ampla utilização deste gás nos mais diversos domínios, conforme identificado nas consultas às plataformas Orbit Intelligence e Web of Science. Todavia, percebe-se como resultados de ambas as consultas

uma concentração nas seguintes áreas: *basic materials chemistry*, *bio-technology*, *environmental technology*, *energy fuels*, *engineering*, dentre outras, conforme a Figura 45.

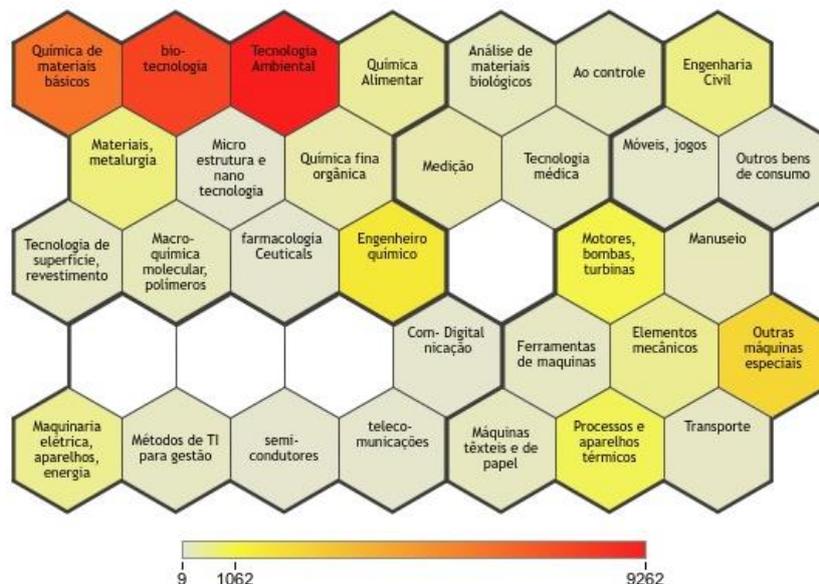
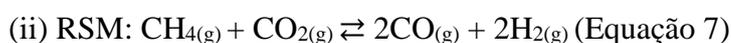
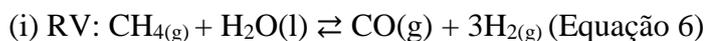


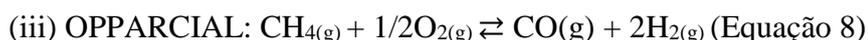
Figura 45. Patentes por domínio tecnológico que contêm a palavra “*biogas*”¹⁵.

Para o domínio tecnológico com maior concentração (“*bio-technology*”), foi identificado que a maioria delas foram depositadas na China seguido de Alemanha e Espanha. Importante destacar que os domínios mais presentes (*basic materials chemistry*, *bio-technology* e *environmental technology*) estão na área de geração de energia e processos mais ambientalmente recomendados, que envolve de processos de design de reatores e sistemas de purificação de gás até modificação genética de micro-organismos para biodigestão.

Syngas

O *syngas*, ou gás de síntese, pode ser obtido por processos de conversão indireta do CH₄. Existem três formas amplamente conhecidas para obtenção do *syngas*: (i) conhecido como reforma do metano, que ocorre por meio da reforma a vapor (RV) (Equação 6); (ii) reforma a seco (RSM) (Equação 7); e (iii) oxidação parcial (OPARCIAL) (Equação 8), que combina processos com a reforma autotérmica do metano. Além disso, o *syngas* também pode ser obtido por processo de gaseificação¹⁰⁹.





A literatura mostra que o processo de reforma a seco do CH_4 (RSM) desempenha um papel potencialmente importante na produção de *syngas*, especialmente devido aos baixos custos operacionais (isto é, ~ 20% menor do que qualquer outro processo de reforma) e a possibilidade de utilizar gases com abundância de CO_2 ¹⁰⁹. O *syngas* obtido a partir da reforma do biogás pode ser utilizado para sintetizar diversos produtos químicos, principalmente na produção de hidrocarbonetos líquidos que são os principais subprodutos do petróleo¹¹⁰.

Com o objetivo de refinar ainda mais a busca, foi conduzida, inicialmente, uma busca patentária com a combinação de palavras-chave “*syngas*”, onde obteve-se o resultado de 3689 patentes publicadas, destes, 3256 correspondem a publicações somente nos últimos 20 anos.

Além da concentração de depósitos nos últimos 20 anos, também foi identificado grande número de depósitos internacionais via Tratado de Cooperação de Patentes (PCT) oriundos, em sua grande maioria, de grandes corporações como General Electric e China Petroleum & Chemical (Figura 46). A General Electric é um conglomerado multinacional americano que desenvolve produtos em diversas áreas, dentre elas petróleo, gás e energia renovável. A empresa possui uma intensa atividade de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) com gaseificadores em geral, inclusive possui plantas de produção de energia limpa por meio de turbinas de gás chamadas *Integrated gasification combined-cycle (IGCC)*¹²⁸.

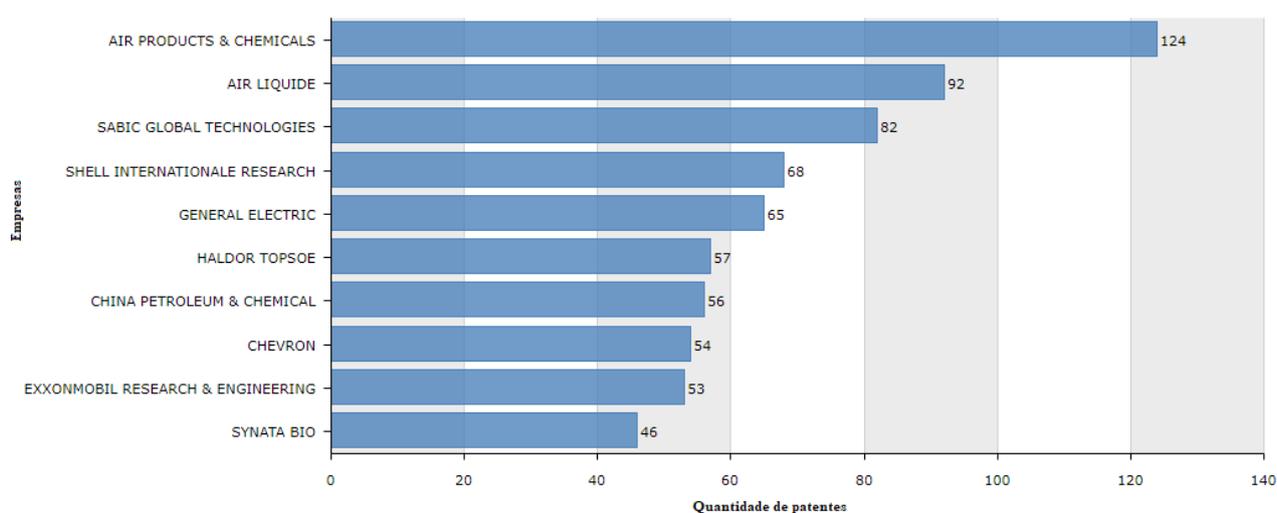


Figura 46. Principais empresas depositantes no setor.

A Air Products é uma corporação internacional americana cujo principal negócio principal é a venda de gases e produtos químicos para uso industrial. Além disso, é responsável por

desenvolver, projetar, construir e operar diversos projetos grandiosos de gás industrial do mundo, incluindo gaseificadores¹²⁹.

A China Petroleum & Chemical, é uma empresa chinesa e fornecedora de produtos químicos e derivados do petróleo, com experiência em exploração *onshore* e *offshore* de óleo cru e gás natural, processamento, refino, distribuição, transporte e comercialização. Tanto a China Petroleum & Químical quanto a General Electric são líderes no setor e certamente têm induzido as pesquisas na área de produção de *syngas*¹³⁰.

Ademais, conforme mostra a Figura 47, existe uma grande quantidade de aplicações para a tecnologia do *syngas*. Dentre elas destaca-se o *syngas* e o uso de catalisadores para produção de subprodutos de alto valor agregado, como metanol e hidrocarbonetos leves.

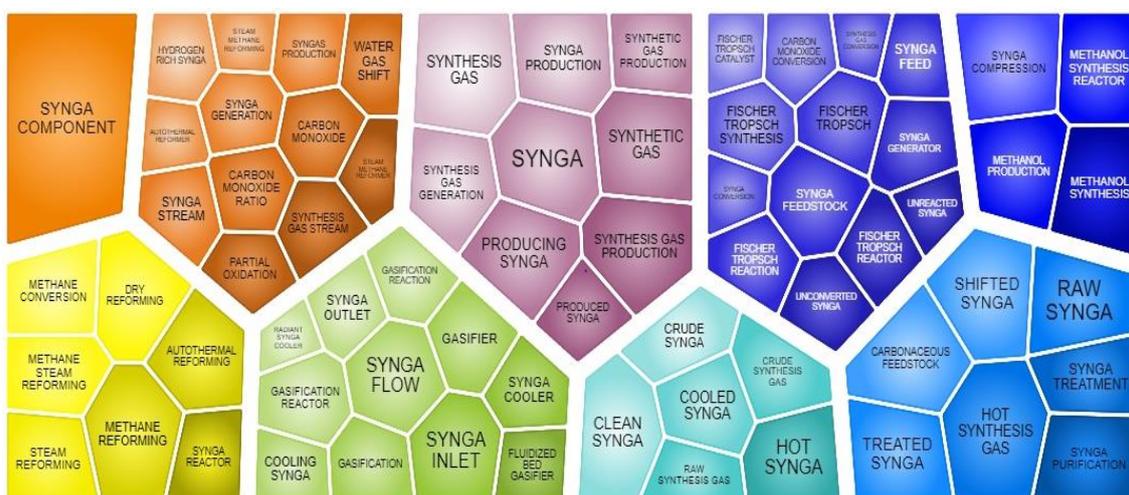


Figura 47. Aplicações tecnológicas do *syngas*.

Por causa dos principais problemas relacionados ao uso direto do biogás em motores de combustão interna, essencialmente devido a emissões tóxicas e baixa eficiência gasosa, uma abordagem atrativa é converter o biogás usando a reforma catalítica, que tem o potencial de aproveitar plenamente o biogás convertendo os gases de efeito estufa (CH_4 e CO_2) em H_2 e CO , ou *syngas* (gás de síntese)¹⁰⁸.

