Mestrado Integrado em Engenharia Química

Valorização de Biomassa: Transformação Catalítica da Celulose em Produtos de Valor Acrescentado

Tese de Mestrado

André Leal

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

Laboratório de Catálise e Materiais (LCM), Laboratório Associado LSRE-LCM

Orientador na FEUP: **Professor Doutor Fernando Pereira**

Coorientador na FEUP: **Professor Doutor José Melo Órfão**

Coorientadora na FEUP: **Lucília Graciosa de Sousa Ribeiro**

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2016

DOCUMENTO CONFIDENCIAL. UTILIZAR APENAS PARA PROPÓSITOS DA AVALIAÇÃO

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores, o Professor Doutor Fernando Pereira, o Professor Doutor José Órfão e em especial à Lucília Ribeiro, por todo o apoio, paciência e compreensão que demonstraram durante a realização deste trabalho.

Não menos importante foi o apoio incondicional mostrado pelos meus amigos de sempre, sinto que sem esse apoio tudo seria mais complicado. Logo gostaria de agradecer a: Afonso Ferreira, Ana Janeiro, Ana Matos, Ana Silva, António Sousa, Eduardo Oliveira, Gisela Oliveira, Hugo Oliveira, João Antunes, José Alonso, José Domingos, Margarida Ferreira, Nuno Ferreira, Paulo Reis, Pedro Carvalho, Pedro Magalhães, Ricardo Silva, Rita Matos, Sílvio Monteiro e Vítor Oliveira.

Acima de tudo tenho que deixar um agradecimento especial à minha família e à família da minha namorada, por nunca terem desistido de me apoiar e por acreditarem nas minhas capacidades, mesmo nas alturas mais complicadas e quando parecia mais fácil desistir. Quero então agradecer aos meus pais, Augusto Leal e Maria Júlia Leal, às minhas irmãs Susana Leal e Paula Leal, aos pais da minha namorada João Pontvianne Ferreira, Fátima Ferreira e Raquel Pinto, às avós da minha namorada Maria Teresa Ferreira e Ana Maria Reis, a todos os seus primos e tios e por fim à minha namorada, que nos últimos 7 anos por entre bons e maus momentos ainda faz parte da minha vida e sempre me motivou a ser o melhor que eu conseguisse ser, Ana Pontvianne.

Este trabalho foi em parte financiado pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Resumo

Nos dias de hoje o uso de combustíveis fósseis e dos seus derivados tem sido tema de reflexão para toda a comunidade científica, devido à diminuição das suas reservas e também pelo impacto ambiental negativo que por vezes lhe está associado. Assim sendo, nos últimos anos têm sido desenvolvidos estudos para encontrar alternativas que possam ajudar a diminuir a dependência destes recursos e que sejam mais amigas do ambiente. Uma dessas alternativas aparece na forma da celulose, que é o maior constituinte da biomassa existente no planeta. A conversão da celulose é vista como um processo interessante pois podem ser obtidos vários produtos de valor acrescentado com uso em indústrias como a química ou a farmacêutica.

Neste trabalho foi estudado o processo de conversão da celulose, pelo método da hidrogenação hidrolítica, onde o principal objetivo é a formação de etileno glicol. Para isso foram utilizados catalisadores monometálicos e bimetálicos compostos por ruténio, níquel e tungsténio, suportados em nanotubos de carbono. Os materiais foram também submetidos a alguns pré-tratamentos de forma a verificar se beneficiariam a conversão da celulose e a formação do produto desejado.

O melhor resultado, em relação à formação de etileno glicol, acontece quando é usado um catalisador bimetálico composto por ruténio e tungsténio, em que se verificou uma seletividade de 32,9%, um rendimento de 29,8% e uma conversão de celulose de 90,5%. Verificou-se também que a presença de tungsténio no catalisador promove a conversão da celulose e que a presença de ruténio no catalisador favorece a formação de etileno glicol, pois os valores mais altos de seletividade e rendimento para este composto verificaram-se quando foi usado um catalisador com ruténio.

Palavras-chave: Celulose, hidrogenação hidrolítica, ruténio, tungsténio, etileno glicol.

Abstract

Nowadays the use of fossil fuels and their derivatives has been the subject of reflection for the entire scientific community, due to the decrease of its reserves and also the negative environmental impact that often goes with it. Thus in recent years, studies have been developed to find alternatives that could help reduce the dependence on these resources and are more environmentally friendly. One of these alternatives appears in the form of cellulose, which is the major constituent of biomass existing on earth. Cellulose conversion is seen as an interesting process, due to the potential to obtain various value-added products that can be used in industries such as, the chemical industry or the pharmaceutical industry.

The main purpose of this work was the production of ethylene glycol, through the study of the hydrolytic hydrogenation of cellulose. To this end, monometallic and bimetallic catalysts composed of ruthenium, nickel and tungsten, supported on carbon nanotubes, were used. Some pre-treatments were also applied to the materials, in order to check if the cellulose conversion or the desired product formation, would benefit from them.

In terms of ethylene glycol formation, the best result was obtained when a bimetallic catalyst composed of ruthenium and tungsten was used, reaching a selectivity of 32,9% and a yield of 29,8% towards ethylene glycol, and cellulose conversion of 90,5%. It was also found that the presence of tungsten in the catalyst promotes the degradation of cellulose and the presence of ruthenium in the catalyst favours the formation of ethylene glycol, as higher values of selectivity and yield towards ethylene glycol were obtained in reactions where catalyst with ruthenium was used.

Keywords: Cellulose, hydrolytic hydrogenation, ruthenium, tungsten, ethylene glycol.

Declaração

Eu abaixo assinado, André Filipe Ferreira Leal, declaro sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Índice

Índice de tabelas iii

Índice de Figuras iv

Notação e Glossário vii

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto 1

1.2 Apresentação da Instituição 1

1.3 Organização da Tese 1

2 Estado da Arte 3

2.1 Contexto 3

2.2 Biomassa 4

2.3 Celulose 5

2.4 Etileno Glicol 5

2.5 Degradação da Celulose 6

2.6 Conversão e Seletividade 7

2.7 Hidrogenação Hidrolítica – Método *One Pot* 8

3 Materiais e Descrição Técnica 11

3.1 Reagentes e Materiais 11

3.2 Preparação e Caracterização dos Catalisadores 12

3.3 Testes Catalíticos. 15

3.4 Métodos de Análise 16

4 Resultados e Discussão 19

4.1 Análise TPR 19

4.2 Área e volume de poros 20

4.3 Testes Catalíticos 22

4.3.1 Reações de Catalisadores Monometálicos com Celulose Comercial 22

4.3.2 Reações de Catalisadores Bimetálicos com Celulose Comercial 24

4.3.3 Reações de Catalisadores com Variação no Tratamento Térmico com Celulose Comercial 26

4.3.4 Reações de Catalisadores Monometálicos com Celulose Moída 28

4.3.5 Reações de Catalisadores Bimetálicos com Celulose Moída 30

4.3.6 Reações de Catalisadores com Variação no Tratamento Térmico com Celulose Moída 31

4.3.7 Reações de Catalisadores Monometálicos com Celulose - *Mix-Mill* 33

4.3.8 Reações de Catalisadores Bimetálicos com Celulose - *Mix-Mill* 35

4.3.9 Reações de Catalisadores com Variação no Tratamento Térmico *com Celulose - Mix-Mill* 37

5 Conclusões e Trabalho Futuro 39

5.1 Conclusões 39

5.2 Limitações e Trabalho Futuro 40

6 Referências 43

Anexo 1 Exemplo de Cálculo da Massa de Precursor Necessária 45

Anexo 2 Isotérmicas de Adsorção de N_2 47

Anexo 3 Resultados de HPLC 50

Índice de tabelas

Tabela 1 *- Valores da área BET e volume dos poros DFT de cada um dos materiais. 21*

Tabela 2 *- Conversão X_{cel} (%), seletividade S_i (%) e rendimento Y_i (%) ao fim de 5 h, nos catalisadores monometálicos. 23*

Tabela 3 *- Conversão X_{cel} (%), seletividade S_i (%) e rendimento Y_i (%) ao fim de 5 h, nos catalisadores bimetálicos. 25*

Tabela 4 *- Conversão X_{cel} (%), seletividade S_i (%) e rendimento Y_i (%) ao fim de 5 h, para catalisadores com variação na temperatura do tratamento térmico. 27*

Tabela 5 *- X_{cel} (%), S_i (%) e Y_i (%) ao fim de 5 h, para reações em que foi usada celulose moída, com catalisadores monometálicos..... 29*

Tabela 6 *- X_{cel} (%), S_i (%) e Y_i (%) ao fim de 5 h, para reações em que foi usada celulose moída, com catalisadores bimetálicos. 30*

Tabela 7 *- X_{cel} (%), S_i (%) e Y_i (%) para reações em que foi usada celulose moída, com catalisadores bimetálicos submetidos a tratamentos térmicos diferentes. 32*

Tabela 8 *- X_{cel} (%), S_i (%) e Y_i (%) para reações com mix-mill, de catalisadores monometálicos e a sua comparação com os resultados anteriores. 34*

Tabela 9 *- X_{cel} (%), S_i (%) e Y_i (%) para reações com mix-mill ao fim de 5 h, de catalisadores bimetálicos. 35*

Tabela 10 *- X_{cel} (%), S_i (%) e Y_i (%) ao fim de 5h, para reações com mix-mill, de catalisadores com temperaturas de redução diferentes. 37*

Índice de Figuras

Figura 1 *- Fornecimento total de energia primária de acordo com a fonte energética em 1993, 2011 e a previsão para 2020. ..... 3*

Figura 2 *– Composição de lignocelulose. 4*

Figura 3 *– Molécula de celulose. 5*

Figura 4 *- Molécula de etileno glicol. 6*

Figura 5 *- Hidrogenação hidrolítica da celulose, método One Pot. 8*

Figura 6 *– Mecanismo de reação do processo CEG através do uso de catalisadores com tungsténio. 9*

Figura 7 *- Instalação utilizada no método de impregnação incipiente. 12*

Figura 8 *– Equipamento AMI 200, utilizado na análise de TPR. 12*

Figura 9 *- Forno usado para o processo de tratamento térmico dos materiais. 14*

Figura 10 *- Equipamento Quantachrome Nova Surface Area and Pore Analyser. 14*

Figura 11 *- Moinho de bolas Retsch Mixer Mill MM200. ..... 15*

Figura 12 *- Reator Parr Instruments, USA Mod. 5120. ..... 16*

Figura 13 *- Shimadzu TOC-L, equipamento onde foi realizada a análise de NPOC. 17*

Figura 14 *– Cromatógrafo Elite LaChrom HITACHI. 18*

Figura 15 *– Resultados da análise de TPR. 19*

Figura 16 *– Isotérmica de adsorção de N_2 referente a CNT. 20*

Figura 17 *– Isotérmica de adsorção de N_2, após aplicação do o método BET, para CNT. 21*

Figura 18 *– Conversão da celulose ao longo do tempo para catalisadores monometálicos. 22*

Figura 19 *– Evolução da seletividade da reação para a glucose ao longo do tempo. 23*

Figura 20 *- Conversão da celulose ao longo do tempo para catalisadores bimetálicos. 24*

Figura 21 *- Evolução da seletividade da reação para a glucose ao longo do tempo para catalisadores bimetálicos. 25*

Figura 22 *- Conversão da celulose ao longo do tempo para catalisadores bimetálicos. 26*

Figura 23 *- Evolução da seletividade da reação para a glucose ao longo do tempo para catalisadores bimetálicos TR. 27*

Figura 24 *- Evolução da conversão da celulose moída ao longo do tempo, para catalisadores monometálicos. 28*

Figura 25 *- Evolução da seletividade para a glucose, ao longo do tempo, da reação de celulose moída com catalisadores monometálicos. 29*

Figura 26 *– Evolução da conversão de celulose moída ao longo do tempo, com catalisadores bimetálicos. 30*

Figura 27 *- Evolução da seletividade para a glucose, ao longo do tempo, da reação de celulose moída com catalisadores bimetálicos. 31*

Figura 28 *- Evolução da conversão de celulose ao longo do tempo, com catalisadores bimetálicos submetidos a tratamentos térmicos diferentes. 32*

Figura 29 *- Evolução da seletividade para a glucose, ao longo do tempo, da reação de celulose moída com catalisadores bimetálicos submetidos a tratamentos térmicos diferentes. 33*

Figura 30 *– Evolução da conversão da celulose ao longo do tempo, para reações com mix-mill de catalisadores monometálicos..... 33*

Figura 31 *– Evolução da seletividade para a glucose ao longo do tempo, para reações com mix-mill de catalisadores monometálicos..... 34*

Figura 32 *– Evolução da conversão da celulose para reações com mix-mill de catalisadores bimetálicos. 35*

Figura 33 *– Evolução da seletividade para a glucose ao longo do tempo, para reações com mix-mill de catalisadores bimetálicos. 36*

Figura 34 *– Evolução da conversão da celulose para reações com mix-mill, de catalisadores bimetálicos submetidos a temperaturas de tratamento térmico diferentes. 37*

Figura 35 *- Evolução da seletividade para a glucose ao longo do tempo, para reações com mix-mill de catalisadores bimetálicos com temperaturas de tratamento térmico diferentes..... 38*

Figura 36 *- À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador Ni/CNT..... 47*

Figura 37 *–À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador Ru/CNT. 47*

Figura 38 *- À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador W/CNT. 48*

Figura 39 *- À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador Ru-W/CNT. 48*

Figura 40 *- À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador Ni-W/CNT. 48*

Figura 41 *- À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador Ru-W/$CNT_{TR.}$ 49*

Figura 42 *- À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador Ni-W/$CNT_{TR.}$ 49*

Figura 43 *– Evolução da seletividade para o EG, de reações com catalisadores monometálicos de Ru, em condições normais, com celulose moída e com mix-mill. 50*

Figura 44 *- Evolução da seletividade para o EG, de reações com catalisadores bimetálicos de Ru, em condições normais, com celulose moída e com mix-mill. 50*

Figura 45 *- Evolução da seletividade para o EG, de reações com catalisadores bimetálicos de Ru e temperaturas de tratamento térmico diferentes, em condições normais, com celulose moída e com mix-mill. 51*

Figura 46 *- Evolução da seletividade para o PG, de reações com catalisadores monometálicos de Ru, em condições normais, com celulose moída e com mix-mill. 51*

Figura 47 *- Evolução da seletividade para o PG, de reações com catalisadores bimetálicos de Ru, em condições normais, com celulose moída e com mix-mill. 52*

Figura 48 *- Evolução da seletividade para o PG, de reações com catalisadores bimetálicos de Ru e temperaturas de tratamento térmico diferentes, em condições normais, com celulose moída e com mix-mill. 52*

Notação e Glossário

A_{BET}	Área calculada pelo método BET	$m^2\ g^{-1}$
$C_{c\ ini}$	Concentração de carbono na celulose introduzida inicialmente no reator	$mol\ l^{-1}$
C_i	Concentração da espécie i	$mol\ l^{-1}$
m_i	Massa da espécie i	g
M_i	Massa molar da espécie i	$g\ mol^{-1}$
m_p	Massa do precursor	g
M_p	Massa molar do precursor	$g\ mol^{-1}$
$n_{c\ ini}$	Moles de carbono na celulose introduzida inicialmente no reator	mol
$n_{c\ fin}$	Moles de carbono orgânico no líquido resultante	mol
n_i	Número de moles de i	mol
S_i	Seletividade da reação para a espécie i	%
t	Tempo	min
T	Temperatura	^oC
v_i	Número de moles de i produzidas por número de moles de celulose consumidas	
$V_{p\text{-}DFT}$	Volume de poros	$cm^3\ g^{-1}$
X	Conversão da celulose	%
Y_i	Rendimento da reação em relação à espécie i	%
$w_{i/p}$	Pureza do precursor	%

Lista de Siglas

AMT	Metatungstanto de Amónio
BET	*Brunauer-Emmett-Teller*
CEG	*Cellulose to Ethylene Glycol*
CHR	*Carbothermal Hydrogen Reduction*
CNT	*Carbon Nanotubes*
DFT	*Density Functional Theory*
ERI	Eritritol
EG	Etileno Glicol
GLI	Glicerol
GLU	Glucose
HPLC	*High-Performance Liquid Chromatography*
MANI	Manitol
MANO	Manose
NPOC	*Non-Purgeable Organic Carbon Measurment*
PG	Propileno Glicol
SORB	Sorbitol
TPR	*Temperature Programmed Reduction*
XIL	Xilitol

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A maior fonte de carbono existente no nosso planeta é a celulose. Tendo em conta este facto, nos últimos anos foram efetuados vários estudos com o objetivo desta se tornar numa alternativa aos combustíveis fósseis em várias indústrias. No entanto, a celulose não é facilmente convertida e alguns métodos utilizados neste processo não são nem rentáveis nem amigos do ambiente. Este trabalho vem tentar apresentar alternativas, a nível de catalisadores, para facilitar a transformação da celulose e promover a formação de produtos de elevado valor acrescentado, reduzindo custos e tornando este processo mais amigo do ambiente.

1.2 Apresentação da Instituição

Todo o trabalho referente a este projeto foi realizado na FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, mais especificamente no LCM – Laboratório de Catálise e Materiais, membro do laboratório associado LSRE-LCM. Este laboratório encontra-se no Departamento de Engenharia Química na FEUP e tem como principal missão a investigação e desenvolvimento de novas tecnologias e metodologias em áreas da Engenharia Química como a catálise, materiais de carbono e engenharia ambiental. Neste laboratório encontram-se vários investigadores de diferentes áreas, como a engenharia química, bioengenharia e engenharia do ambiente. É importante realçar que o LCM tem tido uma contribuição importante para o grande número de publicações e estudos realizados na FEUP.

1.3 Organização da Tese

Este documento é composto por 5 capítulos: Introdução, Estado da Arte, Materiais e Descrição Técnica, Resultados e Discussão e por fim Conclusões e Trabalho Futuro.

