



Druval Santos de Sá

**Microfabricação de reatores poliméricos e
lignocelulósicos para fotocatalise e reação de
CuAAC em fluxo contínuo**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de
Pós-graduação em Química do Departamento
de Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Omar Ginoble Pandoli

Rio de Janeiro
Março de 2020



Druval Santos de Sá

**Microfabricação de reatores poliméricos e
lignocelulósicos para fotocatalise e reação de
CuAAC em fluxo contínuo**

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de
Pós-graduação em Química da PUC-Rio.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Omar Ginobile Pandoli

Orientador
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof^a. Fernanda G. Finelli

UFRJ

Prof. David Rodrigues da Rocha

UFF

Prof. Pierre M. Esteves

UFRJ

Prof. Rodrigo Octavio M. A. de Souza

UFRJ

Prof. Jones Limberger

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Departamento de Química - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 5 de março de 2020

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Druval Santos de Sá

Doutorando no Programa de Pós-Graduação em Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Concluiu o mestrado em Química, pela PUC-Rio em 2016. Graduou-se em Licenciatura Química pela Universidade Federal do Pará (UFPA-MARABÁ) em 2013. Possui experiência em Química de Produtos naturais com ênfase em extração, isolamento de metabólitos secundários, microfluídica, nanocatálise, catálise heterogênea e fotocatálise.

Ficha Catalográfica

Sá, Druval Santos de

Microfabricação de reatores poliméricos e lignocelulósicos para fotocatálise e reação de CuAAC em fluxo contínuo / Druval Santos de Sá; orientador: Omar Ginoble Pandoli. – 2020.

191 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2020.

Inclui bibliografia

1. Química - Teses. 2. Scale-up. 3. Numbering-up. 4. Fotocatálise. 5. Microrreator de bambu. 6. Reação Click. I. Pandoli, Omar. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho à minha amada
mãe Nair dos Santos de Sá pela
dedicação incansável e por sempre me
mostrar que tudo era possível.

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus por ter me dado a vida e a oportunidade de cursar esse doutorado com paciência, amor à pesquisa e docência e, principalmente, resiliência.

Aos meu orientador Omar Ginoble Pandoli pela orientação, apoio e parceira, principalmente após eu me tornar pai.

Aos membros da banca Professora Fernanda G. Finelli, e Professores David Rocha, Pierre Esteves, Rodrigo de Souza, Jones Limberger e Ricardo Queiroz Aucélio, pela disponibilidade e por terem aceitado o convite para participar da banca.

À Bia, Álvaro, Rodrigo, Douglas, Rafael e Sula pela amizade e suporte técnico.

À Professora Camila D. B. Muller e a Dra. Verônica Diniz pelo suporte nos estudos catalíticos de CuAAC.

À Professora Maria Luiza Rocco e Amanda Garcez da Veiga pelas análises de XPS

À Prof^a Tatiana Saint´Pierre Saint e Rafael C. Rocha pelas análises em ICP-MS.

Ao Prof. Sidnei Paciornik e Marcos H.D.P. Maurício pelas caracterização de μ CT.

À Natasha Midori Suguihiro pelas caracterizações de microscopia eletrônica de varredura e transmissão e EDS.

A todos que colaboraram para o desenvolvimento e concretização desse trabalho.

Ao CNPq, Instituto Serrapilheira e à PUC-Rio, pelos auxílios e estrutura física concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

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

À FAPERJ pelo apoio financeiro concedido neste último ano de doutorado FAPERJ-Nota 10.

Aos meus pais, Nair Santos de Sá e José Cardoso de Sá e irmãos Joedilson Santos de Sá (*in memorian*), Maria Conceição, Josimar, Nadílio e Nágila Santos de Sá pelo apoio, amor, paciência e incentivo.

Aos meus sobrinhos Sílvia, Aldair, Karine, Tamires, Jhonathan, Francinalra, Marcos Guilherme, Herberth e Eshley, Elizabeth, por trazerem alegria e me fazerem o tio mais orgulhoso do mundo.

À dona de toda calma que ainda reluta em desafiar os meus sentidos, que recobre com silêncio de existência a voz, o ar etéreo que eu amo, Ana Beatriz Pinheiro, obrigado pelo apoio, carinho, amor e por ter dividido todas as fases desse processo intenso e sempre desafiador.

Aos meus heróis, que me libertaram de um caos tranquilo e ascenderam o melhor de mim. Obrigado Pedro Henrique Pinheiro de Sá por ter chegado na hora certa, por ter me ajudado a desenvolver o melhor de mim nesses últimos 3 anos e 8 meses. Obrigado Noah Pinheiro de Sá por complementar todo o significado da vida e me tornado mais forte diante dos desafios que vencemos juntos. Obrigado meus filhos, papai ama muito vocês.

À Anna De Falco pelo apoio, amizade, carinho, dedicação, compreensão e irmandade. Por dar significado a muitas coisas, ser um exemplo para mim e por ter contribuído para a conclusão desse doutorado.

Ao meu amigo Felipe pela amizade e parceria acadêmica nesses últimos anos de doutorado, por ter contribuído ainda mais ao fascínio pela Química.

Às novas famílias que adquiri, Maria Aparecida, Ana Letícia, Aurea Rachel, David Henrique, Wagner, Bianca, Déia, Silmara, Bruna e Marina, Tatiana Fernandes, Guilherme Pinheiro e Juliana, família pinheiro: Dona Regina, Baby, Eduardo, Tatiana, Aline e Eduardo, pelo apoio e incentivo.

À Professora Marlene Penalva pelo apoio, amizade e incentivo em todas as decisões acadêmicas tomadas ao longo de minha vida acadêmica.

À Poliana de Souza pelo incentivo, amizade e por ter me incentivado a buscar um doutorado.

À Professora Marilene Nunes pela amizade, incentivo, conhecimentos e conselhos precisos passados a mim durante o nível superior, mestrado e doutorado.

A todos os amigos do curso de pós-graduação: Luíza, Marlin, Wendy, Carlos, Maria Fernanda, Maurício, Joseane, Jarol, Helmutz, Luiz Miguel, Daphne, Flávia e Jefferson.

À minha grande amiga e irmã Joseany de M. Almeida pela amizade e incondicional apoio e carinho, por me tornar parte de sua família, e principalmente por ser um exemplo de pesquisadora, profissional e pessoa.

Aos meus amigos Zilma, Jazana, Talys, Uelque, Andréia, Joel Lucas, Zélia, Renato e Adriano, pelo incentivo, amizade e apoio quando precisei.

Ao meu melhor amigo Anderson Carvalho pela amizade construída, conhecimentos compartilhados e por ser uma das minhas referências acadêmicas.

Ao meu melhor amigo Maickol pelo incentivo, irmandade e presença constante em todos os momentos deste doutorado e pelos conselhos nos momentos mais decisivos.

Ao meu melhor amigo Wasley Marques, por me auxiliar nos momentos ruins, por me ouvir, incentivar e tornar tudo mais compreensível e decifrável aos olhos do conhecimento.