Syngas e Catálise

Por fim, refinando ainda mais a busca, foi inserido o termo “*cataly**”, pois o uso de catalisadores aplicados ao *syngas* pode gerar diversos subprodutos de alto valor agregado, sendo importante refinar os resultados para saber a catálise envolvida no processo. Foi buscada essa

palavras-chave no programa de computador relacionado a patentes, resultando na combinação “syngas and cataly*” (Figura 48), que resultou um total de 1379 documentos encontrados.

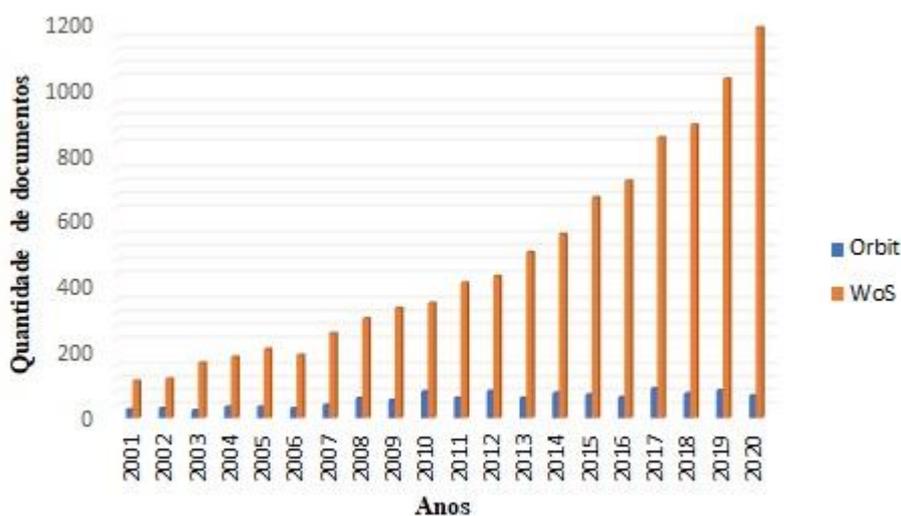


Figura 48. Quantidade de depósito de patentes e artigos nos últimos 20 anos relacionado com os termos “syngas and cataly*”

A incipiência das pesquisas na área de *syngas* e catálise é evidenciada pela relação entre número de patentes depositadas e artigos publicados. A Figura 49 mostra o quanto a maturidade das pesquisas na área é alta, ao passo que a maturidade tecnológica ainda é bem inferior. Tal informação mostra que as pesquisas estão avançadas, mas os desenvolvimentos tecnológicos visando aplicação industrial ainda carecem de mais investimentos em pesquisas aplicadas.

Dentre as empresas que mais desenvolvem patentes na área, destacam-se como as principais, multinacionais: China Petroleum & Chemical (ou China Sinopec) e Sabic Global Technology, conforme mostrado pela Figura 7.

Sabic Global Technology foi fundada em 1976 derivado de um decreto real, sendo uma empresa pública, demonstrando uma capacidade de fazer o que diversas entidades falaram que não poderia ser feito. Sua sede é em Riyadh, na Arábia Saudita. É classificada entre as maiores fabricantes mundiais de petroquímicos¹³².

Na prospecção também foram identificadas outras grandes empresas como Sabic e ExxonMobil, com depósitos em números inferiores, mas que não deixam de indicar uma tendência de investimentos em P&D no setor.

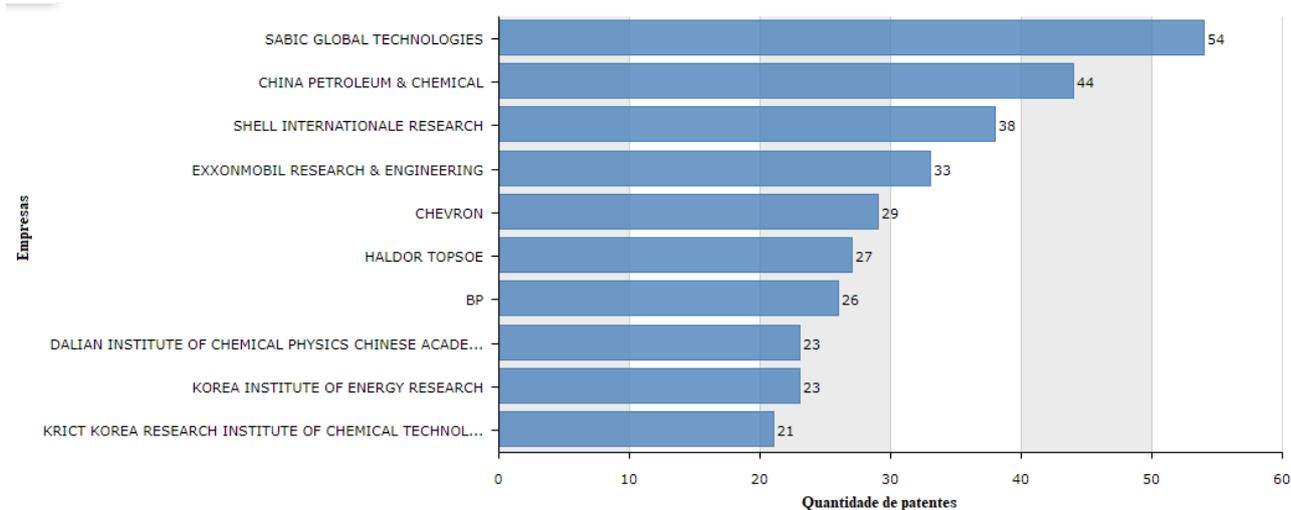


Figura 49. Empresas que mais depositam relacionadas com os termos “syngas and cataly*”.

A Figura 50 mostra os principais centros de pesquisa na área estão concentrados nos Estados unidos e China, seguindo a tendência das buscas realizadas anteriormente dentro do escopo deste trabalho. Todavia, a concentração maior está na empresa China Sinopec que possui 64 patentes depositadas e de outras que aparecem com número de depósitos menores.

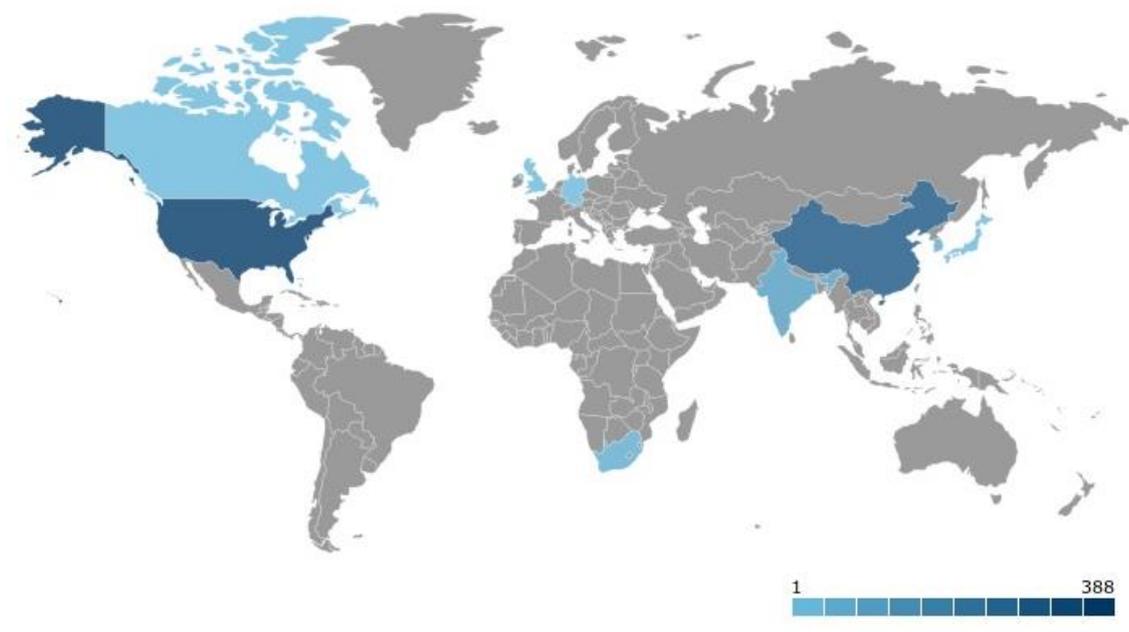


Figura 50. Concentração das atividades de P&D relacionadas com os termos “syngas and cataly*”.

É relevante destacar que o fato de a China possuir resultados bastante expressivos em todas as buscas realizadas deve-se em grande medida às suas políticas internas de incentivo ao desenvolvimento de tecnologias verdes. Tais incentivos concentram-se em praticamente todas as

áreas passíveis de geração, dentre elas as renováveis. Em 2005 a China aprovou sua *Renewable Energy Law* que possui o objetivo de “promover o desenvolvimento e a utilização de energia renovável, aumentando o fornecimento, melhorando a estrutura, salvaguardando sua segurança, protegendo o meio ambiente e realizando um desenvolvimento econômico e social sustentável”. Por “energia renovável” entende-se as não fósseis, como eólica, solar, hidroenergia, bioenergia, geotérmica e oceânica, dentre outras¹³²

Além disso, é uma área que merece atenção dos pesquisadores brasileiros visto o grande potencial brasileiro no setor, não só em termos de resíduos a serem utilizados, como também instituições capacitadas e consolidadas para atuar na área, como a Embrapa Agroenergia.

O estudo prospectivo foi baseado no monitoramento de palavras tecnológicas que retrate o estágio das pesquisas sobre purificação de biogás para geração de produtos de alto valor agregado que substituam os combustíveis de origem fóssil. Além disso, foi apresentado um panorama sobre os principais (países e empresas) para que seja possível visualizar a aplicação daquilo que é pesquisado e desenvolvido pela indústria.

Com a caracterização dos catalisadores produzidos e afim de realizar um teste catalítico de acordo com o que foi proposto inicial, foi aplicado em um reator de conversão de biogás os nano-óxidos obtidos.

3.3.3.2. Uso do nano-óxido de níquel e de zircônia como catalisador de reforma de biogás

Antes de adicionar o catalisador ao reator, foi feita uma mistura do nano-óxido de níquel e de zircônia com o carvão de silício com o objetivo de homogeneizar a temperatura na interface, retardar a produção de coque no catalisador e controlar a umidade presente.