O capítulo de Introdução consiste na apresentação do projeto bem como da instituição em que este foi realizado.

No Estado da Arte foi feita uma recolha de informação relativa ao tema do projeto, com o intuito de explicar o seu propósito, bem como as escolhas feitas durante o mesmo.

O terceiro capítulo, Materiais e Descrição Técnica, descreve como foram levados a cabo todos os processos experimentais relacionados com o projeto.

Em Resultados e Discussão são apresentados e discutidos os resultados obtidos após o tratamento de todos os dados recolhidos durante a fase experimental.

No último capítulo, Conclusões e Trabalho Futuro, são apresentadas as conclusões finais do projeto e feitas algumas propostas de trabalhos futuros que o possam complementar.

2 Estado da Arte

2.1 Contexto

Nos dias de hoje, a energia é a principal força motriz para o desenvolvimento económico e social [1]. O crescimento da população mundial e o desenvolvimento tecnológico galopante, associado à sua utilização, fazem com que o panorama energético mundial seja um tema da maior importância para a sociedade humana [1]. Se tivermos em conta a dependência de combustíveis fósseis a nível energético, a diminuição das suas reservas, bem como a quantidade de poluição que do seu uso advêm, podemos concluir que é necessário encontrar alternativas que possam substituir estas fontes de energia e consigam suprir as necessidades energéticas do mundo moderno. Na figura 1 podemos observar um estudo acerca da utilização da energia a nível mundial de acordo com a fonte energética desde 1993 até 2020, onde é possível verificar que a utilização de energias renováveis tem vindo a aumentar, mas o uso de combustíveis fósseis ainda é predominante [1].

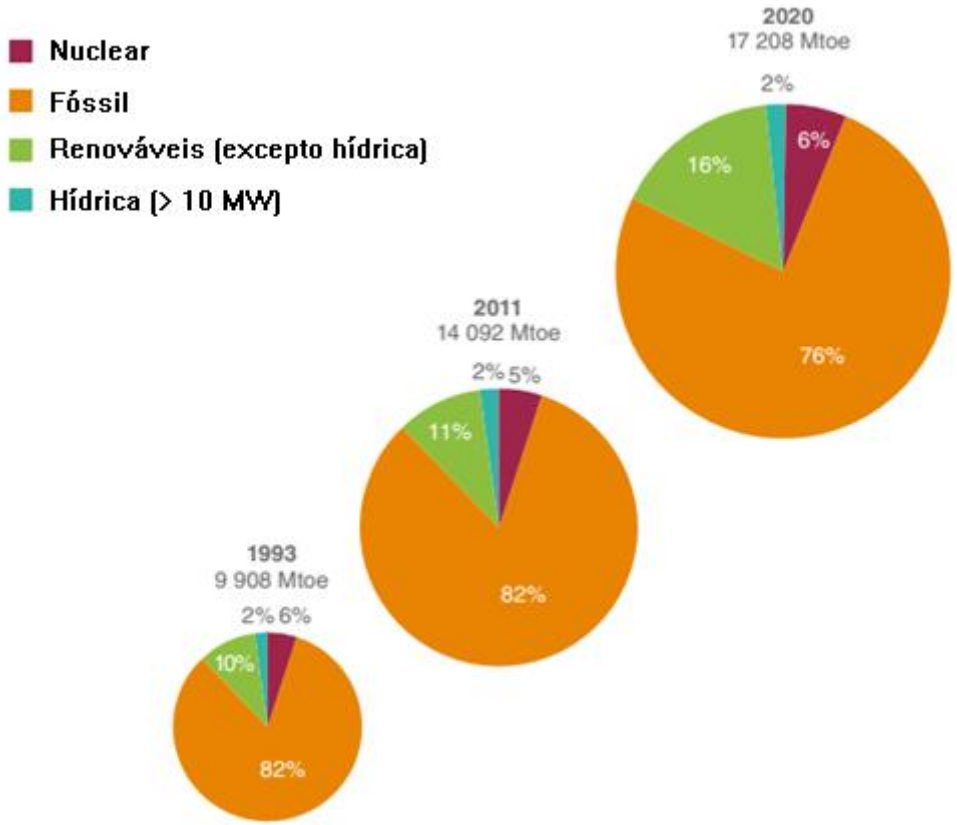

Figura 1 - Fornecimento total de energia primária por fonte energética em 1993, 2011 e a previsão para 2020.

É com base nesta premissa que nas últimas décadas a sociedade científica tem monitorizado a utilização dos combustíveis fósseis e procurado desenvolver e implementar a utilização de fontes de energia alternativas que sejam eficientes, renováveis e pouco poluentes. Uma destas alternativas é a energia proveniente da biomassa ou bioenergia.

Com o aumento da investigação da biomassa para uso energético, cresceu também o interesse para a utilização deste tipo de matéria prima noutras áreas, como a química, onde se verificou que através da sua conversão catalítica é possível obter outros compostos de valor acrescentado com aplicação em várias indústrias, como a farmacêutica ou a alimentar[2].

2.2 Biomassa

Do ponto de vista ecológico, biomassa é a quantidade total de matéria viva existente num ecossistema ou numa população animal ou vegetal. Este conceito também se aplica a qualquer matéria orgânica que possa ser usada como energia e que seja renovável [3]. De entre os tipos de biomassa existentes, a lenhocelulósica é a que mais interesse desperta e mais aplicações tem, devido a ser composta por celulose, hemicelulose e lenhina [3]. Na figura 2 podemos observar a percentagem média de cada um destes compostos em materiais lenhocelulósicos [3].

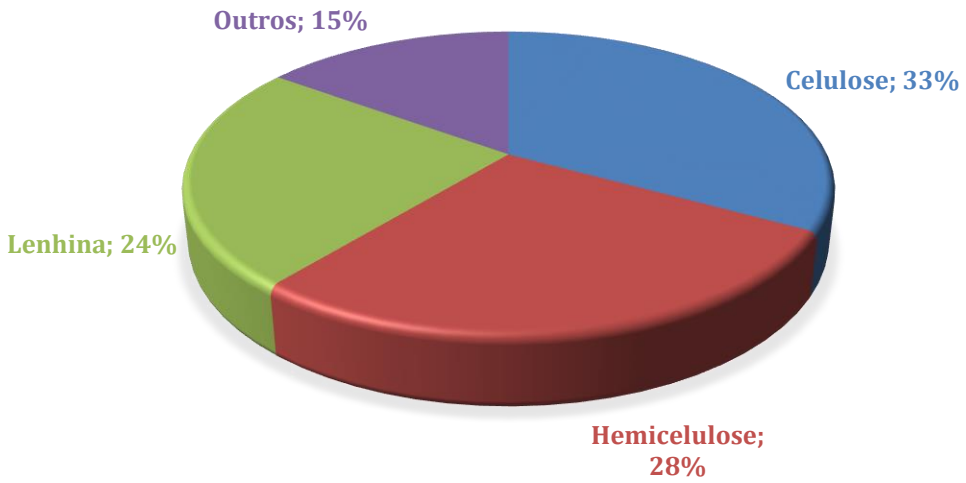

Figura 2 – Composição média da biomassa lenhocelulósica.

2.3 Celulose

De entre os compostos que fazem parte dos materiais lenhocelulósicos, tem sido sobre a celulose que a comunidade científica incidiu o seu foco. Para tal contribuíram as seguintes características: a celulose é o maior constituinte da biomassa no planeta, não interfere diretamente na nossa cadeia alimentar e é uma fonte potencial de açúcares.

A celulose é um homopolímero composto por unidades de D-glucopiranose ligadas por ligações ß-1,4 glicosídicas, constituída por carbono (44,44 %), hidrogénio (6,17%) e oxigénio (49,39%) [4]. A fórmula química da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde *n* representa o número de grupos de glucose, que podem ir até às dezenas de milhar [4]. Na figura 3 podemos ver a estrutura molecular da celulose [5].

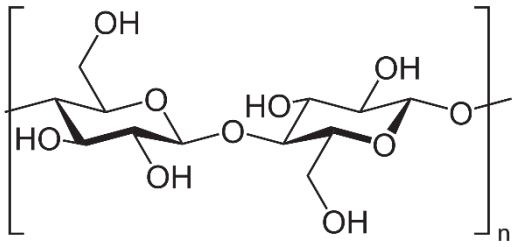

Figura 3 – Estrutura molecular da celulose.

2.4 Etileno Glicol

O etileno glicol, figura 4, é um álcool com bastante procura no mercado, devido à sua utilização nas indústrias petrolífera, automóvel e principalmente na indústria dos plásticos, onde são usadas cerca de 20 milhões de toneladas métricas para a produção de polietileno tereftalato (PET), que é usado na produção de fibras e garrafas de plástico [6]. Nos dias de hoje, o EG é maioritariamente produzido através do etileno, que é um derivado do petróleo, sendo todo o processo bastante extenso [6]. Percebe-se assim a necessidade de encontrar uma alternativa para a produção deste composto.

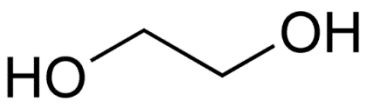

Figura 4 - Molécula de etileno glicol.

2.5 Degradação da Celulose

Ainda que a degradação da celulose se apresentasse como um meio interessante para obter alguns compostos com elevado valor acrescentado e procura no mercado, os processos utilizados para a sua degradação não eram muito eficientes, amigos do ambiente ou rentáveis do ponto de vista económico.

A celulose pode ser degradada através de três tipos de procedimentos:

- Biodegradação ou hidrólise enzimática – consiste no uso de enzimas específicas para quebrar algumas das ligações da celulose, de forma a obter glucose [7-9].
- Termólise ou pirólise – consiste na exposição da celulose a temperaturas muito elevadas (315 - 400 *ºC*), tendo como principais produtos gasosos o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4) [10,11].
- Hidrólise química - consiste no uso de solventes ou catalisadores, para promover a degradação da celulose, dando origem a glucose e posteriormente a outros compostos orgânicos [5,12,8,13].

De entre todos os processos acima mencionados, a hidrólise química, foi um dos que mais interesse despertou, já que no caso dos outros processos existiam entraves tais como as condições de operação serem mais difíceis de reproduzir, ou os resultados obtidos não corresponderem aos desejados.

Alguns dos métodos utilizados na hidrólise química da celulose resumem-se ao uso de ácidos minerais, bases e água em condições supercríticas [13-15]. No entanto todos estes métodos apresentavam algumas desvantagens, como por exemplo: reatividade e ou seletividade baixas, difícil separação dos produtos da reação dos catalisadores, perigo de corrosão, formação de uma quantidade grande de desperdícios e a necessidade da sua neutralização e condições de operação extremas [5]. Logo torna-se necessário otimizar ou encontrar alternativas a estes métodos.

2.6 Conversão e Seletividade

A conversão da celulose e a seletividade para a formação de certos compostos, através da hidrogenação hidrolítica da celulose, está intrinsecamente relacionada com o tipo de catalisador que é usado, sendo que alguns dos parâmetros que mais influência têm são o tipo de suporte e a natureza química do catalisador.

Num dos primeiros estudos realizados, Fukuoka e Dhepe [5] mencionaram um processo de degradação da celulose, usando apenas catalisadores sólidos, de platina (Pt) ou ruténio (Ru) suportados em óxidos inorgânicos, usando água como meio reacional e hidrogénio pressurizado como atmosfera da reação, com resultados interessantes na seletividade e rendimento na formação de sorbitol (25%) e manitol (6%) [5].

Em 2009 Ji *et al* [16] estudaram a utilização de carbonetos na conversão da celulose em polióis, mais concretamente em etileno glicol (EG). Neste estudo foram testados vários tipos de catalisadores como carbonetos de tungsténio, carbonetos de molibdénio ou platina, em diferentes suportes. O melhor resultado obtido para a formação de EG terá sido através do uso de um catalisador de carboneto de tungsténio suportado em carvão ativado (AC), onde após a adição de níquel (Ni) ao catalisador (Ni-W_2C/AC) se obteve um rendimento de 61%.

Wu *et al* [17] indicaram que as reações de hidrolise ácida e hidrogenação/hidrogenólise podiam ser combinadas para promover a conversão catalítica da celulose num só passo (método *One Pot*), através do uso de ácido sulfónico (-SO_3H), sílica mesoporosa (MCM-41) e Ru suportado em carbono (Ru/C) sendo então possível a formação de alcanodíois como o EG ou o propileno glicol (PG) [17].

Em 2013, Tai *et al* [18] indicaram que o uso de catalisadores bimetálicos compostos por níquel (Ni) e tungsténio (W), bem como a combinação de um metal do grupo VIII com W (Pt-W, Ru-W, Ir-W, etc), favorecem a formação de EG ao degradar a celulose [18]. Este estudo mostrou também que o melhor resultado obtido foi através do uso de catalisadores bimetálicos compostos por ácido tungsténico e Ni *Raney* (*Raney* Ni+H_2WO_4), com um rendimento de 65% na formação de EG e que este tipo de catalisador podia ser reutilizado até 17 vezes, sem que se verificasse qualquer decréscimo no rendimento para a formação de EG.

2.7 Hidrogenação Hidrolítica – Método *One Pot*

O método *One Pot* consiste, de um modo geral, na utilização de catalisadores heterogéneos bifuncionais na hidrogenação hidrolítica da celulose em álcoois e açúcares [19]. Numa primeira fase ocorre a hidrólise da celulose em glucose e numa segunda fase dá-se a hidrogenação para formar álcoois ou açúcares [19], como podemos ver na figura 5.

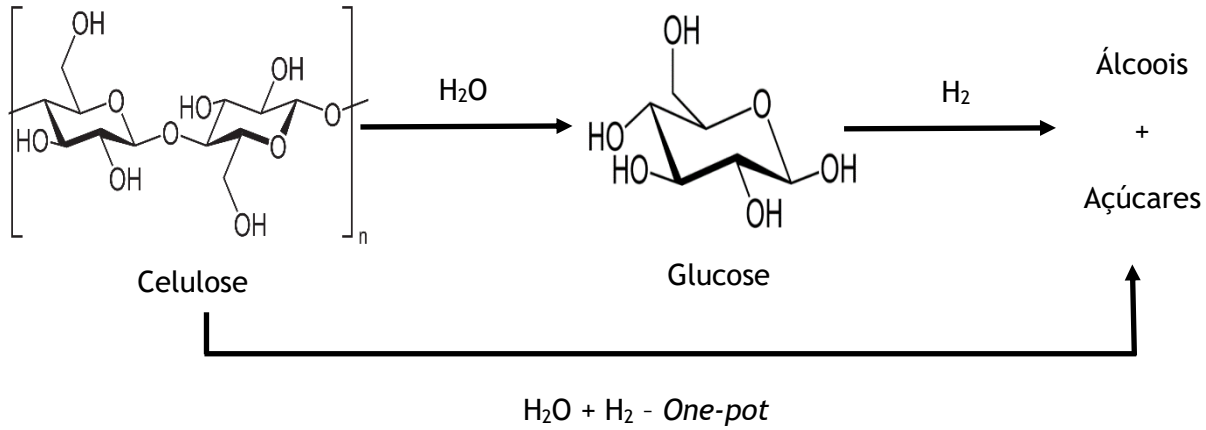

Figura 5 - Hidrogenação hidrolítica da celulose, método One Pot.

Em relação à formação de EG usando este método (CEG – *Cellulose to Ethylene Glycol*), Zheng *et al* propuseram um mecanismo para a reação [20]. Segundo este estudo, numa primeira fase da reação ocorre a hidrólise da celulose, formando-se glucose e oligossacarídeos. De seguida estes compostos são cataliticamente degradados por condensação retro-aldólica, na presença de tungsténio, dando origem a aldeído glicol. Finalmente ocorre a reação de hidrogenação do aldeído glicol onde o catalisador é responsável pela transformação de C_2 e C_3 insaturados em EG e PG. Na figura 6 podemos ver um esquema do mecanismo de reação proposto por Zheng *et al* [20].

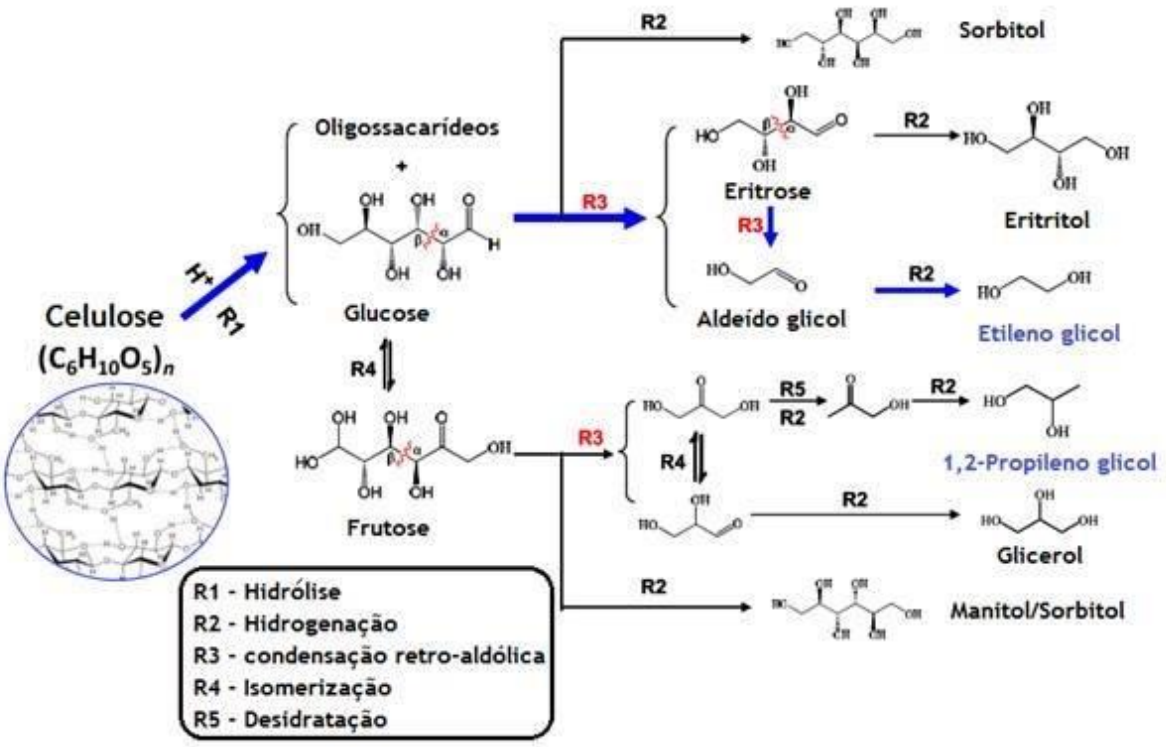

Figura 6 – Mecanismo de reação do processo CEG através do uso de catalisadores com tungsténio [20] .