À Fátima pelo apoio, carinho e amizade ao longo desses 4 anos e por ter sido a melhor secretária de todas.

Aos Professores Ricardo Aucélio, Nicolás Rey e Aurora Pérez por todo o incentivo, conselhos, contribuição, atenção e por serem professores modelo para mim.

À família que adquiri no lab flowchem, Raquel, Leonardo (Just little), Silvânia, Elton, Alex, Chris, Alisson, Bruna, Gisele, Juan, Bernardo, Flávio, Camila, Érika e Lethícia, pelo compartilhamento do bom e necessário conhecimento.

Aos melhores alunos de iniciação científica, Leonardo Ewbank, Carlos Eduardo Rodrigues Rocha e Rodrigo Bustamante (Gustavo), sem os quais não seria possível a realização e publicação dos capítulos 3 e 5.

À minha mãe Nair dos Santos de Sá, em especial, pela responsabilidade, amor, fidelidade, honestidade e valores passados a mim e aos meus irmãos e principalmente por ser a minha incentivadora, admiradora, combustível e a Melhor Mãe do Mundo.

Resumo

De Sá, Druval Santos; Pandoli, Omar Ginoble. **Microfabricação de reatores poliméricos e lignocelulósicos para fotocatalise e reação de CuAAC em fluxo contínuo**. Rio de Janeiro, 2020. 191p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

No presente trabalho foi investigada a microfabricação de reatores fotocatalíticos de polidimetilsiloxano (PDMS) para o estudo comparativo de aumento de escala entre micro- e mesorreatores, e lignocelulósicos de bambu para reação de cicloadição alcino-azida catalisada por cobre(I) (CuAAC) em fluxo contínuo. Nesse cenário, foi desenvolvida uma configuração experimental de *scale-up* e *numbering-up* de sistemas meso- e microfluídicos fotocatalíticos, respectivamente, para comparar a eficiência de fotodegradação de TiO₂/P25 em rodamina B (RB) e azul de metileno (em inglês, *Methylene Blue*, MB) sob irradiação UV. Os resultados obtidos sugerem que o aumento do volume (*scale-up*) reduz os valores de D(%), enquanto que *numbering-up* mantém a eficiência fotocatalítica com redução significativa do tempo de reação. M6-60 µL apresentou melhor desempenho entre os dispositivos, com degradação total do MB ($1,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em apenas 1h, e foto-oxidação total de fenol ($1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) em 4h. Além disto, M6-60 µL apresentou menor consumo de energia elétrica por ordem (0,012 kWh m⁻³) e maior rendimento quântico ($2,6 \times 10^{-2}$) em comparação com os outros dispositivos. O desenvolvimento de suportes sólidos lignocelulósicos apresentou importantes características para os processos de funcionalização de TEMPO-TAL com íons Cu(II) e Zn(II) e CuNPs. Os suportes foram devidamente caracterizados por MEV/EDS e FT-IR. Os resultados para a reação de CuAAC mostraram rendimentos de 79-82% com reciclabilidade de até 7 vezes e lixiviação média de cobre de 1,30 ppm, e foram importantes para o desenvolvimento do microrreator de bambu. A microfabricação do microrreator lignocelulósicos de bambu (LµR) foi realizada a partir de etapas de cortes, sem utilização de técnicas caras e sala limpa. LµR mostrou fácil

prototipagem e rápida oxidação com N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) e funcionalização com íons cobre (Cu-L μ R) e nanopartículas de cobre (CuNPs-L μ R). O desempenho de CuAAC em fluxo contínuo do Cu-L μ R foi demonstrado através da realização de estudos de reciclabilidade e rendimentos em diferentes taxas de fluxo (0,1 a 0,8 mL min⁻¹). Cu-L μ R apresentou rendimentos de 60% a 96% para 5 tipos de reações CuAAC, indicando promissora aplicação na área de catálise em dispositivos microfluídicos. Todas as reações foram realizadas em regime de fluxo com MeOH:H₂O (2:1) e lixiviação de cobre inferior a 6,0 ppm, produzindo uma série de 5 derivados de 1,2,3-triazol 1,4-dissubstituídos com boa eficiência em um ambiente com poucos recursos. CuNPs-L μ R apresentou limitação para realização de CuAAC por não alcançar as condições ideais de aquecimento, exigidas para ocorrência da reação.

Palavras-chave

Scale-up; numbering-up; fotocatálise; microrreator de bambu; reação click.

Abstract

De Sá, Druval Santos; Pandoli, Omar Ginoble (advisor). **Microfabrication of polymeric and lignocellulosic reactors for photocatalysis and continuous flow CuAAC reaction.** Rio de Janeiro, 2020. 191p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The present work had two main objectives. The first refers to the development of polydimethylsiloxane photocatalytic microreactors (PDMS) for the comparative scale-up study between micro- and mesoreactors. The second focused on the development of bamboo lignocellulosic microreactors for copper(I) catalyzed alkyne-azide cycloaddition reaction (CuAAC). In this scenario, an experimental scale-up and numbering-up configuration of photocatalytic meso- and microfluidic systems were developed, to compare, respectively, the photodegradation efficiency of TiO₂-P25 in rhodamine B (RB) and methylene blue (MB) under UV irradiation. The obtained results suggest that the scale-up reduces the values of D (%), while numbering-up maintains the photocatalytic efficiency with a significant reaction time reduction. The best photocatalytic microfluidic system was M6-60 µL, which presented total MB degradation (1.2×10^{-5} mol L⁻¹) in only 1h, and total phenol photo-oxidation ($1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) in 4h. Furthermore, M6-60 µLM6 had lower electrical energy consumption (0,012 kWh m⁻³) and higher quantum yield ($2,6 \times 10^{-2}$) compared to others. The development of solid lignocellulosic supports showed important characteristics for the TEMPO-TAL functionalization processes with Cu(II), Zn(II) ions and CuNPs. The supports were properly characterized by SEM/ EDS and FT-IR. The results for the CuAAC reaction showed yields of 79-82% with recyclability of up to 7 times and average copper leaching of 1.30 ppm, and were important for the development of the bamboo microreactor. The microfabrication of the bamboo lignocellulosic microreactor (LµR) was performed from cutting steps, without using expensive techniques and clean room. LµR showed easy prototyping and rapid oxidation with N-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TEMPO) and functionalization with copper ions (Cu-LµR) and copper nanoparticles

(CuNPs-L μ R). Cu-L μ R continuous flow CuAAC performance was demonstrated by conducting recyclability and yield studies at different flow rates (0.1 to 0.8 mL⁻¹). Cu-L μ R presented 60% to 96% yields for 5 types of CuAAC reactions, indicating promising application in the area of catalysis in microfluidic devices. All reactions were performed under a MeOH:H₂O (2:1) flow regime and copper leaching below 6.0 ppm, producing a series of 5 efficiently 1,4-disubstituted 1,2,3-triazols derivatives in a resource-poor environment. CuNPs-L μ R presented limitation for CuAAC because it did not reach the ideal heating conditions required for the reaction to occur.