A conversão dos reagentes CH₄ e CO₂ presentes na reação de reforma a vapor utilizando os dois nano catalisadores, um contendo níquel e o outro contendo zircônia, pode ser observada nas Figuras 51 e 52. A conversão foi obtida analisando os dados apresentados em cada cromatografia analisada durante 3 (três) horas, com alíquotas retiradas a cada 30 (trinta) minutos de reação.

Tempo (h)	Conversão (%)	
	CH ₄	CO ₂
0,30	7,16	5,74
0,63	5,83	4,91
0,97	5,49	4,76
1,30	4,25	3,98
1,63	4,60	4,53
1,97	4,04	4,31
2,30	4,09	4,41
2,63	3,43	3,91
2,97	2,30	3,37

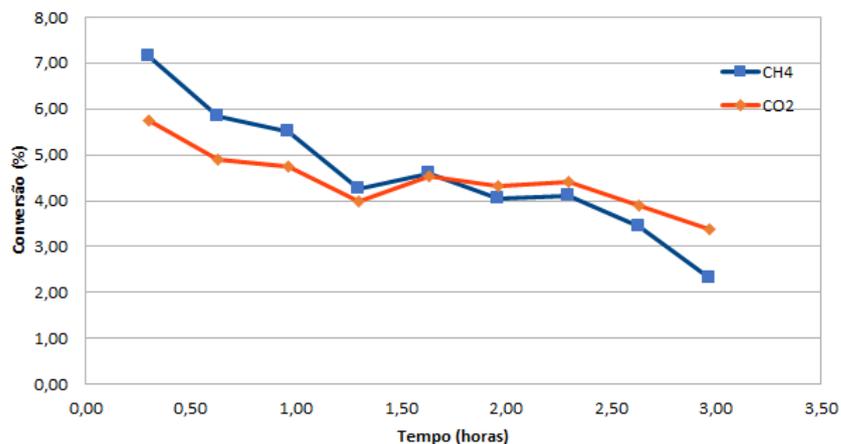


Figura 51. Conversão do metano (CH₄) e de dióxido de carbono (CO₂) na simulação da reforma de biogás usando Ni.

Tempo (h)	Conversão (%)	
	CH ₄	CO ₂
0,30	3,95	3,35
0,63	3,56	3,37
0,97	2,01	2,47
1,30	2,34	2,96
1,63	1,99	2,91
1,97	2,06	2,84
2,30	-0,18	2,68
2,63	0,48	3,30
2,97	0,50	3,63

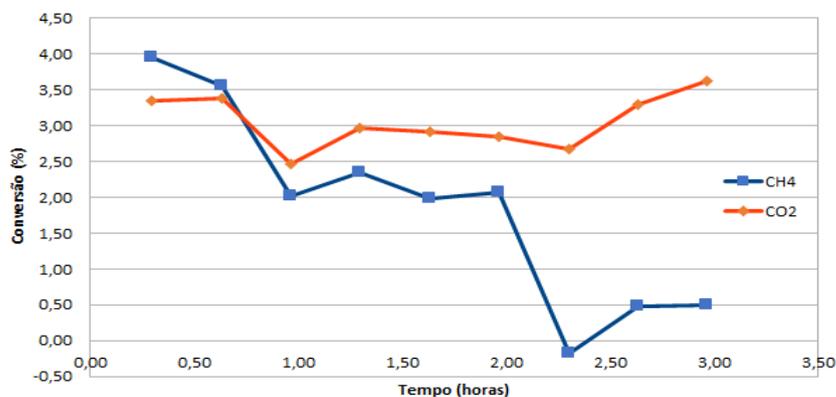


Figura 52. Conversão do metano (CH₄) e de dióxido de carbono (CO₂) na simulação da reforma de biogás usando Zr.

Para ambos os catalisadores, as conversões de CH₄ e CO₂, em regra, diminuíram ao longo do tempo, atingindo o valor máximo de 7,16 e 3,95% para CH₄ e 5,74 e 3,63% para CO₂, respectivamente para níquel e zircônia, a 700 °C. Esperava-se que quanto mais níquel o catalisador apresentasse em sua conversão, maior seria a conversão de metano, porém isso não foi observado, uma vez que a conversão de metano foi menor que 10% e não houve tempo ábil para alteração dos catalisadores.

Bimbela et al. (2007)¹³³ realizou o estudo do efeito do teor de níquel no catalisador nas condições de: 33, 28 e 23% de níquel na composição do catalisador as temperaturas de 550 e 650°C. O melhor rendimento de gás para CO foi obtido para o catalisador com 28% de teor de níquel enquanto o menor foi com 33%, para ambas as temperaturas testadas. Já para o CO₂, a temperatura de 550 o melhor rendimento foi para o catalisador de 28% e a temperatura de 650°C foi para o de

33%. O melhor desempenho do catalisador pode ter sido consequência da dispersão do níquel após redução e sua estabilização nas condições reacionais de preparação.

Diversos fatores podem contribuir para a obtenção de baixas taxas de conversões do CO_2 e CH_4 , como as próprias características do catalisador, condições experimentais e formação de coque na superfície do catalisador. Diversos estudos têm sido feitos à base de níquel, mas a maioria possui dopantes para aumentar a resistência quanto a formação de reações secundárias¹³⁴.

O catalisador de níquel utilizado neste trabalho apresentou uma reação na superfície do catalisador, pois teve formação de coque, desativando-o rapidamente devido à decomposição do metano, que é favorável nos sítios ácidos e acarreta a falta de centros ativos na superfície dos catalisadores para todas as reações envolvidas, antes mesmo da primeira leitura no cromatógrafo.

Conforme demonstrado no capítulo 2, é evidente que o ZrO_2 foi o suporte para a introdução do HPW à estrutura, uma vez que no difratograma de DRX o HPW apresentava picos de baixa intensidade demonstrando uma boa dispersão. Assim o ZrO_2 é considerado um suporte muito promissor pois apresenta propriedades ácido-base e pode atuar como um facilitador da eliminação de espécies de carbono depositados no catalisador, pois possui alta mobilidade de oxigênio¹³⁵. Isso sugere que ao longo que a temperatura reacional aumente, ele se tornará mais básico.

Aumentar a basicidade, que fundamentalmente significa aumentar a mobilidade do oxigênio, pode acelerar o CO_2 ativação e, subsequentemente, inibir a formação de carbono a partir da decomposição de CH_4 , que é favorável nos sítios ácidos¹³⁶. Esse comportamento é observado na faixa de tempo entre 0 e 1 hora, em que a conversão de CH_4 era maior inicialmente e depois foi decrescendo e a conversão de CO_2 era menor inicialmente e após essa faixa começou a aumentar.

Acredita-se que o tamanho da partícula interfere diretamente nas conversões da reforma de biogás, principalmente na relação entre a formação de carbono e a reforma do biogás. De acordo com Zhang et al. (2008)¹³⁷, existe um modelo conceitual que descreve o comportamento entre a formação de carbono e o tamanho das partículas durante o processo de reforma de biogás, conforme descrito na Figura 53.

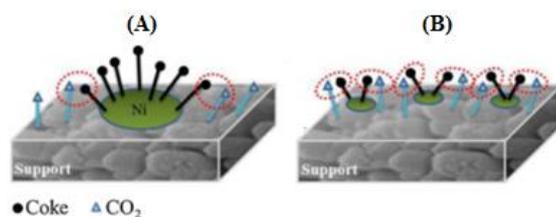


Figura 53. Um modelo conceitual para explicar o efeito das partículas de Ni na estabilidade e na deposição de coque¹³⁷.

Zhang et al. (2008)¹³⁷ usou como exemplo a partícula de níquel sob um suporte. Assim catalisador com partículas metálicas maiores que 20 nm (Figura 53- a), como foi o caso da nanopartícula de níquel e de zircônia obtida e caracterizada neste trabalho, apresenta a espécie de carbono formada perto da periferia das partículas de metal é de fácil acesso para reagir com o CO₂ ativado para formar o CO. Enquanto que para catalisadores com partículas metálicas menores que 10 nm. Ocorre que as espécies de carbono nas partículas de metal são formadas na vizinhança do CO₂ ativado, permitindo que reajam entre si para formar CO.

4. CONCLUSÕES

Diante do cenário atual e a fim de atender os 12 princípios da química verde, foi realizada a pesquisa com o uso de catálise heterogênea, que é caracterizada como uma alternativa versátil e menos prejudicial ao meio ambiente. Logo, o estudo indica uma área bastante promissora para desenvolvimento tecnológico, apresentando uma tendência indutiva para a industrialização e o desenvolvimento de novos materiais baseados em biomassa, com ênfase em aplicações relacionadas a geração de bioenergia.

Segunda o estudo prospectivo, os principais desafios para o desenvolvimento da nanocelulose, tanto no Brasil como no mundo, incluem a necessidade de diminuição dos custos e aumento da escala de produção do nanomaterial a partir de fontes renováveis a fim de aumentar a maturidade tecnológica do processo e buscar parcerias com a indústria e editais de fomento para realizar essa pesquisa. Simultaneamente, também há falta de regulamentação e normalização para o manuseio, produção e descarte de nanomateriais.

A parte 1 relatou o processo de obtenção de CNC através da hidrólise ácida da CMC, alterando a concentração inicial do ácido no sistema reacional. Através do CHN/EDX/TG, constatou-se que quanto maior a concentração de H^+ no meio, menor a %PW na estrutura, pois está dificultando a interação celulose -PW e uma maior acessibilidade dos prótons ao O da região amorfa da celulose.

Esperava-se que o meio reacional também influenciasse no processo catalítico de transformação da CMC em CNC. Sendo assim, foi realizado um estudo através da substituição da água por etanol. Em comparação com as reações em meio aquoso, observou-se um aumento na %PW. Sugere-se que houve uma maior interação entre a região amorfa da celulose e as moléculas de etanol facilitando a interação do PW na estrutura.

Na parte 2, após a hidrólise ácida, foi impregnado o Ni^{2+} na estrutura e, simultaneamente, foi alterado o tempo reacional. Observou-se que com o aumento do tempo reacional para 6 horas, o Ni^{2+} interagiu com a CNC através dos pares de elétrons do O, que são pouco básicos, porém quando o HPW interage com a glicose através da ligação hidrogênio, isto induz a basicidade do O e, com isso, resulta em uma maior porcentagem de Ni^{2+} na estrutura.