O processo de CEG tem sido matéria de estudo de forma a aumentar a seletividade e rendimento do processo, diminuir os custos e tornar o processo mais amigo do ambiente.

Outros fatores que têm alguma influência neste processo são o tratamento prévio a que podem ser submetidos tanto o catalisador como a celulose. No caso da celulose, o tratamento prévio tem como principal objetivo quebrar a sua estrutura cristalina [21]. O tratamento prévio pode ser de três tipos: mecânico, químico ou uma mistura de ambos. Temos como exemplos de tratamento mecânico, a moagem e o tratamento com ultrassons. Dentro dos tratamentos químicos temos operações como a hidrólise com ácidos fracos ou ácidos fortes e o uso de água quente no estado líquido (LHW – *Liquid Hot Water*). Como exemplo de uma mistura de tratamento físico e químico temos a explosão de CO_2.

Em 2015 Ribeiro *et al* realizaram um estudo em que se testou o efeito da moagem da celulose e da moagem em conjunto da celulose com o catalisador (*mix-mill)* [2]. No caso em que a celulose não estava moída, a conversão desta foi de 36% e a seletividade para o sorbitol foi de 40% ao fim de 5 *h* de reação. Ao usar celulose moída a conversão aumentou para cerca de 90% e a seletividade para o sorbitol aumentou para 50%. Por fim verificou-se que ao moer a celulose em conjunto com o catalisador a conversão se manteve nos 90% e a seletividade para a formação do sorbitol aumentou para os 80%.

Após a análise de todos estes trabalhos, decidiu-se optar pela utilização de catalisadores compostos por um suporte de nanotubos de carbono (CNT) e como fases ativas os metais Ru, Ni e W, já que foram estes que têm vindo a apresentar os melhores resultados no processo CEG. Não vamos recorrer ao uso de ácidos de forma a tornar este processo mais amigo do ambiente, pois o seu uso leva à formação de resíduos mais difíceis de tratar e prejudiciais para o meio ambiente.

3 Materiais e Descrição Técnica

Este capítulo tem como intuito explicar a preparação dos materiais, bem como todos os métodos de caracterização e análise utilizados neste projeto.
Na primeira fase deste trabalho foram preparados e caracterizados os diferentes tipos de catalisadores. Numa segunda fase foram efetuadas todas as reações onde se variam o tipo de catalisador e o pré-tratamento ao qual foram submetidos, tanto o catalisador como o substrato. Durante cada uma destas reações foram recolhidas amostras para análise através de Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e Carbono orgânico não purgável (NPOC). Por último, os dados foram recolhidos e tratados.

3.1 Reagentes e Materiais

Todos os materiais e reagentes deste projeto foram comprados a unidades comerciais e foram utilizados nas condições em que foram adquiridos.

A água ultrapura com condutividade de 18,2 $\mu S\ cm^{-1}$ foi obtida num sistema *Milli-Q Millipore*. A celulose comercial microcristalina (98%) foi comprada à Alfa Aesar (Karlsruhe, Alemanha) e os nanotubos de carbono Nanocyl-3100 (95%) foram comprados à Nanocyl (Sambreville, Bélgica).

Como precursores dos metais desejados foram utilizados cloreto de ruténio III ($RuCl_3$ 99%, Ru 38%) comprado à Alfa Aesar (Karlsruhe, Alemanha), nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$, 99%) comprado à Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, EUA) e o metatungstato de amónia hidratado ($H_{26}N_6O_{41}W_{12}$ 99%, W 85%) comprado à Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA).

Para a preparação das soluções padrão necessárias foram utilizados etileno glicol ($C_2H_6O_2$, 99%), manose ($C_6H_{12}O_6$, 99,5%), glicerol ($C_3H_8O_3$, 99,5%) e glucose ($C_6H_{12}O_6$, 99,5%) comprados à Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA), e também propileno glicol ($C_3H_8O_2$, 98%), sorbitol ($C_6H_{14}O_6$, 98%), manitol ($C_6H_{14}O_6$, 99%), eritritol ($C_4H_{10}O_4$, 99%) e xilitol ($C_5H_{12}O_5$, 99%) comprados à Alfa Aesar (Karlsruhe, Alemanha). Foi também utilizado ácido sulfúrico (H_2SO_4, 95%) como eluente para o HPLC, comprado à Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, EUA).

3.2 Preparação e Caracterização dos Catalisadores

Como já foi referido na secção anterior, para suporte dos catalisadores foram utilizados nanotubos de carbono (CNT) e para a fase metálica utilizou-se Ru, Ni e W.

Cada um dos catalisadores foi preparado pelo método de impregnação incipiente, dos CNT com uma solução do precursor do metal desejado (figura 7).

O primeiro passo deste método consistiu na pesagem de 2 *g* de CNT para um matraz. Este foi então colocado no banho de ultrassons, onde ficou em repouso durante 30 *min*. De seguida pesou-se a quantidade necessária de precursor a utilizar e fez-se uma diluição com 18 *ml* de água destilada, volume necessário para impregnar a totalidade dos CNT no tempo desejado. Passados os 30 *min* de repouso, iniciou-se a impregnação; através de uma bomba peristáltica adicionou-se a solução do precursor de metal ao matraz com CNT. A partir do momento em que toda a solução passa para o matraz, este fica de novo em repouso, desta vez durante 180 *min*.

O último passo consistiu em retirar o matraz do banho de ultrassons e colocar na estufa, onde ficou a secar de um dia para o outro à temperatura de 110 ^{o}C.

Para calcular as temperaturas de redução dos materiais foi utilizado o método de redução a temperatura programada (TPR). Esta análise foi efetuada no equipamento AMI-200 (Altamira Instruments), figura 8, onde os materiais são submetidos a um aquecimento gradual de 5 ^{o}C min^{-1} até à temperatura final de 700 ^{o}C, através de um fluxo de H_2 diluído em He (5% H_2, ϑ/ϑ) sendo o caudal total de 30 cm^3 min^{-1}.

Figura 7 - Instalação utilizada no método de impregnação incipiente.

Figura 8 – Equipamento AMI 200, utilizado na análise de TPR.

De acordo com a análise dos resultados do TPR, os materiais são então tratados num forno, figura 9, onde são submetidos a uma corrente de N_2 (80 $cm^3\ min^{-1}$) à temperatura de 700 ^oC durante 3 *h*, seguido de um tratamento com H_2 (80 $cm^3\ min^{-1}$) à temperatura de 700 ^oC com a duração de 3 *h*. A temperatura de 700 ^oC foi a escolhida para fazer o tratamento térmico em todos os catalisadores. Foram também preparados dois catalisadores com o objetivo de testar o efeito da temperatura de tratamento térmico. Este tratamento é feito em duas fases, para tal usamos o catalisador 30%W/CNT, após o primeiro tratamento térmico a 700 ^oC, como base para criar dois catalisadores bimetálicos, 1%Ru-30%W/CNT_{TR} e 3%Ni-30%W/CNT_{TR}, em que após a impregnação de Ru e Ni em 30%W/CNT, é feito um novo tratamento térmico, mas neste caso a 400 ^oC.

Os diferentes materiais foram também caraterizados quanto ao valor da sua área e volume de poros. Estes dados foram obtidos através da determinação de isotérmicas de adsorção de N_2 (-196 ^oC), utilizando o equipamento Quantachrome NOVA Surface Area and Pore Size Analyser, (figura 10). Este processo consiste, em primeiro lugar, na desgaseificação das amostras a 350 ^oC durante um período de 3 *h*. O valor das áreas e volume dos poros de cada um dos materiais foram recolhidos do software Quantachrome™ NovaWin e calculados através do método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), no caso das áreas, e por *Density Functional Theory* (DFT), no caso do volume dos poros.

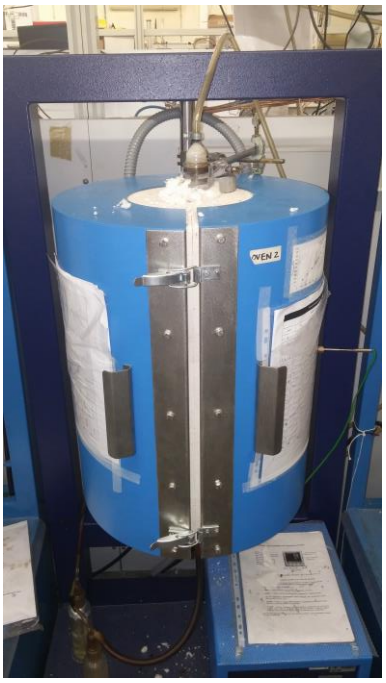

Figura 9 - Forno usado para o processo de tratamento térmico dos materiais.

Figura 10 - Equipamento Quantachrome Nova Surface Area and Pore Analyser.

Quanto ao pré-tratamento aplicado tanto à celulose como ao catalisador, isto é a moagem, foram escolhidos dois processos distintos: num deles a moagem do catalisador e da celulose é feita em separado e noutro esta é feita a partir da mistura de ambos, de forma a testar os efeitos de cada uma das hipóteses. A moagem da celulose ajuda a quebrar algumas ligações da sua estrutura cristalina, promovendo a interação com o catalisador e facilitando a sua degradação. Foi utilizado um moinho de bolas (Retsch Mixer Mill MM200) para a moagem dos materiais (figura 11). No caso da moagem da celulose e do catalisador em separado, são introduzidos 1,5 *g* de celulose e 0,900 *g* de catalisador num copo de cerâmica. Quando a moagem é em conjunto, introduzimos 0,750 *g* de celulose e 0,300 *g* de catalisador. Em ambos os casos a moagem teve a duração de 4,5 *h* a 1200 *rpm*.

Figura 11 - Moinho de bolas Retsch Mixer Mill MM200.

3.3 Testes Catalíticos.

Em cada um dos testes catalíticos fez-se reagir 750 *mg* de substrato (celulose) com 300 *mg* de catalisador na presença de 300 *ml* de água ultrapura, tendo como pressão e temperatura de operação 50 *bar* de H_2 e 205 *ºC*, respetivamente. A reação decorre durante 5 *h*, durante as quais vamos retirando amostras, a diferentes tempos de reação. Estas condições de operação e as massas de celulose e catalisador foram mantidas constantes de teste para teste, tendo-se apenas variado os tipos de catalisador, substrato e o pré-tratamento de ambos.

A reação decorre num reator de aço inoxidável (Parr Instruments, USA Mod. 5120), apresentado na figura 12, com 1000 *ml* de capacidade, equipado com um sensor de temperatura, um manoredutor, um sistema de alimentação de gás e um tubo coletor com filtro, de modo a que se possa prevenir a passagem de partículas de catalisador pelo tubo. Começou-se por se colocar as quantidades de reagentes acima referidos dentro do reator. Em seguida ligou-se a agitação a 150 *rpm* e purgou-se o reator 3 vezes com N_2 para remover o ar. Quando a temperatura pretendida foi atingida (205 *ºC*), alterou-se o gás de N_2 para H_2, iniciando-se deste modo a reação. Durante as 5 *h* seguintes foram retiradas periodicamente amostras de 1 *ml* para análise futura. No final, o conteúdo do reator (celulose não convertida e também o catalisador) foram filtrados e o catalisador recuperado.

No primeiro grupo de testes catalíticos fez-se reagir cada um dos catalisadores com celulose comercial. No segundo grupo substituíu-se a celulose comercial por celulose moída e no terceiro grupo utilizou-se o catalisador e a celulose moídos em conjunto.

Figura 12 - Reator Parr Instruments, USA Mod. 5120.

3.4 Métodos de Análise

Em cada uma das reações realizadas neste trabalho foram recolhidas várias amostras, que posteriormente foram analisadas através de HPLC e NPOC.

A conversão de celulose foi calculada através de NPOC. Para recolher estes dados foi utilizado o equipamento Shimadzu TOC-L (figura 13), onde foram usadas amostras de 10 *ml* (9,5 *ml* de água ultrapura e 0,5 *ml* de amostra da reação) sendo o volume de injeção de 50 *µl*. O valor de conversão da celulose é calculado através da seguinte equação:

$$X = \frac{n_{c\,fin}}{n_{c\,ini}} \times 100\% \qquad (1)$$

Onde X representa a conversão da celulose, $n_{c\,fin}$ (*mol*) o número de moles de carbono orgânico no líquido resultante $n_{c\,ini}$ (*mol*) o número de moles de carbono na celulose introduzida inicialmente no reator.

Figura 13 - Shimadzu TOC-L, equipamento onde foi realizada a análise de NPOC.

De modo a identificar e quantificar os produtos da reação recorreu-se ao método de HPLC. Para esta análise foi utilizado um cromatógrafo Elite LaChrom HITACHI, (figura 14), equipado com um detetor de índice de refração (RI) e uma coluna de exclusão iónica (Alltech OA 1000), onde foram separados os produtos. Foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0,005 *M*) como eluente e foram selecionadas como condições de operação do equipamento um volume de injeção de 30 *µl*, um caudal de 0,5 *ml* min^{-1} e um tempo de análise de 20 *min*.

Através da comparação dos tempos de retenção observados [e curvas de calibração] com os das amostras padrão foi possível identificar os compostos mais relevantes para este estudo. As concentrações respetivas foram obtidas a partir de curvas de calibração determinadas para o efeito. O valor da seletividade S_i (em percentagem) de cada um dos compostos estudados a um dado tempo t é dado pela seguinte equação:

$$S_i = \frac{c_i}{v_i . c_{c\,ini}\, X} \times 100\% \qquad (2)$$

Em que c_i representa a concentração do composto i (*mol* l^{-1}), $c_{c\,ini}$ a concentração inicial de carbono na celulose introduzida inicialmente no reator (*mol* l^{-1}), X a conversão de celulose e v_i corresponde às moles de i que são produzidas por mole de celulose consumida, de acordo

com a estequiometria. Foi também calculado o rendimento Y_i em relação a cada um dos compostos formados durante a reação, através da seguinte equação:

$$Y_i = \frac{C_i}{C_{c\,ini}} \times \frac{1}{v_i} \times 100\ \% \tag{3}$$

Figura 14 – Cromatógrafo Elite LaChrom HITACHI.

4 Resultados e Discussão

Neste capitulo são representados os resultados obtidos após o tratamento dos dados recolhidos. De acordo com os objetivos deste projeto, foram feitas análises que permitiram obter informações acerca da área, do volume de poros e eficiência dos catalisadores, quanto à conversão da celulose X, a seletividade S_i e também o rendimento Y_i, relativamente ao EG e a mais alguns compostos que apresentaram resultados interessantes. Também foi efetuada uma comparação entre os resultados dos diferentes tipos de catalisadores, para compreender a contribuição dos seguintes efeitos: catalisadores monometálicos, bimetálicos, temperatura de redução dos catalisadores, o uso de celulose moída e a moagem em conjunto da celulose com o catalisador. Todos os valores a seguir apresentados na forma de tabela correspondem ao tempo total de reação de 5 *h*.

4.1 Análise TPR

Os resultados da analise TPR, referentes aos materiais usados na preparação dos catalisadores foram recolhidos diretamente do *software* associado ao equipamento AMI 200. Na figura 15 podemos verificar onde ocorrem os picos de temperatura de redução associados a cada um dos três materiais (Ru, Ni e W) suportados em CNT.

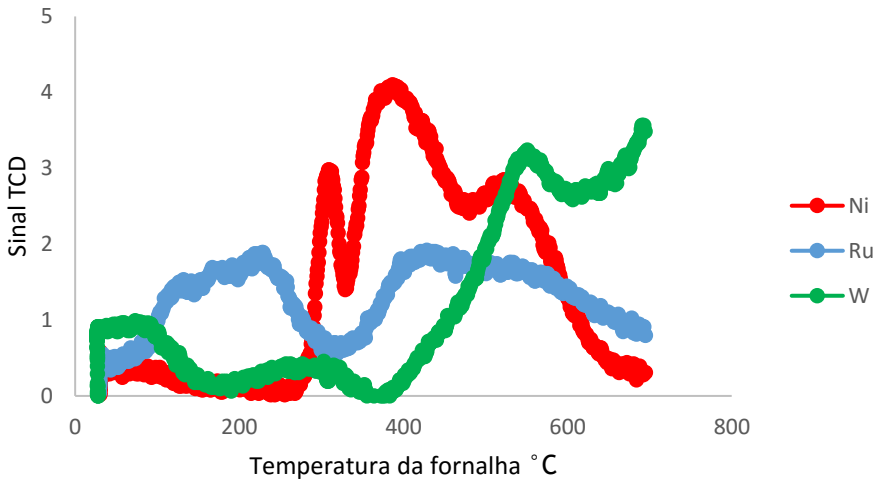

Figura 15 – Resultados da análise de TPR.

Ao analisar a figura 15, pode-se verificar que para o Ru existem dois picos na temperatura de redução, o primeiro perto dos 250 *ºC* e o segundo perto dos 400 *ºC*. Quanto ao Ni verifica-se

que existe um pico próximo dos 400 *ºC*, enquanto que o W apresenta o pico a temperaturas mais elevadas. Foi através destes resultados que foram escolhidas as temperaturas de redução (700 *ºC* e 400 *ºC*) a que foram submetidos os materiais durante o tratamento térmico.