Keywords

Scale-up; numbering-up; photocatalysis; bamboo microreactor; click reaction.

Sumário

1	Introdução	28
1.1	Contextualização do trabalho	28
1.2	Estrutura da tese	29
1.3	Objetivos	31
1.3.1	Objetivo geral	31
1.3.2	Objetivos específicos	31
2	Fundamentação teórica	33
2.1.	Fluxo contínuo <i>versus</i> Batelada	33
2.1.1.	Microrreatores e Mesorreatores	33
2.1.2.	Parâmetros hidrodinâmicos dos sistemas de fluxo contínuo: números de Reynolds (Re), número de Péclet (Pe) e número de Damköhler (Da_{II})	36
2.1.3.	Microfabricação de dispositivos micro- e mesofluídicos	38
2.2.	Catálise heterogênea aplicada à microfluídica	41
2.2.1.	Fotocatálise heterogênea	44
2.2.2.	Reação “click”	47
2.3.	<i>Scale-up</i> e <i>numbering-up</i> de micro- e mesorreatores	49
2.4.	Biomicrofluídica	52
2.4.1.	Bambu	54
2.4.1.1.	Microestrutura do bambu	54
2.4.1.2.	Revestimento do bambu com nanomateriais	57
3	Intensificação da degradação fotocatalítica de corantes orgânicos e fenol por <i>scale-up</i> e <i>numbering-up</i> de reatores meso- e microfluídicos de TiO_2 para o tratamento de águas residuais	60
3.1	Introdução	60
3.2	Configuração experimental	62
3.2.1	Prototipagem de microrreator e obtenção do compósito PDMS- TiO_2	62
3.2.2.	Prototipagem mesorreatores para <i>scale-up</i>	66
3.2.3.	<i>Scale-up</i> e <i>numbering-up</i>	67
3.2	Resultados e discussão	68
3.2.1	Caracterização do compósito PDMS- TiO_2	68
3.2.2.	Estudo da atividade fotocatalítica	70

3.2.3. Relação superfície catalítica/volume interno do dispositivo (caminho óptico e irradiância que atinge a superfície catalítica)	75
3.2.4. Vazão e número de Reynolds, Péclet e Damköhler (Da_{II})	77
3.2.5 Estudo cinético da fotodegradação de RB por <i>scale-up</i> de MFRs e <i>numbering-up</i> de μ RmFs	82
3.2.6 Efeito do volume da solução de MB na cinética da fotodegradação	84
3.2.7 Rendimento quântico aparente (Φ_{app}) e Energia Elétrica por ordem (E_{EO})	88
3.2.8 Foto-oxidação do fenol	92
3.3. Conclusão parcial	96
 4 Fabricação de microrreatores à base de lignocelulose: bambu funcionalizado com cobre para reações <i>click</i> de CuAAC de fluxo contínuo	 97
4.1 Introdução	97
4.2 Resultados e discussão	99
4.2.1 Fabricação e Caracterização de Microrreatores à Base de Lignocelulose	99
4.2.2. Caracterização de Cu-L μ R	101
4.2.2.1 FT-IR	101
4.2.2.2 Microtomografia computadorizada de raios-X (μ CT)	103
4.2.2.3 MEV/EDS	105
4.2.3 CuAAC em Cu-L μ R	108
5.2.3.1. Avaliação da contribuição homocatalítica do cobre lixiviado	109
4.2.3.2. Reciclabilidade de Cu-L μ R	111
4.3.4 Conclusão parcial	113
 5 Modificação da superfície de taliscas de bambu para suporte de íons metálicos e CuNPs-CMC para aplicação na reação <i>click</i> de Huisgen.	 114
5.1 Introdução	114
5.2 Resultados e discussão	116
5.2.1. Funcionalização da superfície de taliscas de bambu com sais de cobre e zinco	116
4.2.1.1. Modificação da celulose na superfície do bambu	116
4.2.1.2. Funcionalização dos suportes sólidos TEMPO-TAL e CA-TAL	119
5.2.1.3. Caracterização por MEV/EDS	123
5.2.1.4. Atividade catalítica de Cu-TEMPO-TAL	124

5.2.2. Funcionalização da superfície de taliscas de bambu com CuNPs-CMC	128
5.2.2.1. Atividade catalítica das CuNPs-CMC	129
5.2.2.1. Reciclabilidade de CuNPs/TEMPO-TAL	133
5.3. Conclusão parcial	136
6 Conclusões finais	137
7 Perspectivas	139
8 Parte experimental	140
8.1. Reagentes e materiais	140
8.1.1. Reagentes	140
8.1.2. Materiais	141
8.2 Equipamentos	141
8.3 Procedimento Experimental	142
8.3.1. Caracterização do compósito PDMS/TiO ₂	142
8.3.2. Teste de atividade fotocatalítica para <i>scale-up</i> e <i>numbering-up</i> dos sistemas de fluxo químico (meso e micro)	143
8.3.3. Identificação de produtos da degradação do fenol por HPLC	143
8.3.4. Preparação de amostras de bambu (TAL)	144
8.3.5. Tratamento do L μ R e TAL com TEMPO	144
8.3.6. Funcionalização de TAL com Cu(II) e Zn(II)	145
8.3.7. Suportes catalíticos CuNPs/C e CuNPs/TEMPO-TAL	145
8.3.8. Funcionalização de L μ R com Cu(II)	146
8.3.9. Quantificação de cobre nas amostras de bambu após a funcionalização	146
8.3.10. Microtomografia de raios-X (μ CT)	147
8.3.11. Avaliação da contribuição homocatalítica na reação de CuAAC	148
8.3.12. Síntese de azida	149
8.3.13. Reação CuAAC	151
8.3.13.1. CuAAC em Cu-TEMPO-TAL	151
8.3.13.2. CuAAC com CuNPs	151
8.3.13.3. CuAAC em Cu-L μ R sob regime de fluxo contínuo	153
9 Referências bibliográficas	157

Anexo A Artigos publicados e pedido de depósito de patente	176
Anexo B Espectros RMN de ^1H e ^{13}C	178
Anexo C Permissões para uso de imagem e conteúdo de artigos	190