Foi realizada uma comparação entre H_2SO_4 e HPW durante a reação de hidrólise para a redução do tamanho das partículas. Através do MET, observou-se que ao se utilizar H_2SO_4 foi gerada partículas maiores, de formatos irregulares e aglomeradas, já com o uso de HPW os

tamanhos das partículas foram regulares e menores. O que para o objetivo do trabalho, atendeu melhor o uso do HPW.

Com a análise termogravimétrica, observou-se que com a introdução de PW e Ni na estrutura da celulose após a hidrólise, aumentou a estabilidade térmica da NC. A amostra 6A – NPC- WO_3/Ni foi a única que reduziu a estabilidade térmica. Isso porque com o aumento do tempo reacional, houve a redução da região cristalina da celulose e consequentemente apresentou uma menor estabilidade.

Após a calcinação da CNC, usada apenas como *template*, gerou-se os nano-óxidos. Através do DRX confirmou-se a formação de 3 óxidos característicos dos picos cristalinos identificados: WO_3 monoclinico, WO_3 ortorrômbico, NiO e NiWO_4 . E Através da equação de Debye-Scherrer foi calculado o tamanho do cristalito de NiO, WO_3 , 6A-NP- WO_3/Ni ; 1A-NP- WO_3/Ni ; 6E-NP- WO_3/Ni e 1E-NP- WO_3/Ni apresentando o tamanho médio de: 40,1; 35,4; 40,2; 30,1; 44,5 e 22,6 nm, respectivamente.

E por fim, na parte 3 foi alterada a concentração molar dos metais (Ni e Zr) na solução usada para o preparo da CNC. Pelo EDX foi observada que a diferença de concentração não alterou a porcentagem de metal retida na estrutura e por conta deste dado, as análises seguintes foram padronizadas usando 1,0M tanto para Zr quanto para Ni. Através do difratograma da Zr foi constatada a formação de 3 óxidos: WO_3 , ZrO_2 e ZrHPW. E através do MET não foi possível confirmar o tamanho das partículas, pois como não houve uma boa dispersão as nanopartículas ficaram aglomeradas.

No capítulo 3, a prospecção tecnológica relacionada ao biogás mostrou uma forte tendência ao crescimento nos estudos e pesquisas, em acréscimo espera-se uma maior participação dos governos com subsídios e financiamentos para novos projetos. Este estudo mostra ainda que o cenário atual é bastante dinâmico e que há uma tendência para que no curto e médio prazo mudanças positivas ocorram.

Com o teste preliminar com um simulador de reforma de biogás, observou-se que ambos os catalisadores produzidos não foram eficazes para a conversão de CH_4 e CO_2 , sendo necessário realizar novos testes, mudando parâmetros reacionais, a fim de melhorar o presente estudo.

5. PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Infelizmente, a pandemia COVID-19 interrompeu o andamento dos testes e suas aplicações, mas o grupo de pesquisa LABCCERVA continuará realizando as pesquisas para aprimoramento dos resultados já obtidos.
- Realizar as seguintes caracterizações dos catalisadores: área superficial específica (BET), Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (MET); Distribuição de Tamanho de Partículas (PSD) e teste de acidez do catalisador.
- Realizar um novo estudo de suporte do nanocatalisador, a fim de melhorar sua performance nas reações de reforma de biogás.
- Realizar novos testes de reforma de biogás.
- Realizar o emprego dos catalisadores no enriquecimento de hidrogênio verde a partir do syngás.
- Publicar os dados já obtidos em fotocatalise e eletrocatalise.

REFERÊNCIAS

1. LI, Y. Y.; WANG, B.; MA, M. G.; WANG, B. Review of recent development on preparation, properties, and applications of cellulose-based functional materials. **International Journal of Polymer Science**, v.2018, n.1, p.1-18, 2018.
2. JUNIOR, L. C. D. S. F.; MIRANDA, C. S. de; JOSÉ, N. M. Prospecção tecnológica sobre as composições de derivados de celulose e celulose na área medicinal. **Cadernos de Prospecção**, v. 6, n.2, p. 181-186, 2013.
3. MALUCELLI, L. C.; LACERDA, L. G.; DZIEDZIC, M.; DA SILVA CARVALHO FILHO, M. A. Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agro-industrial residues: a review of recent research. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v.16, n.1, p.131-145, 2017.
4. MONDAL, S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. **Carbohydrate Polymers**, v.163, p.301-316, 2017.
5. KAUSHIK, M.; MOORES, A. Nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. **Green Chemistry**, v.18, n.3, p.622-637, 2016.
6. SANTOS, M. M.; COELHO, G. M.; SANTOS, D. M.; FILHO, L. F. Prospecção de tecnologias de futuro: métodos, técnicas e abordagens. **Parcerias estratégicas**, v. 9, n. 19, p. 189-230, 2010.
7. FREITAS, J. E. F.; OLIVEIRA, L. G. A importância da prospecção para a orientação da pesquisa científica visando a inovação. **Espacios**, v. 34, n. 2, p. 6, 2013.
8. ROSENBERG, N. Por dentro da caixa-preta: tecnologia e economia. Unicamp, 2006.
9. LEI N° 9.279, DE 14 DE MAIO DE 1996. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19279.htm acessado em 18/10/2021.
10. LEI N° 13.243, DE 11 DE JANEIRO DE 2016. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/113243.htm acessado em 18/10/2021.
11. DE OSLO, Manual. Diretrizes para coleta e interpretação de dados sobre inovação. Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, 2005.

12. BARROS, M. C.; PÔRTO JÚNIOR, F. G. R. Prospecção Tecnológica: O que é e para que serve? A prospecção tecnológica como ferramenta de planejamento estratégico na gestão pública. 2021.
13. KUPFER, D.; TIGRE, P. B. Modelo SENAI de prospecção: documento metodológico. Capítulo 2: prospecção tecnológica. **Organizacion Internacional Del Trabajo CINTERFOR Papeles de La Oficina Técnica**, n. 14, 2004.
14. ORBIT INTELLIGENCE. [plataforma de busca online – Internet]. Orbit Intelligence – Questel; 2021. Disponível em: <https://www.orbit.com> acessado em: 18/10/2021.
15. WEB OF SCIENCE. [Base de dados – Internet]. Web of Science; 2018. Disponível em: http://apps-webofknowledge.ez54.periodicos.capes.gov.br/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=8AgfshhQMm4TUNzn2Dd&preferencesSaved=> acessado em: 18/10/2021. GÓMEZ MILLÁN, Gerardo et al. Recent advances in the catalytic production of platform chemicals from holocellulosic biomass. *ChemCatChem*, v. 11, n. 8, p. 2022-2042, 2019.
16. GARCIA, D. P.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G.. O setor de pellets de madeira no Brasil. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 8, n. 1, 2017.
17. ROSSATO, J.; BAIERLE, R. J.; ORELLANA, W.. Nanotubos de BCN: estabilidade e propriedades eletrônicas. **Ciência e Natura**, n. 3, p. 21-41, 2007. ISSN: 0100-8307.
18. STOKES, E. Regulating nanotechnologies: sizing up the options. **Legal Studies**, v. 29, n. 2, p. 281-304, 2009.
19. SHEN, Z. H.; WANG, J. J.; LIN, Y.; NAN, C. W.; CHEN, L. Q.; SHEN, Y. High-throughput phase-field design of high-energy-density polymer nanocomposites. *Advanced Materials*, v.30, n.2, p.1704380, 2018.
20. GARCÍA, A.; GANDINI, A.; LABIDI, J.; BELGACEM, N.; BRAS, Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Journal Industrial Crops and Products*, v.93, n.25, p.26-38, 2016.
21. MILANEZ, D. H. Elaboração de indicadores de ciência e tecnologia para o monitoramento de avanços tecnológicos em nanocelulose. 2016. 221f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasília, 2016.

22. LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUD, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. " Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, p. 123-129, 2003.
23. WANG, Z.; SHEN, D.; WU, C.; GU, S. State-of-the-art on the production and application of carbon nanomaterials from biomass. **Green Chemistry**, v.20, n.22, p.5031-5057.
24. FAISAL, S.; HAFEEZ, F. Y.; ZAFAR, Y.; MAJEED, S.; LENG, X.; ZHAO, S.; SAIF, I.; MALIK, K.; LI, X. A Review on Nanoparticles as Boon for Biogas Producers - Nano Fuels and Biosensing Monitoring. **Applied Sciences**, v.9, n.1, p.59, 2019.
25. BRASIL, A. C. M.; GHESTI, G. F.; RODRIGUES, J. P.; GUIMARÃES, M. G.; EVARISTO, R. B. W. Caracterização e aplicação de biomassa em tecnologias de conversão termoquímica. Brasília. Editora Universidade de Brasília, 116p, 2021.
26. BERAN, L.; DYCKHOFF, H. Global Biomass Supply and Sustainable Development. Development. **Human and Environmental Security in the Era of Global Risks**, p. 291-316, 2019.
27. KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte chemie international edition**, v.44, n.22, p.3358-3393, 2005.
28. GRISHKEWICH, N.; MOHAMMED, N.; TANG, J.; TAM, K. C. Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.29, p.32-45, 2017.
29. HAN, X.; GUO, Y.; LIU, X.; XIA, Q.; WANG, Y. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: a mini review. **Catalysis Today**, v.319, p.2-13, 2019.
30. WANG, H.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A.; YANG, B. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. **Bioresource technology**, v.271, p.449-461, 2019.
31. SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. D.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química nova**, v.35, n.5, p.1004-1010, 2012.
32. BISWAS, R.; UELLEND AHL, H.; AHRING, B. K. Wet explosion pretreatment of sugarcane bagasse for enhanced enzymatic hydrolysis. **Biomass and bioenergy**, v.61, p.104-113 2014.
33. AMIRI, H.; KARIMI, K.; ZILOUEI, H. Organosolv pretreatment of rice straw for efficient acetone, butanol, and ethanol production. **Bioresource technology**, v.152, p.450-456, 2014.