4.2 Área e volume de poros

Para caraterizar os materiais utilizados em relação à sua área superficial e ao volume de poros, foram analisadas as isotérmicas de adsorção de N_2 de cada um dos materiais. Esta análise foi efetuada no equipamento Quantachrome NOVA Surface Area and Pore Size Analyser, e os dados das respetivas áreas e volumes de poros foram obtidos através do *software* associado ao equipamento. Na figura 16 podem-se visualizar as isotérmicas de adsorção e dessorção de N_2 referentes a CNT.

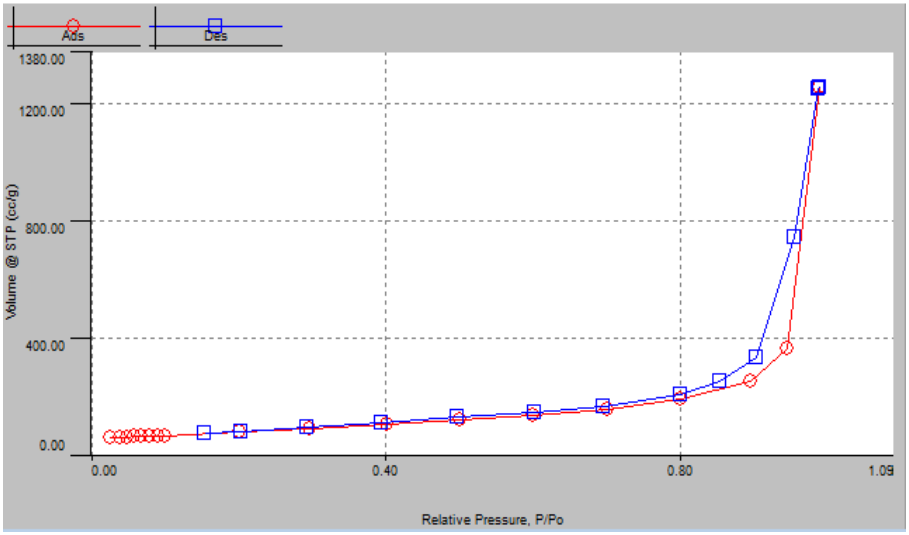

Figura 16 – Isotérmicas de adsorção e dessorção de N_2 referentes a CNT.

Na figura 17 está representada a análise da isotérmica de adsorção de N_2 depois de aplicado o método BET.

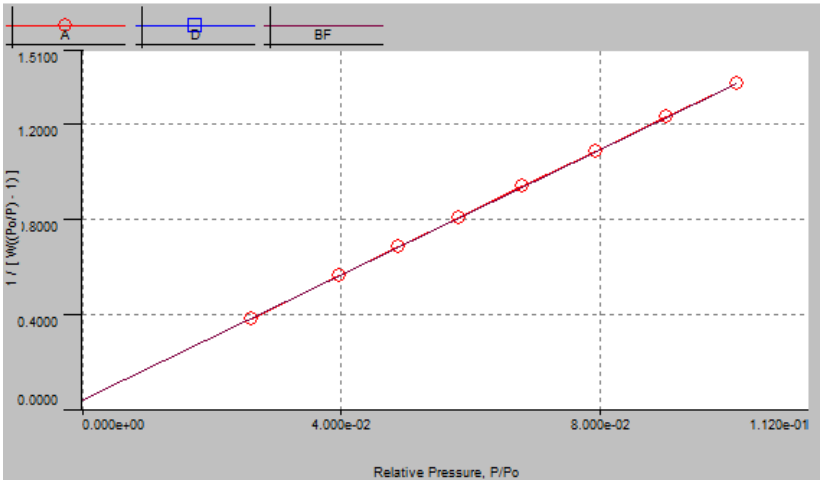

Figura 17 – Modelo BET aplicado à isotérmica de adsorção de N_2 em CNT.

Na tabela 1 podemos verificar os valores referentes à área e ao volume de poros de cada um dos catalisadores usados neste trabalho.

Tabela 1 - Valores da área BET e volume dos poros DFT de cada um dos materiais.

Material	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	$V_{p\text{-}DFT}$ ($cm^3\ g^{-1}$)
CNT	264	1,30
1%Ru/CNT	282	1,37
3%Ni/CNT	296	1,37
30%W/CNT	184	0,97
1%Ru-30%W/CNT	185	1,10
1%Ru-30%W/CNT$_{TR}$	162	1,05
3%Ni-30%W/CNT	191	1,15
3%Ni-30%W/CNT$_{TR}$	162	0,94

Como se pode verificar na tabela 1, na maioria dos materiais ocorre uma redução da área e do volume dos poros em relação à área dos CNT inicial nos catalisadores que contêm W. Este comportamento é espectável, já que ao impregnar os CNT com os 30% de W em percentagem mássica fez com que uma porção da área e volume dos CNT fosse ocupada pelo W.

Como se verifica na figura 16, os CNT não apresentam microporos sendo compostos na sua maioria por mesoporos, que corresponderão a espaços livres entre os nanotubos.

4.3 Testes Catalíticos

4.3.1 Reações de Catalisadores Monometálicos com Celulose Comercial

Nas primeiras experiências realizadas neste projeto foram utilizados catalisadores monometálicos. Na figura 18 pode-se ver a evolução da conversão da celulose (X) ao longo do tempo para os catalisadores monometálicos.

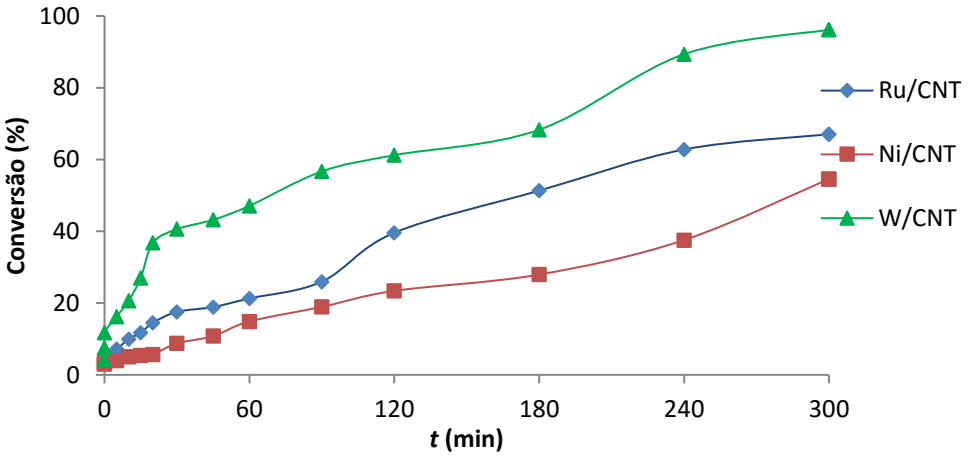

Figura 18 – Conversão da celulose ao longo do tempo para catalisadores monometálicos.

Na tabela 2 podem-se observar os resultados obtidos, da conversão da celulose X, da seletividade S_i e também do rendimento Y_i ao fim das 5 *h* da reação.

Tabela 2 - Conversão X_{cel} (%), seletividade S_i (%) e rendimento Y_i (%) ao fim de 5 *h*, nos catalisadores monometálicos.

Catalisador	X (%)	EG		SORB		PG	
		S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)
1%Ru/CNT	67,0	7,2	4,8	15,5	10,4	0,0	0,0
3%Ni/CNT	55,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,6	3,6
30%W/CNT	96,0	7,0	6,7	0,0	0,0	0,0	0,0

Relativamente à conversão da celulose podemos verificar que o catalisador com melhor resultado é o 30%W/CNT com 96% de conversão da celulose, este facto vai de encontro a alguma literatura usada como suporte para este trabalho, onde é indicado que espécies que contenham W facilitam a degradação da celulose [18]. Quanto à seletividade e rendimento, em relação ao EG, verifica-se que não existe nenhum resultado muito interessante. Seria de esperar que com uma conversão da celulose de 96%, a seletividade do catalisador 30%W/CNT fosse maior para o EG, mas tal não acontece.

Como a glucose é o primeiro composto que se forma após a hidrólise da celulose e a nível cinético pode ser o passo limitante do processo global, é importante verificar a evolução da formação de glucose ao longo do tempo. Na figura 19 pode-se verificar como evolui S_i em relação à glucose (GLU) para estes três catalisadores.

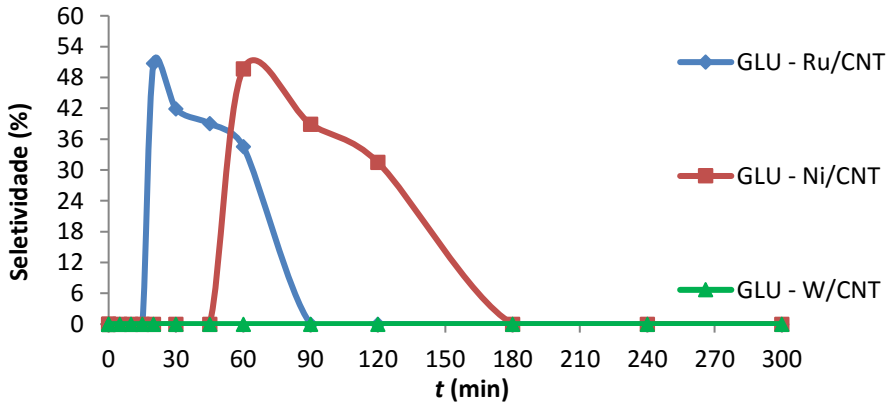

Figura 19 – Evolução da seletividade da reação para a glucose ao longo do tempo.

Nesta análise seria de esperar que a seletividade para a glucose na reação com o catalisador W/CNT fosse alta no início da reação, sendo que foi este catalisador que apresentou o maior valor para a conversão da celulose e é também o que mais rapidamente permite atingir valores de conversão acima dos 50%, como podemos ver na figura 18, o que pode indicar que toda a glucose formada se transforma instantaneamente noutros compostos. Os valores para os outros catalisadores estão de acordo com o esperado, ocorre um máximo de concentração no início da reação para cada um dos dois, 20 *min* no caso do Ru/CNT e 60 *min* para Ni/CNT, e depois a valor decresce ao longo do tempo, pois a glucose é posteriormente degradada em outros compostos.

4.3.2 Reações de Catalisadores Bimetálicos com Celulose Comercial

Nestas experiências foram usados catalisadores bimetálicos. Na figura 20 está representada a evolução da conversão da celulose ao longo do tempo.

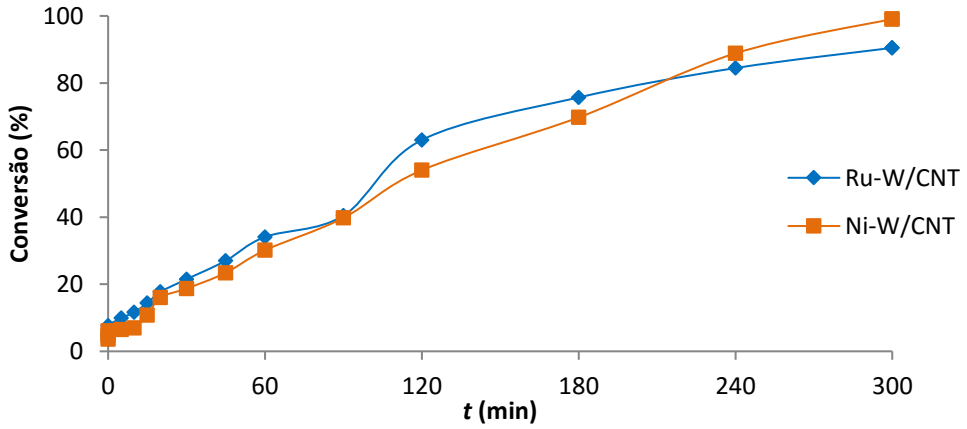

Figura 20 - Conversão da celulose ao longo do tempo para catalisadores bimetálicos.

Na tabela 3 podem-se observar os valores de X, S_i e Y_i obtidos, referentes ao tempo de reação de 5 *h*.

Tabela 3 - Conversão X_{cel} (%), seletividade S_i (%) e rendimento Y_i (%) ao fim de 5 h, nos catalisadores bimetálicos.

Catalisador	X (%)	EG		SORB		PG	
		S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)
1%Ru-30%W/CNT	90,5	32,9	29,8	14,0	12,7	4,5	4,1
3%Ni-30%W/CNT	99,1	26,2	26,0	6,2	6,1	6,3	6,2

No caso dos catalisadores bimetálicos verificou-se que a conversão da celulose é alta para ambos, entre os 90%-100%. Isto indica que a ação do tungsténio na degradação da celulose não se altera ao adicionar Ru e Ni ao catalisador. Em relação à seletividade e rendimento para o EG, os valores mais altos obtidos foram de 32,9% e 29,8%, respetivamente, e ambos ocorrem para o catalisador 1%Ru-30%W/CNT. Ao comparar estes resultados com os referentes aos catalisadores monometálicos verificou-se um aumento, já que no caso dos monometálicos os valores de seletividade e rendimento não ultrapassaram os 8% e no caso dos bimetálicos encontram-se entre os 25%-30%. Logo podemos concluir que a combinação do W com Ru ou Ni, contribui para o aumento da seletividade e rendimento da reação para os compostos presentes na tabela, já que se verificou um aumento nestes parâmetros para os três compostos.

Quanto à formação e posterior degradação da glucose, pode-se ver na figura 21 como é que este composto evolui durante o tempo da reação.

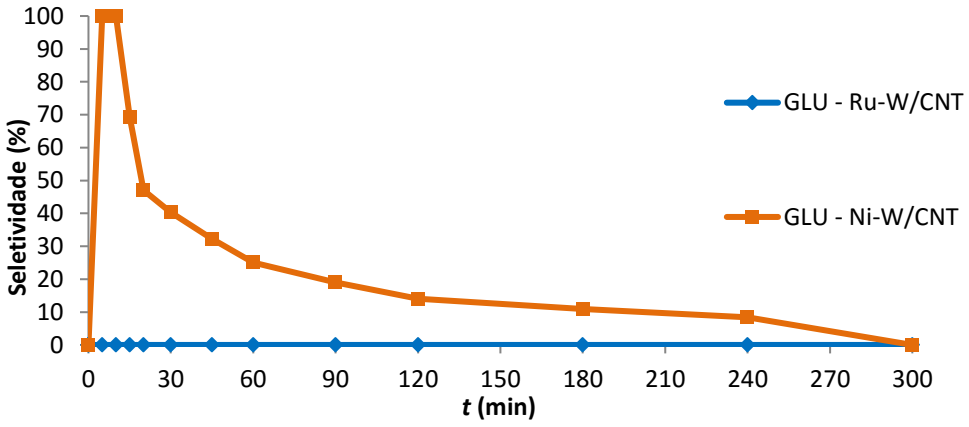

Figura 21 - Evolução da seletividade da reação para a glucose ao longo do tempo para catalisadores bimetálicos.

Pela análise da figura 21 podemos ver que para o catalisador Ni-W/CNT, ocorre um máximo da seletividade para a GLU de 100% entre os 5-10 *min*, havendo de novo um decréscimo do valor no decorrer da reação. Isto indica que no início da reação, até aproximadamente os 20 *min*, toda a celulose que é degradada é convertida em glucose, através de hidrólise, como seria expectável. No entanto para o outro catalisador (Ru-W/CNT) verifica-se que mais uma vez, a formação e a degradação da glucose podem estar a ocorrer em simultâneo à mesma velocidade.

4.3.3 Reações de Catalisadores com Variação no Tratamento Térmico com Celulose Comercial

Aqui foram usados catalisadores bimetálicos em que as temperaturas do tratamento térmico escolhidas para cada uma das fases metálicas diferem, como já foi referido na secção 3.2 deste trabalho. Ao analisar a figura 22 pode-se verificar como evolui a conversão da celulose ao longo do tempo.

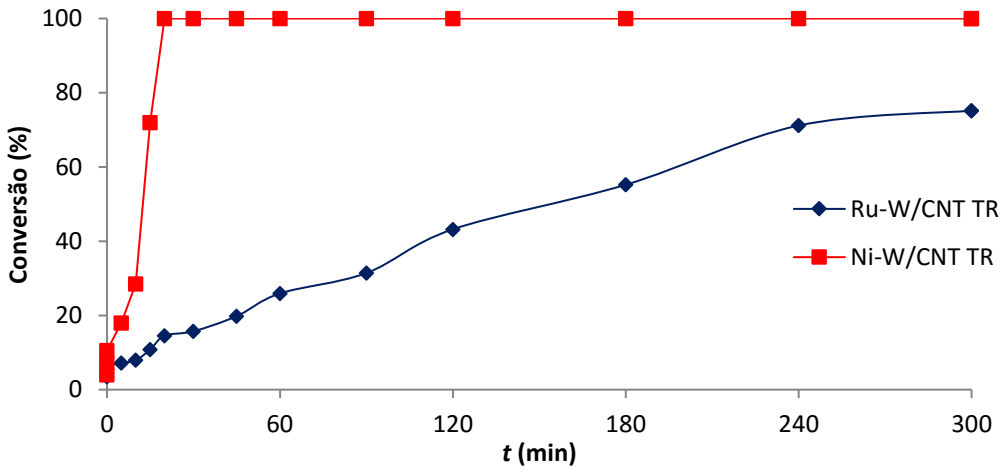

Figura 22 - Conversão da celulose ao longo do tempo para catalisadores bimetálicos.

Na tabela 4 podem-se observar os resultados de X, S_i e Y_i obtidos, referentes para o tempo de reação de 5 *h*.

Tabela 4 - Conversão X_{cel} (%), seletividade S_i (%) e rendimento Y_i (%) ao fim de 5 h, para catalisadores com variação na temperatura do tratamento térmico.