Lista de figuras

Figura 1. Classificação dos reatores contínuos de acordo com o volume interno	33
Figura 2. Esquema geral de um μ R para micromistura dos reagentes A e B e formação de C	34
Figura 3. Tipos de regime de fluxo obtidos em um microrreator de acordo com a zona de mistura empregada. 1 (microambientes, interface transversal) e 2 (interface longitudinal)	37
Figura 4. Materiais usados na fabricação de microrreatores.	39
Figura 5. Demonstração 3D do transporte de massa de uma gota de água pigmentada em um bloco de madeira com canais perpendiculares (a e b) e paralelos ao plano horizontal (c e d)	53
Figura 6. Diagrama esquemático da estrutura e composição vegetal do colmo de bambu	55
Figura 7. Distribuição dos feixes vasculares na seção transversal do bambu	56
Figura 8. Estruturas poliméricas do bambu. A) celulose; B) hemicelulose Santos et al. (2012); e moléculas precursores de lignina: C) Álcool cumarílico; D) álcool coniferílico e C) álcool sinapílico	57
Figura 9. Processo de prototipagem de dispositivos microfluídico PDMS/P25-PDMS.	62
Figura 10. Processo de construção do molde mestre com microcanais impressos. (A) Lâmina de vidro limpa; (B) colagem de 4 camadas de fita no vidro totalizando 200 μ m de altura; (C) corte da fita com laser de CO ₂ ; (D) remoção da fita para obter o molde mestre; (E) molde mestre	63
Figura 11. Processo de formação do modelo PDMS com microcanais impressos: (E) Revestimento do molde mestre pela mistura desgaseificada de PDMS e agente de cura (catalisador) (10:1); (F) cura do polímero a 60°C durante 1 h; (G) corte e remoção do negativo de PDMS com microcanais com relevo de 200 μ m de altura; (H) PDMS com microcanais.	63
Figura 12. Processo de criação da cavidade na lâmina de vidro. A) Equipamento com fresa diamantada. B) perfuração da cavidade	

desejada (1) de $\varnothing=13$ mm e $h=125$ μ m, por abração uma fresa diamantada sob a lamina de vidro (2). 64

Figura 13. Etapas de formação do compósito PDMS/TiO₂:
(α) deposição de TiO₂ (1% m/v) na área circular da lâmina de vidro; (p) revestimento do molde com camada de TiO₂ com a mistura desgaseificada de PDMS e agente de cura (10:1); (γ) cura do polímero a 60°C durante 1 h; (δ) remoção do compósito fotocatalítico PDMS/TiO₂. 65

Figura 14. Etapas finais de prototipagem do microrreator fotocatalítico PDMS/TiO₂-PDMS: tratamento com plasma de O₂ e selagem dos moldes δ e H. 65

Figura 15. Prototipagem de dispositivos microfluídico M2 a partir da adaptação de α com uma para duas cavidades circulares. (A) Lâmina de vidro limpa; (B) colagem de 4 camadas de fita no vidro totalizando 200 μ m de altura; (C) corte da fita com laser de CO₂; (D) remoção da fita para obter o molde mestre; (E) molde mestre. (F) cura do polímero a 60 ° C durante 1 h; (G) corte e remoção do negativo de PDMS com microcanais com relevo de 200 μ m de altura; (H) PDMS com microcanais. (α) deposição de 50 μ L de TiO₂ em etanol (1% p / v) nas duas cavidades circulares; (p) revestimento do molde com camadas de TiO₂ com a mistura desgaseificada de PDMS e agente de cura (10:1); (γ) cura do polímero a 60°C durante 1 h; (δ) remoção do compósito fotocatalítico PDMS/TiO₂. Sob o plasma de O₂, as duas superfícies PDMS são ativadas para serem seladas para a criação do microrreator (M2) PDMS/P25/PDMS. Sem o revestimento de película TiO₂ na camada PDMS, obteve-se o microrreator controle 66

Figura 16. *Scale-up* de mesorreatores fotocatalíticos: A) Meso-1000 μ L; B) Meso-800 μ L; C) Meso-500 μ L. O suporte de aço com o sistema de parafusos permite alinhar e montar todos os componentes: compósito PDMS/ TiO₂, a célula de fluxo e a lâmina de vidro 67

Figura 17. Esquema *scale-up* para mesorreatores e *numbering-up* para micorreatores adotado neste trabalho. 67

Figura 18. Difrátograma de DRX do compósito fotocatalítico TiO₂/PDMS 68

Figura 19. Imagem MEV e espectro de EDS do compósito PDMS/TiO₂ do compósito fotocatalítico circular. 69

Figura 20. Seções transversais do compósito PDMS/TiO ₂ contendo a espessura da placa fotocatalítica elementar circular (A) e do revestimento de filme de TiO ₂ no suporte PDMS (B), respectivamente. O espectro EDS, inserido na parte superior em B, confirma a presença de Ti e Si.	69
Figura 21 Caracterização do compósito PDMS/TiO ₂ : (A) absorvância de UV-Vis/DRS na faixa de 250 a 800 nm e (B) determinação do <i>band gap</i> pela função Kubelka-Munk ($E_{bg} = 3,20$ eV)	70
Figura 22. Sistema de bombeamento peristáltico em <i>loop</i> da solução do corante orgânico RB.	71
Figura 23. Ilustração de MRFs, M1 e μ RmFs (M2-M6) mostrando a distância entre a célula de fluxo e a fonte de radiação UV.	71
Figura 24. Fotodegradação de 10 mL de solução de rodamina B (A) e azul de metileno ($1,2 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) (B) em dispositivos micro- (M10-60 μ L) e mesofluídicos (Meso-500-1000 μ L) sob irradiação UV em diferentes taxas de fluxo (0,05 - 1,0 mL min ⁻¹)	72
Figura 25. Cinética da degradação fotocatalítica de RB em função da variação da taxa de fluxo: (A) Meso-500 μ L e (B) microrreator M6-60 μ L.	82
Figura 26. Cinética da degradação fotocatalítica de RB ($\ln(C_0/C_t)$ vs t) de 2 a 16 h para diferentes MFRs a 0,05 mL min ⁻¹ ; 0,5 mL min ⁻¹ e 1,0 mL min ⁻¹ ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹)	83
Figura 27. Cinética da degradação fotocatalítica de RB ($\ln(C_0/C_t)$ vs t) de 1 a 8 h para diferentes μ RmFs a 0,05 mL min ⁻¹ ; 0,5 mL min ⁻¹ e 1,0 mL min ⁻¹ ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹).	83
Figura 28. Efeito do volume inicial da solução de MB ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) na cinética de degradação fotocatalítica do MB (transformação linear $\ln(C_0/C_t)$ vs t) a taxa de fluxo fixa 1,0 mL min ⁻¹	86
Figura 29. Cromatogramas dos produtos de fotoxidação da solução de fenol $1,2 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ . A) eluição da solução de fenol 10^{-4} mol L em 29 min; B) fotoxidação em M1-10 μ L; C) M2-20 μ L; D) M4-40 μ L e E) M6-60 μ L	93
Figura 30. Cromatogramas dos produtos de fotoxidação da solução de fenol $1,2 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ em M6. A) eluição da solução de fenol 10^{-4} mol L em 29 min; e análise de fotodegrada de 1-8 h (B-F).	94
Figura 31. Cromatogramas dos produtos de fotoxidação da solução de fenol $1,2 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ em M6 em diferentes	