34. SINGH, R.; SHUKLA, A.; TIWARI, S.; SRIVASTAVA, M. A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.32, p.713-728, 2014.
35. MOOD, S. H.; GOLFESHAN, A. H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G. S.; NAJAFI, G. H.; GHOLAMI, M.; ARDJMAND, M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.27, p.77-93, 2013.
36. MISHRA, S.; KHARKAR, P. S.; PETHE, A. M. Biomass and waste materials as potential sources of nanocrystalline cellulose: Comparative review of preparation methods (2016-Till date). **Carbohydrate polymers**. v.207, p.418-427, 2018.
37. PHANTHONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; HAO, X.; XU, G.; ABUDULA, A.; GUAN, G. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v.1, n.1, p.32-43, 2018.
38. KLEMM, D.; CRANSTON, E. D.; FISCHER, D.; GAMA, M.; KEDZIOR, S. A.; KRALISCH, D.; KRAMER, F.; KONDO, T.; LINDSTRÖM, T.; NIETZSCHE, S.; PETZOLD-WELCKE, K.; RAUCHFU, F. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. **Materials Today**, v.21, n.7, p.720-748, 2018.
39. SHARMA, A.; THAKUR, M.; BHATTACHARYA, M.; MANDAL, T.; GOSWAMI, S. Commercial Application of Cellulose Nano-composites- A review. **Biotechnology Reports**, v.21, p.e00316, 2019.
40. DU, H.; LIU, C.; MU, X.; GONG, W.; LV, D.; HONG, Y.; SI, C.; LI, B. Preparation and characterization of thermally stable cellulose nanocrystals via a sustainable approach of FeCl₃-catalyzed formic acid hydrolysis. **Cellulose**, v.23, n.4, p.2389-2407, 2016.
41. LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. **The Scientific World Journal**, v.2014, 2014.
42. KARGARZADEH, H.; IOELOVICH, M.; AHMAD, I.; THOMAS, S.; DUFRESNE, A. Methods for extraction of nanocellulose from various sources. **Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites**, p.1-49, 2017.
43. KONTTURI, E.; MERILUOTO, A.; PENTTILÄ, P. A.; BACCILE, N.; MALHO, J. M.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; RUOKOLAINEN, J.; SERIMAA, R. LAINE, J.; SIXTA, H. Degradation and crystallization of cellulose in hydrogen chloride vapor for high-yield

- isolation of cellulose nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v.55, n.46, p.14455-14458, 2016. DOI: 10.1002/anie.201606626.
44. DING, M.; LI, C.; CHEN, F. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from cloth hairs and evaluation of their compatibility with PLLA. **Cellulose**, v.24, n.11, p.4785-4792, 2017.
 45. ZHANG, P. P.; TONG, D. S.; LIN, C. X.; YANG, H. M.; ZHONG, Z. K.; YU, W. H.; WANG, H.; ZHOU, C. H. Effects of acid treatments on bamboo cellulose nanocrystals. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v.9, n.5, p.686-695, 2014.
 46. DU, H.; LIU, W.; ZHANG, M.; SI, C., ZHANG; X.; LI, B. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications. **Carbohydrate polymers**. 2019.
 47. GUO, J.; GUO, X.; WANG, S.; YIN, Y. Effects of ultrasonic treatment during acid hydrolysis on the yield, particle size and structure of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate polymers**, v.135, p.248-255, 2016.
 48. LIU, Y.; WANG, H.; YU, G.; YU, Q.; LI, B.; MU, X. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. **Carbohydrate polymers**, 110, 415-422, 2014.
 49. THOMAS, B.; RAJ, M. C.; JOY, J.; MOORES, A.; DRISKO, G. L.; SANCHEZ, C. Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. **Chemical reviews**, v.118, n.24, p.11575-11625, 2018.
 50. NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v.93, p.2-25, 2016.
 51. MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.22, n.8, p.949-978, 2018.
 52. JOZALA, A. F.; DE LENCASTRE-NOVAES, L. C.; LOPES, A. M.; DE CARVALHO SANTOS-EBINUMA, V.; MAZZOLA, P. G.; PESSOA-JR, A.; CHAUD, M. V. Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.100, n.5, p.2063-2072, 2016.
 53. TRACHE, D.; HUSSIN, M. H.; HAAFIZ, M. M.; THAKUR, V. K. Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. **Nanoscale**, v.9, n.5, p.1763-1786, 2017.

54. PARVEEN, K.; BANSE, V.; LEDWANI, L. Green synthesis of nanoparticles: Their advantages and disadvantages. **In AIP Conference Proceedings**, v.1724, n.1, p. 020048, 2016.
55. MALUCELLI, L. C.; LACERDA, L. G.; DZIEDZIC, M.; DA SILVA CARVALHO FILHO, M. A. Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agro-industrial residues: a review of recent research. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v.16, n.1, p.131-145, 2017.
56. BRUST, M.; KIELY, C. J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n.202, p.175-186, 2002.
57. LU, Y.; BISWAS, M. C.; GUO, Z.; JEON, J. W.; WUJCIK, E. K. Recent developments in bio-monitoring via advanced polymer nanocomposite-based wearable strain sensors. **Biosensors and Bioelectronics**, n.123, p.167-177, 2019.
58. WU, Y.; PANG, H.; LIU, Y.; WANG, X.; YU, S.; FU, D.; CHEN, J.; WANG, X. Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: a review. **Environmental pollution**, v.246, p.608-620, 2019.
59. HUANG, D.; LI, Z.; ZENG, G.; ZHOU, C.; XUE, W.; GONG, X.; YAN, X.; CHEN, S.; WANG, W.; CHENG, M. Megamerger in photocatalytic field: 2D g-C₃N₄ nanosheets serve as support of 0D nanomaterials for improving photocatalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.240, p.153-173, 2018.
60. JIA, Y.; LI, S.; GAO, J.; ZHU, G.; ZHANG, F.; SHI, X.; HUANG, Y.; LIU, C. Highly efficient (BiO)₂CO₃-BiO_{2-x}-graphene photocatalysts: Z-Scheme photocatalytic mechanism for their enhanced photocatalytic removal of NO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.240, p.241-252, 2019.
61. AGUIAR, M. (2017). **Síntese de catalisadores de níquel suportados em MCM-41 obtida a partir de diferentes fontes de sílica e sua aplicação na reforma a seco do metano para produção de gás de síntese**. 2017. 106f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais). Universidade Federal do Paraná, UFPR, Palotina, 2017.
62. RIBEIRO, N. F.; SOUZA, M. M. Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. **ComCiência**, v.130, 2011.
63. GATES, B. C. **Catalytic Chemistry**. Singapore: John Wiley & Sons, 1992

64. CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. Environmental Catalysis. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, Germany, p.377-391, 2017.
65. FINKE, R. G. Transition-metal nanoclusters: solution-phase synthesis, then characterization and mechanism of formation, of polyoxoanion and tetrabutylammoniumstabilized nanoclusters, In: **Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications**. Marcel Dekker, New York. p.17-54, 2002.
66. LEE, H. V.; JUAN, J. C. Nanocatalysis for the Conversion of Nonedible Biomass to Biogasoline via Deoxygenation Reaction. In: M. Rai, S.S. da Silva (eds.), Nanotechnology for Bioenergy and Biofuel Production, **Green Chemistry and Sustainable Technology**. Springer International Publishing AG, p.301 -323, 2017.
67. FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotechnology: general aspects and potential applications in catalysis. **Quimica Nova**, v.32, n.7, p.1860-1870, 2009.
- 68. SCHMAL, M. Catálise heterogênea**. Synergia, 2018.
69. VELOSO, C. M.; RANGEL, M. D. C. Preparação de carbonos porosos por moldagem sequencial. **Química Nova**, v.32, p.2133-2141, 2009.
70. NING, L.; LIU, X.; DENG, M.; HUANG, Z.; ZHU, A.; ZHANG, Q.; LIU, Q. Palladium-based nanocatalysts anchored on CNT with high activity and durability for ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v.297, p.206-214, 2019.
71. GAO, Y.; JIANG, W.; LUAN, T.; LI, H.; ZHANG, W.; FENG, W.; JIANG, H. High-efficiency catalytic conversion of NO_x by the synergy of nanocatalyst and plasma: Effect of Mn-based bimetallic active species. **Catalysts**, v.9, n.1, p.103, 2019.
72. EVARISTO, R. B. W. **Síntese de catalisadores a partir de biomassas residuais e sua aplicação na produção de biocombustíveis**. 2018. 91f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília, UNB, Brasília, 2018.
73. HOU, W.; LING, C.; SHI, S.; YAN, Z. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics by using phosphotungstic acid. **International journal of biological macromolecules**, v.123, p.363-368, 2019.
74. DIAS, J. A.; CALIMAN, E.; DIAS, S. C.; PAULO, M.; DE SOUZA, A. T. C. Preparation and characterization of supported H₃PW₁₂O₄₀ on silica gel: a potential catalyst for green chemistry processes. **Catalysis Today**, v.85, n.1, p.39-48, 2003.

75. SHIMIZU, K. I.; FURUKAWA, H.; KOBAYASHI, N.; ITAYA, Y.; SATSUMA, A. Effects of Brønsted and Lewis acidities on activity and selectivity of heteropolyacid-based catalysts for hydrolysis of cellobiose and cellulose. **Green Chemistry**, v.11, n.10, p.1627-1632, 2009.
76. BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v.24, n.6, 2001.
77. YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, n.12-13, p.1781-1788, 2007.
78. LU, Q.; CAI, Z.; LIN, F. TANG, L. WANG, S. HUANG, B. Extraction of cellulose nanocrystals with a high yield of 88% by simultaneous mechanochemical activation and phosphotungstic acid hydrolysis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 4, p. 2165-2172, 2016.
79. DRAGO, R. S.; DIAS, J. A.; MAIER, T. O. An acidity scale for Brønsted acids including H₃PW₁₂O₄₀. *Journal of the American Chemical Society*, v.119, n.33, p.7702-7710, 1997. DOI: 10.1021/ja9639123.
80. TORLOPOV, M. A.; UDORATINA, E. V.; MARTAKOV, I. S.; SITNIKOV, P. A. Cellulose nanocrystals prepared in H₃PW₁₂O₄₀-acetic acid system. **Cellulose**, v. 24, n. 5, p. 2153-2162, 2017.
81. DE ANDRADE, T. M. Compreendendo as propriedades (estrutural, espectroscópica, colorimétrica e térmica) de sais de níquel. **Revista Matéria**, v.23, n.1, 2018.
82. JONOBI, M.; OLADI, R.; DAVOUDPOUR, Y.; OKSMAN, K.; DUFRESNE, A.; HAMZEH, Y.; DAVOODI, R. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. **Cellulose**, v.22, n.2, p.935-969, 2015.
83. FAIT, M. J. G.; LUNK, H. J.; FEIST, M.; SCHNEIDER, M.; DANN, J. N.; FRISK, T. A. Thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate under non-reducing conditions: characterization by thermal analysis, X-ray diffraction and spectroscopic methods. **Thermochimica Acta**, v.469, n.1-2, p.12-22, 2008.
84. POKHREL, S.; BIRKENSTOCK, J.; DIANAT, A.; ZIMMERMANN, J.; SCHOWALTER, M.; ROSENAUER, A.; CIACCHI, L.C; MÄDLER, L. In situ high temperature X-ray diffraction, transmission electron microscopy and theoretical modeling for the formation of WO₃ crystallites. **CrystEngComm**, v.17, n.36, p.6985-6998, 2015.