Catalisador	X (%)	EG		SORB		PG	
		S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)
1%Ru-30%W/CNT_{TR}	75,2	33,0	24,8	13,6	10,2	6,6	5,0
3%Ni-30%W/CNT_{TR}	100	20,8	20,8	5,4	5,4	0,0	0,0

Após a comparação destes resultados com os resultados da secção 4.3.2, verifica-se que, em relação à conversão da celulose, existe uma diminuição do valor no que diz respeito aos catalisadores que contem Ru, de 90,5% para 75,2%. Já para os catalisadores compostos por Ni, podemos verificar pela análise da figura 22, que a conversão é total (100%) e este valor é atingido no início da reação (20 *min*). Quanto aos valores de seletividade e rendimento da reação, em relação ao EG, verifica-se que os valores se mantêm na mesma gama. Podemos assim concluir que a esta variação tratamento térmico não tem influência significativa nestes dois parâmetros.

Na figura 23 podemos verificar a evolução da reação no que diz respeito à glucose.

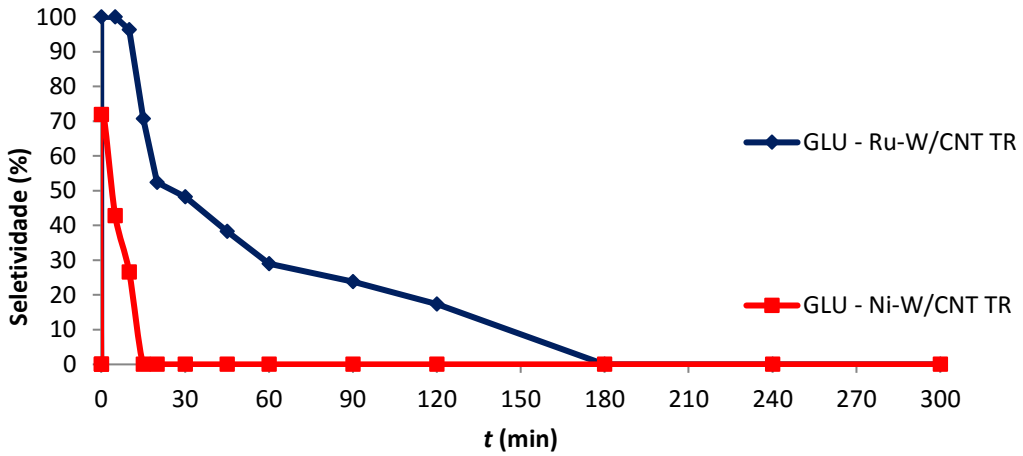

Figura 23 - Evolução da seletividade da reação para a glucose ao longo do tempo para catalisadores bimetálicos TR.

Neste caso verifica-se que ocorre formação de glucose no início da reação e que até aos 10 *min* de reação toda ou quase toda a celulose que é degradada se converte em glucose, (seletividade

em glucose de 100% para o catalisador com Ru e 70% para o catalisador com Ni). Quanto à evolução de glucose estes resultados estão de acordo com que era esperado.

No segundo grupo de experiências foi introduzida uma alteração. A celulose usada foi moída previamente e foram usados os mesmos catalisadores. Foi então feita uma comparação entre os resultados anteriores e os obtidos com a alteração referida.

4.3.4 **Reações de Catalisadores Monometálicos com Celulose Moída**

Nesta secção foram comparados os resultados entre dois grupos de experiências, onde a única diferença é a utilização de celulose moída no segundo grupo e analisar que efeito tem esta alteração na reação. Na figura 24 está representada a evolução da conversão da celulose moída ao longo do tempo, quando utilizados catalisadores monometálicos.

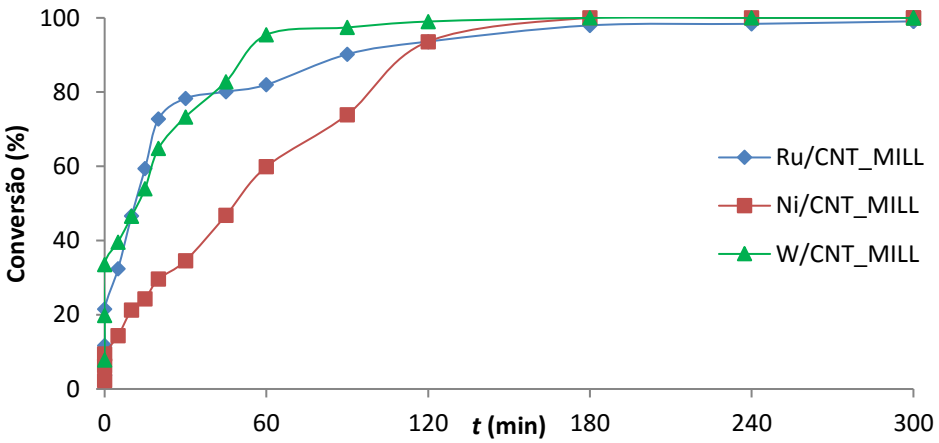

Figura 24 - Evolução da conversão da celulose moída ao longo do tempo, para catalisadores monometálicos.

A tabela 5 apresenta os resultados deste grupo de experiências, quanto à X, à S_i e ao Y_i ao fim de 5 *h*.

Tabela 5 - X_{cel} (%), S_i (%) e Y_i (%) ao fim de 5 h, para reações em que foi usada celulose moída, com catalisadores monometálicos.

Catalisador	X (%)	EG		SORB		PG	
		S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)
1%Ru/CNT_{cm}	99,1	5,4	5,4	6,4	6,4	3,5	3,5
3%Ni/CNT_{cm}	100	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30%W/CNT_{cm}	100	5,9	5,9	5,9	5,9	1,4	1,4

Relativamente à conversão da celulose verifica-se que o uso de celulose moída contribui para a sua degradação, já que são atingidos valores muito próximos de 100% com todos os catalisadores. No entanto a seletividade e rendimento da reação, em relação ao EG, mantêm-se na mesma gama. Isto vai de acordo com o esperado, pois o que tem mais influência na seletividade para um composto específico é a natureza do catalisador.

Na figura 25 pode-se verificar a evolução da seletividade da reação em relação à glucose.

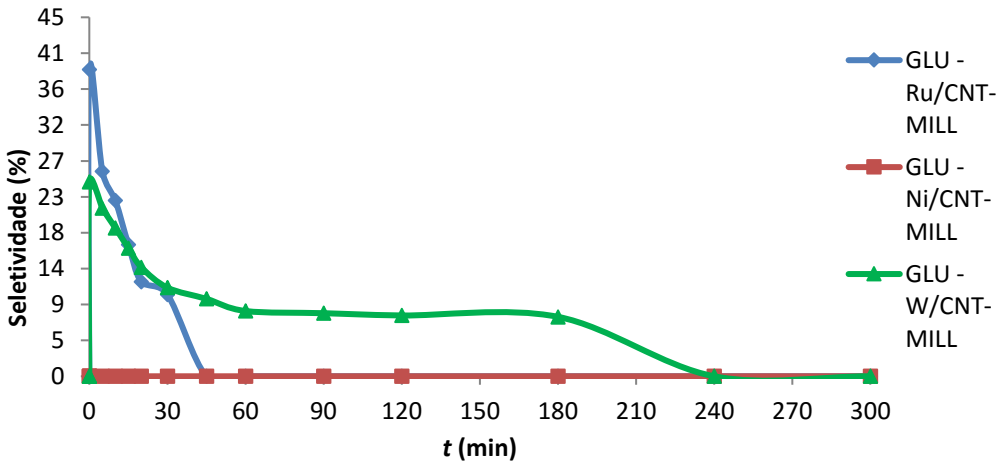

Figura 25 - Evolução da seletividade para a glucose, ao longo do tempo, da reação de celulose moída com catalisadores monometálicos.

Ao usar celulose moída como substrato, seria de esperar que ocorresse maior formação de glucose no início da reação, ou seja que os valores de seletividade para este composto fossem altos no início da reação. Neste caso para os catalisadores com Ru e W existe formação de glucose no início da reação, mas eram esperados valores mais altos do que os cerca de 40% para Ru/CNT e 25% para W/CNT. No caso do catalisador de Ni não se observa a formação de GLU na figura 25, isto pode significar que a glucose se forma e é degradada instantaneamente.

4.3.5 Reações de Catalisadores Bimetálicos com Celulose Moída

Nesta secção podem-se observar o efeito de usar celulose moída, nas reações com catalisadores bimetálicos. Na figura 26 está representada a evolução da conversão da celulose moída para esta reação.

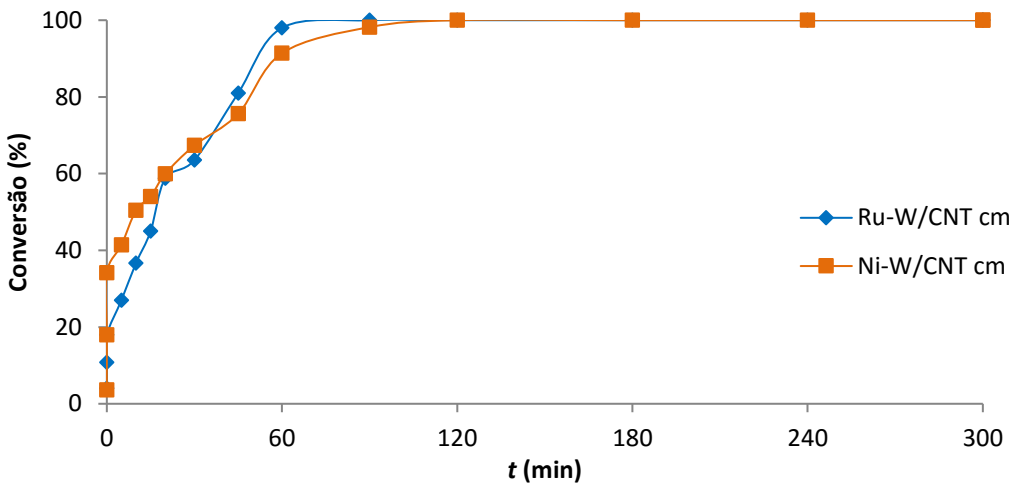

Figura 26 – Evolução da conversão de celulose moída ao longo do tempo, com catalisadores bimetálicos.

Os resultados obtidos ao fim de 5 *h*, para este grupo de experiências podem ser analisadas na tabela 6.

Tabela 6 - X_{cel} (%), S_i (%) e Y_i (%) ao fim de 5 h, para reações em que foi usada celulose moída, com catalisadores bimetálicos.

Catalisador	X (%)	EG		SORB		PG	
		S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y (%)
1%Ru-30%W/CNT_{cm}	100	27,5	27,5	10,4	10,4	11,2	11,2
3%Ni-30%W/CNT_{cm}	100	13,6	13,6	5,5	5,5	6,7	6,7

Comparando os resultados apresentados na tabela 6 verifica-se que ocorrem pequenas alterações nos parâmetros estudados, tanto para o catalisador Ru-W/CNT como para o

catalisador Ni-W/CNT. Os valores de conversão situam-se entre os 90% e os 100% em ambos e os valores de seletividade e rendimento em relação ao EG, estão na mesma gama no caso do catalisador que contem Ru, e baixam significativamente no caso do catalisador que contem Ni. No caso do catalisador Ru-W/CNT_{CM} pode-se verificar que a seletividade e rendimento da reação para o PG triplica, passando de 4,5% e 4,1% para 11,2% e 11,2% respetivamente. Ao analisar a figura 26 também se observou que a conversão da celulose ocorria mais rapidamente; isto deve-se ao facto de a celulose estar moída. Este efeito é benéfico para a reação pois diminui consideravelmente o tempo da reação.

Quanto à glucose, pode-se verificar a evolução da reação durante as 5 *h*, no que diz respeito à seletividade para este composto na figura 27.

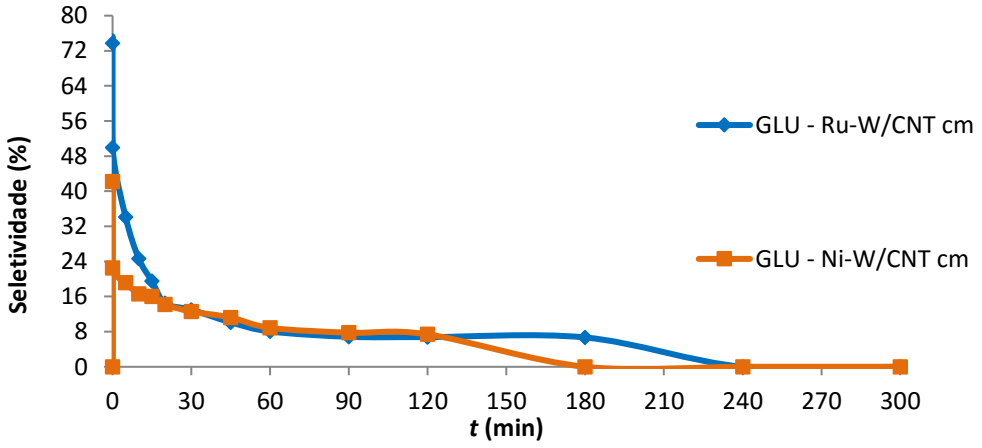

Figura 27 - Evolução da seletividade para a glucose, ao longo do tempo, da reação de celulose moída com catalisadores bimetálicos.

Aqui verificou-se, mais uma vez, o efeito que resulta da celulose estar moída, pois no início da reação (*t*= 0 *min*), ocorrem os máximos de seletividade para a glucose em ambos os catalisadores.

4.3.6 Reações de Catalisadores com Variação no Tratamento Térmico com Celulose Moída

De seguida testou-se o efeito do uso de celulose moída, na reação com catalisadores bimetálicos submetidos a um tratamento térmico diferente. Na figura 28 pode-se verificar a evolução da conversão da celulose para estas reações.

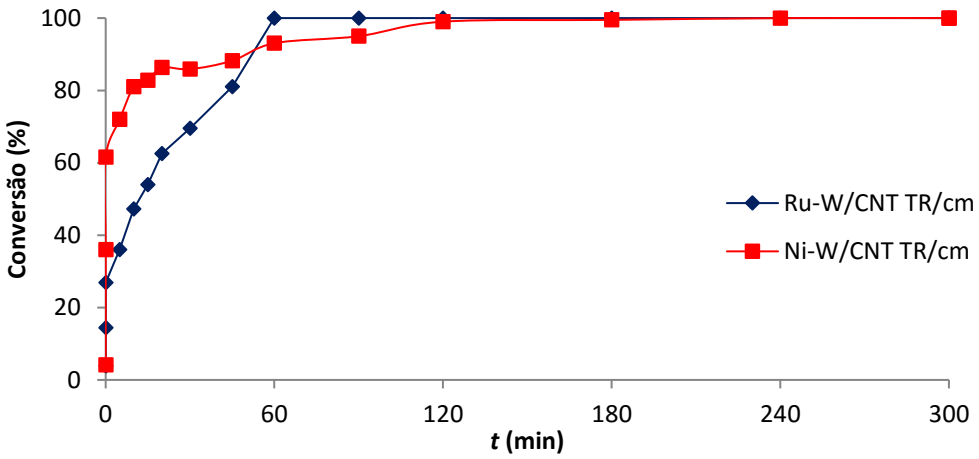

Figura 28 - Evolução da conversão de celulose ao longo do tempo, com catalisadores bimetálicos submetidos a tratamentos térmicos diferentes.

Na tabela 7 pode-se analisar a contribuição que teve a moagem da celulose nestas experiências ao fim de 5 *h* de reação.

Tabela 7 - X_{cel} (%), S_i (%) e Y_i (%) para reações em que foi usada celulose moída, com catalisadores bimetálicos submetidos a tratamentos térmicos diferentes.

Catalisador	X (%)	EG		SORB		PG	
		S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)
1%Ru-30%W/$CNT_{TR/cm}$	100	25,5	25,5	8,2	8,2	11,2	11,2
3%Ni-30%W/$CNT_{TR/cm}$	100	7,3	7,3	5,6	5,6	1,9	1,9

No que diz respeito ao catalisador que contem Ru, pode-se verificar que a conversão da celulose aumenta, de 75,2% para 100%, com o uso de celulose moída, o que é expectável. Quanto à seletividade existe uma pequena diminuição, mas como a celulose se converte totalmente o rendimento acaba por ser ligeiramente maior, passa de 24,8% para 25,5%, formando-se assim mais EG. Comparando os resultados do catalisador que contem Ni verifica-se que ocorre uma diminuição considerável da seletividade e do rendimento em relação ao EG. Este resultado não era o esperado pois estes valores deveriam ter-se mantido na mesma gama, já que o uso de celulose moída tem como objetivo acelerar a reação, resultando num aumento da conversão da celulose.

Na figura 29 pode-se observar que os valores máximos de seletividade para a glucose ocorrem de novo no início da reação; no entanto os valores são mais baixos do que era esperado.

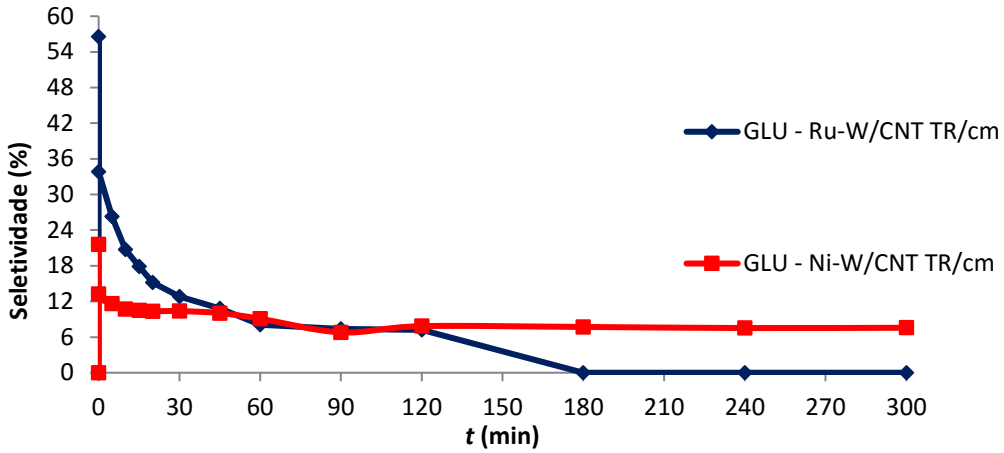

Figura 29 - Evolução da seletividade para a glucose, ao longo do tempo, da reação de celulose moída com catalisadores bimetálicos submetidos a tratamentos térmicos diferentes.