taxas de fluxo . A) eluição da solução de fenol 10^{-4} mol L em 29 min; B) padrões fenol, catecol, resorcinol e hidroquinona; C) $0,05 \text{ mL min}^{-1}$; D) $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; E) $1,0 \text{ mL min}^{-1}$	95
Figura 32. Fabricação do microrreator à base de lignocelulose ($\text{L}\mu\text{Rs}$) a partir de uma sequência de cortes do interno 7 e adaptação de sistema de conexão para fluxo contínuo	99
Figura 33. Contrapressão de $\text{L}\mu\text{R}$ de 3 cm a diferentes taxas de fluxo ($0,1$ a $2,0 \text{ mL}^{-1}$)	100
Figura 34. Espectros de FT-IR-ATR para cortes longitudinais de $\text{L}\mu\text{R}$ (A), TEMPO- $\text{L}\mu\text{R}$ (B) e Cu- $\text{L}\mu\text{R}$ (C)	102
Figura 35. Imagens de μCT do Cu- $\text{L}\mu\text{R}$: seções transversais e longitudinais do colmo de bambu (A-B); Imagem 3D com e sem a biomassa vegetal (C-D), Imagens de Cu- $\text{L}\mu\text{R}$: seções transversais e longitudinais do colmo de bambu (A, B). Imagem tridimensional com e sem a biomassa vegetal (C, D). A linha amarela circular pontilhada com diâmetro interno de $4,2 \text{ mm}$ corresponde à área interna da injeção de fluxo. A visão do revestimento dos microcanais (metaxilema, floema, protoxilema) com cobre, é destacada com linhas vermelhas	104
Figura 36. Imagem 3D da μCT de Cu- $\text{L}\mu\text{R}$ sem a biomassa vegetal evidenciando a união dos canais vasculares a partir da destruição da parede intermediária entre eles pelo tratamento com o TEMPO	105
Figura 37. Imagem óptica (A) e SEM e EDS (1 e 2) de uma seção longitudinal de feixes vasculares de Cu- $\text{L}\mu\text{B}$	106
Figura 38. Mapeamento da distribuição de carbono (A), oxigênio (B) e cobre (C) da seção longitudinal de Cu- $\text{L}\mu\text{R}$ por EDS.	107
Figura 39. Avaliação da contribuição homocatalítica do cobre lixiviado durante a reação CuAAC para formação de 3aa com Cu- $\text{L}\mu\text{R}$ sob condições de fluxo otimizadas. A) 2h iniciais com Cu- $\text{L}\mu\text{R}$, B) sem Cu- $\text{L}\mu\text{R}$ por 6h, e C) com Cu- $\text{L}\mu\text{R}$ por 6h	110
Figura 40. Reciclabilidade do Cu- $\text{L}\mu\text{R}$ a partir do rendimento em função do número de utilização e quantidade de cobre lixiviada no meio reacional (ICP-MS)	112
Figura 41. FT-IR-ATR das taliscas de bambu puro (A) e modificação química do C6 da celulose por oxidação com TEMPO (TEMPO-TAL) (B) e substituição com cloroacetato de sódio (CA-TAL) (C)	117

Figura 42. Espectros XPS de bambú puro (A) e oxidado com TEMPO (B)	118
Figura 43. FTIR dos suportes catalíticos modificados com TEMPO e funcionalizados com (C) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (D) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; (E) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ e (F) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	121
Figura 44. FTIR dos suportes catalíticos modificados com $-\text{CH}_2\text{COONa}$ (B) e funcionalizados com (C) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (D) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; (E) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ e (F) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	122
Figura 45. FTIR dos suportes modificados TEMPO-TAL (B) e CA-TAL (E) e suportes funcionalizados com acetato de zinco Zn-TEMPO-TAL (C) e Zn-CA-TEMPO (F) e óxido de zinco Zn-TEMPO (D) e Zn-CA-TEMPO (G)	123
Figura 46. Imagem MEV (A), espectro EDS (B) e Mapeamento elemental de C (azul), oxigênio (verde) e cobre (ciano) de Cu-TEMPO-TAL.	124
Figura 47. Imagem MEV (A), espectro EDS (B) e Mapeamento elemental de C (azul), oxigênio (verde) e zinco (amarelo) de Zn-TEMPO-TAL	124
Figura 48. Gráfico de barras da reciclabilidade e quantidade de cobre lixiviado(A), Imagem MEV com Excesso de cobre na superfície (região branca), e C) teste da contribuição homocatalítica na CuAAC. Condições: 1a (0.14 mmol), 2a (0.12 mmol), ascorbato de sódio (10 mol%), 3 mL MeOH-H ₂ O (2:1)	127
Figura 49. Imagens MET (A e B), mapeamento EDS (C) e HRTEM (D e E) e difração de elétrons (F)	128
Figura 50. Espectros XPS de CuNPS-CMC com pico de Cu2p a 932,26 eV	129
Figura 51. Espectros XPS de CUNPS/TEMPO-TAL antes (A) e após a reação	132
Figura 52. Reciclabilidade de CuNPs/TEMPO-TAL na síntese de 3ab e quantificação de cobre lixiviado por ICP OES	134
Figura 53. Avaliação da contribuição homocatalítica do cobre lixiviado de CuNPs/TEMPO-TAL. Espectro RMN de ¹ H da reação modelo de CuAAC: A) após 90 min com CuNPs/TEMPO-TAL; B) após 1,5 h sem CuNPs/TEMPO-TAL; C) após 1,5 h com CuNPs/TEMPO-TAL, e D) gráfico de rendimentos (%) versus tempo de reação (h) com e sem CuNPs/TEMPO-TAL.	135

Figura 54. Artigo publicado referente ao capítulo 3 da tese.	176
Figura 55. Artigo publicado referente ao capítulo 4 da tese.	176
Figura 56. Pedido de depósito de patente para o dispositivo descrito no capítulo 4	177
Figura 57. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) e ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) do triazol 3aa	178
Figura 58. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) e ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) do triazol 3ab	179
Figura 59. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) e ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) do triazol 3ac	180
Figura 60. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) e ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) do triazol 3ad	181
Figura 61. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) e ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) do triazol 3ae	182
Figura 62. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) e ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) do triazol 3af	183
Figura 63. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) e ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) do triazol 3ag	184
Figura 64. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) e ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) do triazol 3ah	185
Figura 65. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) e ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) do triazol 3ai	186
Figura 66. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) e ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) do triazol 3bi	187
Figura 67. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) e ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) do triazol 3ci	188
Figura 68. Curvas de calibração para a determinação da absorvidade molar com uma faixa de concentração de $3,0 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ (1-5): (A) RB com λ_{max} de 553 nm e (B) MB com λ_{max} de 660 nm	189