85. ZOONTJES, M. G.; HUIJBEN, M.; BALTRUSAITIS, J.; VAN DER WIEL, W. G.; MUL, G. Selective hydrothermal method to create patterned and photoelectrochemically effective Pt/WO₃ interfaces. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.5, n.24, p.13050-13054, 2013.
86. EL-KEMARY, M.; NAGY, N.; EL-MEHASSEB, I. Nickel oxide nanoparticles: synthesis and spectral studies of interactions with glucose. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.16, n.6, p.1747-1752, 2013.
87. WONGSAPROM, K.; MAENSIRI, S. Synthesis and room temperature magnetic behavior of nickel oxide nanocrystallites. **Chiang Mai J. Sci**, v.40, n.1, p.99-108, 2013.
88. MANCHEVA, M. N.; IORDANOVA, R. S.; KLISSURSKI, D. G.; TYULIEV, G. T.; KUNEV, B. N. Direct mechanochemical synthesis of nanocrystalline NiWO₄. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.111, n.3, p.1101-1104, 2007.
89. HARSHAN, H.; PRIYANKA, K. P.; SREEDEVI, A.; JOSE, A.; VARGHESE, T. Structural, optical and magnetic properties of nanophase NiWO₄ for potential applications. **The European Physical Journal B**, v.91, n.11, p.287, 2018.
90. GENÇ, A.; ÖVEÇOĞLU, M. L.; TURAN, S. Characterization of Ni-W solid solution alloy powders and sintered compacts synthesized via mechanically activated hydrogen reduction of NiO-WO₃ mixtures. **Metals and Materials International**, v.19, n.4, p.813-819, 2013.
91. MIAO, Z.; SONG, H.; ZHAO, H.; XU, L.; CHOU, L. One-pot synthesis of mesoporous ZrPW solid acid catalyst for liquid phase benzylation of anisole. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 3, p. 838-850, 2014.
92. RAO, K. N.; SRIDHAR, A.; LEE, A. F.; TAVENER, S. J.; YOUNG, N. A.; WILSON, K. Zirconium phosphate supported tungsten oxide solid acid catalysts for the esterification of palmitic acid. **Green chemistry**, v. 8, n. 9, p. 790-797, 2006.
93. ZHANG, X.; LI, J.; CHEN, Y.; WANG, J.; FENG, L.; WANG, X.; CAO, F. Heteropolyacid nanoreactor with double acid sites as a highly efficient and reusable catalyst for the transesterification of waste cooking oil. **Energy & fuels**, v. 23, n. 9, p. 4640-4646, 2009.
94. SUN, L.; O'REILLY, J. Y.; KONG, D.; SU, J. Y.; BOO, W. J.; SUE, H. J.; CLEARFIELD, A. The effect of guest molecular architecture and host crystallinity upon the mechanism of the intercalation reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, n. 2, p. 503-509, 2009.

95. WANG, J.; YIN, W.; HE, X.; WANG, Q.; GUO, M.; CHEN, S. Good biocompatibility and sintering properties of zirconia nanoparticles synthesized via vapor-phase hydrolysis. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, p. 1-9, 2016.
96. ZENG, Y. X.; WANG, L.; WU, C. F.; WANG, J. Q.; SHEN, B. X.; TU, X. Low temperature reforming of biogas over K-, Mg-and Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the production of hydrogen rich syngas: Understanding the plasma-catalytic synergy. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 469-478, 2018.
97. DE SOUZA, J.; SCHAEFFER, L. Construção de plantas de biogás: Dimensionamento de biorreatores. **Revista ESPACIOS**, v.36, n.6, 2015.
98. SILVA, M. I. D.; DE BORTOLI, Á. L. Modelagem e simulação do processo de formação do biogás. **Proceeding Series of the Brazilian Society of Computational and Applied Mathematics**, v.6. n. 1, 2018.
99. RUEANGJITT, N.; AKARAWITTOO, C.; CHAVADEJ, S. Production of hydrogen-rich syngas from biogas reforming with partial oxidation using a multi-stage AC gliding arc system. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 32, n. 3, p. 583-596, 2012.
100. MORAL, A.; REYERO, I.; ALFARO, C.; BIMBELA, F.; GANDÍA, L. M. Syngas production by means of biogas catalytic partial oxidation and dry reforming using Rh-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 299, p. 280-288, 2018.
101. SCARLAT, N.; DALLEMAND, J.; FAHL, F. Biogas: Developments and perspectives in Europe. **Renewable Energy**, v. 129, p. 457-472, 2018.
102. BEZERRA, D. M.; LUCRÉDIO, A. F.; VALENTINI, A.; ASSAF, E. M. Biogas reforming over Ni catalysts dispersed in different mixed oxides containing Zn²⁺, Al³⁺ and Zr⁴⁺ cations. **Materials Research Bulletin**, v. 102, p. 186-195, 2018.
103. KHAN, I. U.; OTHMAN, M. H. D.; HASHIM, H.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F.; REZAEI-DASHTARZHANDI, M.; AZELEE, I. W. Biogas as a renewable energy fuel—a review of biogas upgrading, utilisation and storage. **Energy Convers Manage**, v. 150, p. 277-94, 2017.
104. KADAM, Rahul; PANWAR, N. L. Recent advancement in biogas enrichment and its applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 892-903, 2017.
105. DOS SANTOS, R. O.; DE SOUSA SANTOS, L.; PRATA, D. M. Simulation and optimization of a methanol synthesis process from different biogas sources. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, p. 821-830, 2018.

106. SERRANO-LOTINA, A.; RODRÍGUEZ, L.; MUÑOZ, G.; DAZA, L. Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 9, p. 4404-4410, 2011.
107. VITA, A.; ITALIANO, C.; PREVITALI, D.; FABIANO, C.; PALELLA, A.; FRENI, F.; BOZZANO, G.; PINO, L.; MANENTI, F. Methanol synthesis from biogas: A thermodynamic analysis. **Renewable Energy**, v. 118, p. 673-684, 2018.
108. PHAN, T. S.; SANE, A. R.; DE VASCONCELOS, B. R.; NZIHOU, A.; SHARROCK, P.; GROUSET, D.; MINH, D. P. Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 310-321, 2018.
109. SCHULTZ, E. L.; SOARES, I. P. Reforma do biogás: revisão. **Embrapa Agroenergia-Circular Técnica (INFOTECA-E)**, 2014.
110. DAS, S.; ASHOK, J.; BIAN, Z.; DEWANGAN, N.; WAI, M. H.; DU, Y.; BORGNA, A.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Silica–Ceria sandwiched Ni core–shell catalyst for low temperature dry reforming of biogas: Coke resistance and mechanistic insights. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 230, p. 220-236, 2018.
111. DRIF, A.; BION, N.; BRAHMI, R.; OJALA, S.; PIRAULT-ROY, L.; TURPEINEN, E.; SEELAM, P. K.; KEISKI, R. L.; EPRON, F. Study of the dry reforming of methane and ethanol using Rh catalysts supported on doped alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 576-584, 2015.
112. ZHANG, Q.; ZHANG, T.; SHI, Y.; ZHAO, B.; WANG, M.; LIU, Q.; WANG, J.; LONG, K.; DUAN, Y.; NING, P. A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 17, p. 10-19, 2017.
113. LI, D.; LI, R.; LU, M.; LIN, X.; ZHAN, Y.; JIANG, L. Carbon dioxide reforming of methane over Ru catalysts supported on Mg-Al oxides: A highly dispersed and stable Ru/Mg (Al) O catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 566-577, 2017.
114. YU, M.; ZHU, Y. A.; LU, Y.; TONG, G.; ZHU, K.; ZHOU, X. The promoting role of Ag in Ni-CeO₂ catalyzed CH₄-CO₂ dry reforming reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 43-56, 2015.

115. DE CAPRARIIS, B.; DE FILIPPIS, P.; PALMA, V.; PETRULLO, A.; RICCA, A.; RUOCCO, C.; SCARSELLA, M. Rh, Ru and Pt ternary perovskites type oxides BaZr (1-x) MexO3 for methane dry reforming. *Applied Catalysis A: General*, v. 517, p. 47-55, 2016.
116. YAO, X.; KONG, T.; YU, S.; LI, L.; YANG, F.; DONG, L. Influence of different supports on the physicochemical properties and denitration performance of the supported Mn-based catalysts for NH₃-SCR at low temperature. *Applied Surface Science*, v. 402, p. 208-217, 2017.
117. FANG, X.; ZHANG, X.; GUO, Y.; CHEN, M.; LIU, W.; XU, X.; PENG, H.; GAO, Z.; WANG, X.; LI, C. Highly active and stable Ni/Y₂Zr₂O₇ catalysts for methane steam reforming: On the nature and effective preparation method of the pyrochlore support. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 26, p. 11141-11153, 2016.
118. HAN, J. W.; PARK, J. S.; CHOI, M. S.; LEE, H. Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 203, p. 625-632, 2017.
119. LINO, A. V. P.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. NiMgAlCe catalysts applied to reforming of a model biogas for syngas production. *Catalysis Letters*, v. 148, n. 3, p. 979-991, 2018.
120. DU, J.; YANG, X. X.; DING, J.; WEI, X. L.; YANG, J. P.; WANG, W. L.; YANG, M. L. Carbon dioxide reforming of methane over bimetallic catalysts of Pt-Ru/ γ -Al₂O₃ for thermochemical energy storage. *Journal of central south University*, v. 20, n. 5, p. 1307-1313, 2013.
121. KIM, T. W.; PARK, J. C.; LIM, T. H.; JUNG, H.; CHUN, D. H.; LEE, H. T.; HONG, S.; YANG, J. I. The kinetics of steam methane reforming over a Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for the development of small stationary reformers. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 13, p. 4512-4518, 2015.
122. OMOREGBE, O.; DANH, H. T.; ABIDIN, S. Z.; SETIABUDI, H. D.; ABDULLAH, B.; VU, K. B.; VO, D. V. N. Influence of lanthanide promoters on Ni/SBA-15 catalysts for syngas production by methane dry reforming. *Procedia Engineering*, v. 148, p. 1388-1395, 2016.
123. SETIABUDI, H. D.; CHONG, C. C.; ABED, S. M.; TEH, L. P.; CHIN, S. Y. Comparative study of Ni-Ce loading method: Beneficial effect of ultrasonic-assisted impregnation method in CO₂ reforming of CH₄ over Ni-Ce/SBA-15. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 1, p. 745-753, 2018.