No último grupo de experiências foi usada uma mistura de catalisador e celulose previamente moídos em conjunto (*mix-mill)*. De seguida verificam-se quais os efeitos desta alteração, comparando os resultados obtidos com os anteriores.

4.3.7 Reações de Catalisadores Monometálicos com Celulose - *Mix-Mill*

Nesta secção compararam-se os resultados entre catalisadores monometálicos, ao usar celulose moída e uma mistura de celulose a catalisador moídos em conjunto (*mix-mill*).

Na figura 30 pode-se analisar a evolução da conversão da celulose em reações com *mix-mill*.

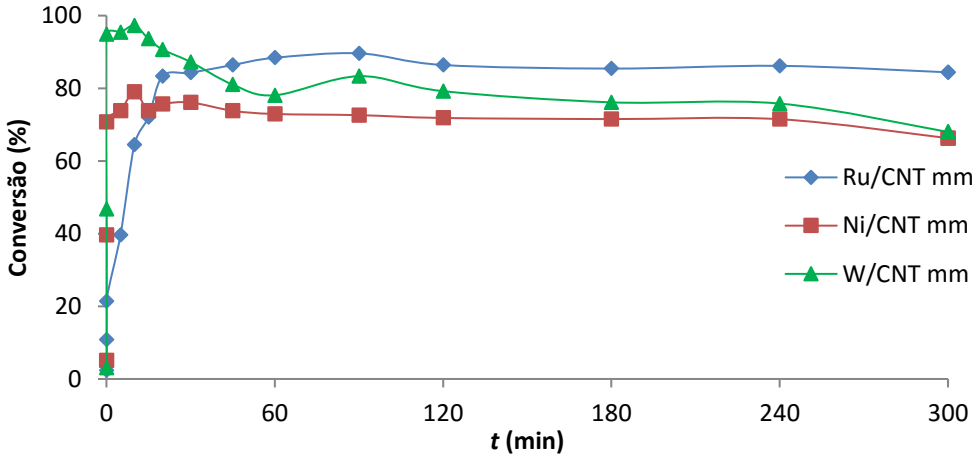

Figura 30 – Evolução da conversão da celulose ao longo do tempo, para reações com *mix-mill* de catalisadores monometálicos.

Na tabela 8 podem comparar-se os resultados obtidos ao fim de 5 *h*, para reações com *mix-mill*.

Tabela 8 - X_{cel} (%), S_i (%) e Y_i (%) para reações com *mix-mill*, de catalisadores monometálicos.

Catalisador	X (%)	EG		SORB		PG	
		S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)
1%Ru/CNT$_{mm}$	84,5	28,9	24,4	10,1	8,5	15,4	13,0
3%Ni/CNT$_{mm}$	66,3	7,8	5,2	9,9	6,6	4,0	2,7
30%W/CNT$_{mm}$	68,0	7,8	5,3	0,0	0,0	1,5	1,0

Após analisar a figura 30 e a tabela 8, verifica-se que houve uma diminuição do valor da conversão da celulose, nas reações com *mix-mill*. Este resultado não vai de encontro ao que era esperado já que a moagem conjunta tem como principal objetivo facilitar a conversão da celulose. Já quanto à seletividade e ao rendimento em EG, houve um aumento dos valores para os catalisadores de Ru e Ni, o que indica que o *mix-mill* favorece a interação das fases ativas com a celulose, promovendo a formação de EG e PG.

Na figura 31 pode-se observar a evolução da seletividade da reação para a glucose ao longo do tempo

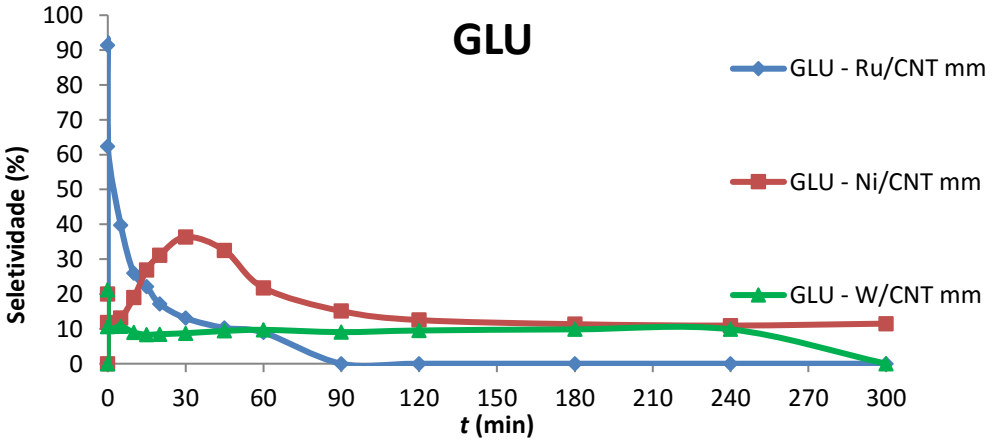

Figura 31 – Evolução da seletividade para a glucose ao longo do tempo, para reações com *mix-mill* de catalisadores monometálicos.

Ao analisar a figura 31, pode-se verificar que, mais uma vez, os máximos de seletividade da reação para glucose ocorrem no início; no entanto no caso do catalisador de Ni pode-se verificar que ainda existe glucose no final da reação o que não é normal, pois a glucose deveria ser totalmente convertida em outros compostos, ao longo das 5 *h* do ensaio.

4.3.8 Reações de Catalisadores Bimetálicos com Celulose - *Mix-Mill*

De seguida observou-se a contribuição do *mix-mill* no grupo de catalisadores bimetálicos. Na figura 32 pode-se analisar a evolução da conversão da celulose ao longo do tempo para estas reações.

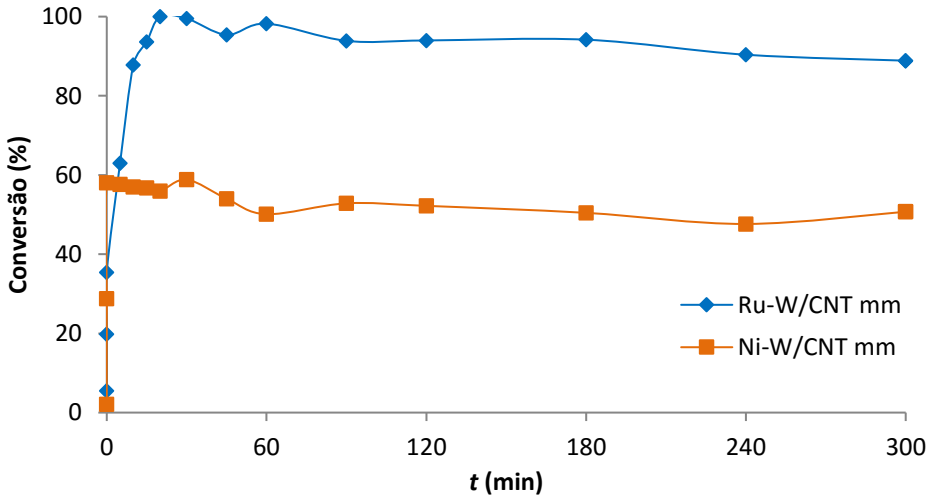

Figura 32 – Evolução da conversão da celulose para reações com *mix-mill* de catalisadores bimetálicos.

Na tabela 9 podem-se analisar os resultados obtidos ao fim de 5 *h*, das reações com *mix-mill* e comparar os resultados com os das reações anteriores.

Tabela 9 - X_{cel} (%), S_i (%) e Y_i (%) para reações com *mix-mill* ao fim de 5 h, para catalisadores bimetálicos.

Catalisador	X (%)	EG		SORB		PG	
		S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)
1%Ru-30%W/CNT$_{mm}$	88,9	16,1	14,3	0,0	0,0	16,4	14,6
3%Ni-30%W/CNT$_{mm}$	51,0	11,2	5,7	11,4	5,8	3,4	1,7

Pode-se observar que, tanto a conversão da celulose como a seletividade e o rendimento em relação ao EG, diminuem nas reações com *mix-mill*. Mais uma vez estes resultados não correspondem ao que era esperado, que seria um aumento nos três parâmetros. Isto pode acontecer devido à interação molecular entre a celulose e os catalisadores ser diferente quando é usado o *mix-mill*, até porque a estrutura de ambos altera durante a moagem, podendo dar origem a outros compostos ou limitar a sua interação.

Em relação à glucose pode-se verificar a evolução da seletividade da reação para este composto ao longo do tempo através da figura 33.

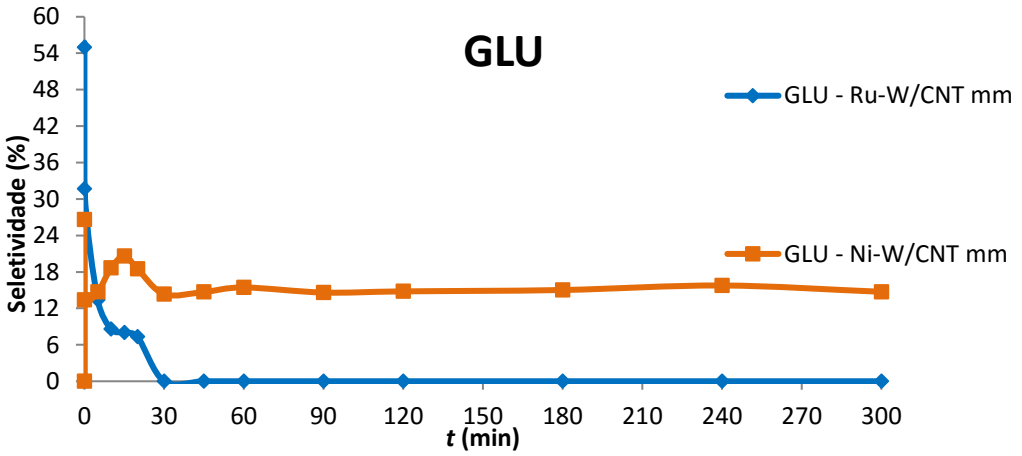

Figura 33 – Evolução da seletividade para a glucose ao longo do tempo, para reações com *mix-mill* de catalisadores bimetálicos.

Ao analisar a figura 33, pode-se verificar que a seletividade para a glucose é maior no início da reação; no entanto mais uma vez se verifica que na presença do catalisador de Ni ainda existe glucose no final da reação.

4.3.9 Reações de Catalisadores com Variação no Tratamento Térmico *com Celulose - Mix-Mill*

Por fim, foi analisado o efeito que o *mix-mill* teve no grupo de catalisadores com temperaturas do tratamento térmico diferentes. A figura 34 mostra a evolução da conversão da celulose ao longo do tempo, para estas reações.

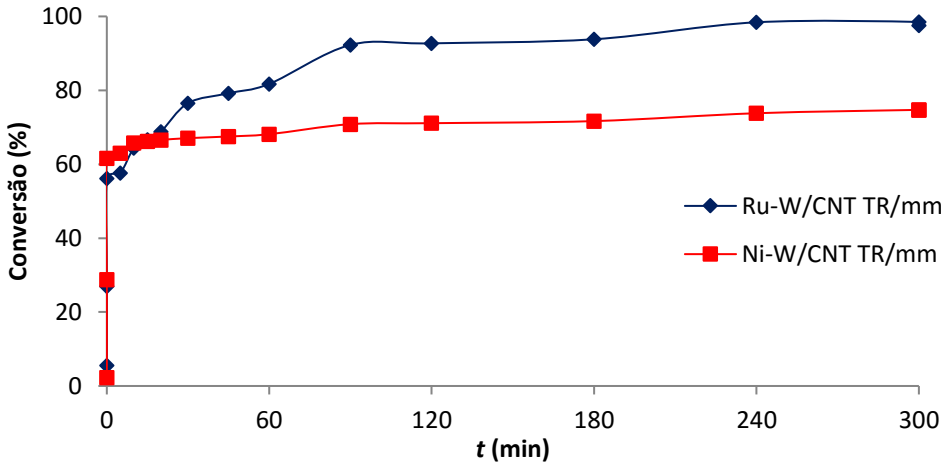

Figura 34 – Evolução da conversão da celulose para reações com *mix-mill*, de catalisadores bimetálicos submetidos a temperaturas de tratamento térmico diferentes.

Na tabela 10 podem-se visualizar os resultados destes testes, obtidos ao fim de 5 *h*, e comparar com os resultados das reações anteriores.

Tabela 10 - X_{cel} (%), S_i (%) e Y_i (%) ao fim de 5h, para reações com *mix-mill*, de catalisadores com temperaturas de redução diferentes.

Catalisador	X (%)	EG		SORB		PG	
		S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)	S_i (%)	Y_i (%)
1%Ru-30%W/$CNT_{TR/mm}$	98,5	12,7	12,5	5,8	5,7	6,6	6,5
3%Ni-30%W/$CNT_{TR/mm}$	75,0	7,6	5,7	7,7	5,8	1,8	1,4

Quanto à conversão da celulose o único resultado que não está de acordo com o esperado, acontece para o catalisador de Ni, onde comparando com os resultados anteriores se verifica uma diminuição para 75%. Relativamente à seletividade e ao rendimento da reação para o EG,

eram esperados valores mais altos e inclusive um possível aumento, quando em comparação com os resultados anteriores. Acontece exatamente o oposto, ou seja, também se verifica uma diminuição para estes dois valores, em relação às experiências anteriores em ambos os catalisadores

Em relação à glucose, pode-se verificar o comportamento destes catalisadores quanto à respetiva seletividade através da figura 35.

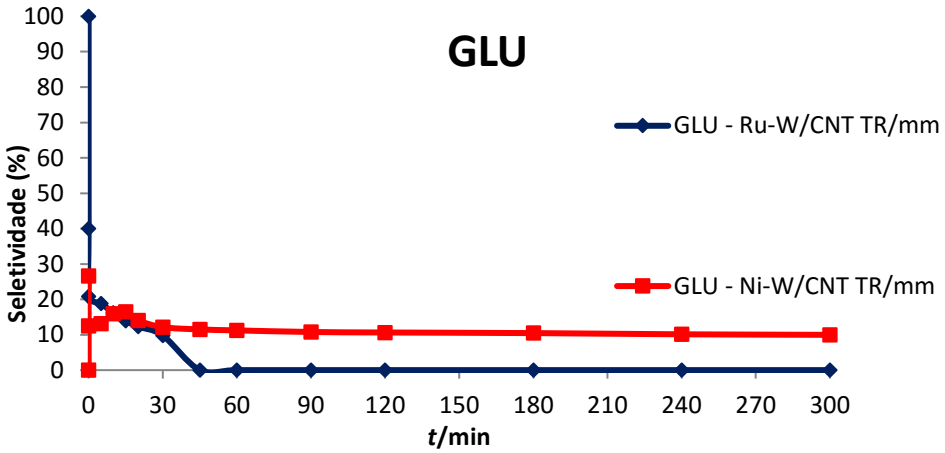

Figura 35 - Evolução da seletividade para a glucose ao longo do tempo, para reações com *mix-mill* de catalisadores bimetálicos com temperaturas de tratamento térmico diferentes

Ao analisar a figura 35, pode-se verificar que a evolução da seletividade da reação para a glucose apresenta um comportamento bastante semelhante ao exposto na secção 4.3.8.

5 Conclusões e Trabalho Futuro

5.1 Conclusões

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de testar diferentes catalisadores e os efeitos que certos tratamentos prévios têm no processo de formação de EG a partir de celulose. Para tal foram realizados diversos testes catalíticos da hidrogenação hidrolítica da celulose.

No que diz respeito aos catalisadores, foram testados catalisadores monometálicos e bimetálicos. Após a análise e comparação entre os resultados destes dois tipos de catalisadores pode-se concluir que, na generalidade dos casos, os resultados obtidos com os catalisadores bimetálicos foram melhores. Quanto à conversão da celulose pode-se concluir que a presença de W no catalisador contribui bastante para a degradação da celulose, pois foi nos catalisadores contendo W que se verificou uma conversão maior. No que diz respeito à seletividade e rendimento da reação para o EG, ocorre uma clara melhoria quando são usados catalisadores bimetálicos. A seletividade e o rendimento da reação para o EG estão todos abaixo dos 8% para os catalisadores monometálicos e nos catalisadores bimetálicos estão todos acima dos 25%, onde o melhor resultado acontece para o catalisador Ru-W/CNT com uma seletividade de 32,9% e um rendimento de 29,8% em EG.

Foi testada a influência que o uso de celulose moída tem na reação. A principal consequência do uso de celulose moída está relacionada com a conversão da celulose no decorrer da reação. Verificou-se então que a conversão da celulose aumentou significativamente no caso de reações com catalisadores monometálicos (100% em todos) ao fim de 5 h, e para os bimetálicos também foi atingida uma conversão de 100% para ambos ao fim de 5h. Também se verificou que a degradação da celulose se dá mais rapidamente, ou seja, valores mais altos de conversão são atingidos mais cedo em comparação com os resultados do grupo anterior. Estes resultados vão de encontro ao que era esperado. Já quanto à seletividade e rendimento da reação, podemos concluir que o uso de celulose moída não tem grande influência nestes parâmetros no caso de usarmos catalisadores monometálicos, pois os resultados encontram-se todos na mesma gama, mas no caso dos bimetálicos ocorrem duas diferenças assinaláveis, uma para cada um dos catalisadores. No caso do catalisador de Ru os valores de seletividade e rendimento em relação ao EG são semelhantes aos anteriores, mas quanto ao PG existe um aumento para cerca do triplo do valor anterior. Isto significa que o uso de celulose moída pode promover o caminho da reação que leva à formação de PG. Em relação ao catalisador de Ni verifica-se uma diminuição considerável dos valores de seletividade e rendimento da reação para o EG, o que pode indicar

que o facto de a celulose estar moída faz com que o Ni interaja de forma diferente com a celulose nestas condições, levando à formação de outros compostos.