Lista de esquemas

Esquema 1. Tipos de suportes para CuNPs e aplicação em síntese orgânica	42
Esquema 2.. Representação esquemática da seção transversal de um microrreator: a) empacotado; b) monolítico; e c) com parede revertida com catalisador	43
Esquema 3. Exemplos de algumas reações realizadas em microrreatores via catálise heterogênea	44
Esquema 4. Representação do processo fotocatalítico na superfície do TiO ₂	45
Esquema 5. Fotodegradação de RB, MB e fenol a partir da fotoexcitação do TiO ₂	46
Esquema 6. Reação de cicloadição 1,3-dipolar de Huisgen não catalisada	47
Esquema 7. Proposta mecanística para a reação CuAAC segundo Fokin e colaboradores (2013)	48
Esquema 8. Conceito de <i>numbering-up</i> para microrreatores multi-fotocatalíticos (μRmF). A) um dispositivo microfluídico individual; B) External numbering-up para um μRmFP; C) unidade fotocatalítica planar (compósito); D) <i>Internal numbering-up</i> para um μRmFI; E) interno + numeração externa em série; F) Interno + numeração externa em paralelo	51
Esquema 9. Representação de uma cela de fluxo mesofluídica e os efeitos da capacidade volumétrica no processo de fotocatalise	76
Esquema 10. Representação 2D dos processos de difusão e advecção em dispositivos meso- e microfluídicos, de acordo com Visan <i>et al.</i> (2014), e Rafienian <i>et al.</i> , (2015)	79
Esquema 11. Possíveis formas de coordenação do cobre com o grupo carboxilato contido nos canais internos do bambu. A) quelante bidentado; B) ponte bidentada e C) quelante monodentado	102
Esquema 12. Reação de CuAAC a partir de sais de cobre/ ascorbato de sódio.	114
Esquema 13. Modificação química da superfície da talisca de bambu	116

Esquema 14. Reação modelo CuAAC para otimização da formação de 3aa. Condições: 1a (0.14 mmol), 2a (0.12 mmol), ascorbato de sódio (10 mol%), 3 mL MeOH-H ₂ O (2:1)	125
Esquema 15. Metodologia de oxidação da celulose com TEMPO e funcionalização de LμR com íons Cu ²⁺	146
Esquema 16. Preparação de aril azidas a partir de anilinas por diazotação.	149
Esquema 17. CuAAC em Cu-LμR sob regime de fluxo contínuo	153

Lista de Tabelas

Tabela 1. Valores de fotodegradação (D%) para 10 mL de uma solução de azul de metileno e rodamina ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ em micro e mesorreatores com e sem fotocatalisador	74
Tabela 2. Relação superfície-volume (S:V) para MRFs e μRmFs	75
Tabela 3. Avaliação da irradiância óptica (I) na superfície fotocatalítica após a passagem pelas diferentes células de fluxo, calculada pela Equação 11. A irradiância (I_0) na entrada da célula de fluxo foi determinada com um medidor de potência óptica a 15 mm e 35 mm como indicado na Figura 23	77
Tabela 4. Número de Reynolds dos dispositivos micro e mesofluídicos em $0,05\text{-}1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e respectivos valores de D(%)	78
Tabela 5. Valores de D_{aII} e constante da taxa de reação da superfície intrínseca (k'') para RB. O coeficiente de difusão da rodamina B em água é $2,52 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$	80
Tabela 6. Pe para meso e microrreator em diferentes taxas de fluxo para diferentes corantes orgânicos	81
Tabela 7. Constantes cinéticas (k) e respectivos coeficientes de correlação (R^2) dos MRFs e μRmFs na fotodegradação de RB ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes taxas de fluxo	84
Tabela 8. Percentagem de fotodegradação (D%) para os diferentes volumes de solução de Azul de metileno em microrreator múltiplo M6, com taxa de fluxo $1,0 \text{ mL min}^{-1}$	85
Tabela 9. Comparação da configuração do experimento de fotodegradação com diferentes suportes/fotocatalisadores, volume inicial da solução e concentração da solução de corante, volume do dispositivo, sistema de irradiância, tempo de exposição, constante cinética e porcentagem de degradação do corante	87
Tabela 10. Rendimento quântico aparente (Φ_{app}) para a degradação fotocatalítica de 10 mL de RB ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a uma taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} , em diferentes MRFs e μRmFs sob irradiação UV de 365 nm	89
Tabela 11 Comparação do rendimento fotônico aparente para diferentes sistemas fotocatalíticos, considerando o volume	

inicial de solução, tipo e quantidade de catalisador, potência e comprimento de onda da lâmpada ou irradiância.	90
Tabela 12. Energia létrica por ordem (EE_{60min}) para a degradação fotocatalítica de 10 mL de RB ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a uma taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} , em diferentes MRFs e μRmFs após 1h de irradiação UV de 365 nm	92
Tabela 13. Determinação da massa de cobre em Cu-L μ R por ICP-MS após a funcionalização com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$)	100
Tabela 14. Resumo das características do Cu-L μ R a partir das análises das imagens 2D e 3D	107
Tabela 15. Otimização das condições de fluxo para CuAAC em Cu-L μ R ^a	109
Tabela 16. Determinação da quantidade de cobre lixiviada no meio reacional ao longo de 5 reações	111
Tabela 17. Escopo da reação CuAAC em Cu-L μ R sob condições de fluxo otimizadas	113
Tabela 18. % atômica dos diferentes elementos presentes nas superfícies de fibras e na razão O / C	119
Tabela 19. Determinação da massa de Cu^{2+} no suporte de bambu determinada por ICP OES	120
Tabela 20. Determinação da massa de Zn^{2+} no suporte de bambu determinada por ICP OES	121
Tabela 21. Otimização das condições de CuAAC para Cu-TEMPO-TAL	126
Tabela 22. Otimização das condições da reação modelo com CuNPs em suspensão coloidal.	130
Tabela 23. Otimização das condições de suporte sólido e carga catalítica de cu em SB na síntese de 3ab.	131
Tabela 24. Escopo da reação CuAAC otimizada com CuNPs/TEMPO-TAL ^a	136
Tabela 25. Condições cromatográficas no processo de separação e detecção do fenol e produtos de foto-oxidação	144
Tabela 26. Parâmetros operacionais da μCT	147

Lista abreviaturas, siglas e acrônimos

PDMS	Polidimetilsiloxano
Re	Número de Reynolds
Pe	Número de Péclet
Da _{II}	Segundo número de Damköhler
Φ_{app}	Rendimento quântico aparente
EEO	Energia elétrica por ordem
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MRs	Mesorreatores
Meso-	Mesorreator
M6	Plataforma multicatalítica com 6 reatores
μ RmF	Microrreatores multifotocatalíticos
MB	Azul de metileno
RB	Rodamina B
μ LR	Microrreator lignocelulósico
Cu- μ LR	Microrreator lignocelulósico funcionalizado com Cu(II)
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
μ CT	Microtomografia computadorizada de raios-X
RMN de ^{13}C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
s	Singleto
d	Dubleto
t	Tripleto
m	multipleto

*O mundo é uma imensa bancada que se divide
entre os desafios do desconhecido e os
achados de nossa própria capacidade de criá-
los e desvendá-los.*