124. ERDOGAN, B.; ARBAG, H.; YASYERLI, N. SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 3, p. 1396-1405, 2018.
125. ZHANG, L.; BIAN, L.; ZHU, Z.; LI, Z. La-promoted Ni/Mg-Al catalysts with highly enhanced low-temperature CO₂ methanation performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 4, p. 2197-2206, 2018.
126. CIBIOGAS. Disponível em: <https://cibiogas.org/blog-post/biogas-no-brasil-historia-e-perspectiva-de-futuro/> acessado em 18/10/2021.
127. GE. Disponível em: <https://www.ge.com/> acessado em 18/10/2021.
128. AIRPRODUCTS. Disponível em: <http://www.airproducts.com.br/> acessado em 18/10/2021.
129. SINOPEC. Disponível em: <https://www.repsolsinopec.com.br/> acessado em 18/10/2021.
130. SABIC. Disponível em: <https://www.sabic.com/en/about> acessado em 18/10/2021.
131. LIU, J. China's renewable energy law and policy: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 99, p. 212-219, 2019.
132. BIMBELA, F.; OLIVA, M.; RUIZ, J.; GARCÍA, L.; ARAUZO, J. Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1-2, p. 112-120, 2007.
133. HULTEBERG, C. Sulphur-tolerant catalysts in small-scale hydrogen production, a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 3978-3992, 2012.
134. AZIZ, M. A. A.; JALIL, A. A.; WONGSAKULPHASATCH, S.; VO, D. V. N. Understanding the role of surface basic sites of catalysts in CO₂ activation in dry reforming of methane: a short review. **Catalysis Science & Technology**, v. 10, n. 1, p. 35-45, 2020.
135. LINO, A. V. P.; RODELLA, C. B.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Methane tri-reforming for synthesis gas production using Ni/CeZrO₂/MgAl₂O₄ catalysts: Effect of Zr/Ce molar ratio. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 15, p. 8418-8432, 2020.
136. ZHANG, J.; WANG, H.; DALAI, A. K. Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, n. 2, p. 121-129, 2008.

Caracterização e aplicação de biomassa em tecnologias de conversão termoquímica

Laboratório de Bioprocessos
Cervejeiros e Catálise em
Energias Renováveis –
LaBCCERva

EDITORA



UnB



Pesquisa
Inovação
& Ousadia



Caracterização e aplicação de biomassa em tecnologias de conversão termoquímica

Augusto César de Mendonça Brasil
Grace Ferreira Ghesti
Juliana Petrocchi Rodrigues
Munique Gonçalves Guimarães
Rafael Benjamim Werneburg Evaristo

Laboratório de Bioprocessos Cervejeiros e
Catálise em Energias Renováveis – LaBCCERva



Estudo Prospectivo e Tecnológico da Geração de Syngas Utilizando Catalisadores

Prospective and Technological Study of Syngas Generation Using Catalysis

MunIQUE Gonçalves Guimarães¹

Grace Ferreira Ghesti¹

Camila Lisdalia Dantas Ferreira¹

¹Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil

Resumo

Com a crescente conscientização sobre o aquecimento global, o aumento de preço e a escassez dos combustíveis fósseis, torna-se necessário pesquisar e desenvolver fontes de energia alternativas. Uma possível fonte substituta é a biomassa, que tem grande quantidade de energia armazenada, mas perde boa parte desta para o ambiente nos processos de decomposição. O biogás é fonte de energia abundante, não poluidora, barata e que não compete com outras culturas e nem com a produção alimentícia. A partir desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo apresentar um estudo prospectivo do estágio das pesquisas e da proteção patentária na área de biogás, syngas e catálise. Para tal, foram feitas pesquisas em bases de dados acadêmica e de patentes utilizando-se as seguintes combinações de palavras: "biogas", "syngas" e "syngas and cataly*". Concluiu-se que as pesquisas sobre syngas e catálise apresentam baixa maturidade e que existe bastante espaço para desenvolvimento tecnológico nessa área, incentivado, muitas vezes, por políticas públicas específicas em diversos países.

Palavras-chave: Biogás. Catálise. Prospecção Tecnológica.

Abstract

With an awareness of global warming, rising prices and fuel shortages, alternative sources of energy are needed. Substitution is a biomass, which presents a large amount of energy lost during the decomposition process. Biogas is an abundant source of energy, non-polluting, cheap and non-competing for space with other crops or food production. Thus, the work aims to present a prospective study that portrays the research stage in the area. These were the word combinations for the study: "biogas", "syngas" and "syngas and cataly*". The work as research on the system and low schooling have a long nature and a technological incentive in the area of incentive in several countries.

Keywords: Biogas. Catalysis. Forecast.

Áreas tecnológicas: Biocombustíveis. Catálise.



Direito autoral e licença de uso: Este artigo está licenciado sob uma Licença Creative Commons. Com esta licença você pode compartilhar, adaptar, para qualquer fim, desde que atribua a autoria da obra, forneça um link para a licença, e indicar se foram feitas alterações.

Artigo recebido em: 08/07/2018

Revisado em: 21/09/2018

Aprovado em: 25/10/2018

Estudo Prospectivo e Tecnológico da Celulose com Ênfase em Nanocelulose e Catálise

Prospective and Technological Study of Cellulose with emphasis on Nanocellulose and Catalysis

Munique Gonçalves Guimarães¹

Rafael Benjamin Werneburg Evaristo¹

Julio Lemos de Macedo¹

Paulo Gustavo Barboni Dantas Nascimento¹

Grace Ferreira Ghesti¹

¹Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil

Resumo

A celulose é o constituinte da biomassa mais abundante do mundo e é composta por biopolímeros de glicose. Um estudo prospectivo sobre celulose com ênfase em nanocelulose e catálise é apresentado sob duas perspectivas: indicadores tecnológicos baseados em documentos patentários e em artigos científicos indexados. Foram encontrados um total de 190.615 documentos patentários relacionados à celulose, sendo que 47,6% desse valor está compreendido no período de 2012-2016, majoritariamente depositados pela China e Estados Unidos. A fim de agregar valor à celulose, a nanocelulose tem apresentado destaque nas áreas de química e de materiais nos últimos anos. Dentre os subdomínios, a nanocelulose aplicada à catálise ainda apresenta baixa maturidade tecnológica sendo apresentados os indicadores desta baixa prontidão tecnológica e estabelecidas perspectivas para suas futuras aplicações.

Palavras-chave: Celulose. Nanocelulose. Catálise.

Abstract

Cellulose is the most abundant biomass constituent in the world and is composed of biopolymers of glucose. A prospective study on cellulose with an emphasis on nanocellulose and catalysis is presented from two perspectives: technological indicators based on patent documents and indexed scientific articles. A total of 190615 patent documents related to pulp were found, of which 47.6% is comprised in the period 2012-2016, mostly deposited by China and the United States. In order to add value to cellulose, nano-cellulose has been prominent in the areas of chemistry and materials in recent years. Among the subdomains, the nanocellulose applied to catalysis still presents low technological maturity and it has shown the indicators of this low profile and establishes use perspectives.

Keywords: Cellulose. Nanocellulose. Catalysis.

Área tecnológica: Celulose. Nanotecnologia. Catálise.



Direito autorial e licença de uso: Este artigo está licenciado sob uma Licença Creative Commons. Com esta licença você pode compartilhar, adaptar, para qualquer fim, desde que atribua a autoria da obra, forneça um link para a licença, e indicar se foram feitas alterações.

Artigo recebido em: 21/05/2018

Revisado em: 13/07/2018

Aprovado em: 16/09/2018

Mapeamento Prospectivo dos Processos Termoquímicos que Utilizam Biomassa

Prospective Mapping of Thermochemical Processes Using Biomass

Munique Gonçalves Guimarães¹

Grace Ferreira Ghest¹

Mario Manoel Gonçalves da Costa (in memoriam)²

¹Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil

²Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Portugal

Resumo

Uma forma de tratamento de resíduos oriundos de biomassa é o seu uso na geração de energia. Das tecnologias de conversão, a combustão é amplamente comercializada, sendo responsável pelo maior número de depósitos de patentes em âmbito mundial. A liquefação, a pirólise e a gaseificação são mais robustas, porém já amplamente utilizadas em países desenvolvidos. O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo prospectivo sobre processos termoquímicos, com o uso de biomassa, sob duas perspectivas: indicadores tecnológicos baseados em documentos patentários e indicadores científicos baseados em artigos científicos indexados, utilizando-se o programa de computador Orbit Intelligence, da Questel, e a plataforma de artigos científicos Web of Science. Com base nos resultados, e no cenário mundial relacionado a questões ambientais e energéticas, as tecnologias de conversão termoquímicas são viáveis e podem contribuir com os conceitos de química verde, economia circular e sustentabilidade, uma vez que estão dominadas e há grandes empresas comercializando sistemas que se adequam às características das mais diferentes biomassas.

Palavras-chave: Biomassa. Perspectiva Tecnológica. Conversão Termoquímica.

Abstract

One way of treating waste from biomass is its use in power generation. Of the conversion technologies, combustion is widely commercialized, being responsible for the largest number of patent deposits worldwide. Liquefaction, pyrolysis and gasification are more robust, but already used in developed countries as large scale. The objective of this work was to carry out a prospective study on thermochemical processes, using biomass, from two perspectives: technological indicators based on patent documents and scientific indicators based on indexed scientific articles using the software Questel's Orbit and the Web of Science platform. Based on the results, and the global scenario related to environmental and energy issues, thermochemical conversion technologies are viable and can contribute to the concepts of green chemistry, bioeconomy and sustainability, since they are dominated and there are international companies selling systems for this use.