Noutro grupo de experiências, foi testado o efeito de usar na reação uma mistura de catalisador e celulose moídos (*mix-mill*). Neste caso existem várias diferenças nos resultados obtidos, dependendo do tipo catalisador usado. No caso dos catalisadores monometálicos verificou-se que a conversão da celulose baixou significativamente, o que não era esperado. No entanto a seletividade e rendimento da reação para o EG e para o PG aumentou em todos os catalisadores, principalmente para o catalisador de Ru, onde para o EG foram obtidas uma seletividade e rendimento de 29,8% e 24,3%, respetivamente e relativamente ao PG foi obtida uma seletividade de 15,4% e um rendimento de 13,0%. Quanto aos catalisadores bimetálicos todos os parâmetros sofreram uma diminuição, sendo mais acentuada no caso do catalisador com Ni, principalmente quanto à conversão da celulose. Neste grupo de experiências o catalisador que originou os melhores resultados foi o Ru/CNT, o que acaba por ser inesperado já que nos outros grupos de experiências os melhores resultados foram obtidos para catalisadores bimetálicos.

Por fim testou-se a influência de usar temperaturas diferentes no tratamento térmico dos catalisadores bimetálicos. Comparando os resultados destes catalisadores com todos os outros resultados, verifica-se que este tipo de alteração não beneficia o processo de CEG, já que ocorrem diminuições ligeiras nos valores de seletividade e rendimento da reação para o EG.

Em suma, verificou-se que a presença de W nos catalisadores promove a degradação da celulose, que a espécie Ru é a que mais contribui para a formação de EG, que a moagem tanto do substrato como do conjunto substrato/catalisador favorecem a formação de PG e que o tratamento térmico tem pouca ou nenhuma influência no processo, no que diz respeito aos parâmetros de conversão da celulose, seletividade e rendimento da reação para o EG.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

O processo de conversão da celulose de forma a obter produtos de valor acrescentado, e mais especificamente o processo CEG, tem sido amplamente estudado pela sociedade científica. No entanto, mesmo após todos estes estudos, ainda é complicado fundamentar como se processa esta reação na presença de certas espécies usadas nos catalisadores. Como a reação é levada a cabo a temperatura elevada, provavelmente alguns gases são formados durante a reação, logo não são quantificados. Outra limitação prende-se com o facto de que, durante a parte experimental na análise dos resultados do HPLC, foram encontrados compostos que não

conseguimos identificar, sendo que um deles aparecia com bastante frequência e em quantidades significativas.

Como tal, para trabalho futuro seria interessante testar catalisadores, onde na sua composição esteja presente W em conjunto com um outro metal com características semelhantes ao Ru. Outro caminho seria preparar estes mesmos catalisadores com composições mássicas diferentes. Por fim, pode-se tentar otimizar as condições de operação da reação, de forma a baixar a temperatura e a pressão necessárias para que a mesma ocorra.

6 Referências

[1] WEC, "World Energy Resources: 2013 survey," *World Energy Counc.*, p. 11, 2013.

[2] L. S. Ribeiro, J. J. M. Órfão, and M. F. R. Pereira, "Enhanced direct production of sorbitol by cellulose ball-milling," *Green Chem.*, vol. 17, pp. 2973–2980, 2015.

[3] M. Dakar, "Challenges of Ethannol Production from Lignocellulosic Biomass," *Katzen Int. Inc. Technol. Eng.*, pp. 1–45, 2015.

[4] H. Chen, *Biotechnology of lignocellulose: Theory and practice*. Springer Netherlands 2014.

[5] A. Fukuoka and P. L. Dhepe, "Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 31, pp. 5161–5163, 2006.

[6] A. Wang and T. A. O. Zhang, "One-Pot Conversion of Cellulose Tungsten-Based Catalysts," vol. 46, no. 7, pp. 1377–1386, 2013.

[7] L. T. Fan and Y. H. Lee, "Kinetic studies of enzymatic hydrolysis of insoluble cellulose: Derivation of a mechanistic kinetic model.," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 25, no. 11, pp. 2707–2733, 1983.

[8] R. A. Young and R. M. Rowell, *Cellulose : structure, modification, and hydrolysis*. New York: Wiley, 1986.

[9] S. Kobayashi, K. Kashiwa, J. Shimada, T. Kawasaki, and S. Shoda, "Enzymatic polymerization: The first in vitro synthesis of cellulose via nonbiosynthetic path catalyzed by cellulase," *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.*, vol. 54–55, no. 1, pp. 509–518, Feb. 1992.

[10] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, 2007.

[11] X. G. Li and M. R. Huang, "Thermal degradation of cellulose and cellulose esters," *JApplPolymSci*, vol. 68, no 293-304 pp. September 1997.

[12] J. B. Binder and R. T. Raines, "Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 107, no. 10, pp. 4516–4521, 2010.

[13] N. S. Mosier, C. M. Ladisch, and M. R. Ladisch, "Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 79, no. 6, pp. 610–618, 2002.

[14] M. Ishida, K. Otsuka, S. Takenaka, and I. Yamanaka, "One-step production of CO- and Co2-free hydrogen from biomass," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 80, no. 3, pp. 281–284, 2005.

[15] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, and K. Arai, "Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 2331, pp. 2883–2890, 2000.

[16] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Shu, A. L. Stottlemyer, and J. G. Chen, "Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts," *Catal. Today*, vol. 147, no. 2, pp. 77–85, 2009.

[17] Z. Wu, S. Ge, C. Ren, M. Zhang, A. Yip, and C. Xu, "Selective conversion of cellulose into bulk chemicals over Brønsted acid-promoted ruthenium catalyst: one-pot vs. sequential process," *Green Chem.*, vol. 14, no. 12, p. 3336, 2012.

[18] Z. Tai, J. Zhang, A. Wang, J. Pang, M. Zheng, and T. Zhang, "Catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol over a low-cost binary catalyst of Raney Ni and tungstic acid," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 4, pp. 652–658, 2013.

[19] L. S. Ribeiro, J. J. M. . Órfão, and M. F. R. Pereira, "Comparative study of different catalysts for the direct conversion of cellulose to sorbitol," *Green Process. Synth.*, vol. 4, no. 2, pp. 71–78, 2015.

[20] M. Zheng, J. Pang, A. Wang, and T. Zhang, "One-pot catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol and other chemicals: From fundamental discovery to potential commercialization," *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 5, pp. 602–613, 2014.

[21] P. Harmsen, W. Huijgen, L. López, and R. Bakker, "Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass," *Food Biobased Res.*, no. September, pp. 1–49, 2010.

Anexo 1 Exemplo de Cálculo da Massa de Precursor Necessária

Foi utilizado o método de impregnação incipiente para preparar cada um dos diferentes catalisadores, em seguida será demonstrado um exemplo de cálculo sobre como foram calculadas as quantidades de precursor necessárias para a preparação dos catalisadores.

Será utilizado como exemplo a preparação do catalisador 1% Ru – 30% W / CNT. Sabendo que a quantidade final de catalisador pretendido é de 4 g, começamos por calcular a quantidade necessária de precursor por cada 2 g de CNT. Neste caso os precursores utilizados são o $RuCl_3$ (38% Ru) e AMT (85% W).

A massa de ambos os metais é calculada através do seguinte sistema.

$$\begin{cases} 0{,}01 \times (m_{Ru} + m_W + 2) = m_{Ru} \\ 0{,}30 \times (m_{Ru} + m_W + 2) = m_W \end{cases} \quad (4)$$

Donde retiramos:

$$\begin{cases} m_{Ru} = 0{,}028\ g \\ m_W = 0{,}870\ g \end{cases} \quad (5)$$

De seguida calcula-se o número de moles de Ru e W pela equação:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (6)$$

Onde n_i corresponde ao número de moles de i (mol), m_i a massa de i (g) e M_i a massa molar de i (g mol^{-1}), correspondendo i ao Ru ou W.

Logo:

$$\begin{cases} n_{Ru} = 2{,}77 \times 10^{-4}\ mol \\ n_{W} = 4{,}73 \times 10^{-3}\ mol \end{cases} \quad (7)$$

Por fim calcula-se a massa de precursor necessária para realizar a impregnação, tendo em conta a percentagem do metal pretendido presente no precursor, então temos:

$$m_p = \frac{n_{i*}\, M_p}{w_{i/p}} \quad (8)$$

Onde m_p é a massa de precursor necessária para a impregnação (g), M_p a massa molar do precursor e $w_{i/p}$ pureza do precursor.

As massas de precursor necessárias são então:

$$\begin{cases} m_{RuCl_3} = 0{,}151\ g \\ m_{AMT} = 1{,}380\ g \end{cases} \quad (9)$$

Anexo 2 Isotérmicas de Adsorção de N_2

Este anexo, serve para fornecer informação adicional no que diz respeito a caraterização dos materiais, usando isotérmicas de adsorção de N_2. Nas figuras seguintes estão representadas as isotérmicas de adsorção de N2 e os gráficos correspondentes à aplicação do método BET para cada dos materiais.

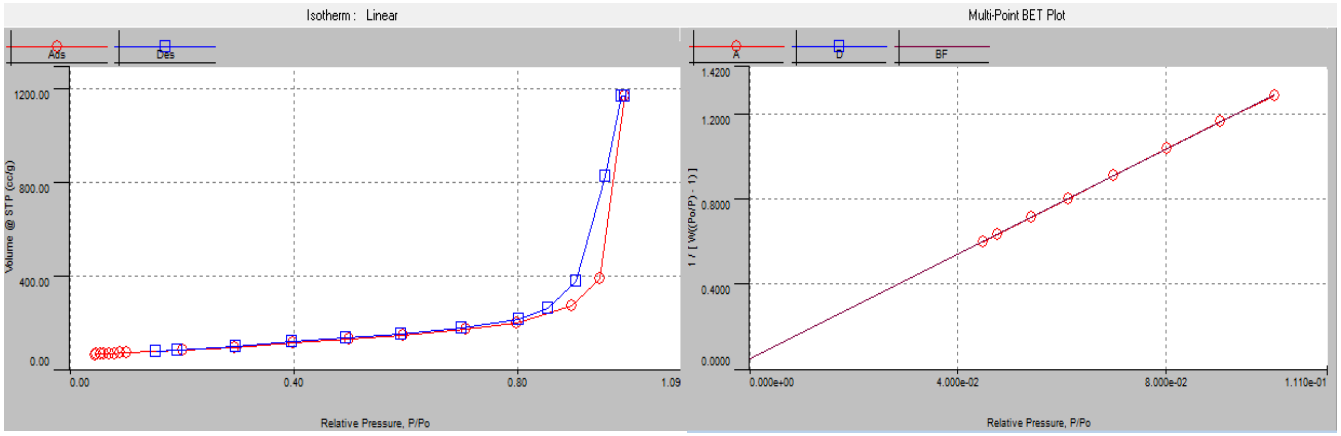

Figura 37 –À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador Ru/CNT.

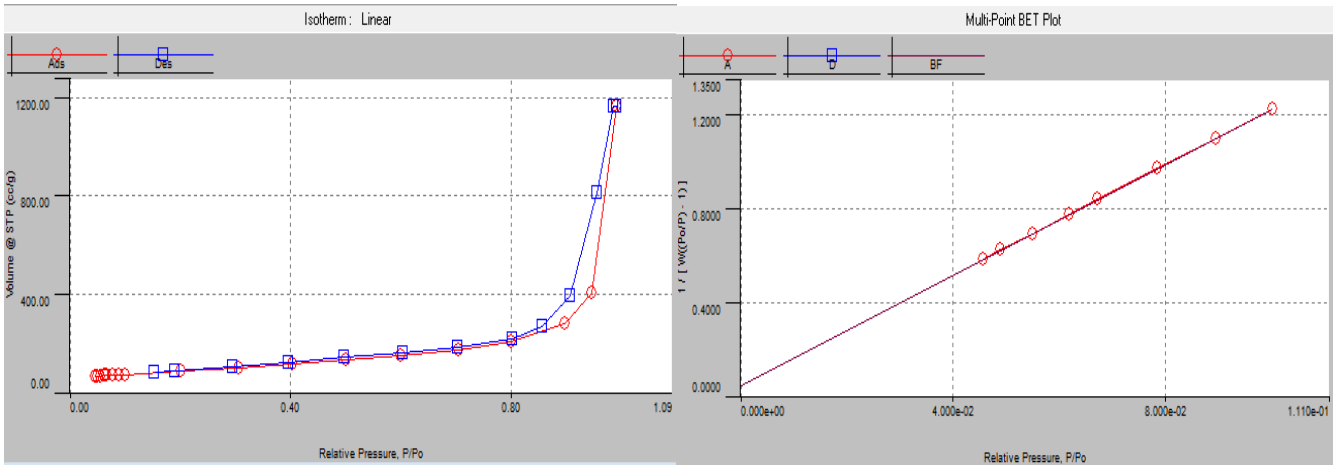

Figura 36 - À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador Ni/CNT.

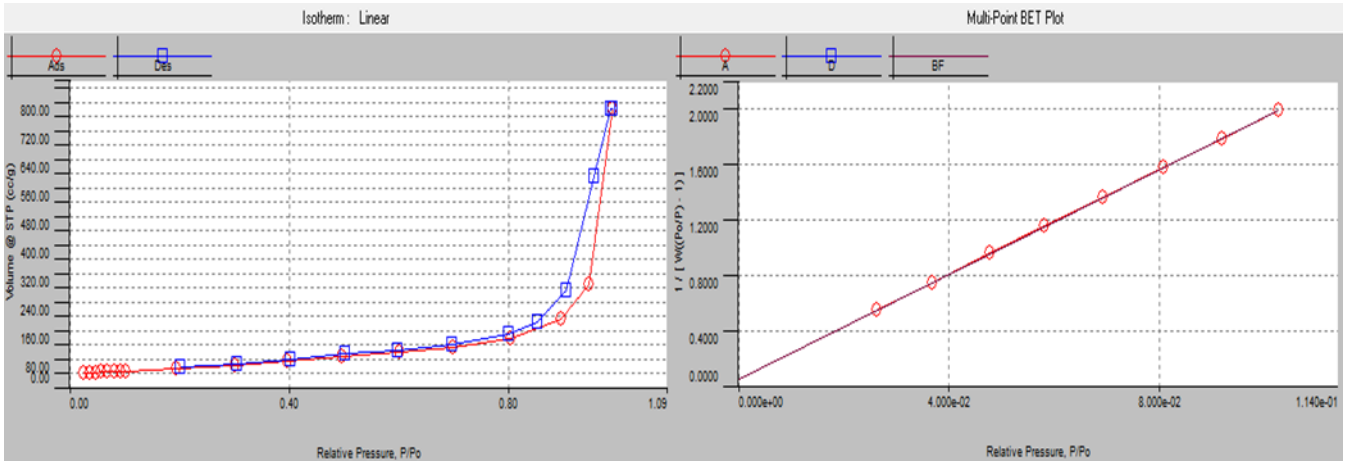

Figura 38 - À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador W/CNT.

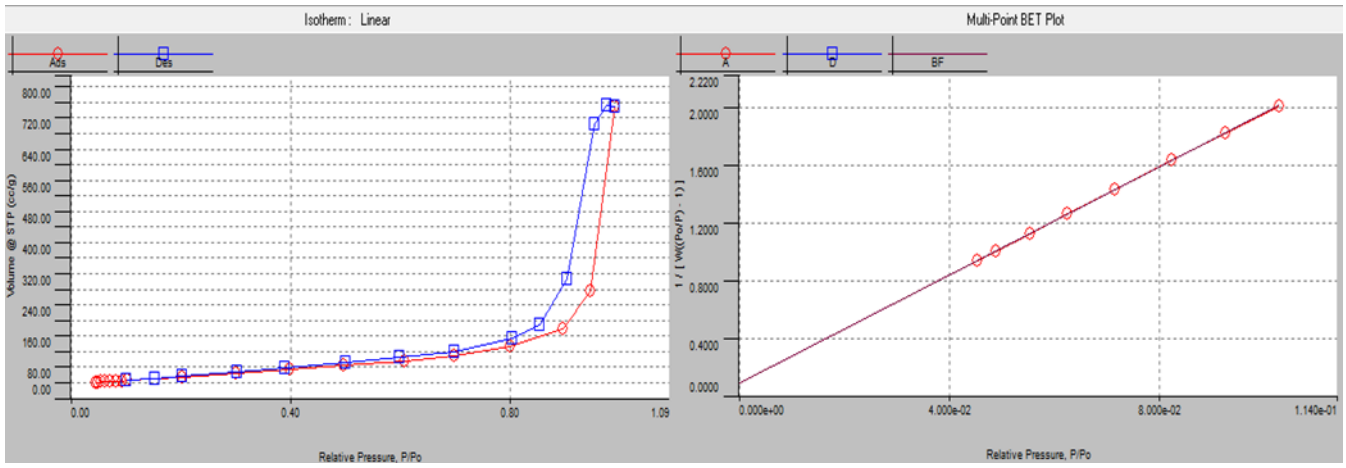

Figura 39 - À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador Ru-W/CNT.