Druval Santos de Sá

1 Introdução

1.1 Contextualização do trabalho

O desenvolvimento e utilização de sistemas em fluxo contínuo tem contribuído consideravelmente para a prática de uma química mais sustentável. Além das inúmeras vantagens associadas à eficiência de mistura, troca térmica e controle preciso dos parâmetros de reação quando comparados a reatores tradicionais, tais tecnologias permitem que os processos químicos sejam intensificados de forma fácil, segura e rápida, conectando vários reatores em série ou em paralelo (*numbering-up*), excluindo a necessidade de novas otimizações das condições pré-estabelecidas para uma única unidade microfluídica.¹

Embora a possibilidade de ampliação de escala seja uma realidade no campo da microfluídica, atualmente, não há muitos trabalhos comparativos entre sistemas micro- e mesofluídicos com o efeito do escalonamento em fotocatalise heterogênea. Além disto, a falta de um padrão e de um processo de validação de dispositivos fotocatalíticos em sistemas de fluxo contínuo torna difícil a comparação de diferentes eficiências fotocatalíticas e/ou a comparação do desempenho de potenciais novos catalisadores.²

Sistemas micro- e mesofluídicos podem ser fabricados a partir de diferentes materiais e técnicas, em sua maioria, caras e inacessíveis, fato que limita sua aplicação em áreas onde o sistema em batelada já está consolidado.³ Outro grande desafio nesse processo ainda é a possibilidade de criar um protótipo simples e de rápida fabricação, com baixos recursos e de fácil reciclagem.⁴ Nesse sentido, o bambu gigante (*Dendrocalamus Giganteus*) surge como uma fonte de biomassa, abundante em biopolímeros e feixes vasculares contendo microcanais internos retos e paralelos entre si, podendo ser modificados quimicamente e funcionalizados, e empregados como moldes (biotemplates) para microrreatores e suportes sólidos lignocelulósicos em catálise heterogênea. A utilização do bambu como biotemplate exclui a necessidade de um modelo mestre e técnicas caras de microfabricação.^{5,6}

Na catálise heterogênea várias abordagens metodológicas foram propostas para a preparação e aplicação de suportes sólidos para íons e nanopartículas de cobre (CuNPs) em reação de cicloadição 1,3-dipolar entre uma azida e um alcino terminal catalisada por Cu(I) (CuAAC), dentre elas: zeólitas,⁷ carvão ativado ⁸ e diversas resinas ^{9,10}. Entretanto, essas metodologias necessitam de etapas de fabricação ou preparação do suporte sólido. Dessa maneira, o desenvolvimento de uma metodologia que utilize suportes sólidos já preparados e ambientalmente corretos, como o bambu, favorece o desenvolvimento de uma química mais verde. Além disso, a capacidade de reciclagem e reutilização exibidas por esses materiais e os aspectos ecológicos relacionados à sua concepção são atraentes do ponto de vista prático, econômico e ambiental ¹¹

Embora o bambu tenha ganhado notório destaque no cenário acadêmico com algumas produções científicas de considerável relevância, ¹²⁻¹⁶ apenas nosso grupo de pesquisa investigou o revestimento interno do bambu por metais (Ag-NPs), e as propriedades biomicrofluídicas dessa rica matriz lignocelulósica para microfabricação e aplicação de microrreatores funcionalizados com metais em catálise heterogênea sob regime de fluxo contínuo.

Dentro desse contexto, o presente trabalho realizou o estudo comparativo entre *scale-up* do volume do reator na escala meso e *numbering-up* de reatores na escala micro para algumas aplicações fotocatalíticas, a preparação de suportes sólidos à base de bambu para sais de cobre, zinco e CuNPs com aplicação em catálise heterogênea, e o desenvolvimento de um microrreator de bambu funcionalizado com cobre para aplicação em reação de CuAAC, publicado como o primeiro dispositivo biomicrofluídico lignocelulósico com template fabricado pela natureza, preenchendo assim essas lacunas na literatura.

1.2

Estrutura da tese

Esta tese está estruturada em 8 capítulos. No capítulo 1 uma breve contextualização, estrutura e objetivos do trabalho são apresentados.

No capítulo 2 são apresentados os principais conceitos da química de microrreatores, revisando a literatura para trabalhos recentes sobre os processos de microfabricação de reatores e aplicação em catálise heterogênea e as potenciais características do bambu para aplicações em suportes e microrreatores catalíticos.

Os resultados deste trabalho foram divididos em três capítulos, cada um deles referente a um trabalho publicado em uma revista científica ou a um manuscrito em fase final de redação para posterior submissão. Uma breve introdução sobre os principais conceitos específicos do artigo e a importância de seu estudo é apresentada no início de cada capítulo, seguida pela apresentação e discussão dos resultados e conclusão parcial sobre o trabalho.

No capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos a partir do estudo comparativo entre *scale-up* de mesorreatores e *numbering-up* microrreatores para algumas aplicações fotocatalíticas: i) caracterização por DRX, MEV/EDS, Raman e UV-Vis/DRX; ii) Estudo cinético da atividade fotocatalítica e efeitos de relação superfície/volume, vazão, volume e número de Re, Pe e Da_{II}; iii) Rendimento quântico aparente, energia elétrica por ordem e foto-oxidação de fenol.

No capítulo 4 são apresentados os resultados do processo de fabricação de microrreatores de bambu à base de lignocelulose, assim como: i) A prototipagem e caracterização de Cu-LμR por FTIR-ATR, μCT, MEV e EDS; ii) Otimização da reação de CuAAC em Cu-LμR em fluxo contínuo; iii) Reciclabilidade e contribuição de cobre lixiviado no rendimento da reação. No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões finais do trabalho, bem como, as perspectivas de trabalhos futuros.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos na aplicação de taliscas/fatias de bambu como biotemplates para suportes catalíticos de íons Cu²⁺ e Zn²⁺ e CuNPs, em substituição ao carbono ativado, sendo apresentado da seguinte forma: i) caracterização dos suportes catalíticos; ii) aplicação dos suportes catalíticos de cobre na reação de CuAAC; iii) uso do suporte para CuNPs, estudo catalítico para reação de CuAAC; iv) estudo da contribuição homocatalítica no processo reacional e reciclabilidade.

Nos capítulos 6 e 7 são feitas as conclusões finais e perspectivas de trabalhos futuros.

Finalmente, no capítulo 8 é feita a descrição de todos os procedimentos experimentais realizados nos 3 trabalhos descritos nos capítulos 3, 4 e 5.

1.3

Objetivos

1.3.1

Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver dispositivos microfluídicos poliméricos e lignocelulósicos para aplicação em fotocatalise e reação de CuAAC em fluxo contínuo, respectivamente.