Keywords: Biomass. Technological Perspective. Thermochemical Conversion.

Área Tecnológica: Química de Materiais. Processos Térmicos. Energia Renovável.



Direito autorial e licença de uso: Este artigo está licenciado sob uma Licença Creative Commons. Com esta licença você pode compartilhar, adaptar, para qualquer fim, desde que atribua a autoria da obra, forneça um link para a licença, e indicar se foram feitas alterações.

Artigo recebido em: 16/08/2019

Revisado em: 18/01/2020

Aprovado em: 19/08/2020



Case Study

Green energy technology from buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) for Brazilian agro-extractive communities



Munique Gonçalves Guimarães¹ · Rafael Benjamin Werneburg Evaristo¹ · Augusto César de Mendonça Brasil² · Grace Ferreira Ghesti¹ 

Received: 1 September 2020 / Accepted: 27 January 2021 / Published online: 6 February 2021
© The Author(s) 2021 

Abstract

The present work analyzed the energy generation potential of Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) by thermochemical reactions. The experimental part of the study performed immediate analyses, elemental analyses, lignocellulosic analysis, thermogravimetric analysis, calorific values, and syn gas concentrations measurements of the gasification of Buriti in a fixed-bed reactor. Additionally, numerical simulations estimated the syn gas concentrations of the gasification reactions of Buriti. The immediate analysis showed that Buriti has the highest ash content (4.66%) and highest volatile matter content (85%) compared to other Brazilian biomass analyzed, but the higher heating value was only 18.28 MJ.kg^{-1} . The elemental analysis revealed that the oxygen to carbon ratio was 0.51 while hydrogen to carbon ratio was 1.74, indicating a good thermal conversion efficiency. The Lignocellulosic analysis of Buriti resulted in a high content of holocellulose (69.64%), a lignin content of 28.21% and extractives content of 7.52%. The thermogravimetry of the Buriti indicated that the highest mass loss (51.92%) occurred in a temperature range between 150 °C and 370 °C. Lastly, the experimental gasification study in a fixed-bed updraft gasifier resulted in syn gas concentrations of 14.4% of CO, 11.5% of CO₂ and 17.5% of H₂ while the numerical simulation results confirmed an optimal equivalence ratio of 1.7 to maximize CO and H₂ concentrations. Therefore, based on the results presented by the present work, the gasification process is adequate to transform Buriti wastes into energy resources.

✉ Grace Ferreira Ghesti, ghesti.grace@gmail.com | ¹Laboratory of Brewing Bioprocesses and Catalysis To Renewable Energy, Chemistry Institute, University of Brasilia, Brasilia-DF 70910-900, Brazil. ²Energy Engineering Department, Faculty of Gama, University of Brasilia, Brasilia-DF 70910-900, Brazil.



SN Applied Sciences (2021) 3:283 | <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04278-0>

SN Applied Sciences
A SPRINGER NATURE journal



New Greener Method for the Preparation of Heteropolyacid Compounds (HPW) Modified with Metallic Tin and Application in the Lactic Acid Esterification Reaction

Mariane M. Henz,^a Munique G. Guimarães,^a Rafael B. W. Evaristo,^a Rafael O. Rocha,^b
Lennine R. de Melo,^c Julio L. de Macedo^{a,c} and Grace F. Ghesti^{a*}

^aLaboratório de Bioprocessos Cervejeiros e Catálise para Energias Renováveis (LaBCERva),
Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília-DF, Brazil

^bLaboratório de Isolamento e Transformação de Moléculas Orgânicas (LITMO),
Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília-DF, Brazil

^cGrupo de Novos Materiais para Catálise Química Sustentável (GNM),
Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília-DF, Brazil

The main objective of this work was to design an innovative method to prepare heterogeneous heteropolyacid catalysts. The heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) was modified with tin(II) by two methodologies: a conventional aqueous ion-exchange (CS) and a redox solid-state (SS). In both cases, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) measurements evidenced that Keggin structure was preserved. All materials were active in the esterification of lactic acid with several alcohols and a mechanism was proposed. The best results were obtained for octanol and benzyl alcohol, where higher conversion values were obtained. The catalytic activity (turnover frequency, TON) showed an efficient performance for the materials prepared with 4 h of calcination (CS4h and SS4h). However, the catalyst prepared by the SS method was in accordance with the development of environmentally friendly processes.

Keywords: heteropolyacid, tin(II), heterogeneous catalysis, esterification

Introduction

The sustainable industrial development has been attracting attention during the last decades. For this reason, green chemistry principles have been extensively reported in literature, such as, use of renewable feedstocks and heterogeneous catalysis processes.¹ Heteropolyacids (HPAs) are massively used as homogeneous catalysts in acid or oxidative reactions due to their physicochemical properties, associated with high solubility in polar solvents. Thus, its immobilization in inorganic matrices or replacement of compensation protons by large cations, forming heteropolysalts, are alternatives for improving catalytic performance.¹

A possible alternative to replace the use of traditional homogeneous catalysts is the development of efficient heterogeneous catalysts, which are less aggressive to the environment and active in esterification, polymerization and redox reactions.² Moreover, studies related to catalyst

synthetic methodologies can also be carried out to adapt processes to become environmentally friendly. These heterogeneous catalysts present appropriate physicochemical properties that allow their use in various reactions on an industrial scale. Some advantages can be pointed: stability in reaction media; mechanical separation of the reaction; high selectivity; reaction cycles without activity loss; and low corrosivity, when compared to homogenous acids.³

The esterification of lactic acid was carried out with the main purpose of evaluating the activity of the developed catalysts. Lactate esters are widely used as emulsifying agents, in the production of biodegradable polymers, and as solvents. They are also an alternative for the purification of lactic acid due to their higher volatility.⁴ Nowadays, there is a growing interest in biomass use for the production of chemical reagents, fuels and materials to replace fossil origin raw materials.⁵ Lactic acid is a promising feedstock since it can be produced from biomass (mainly carbohydrates and glycerol). In addition, lactate esters can also follow this sustainable pathway and be used as green solvents because of their biodegradable properties.

*e-mail: grace@unb.br



Extraction and Characterization of Pequi Seed Oil for Biodiesel Production: A Green Management of Waste to Biofuel Using Ethanol and Heterogeneous Catalysis

Munique G. Guimarães,^{1a} Rafael B. W. Evaristo,^{1a} Julio L. de Macedo^{1a,b} and Grace F. Ghesti^{1*a}

^aLaboratório de Bioprocessos Cervejeiros e Catálise em Energias Renováveis (LaBCERva), Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília-DF, Brazil

^bGrupo de Novos Materiais para Catálise Química Sustentável (GNM), Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília-DF, Brazil

This work reports the characterization of a vegetable oil extracted from pequi seeds, an agroindustrial residue, and its biodiesel production using ethanol and heterogeneous catalysis. The pequi seeds showed 40.73 wt.% of extractive content, which represents a large amount of the biomass composition. The crude oil extracted from the pequi seeds with ethanol as solvent presented a high content of free fatty acids (FFAs), mainly oleic (54.14%) and palmitic (36.71%) acids, resulting in an acidity value of 13.8 ± 0.1 mg KOH g⁻¹. The esterification/transesterification process was performed using two ion exchange resins as heterogeneous catalysts, a commercial protonic form (assigned as PR) and a zirconium-exchanged (assigned as PRZr). Conversions of 87.1 and 91.4% were achieved for PR and PRZr as catalysts, respectively, at optimal conditions (1:6 oil-to-alcohol molar ratio, 25 wt.% of catalyst, 100 °C and 1 h). These results indicated that heterogeneous acid catalysts can be successfully applied in biodiesel production from fatty acid-rich oils, such as the one extracted from pequi seeds. Also, a simultaneous process involving both oil extraction and biodiesel production was tested using PRZr as catalyst (25 wt.% of catalyst and 100 °C), but due to the greater amount of ethanol necessary for the oil extraction (1:16 oil to alcohol mass ratio) the conversion reached only 51.5% after 5 h. For that reason, this work proposes a two stage system for biodiesel production that integrates oil extraction (stage one) and the esterification/transesterification reaction (stage two) to achieve a greener process, waste-to-bioenergy.

Keywords: agroindustrial residues, pequi seeds, biodiesel, simultaneous extraction/production, heterogeneous catalysis

Introduction

The use of biomass as eco-friendly fuels can be an efficient alternative to gradually replace fossil fuels and minimize its environmental issues.¹⁻³ Among the most utilized biofuels in the world, biodiesel has gained attention due to its origin, produced from vegetable oils or animal fats as raw materials, resulting in economic and environment benefits.⁴⁻⁶ The biorefinery of unexploited solid wastes from food industrial processes promotes a sustainable biomass management.⁷⁻¹⁰ For example, the use of raw cheap materials with adequate physicochemical properties for transesterification or esterification reactions could result in economically viable biodiesel processes.¹¹

The cost of biodiesel production is highly associated to the chosen fatty material, since oil extraction (mechanical press and/or solvent) and purification (degumming, deacidification, dephosphorylation, dehydration, etc.) will determine not only the reactional system used (transesterification or esterification), but also the biofuel properties and value. Today, the most common procedure used for biodiesel production (transesterification with methanol and basic homogenous catalysis) requires expensive refined vegetable oils.¹² Therefore, biofuels from non-food or biomass residues, called 2nd and 3rd generation biodiesel, has gathered attention in terms of process viability and environmental benefits.^{13,14} Integrated biodiesel systems can be used to execute both extraction and transesterification/esterification reactions in two-stages or simultaneously. These systems were already reported in small-scale processes using homogeneous catalysis and

*e-mail: grace@unb.br

Editors handled this article: xxxxx

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 19 de novembro de 2021.

Assinatura do/a discente: Munique Gonçalves Guimarães

Programa: Doutorado em Tecnologia Química e Biológica

Nome completo: Munique Gonçalves Guimarães

Título do Trabalho: Preparação e Caracterização de Catalisadores Heterogêneos usando como *Template* Nanocelulose.

Nível: () Mestrado (X) Doutorado

Orientador/a: Grace Ferreira Ghesti