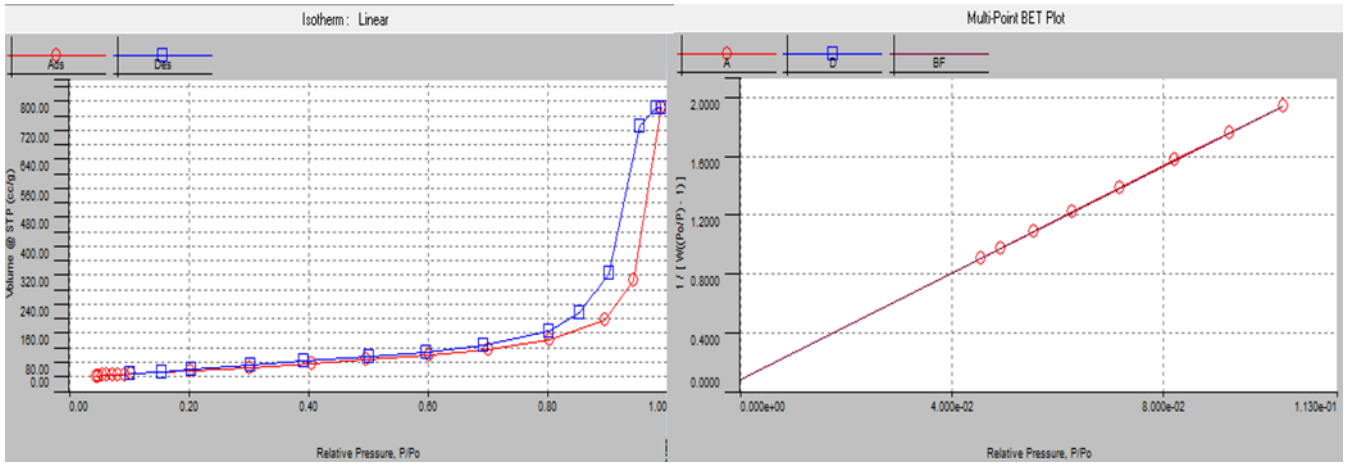

Figura 40 - À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador Ni-W/CNT.

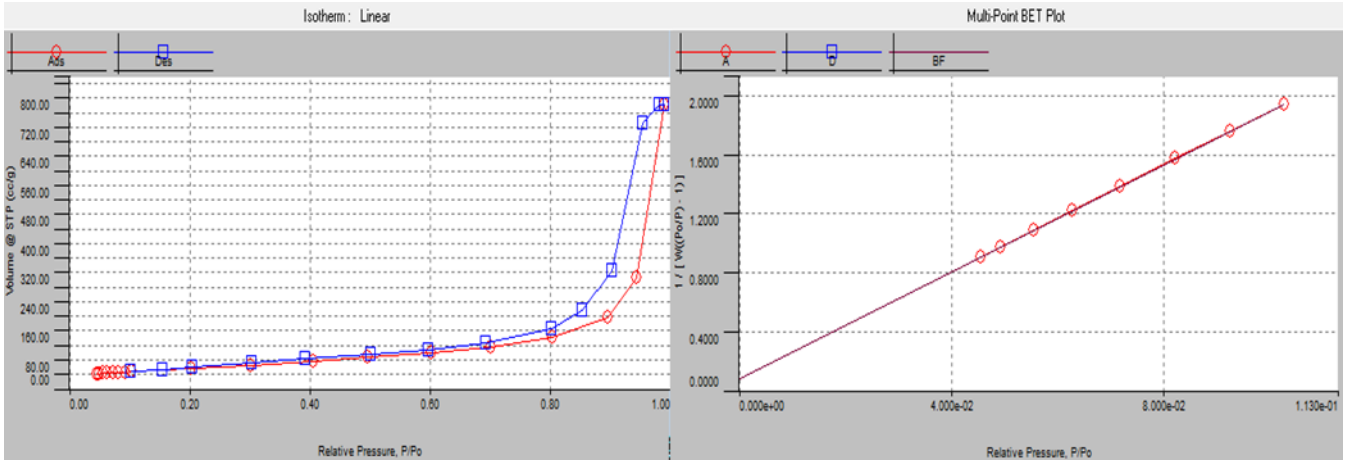

Figura 41 - À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador Ru-W/$CNT_{TR.}$

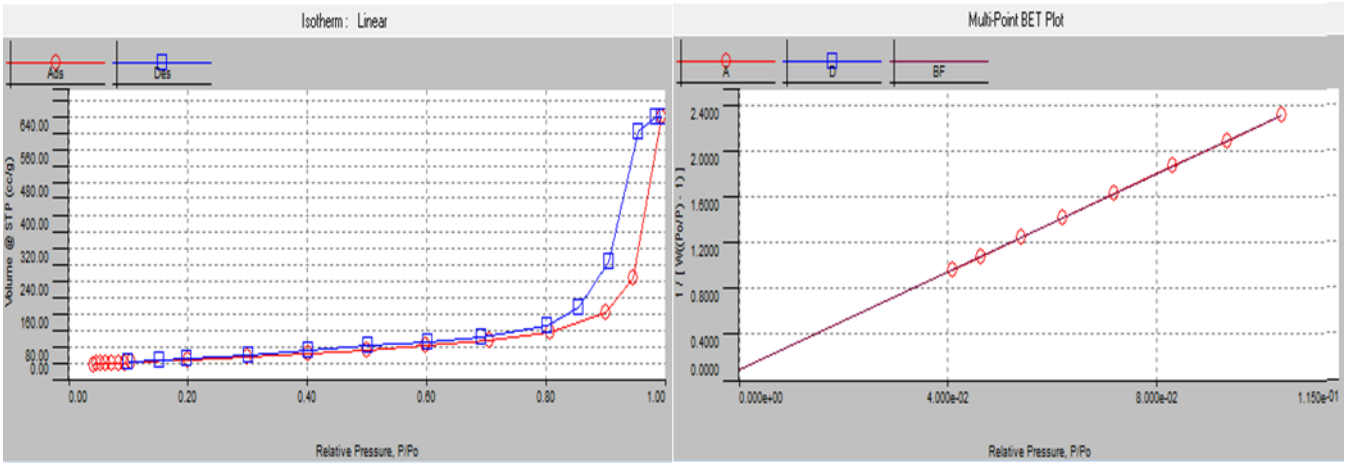

Figura 42 - À esquerda, isotérmica de adsorção de N_2 e à direita a análise BET, para o catalisador Ni-W/$CNT_{TR.}$

Anexo 3 Resultados de HPLC

Este anexo, serve para complementar a informação relativa à seletividade e rendimento aas experiências com os catalisadores de Ru, em relação ao EG e PG, já que foram estes que melhores resultados produziram em relação àqueles parâmetros.

Nas figuras seguintes podemos verificar a evolução de cada um dos dois compostos para cada uma das experiências realizadas.

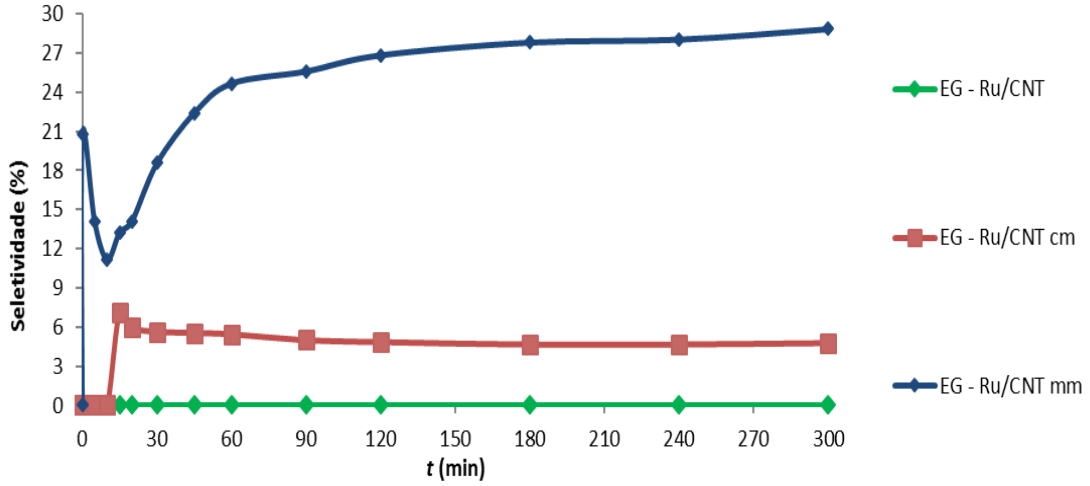

Figura 43 – Evolução da seletividade para o EG, de reações com catalisadores monometálicos de Ru, em condições normais, com celulose moída e com *mix-mill*.

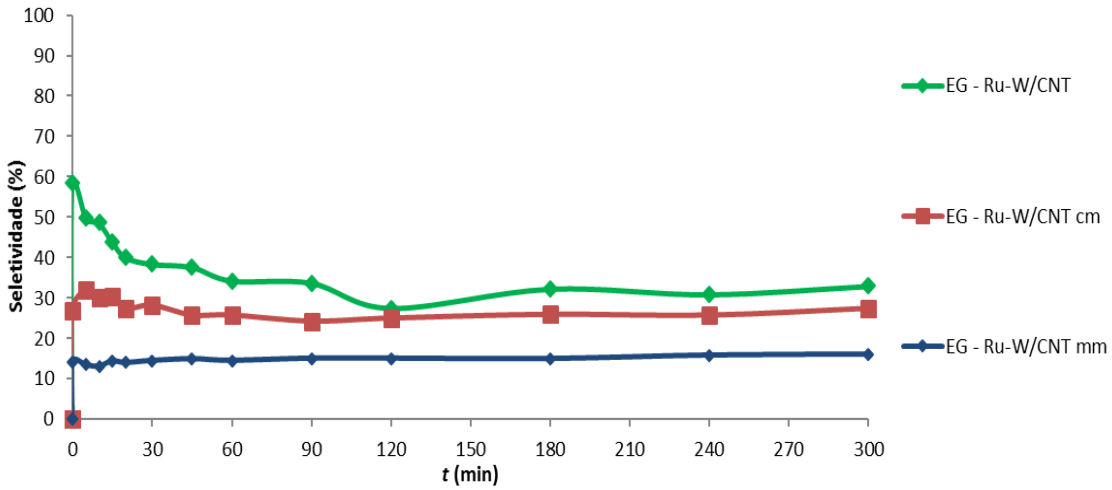

Figura 44 - Evolução da seletividade para o EG, de reações com catalisadores bimetálicos de Ru, em condições normais, com celulose moída e com *mix-mill*.

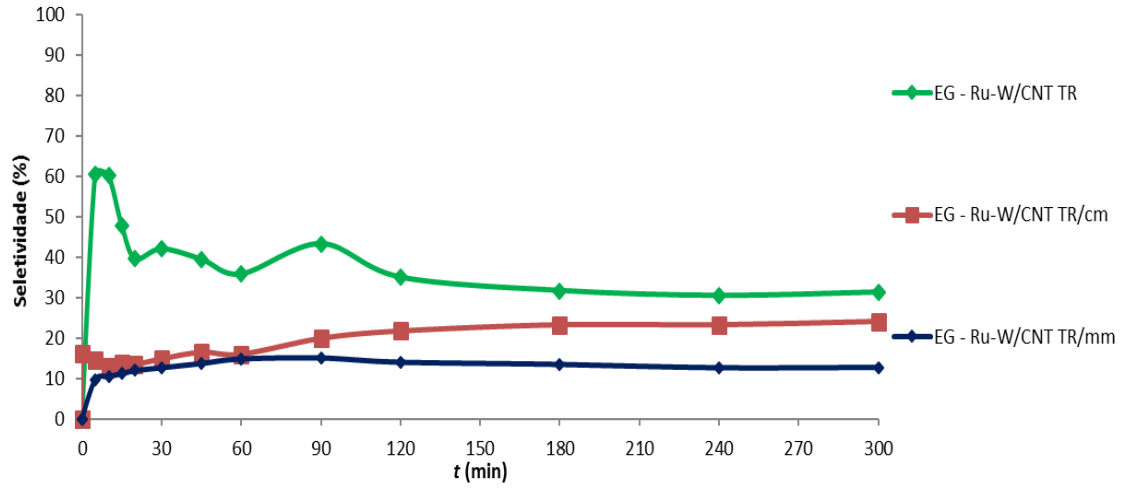

Figura 45 - Evolução da seletividade para o EG, de reações com catalisadores bimetálicos de Ru e temperaturas de tratamento térmico diferentes, em condições normais, com celulose moída e com *mix-mill*.

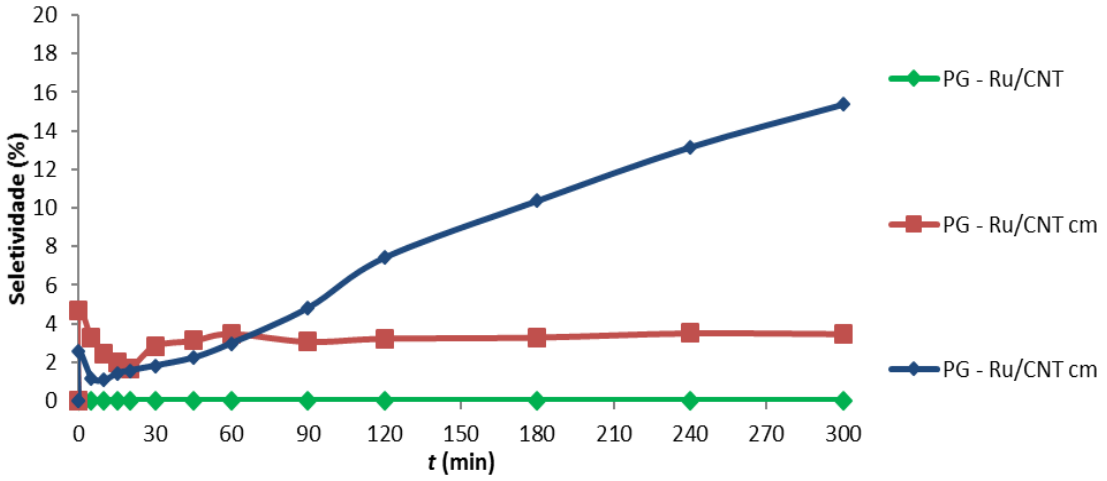

Figura 46 - Evolução da seletividade para o PG, de reações com catalisadores monometálicos de Ru, em condições normais, com celulose moída e com *mix-mill*.

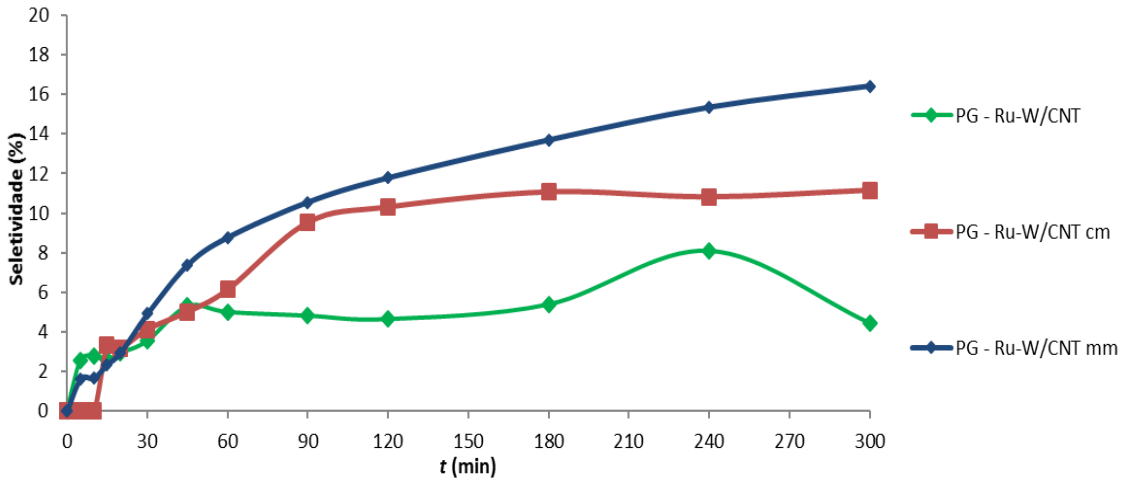

Figura 47 - Evolução da seletividade para o PG, de reações com catalisadores bimetálicos de Ru, em condições normais, com celulose moída e com *mix-mill*.

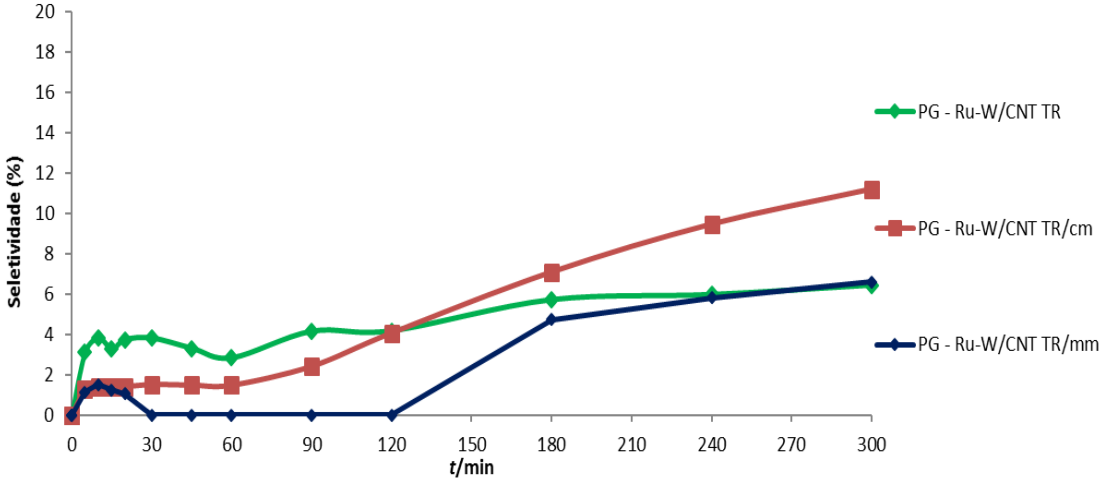

Figura 48 - Evolução da seletividade para o PG, de reações com catalisadores bimetálicos de Ru e temperaturas de tratamento térmico diferentes, em condições normais, com celulose moída e com *mix-mill*.

A analise destes gráficos ajuda a compreender melhor como evoluem estes dois compostos ao longo da reação. Por exemplo, no caso do EG pode-se verificar que no inicio das reações com catalisadores bimetálicos de Ru (Ru-W/CNT, Ru-W/CNT TR) ocorre um máximo de seletividade muito próximo dos 60%; no entanto a este valor correspondem também valores de conversão da celulose ainda baixos (cerca de 8%).