1.3.2

Objetivos específicos

- ✓ Desenvolver uma configuração experimental meso- e microfluídica para intensificação do processo de fotodegradação de RB e MB e foto-oxidação de fenol;
- ✓ Estudar o efeito de *scale-up* e *numbering-up* de dispositivos meso- e microfluídicos fotocatalíticos na cinética de reação da fotodegradação RB e MB;
- ✓ Avaliar a influência de S/V, volume do dispositivo e vazão nos números de Re, Pe, Da_{II}, verificando os eventos de transporte de massa no processo de ampliação de escala.
- ✓ Avaliar o desempenho do dispositivo M6 em reação de foto-oxidação;
- ✓ Desenvolver suportes sólidos à base de bambu para íons de Cu²⁺, Zn²⁺ e CuNPs a partir da modificação superficial da madeira de bambu (Taliscas) para aplicações em catálise heterogênea;
- ✓ Modificar quimicamente a celulose da matriz polimérica do suporte de bambu com grupos (COONa) a partir da oxidação do carbono C6 via reagente TEMPO e dialisar os grupos carboxilatos formados;
- ✓ Quantificar os Cu e Zn suportados na matriz polimérica do bambu e lixiviados no meio reacional por ICP-MS, ICP OES ou absorção atômica;
- ✓ Avaliar o grau de funcionalização a partir das reações modelos características de cada catalisador e determinar o rendimento das mesmas;
- ✓ Desenvolver microrreatores de bambu funcionalizados com Cu(II) a partir de uma microfabricação simples, versátil e rápida para aplicação catalítica;

- ✓ Caracterizar os dispositivos microfluídicos e o revestimento catalítico nas paredes internas dos canais.
- ✓ Avaliar a reciclabilidade, produtividade e contribuição da homocatálise na atividade catalítica via RMN.

2 Fundamentação teórica

2.1. Fluxo contínuo *versus* Batelada

Um reator químico pode ser definido como qualquer dispositivo utilizado para realizar reações sob condições controladas para obtenção de um determinado produto^{17,18}. Em geral, podem ser divididos em duas grandes categorias: descontínuos ou batelada e fluxo contínuo. Os reatores descontínuos, tradicionais ou em batelada, utilizados largamente em sínteses, não apresentam entrada e saída de vazão (sem fluxo interno) durante a reação.¹⁹ Em um sistema de fluxo contínuo o meio reacional flui por redes de canais conectadas a uma série de reservatórios contendo reagentes químicos, e as reações químicas ocorrem de maneira contínua, com o tempo de reação determinado pelo tempo de residência (TR), calculado a partir taxa de fluxo e volume do reator.²⁰

2.1.1. Microrreatores e Mesorreatores

O uso de sistemas de fluxo contínuo levou ao surgimento da microfluídica no final dos anos 90, um novo conceito/tipo de tecnologia que diversificou as aplicações de sistemas em fluxo nas áreas de biologia, eletrônica, medicina e química.^{21,22} Whitesides (2006) definiu a microfluídica como a ciência e tecnologia de manipulação e processamento de pequenas quantidades de fluidos em redes de canais com dimensões de 5 a 500 μm .²³ Segundo Machado e colaboradores (2014), os reatores contínuos podem ser classificados em 5 grupos principais, nano (15 nL a 10 μL), micro (10 μL a 100 μL), mini (50 μL a 200 μL), meso (100 μL a 10 mL) e macrorreatores (10 mL a 1 L) (Figura 1).²⁴

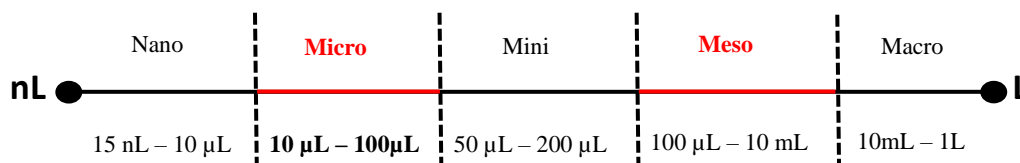


Figura 1. Classificação dos reatores contínuos de acordo com o volume interno. Adaptado de Machado e colaboradores (2014).²⁵

Os reatores microfluídicos ou microrreatores (μ Rs) são sistemas com estruturas tridimensionais de volumes internos que podem variar de 10 μ L a 100 μ L.²⁵ Tais dispositivos podem ser confeccionados em vidro, quartzo, polímeros ou metais, contendo microcanais nos quais os fluidos podem ser manipulados por eletrocinética, pressão, ou por fluxo de bombeamento peristáltico.²³ Geralmente, μ Rs são de vidro e apresentam duas regiões com funções distintas durante o regime de fluxo contínuo: uma zona de micromistura, constituída de duas entradas para reagentes (Figura 2A e 2B) e uma zona de residência (Figura 2C), com canais funcionalizados ou não.

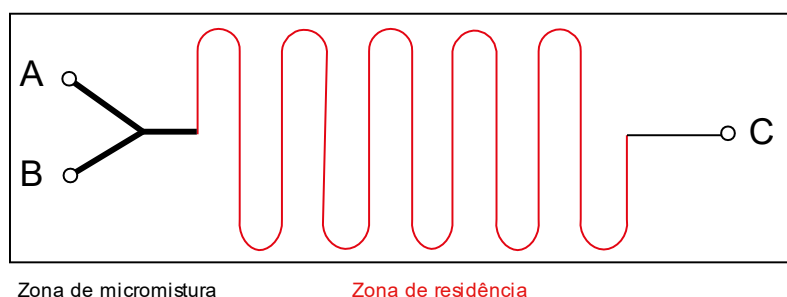


Figura 2. Esquema geral de um μ R para micromistura dos reagentes A e B e formação de C. Adaptado de Chassaing e colaboradores (2008).²⁶

Por outro lado, os mesorreatores (MRs) são sistemas que possuem características similares aos microrreatores, as larguras dos canais geralmente cobrem o intervalo de 0,5 - 2,0 mm. Entretanto, operam com volumes maiores (100 μ L – 10 mL, Figura 1) e possuem grande razão superfície/volume, sendo possível a operação em vazões maiores, dependendo do material e do sistema de vedação do dispositivo.²⁷

O uso de micro- e mesorreatores em comparação ao uso de reatores descontínuos, oferece como principais vantagens para a produção de substâncias químicas:²⁸

- ✓ Maior controle e otimização dos parâmetros da reação;
- ✓ Elevada razão área superficial/volume;
- ✓ Fácil possibilidade de escalonamento da produção por *numbering-up* a partir de múltiplas conexões de reatores;
- ✓ Distribuição uniforme de temperatura, o que garante maior seletividade e menor geração de resíduos;
- ✓ Eficiência de mistura dos reagentes;

- ✓ Menor tempo de análise e menor número de operações no isolamento do produto.

Esses sistemas transformaram várias metodologias químicas clássicas em sistemas integrados de análise, capazes de fornecer novos conhecimentos sobre a natureza dos processos químicos e a distribuições de transferência de fase e de massa ao longo dos microcanais.^{29,30} Na catálise heterogênea, por exemplo, os μ Rs têm sido utilizados na investigação e caracterização de catalisadores suportados a partir da integração das técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*)^{31,32}, Raman^{33,34}, difração de raios X (DRX)³⁵ e espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês *X-ray absorption spectroscopy*)^{36,37} e ressonância magnética nuclear (RMN)³⁸.

Alguns desses trabalhos relatam a integração de μ Rs a técnicas de análise *online* para monitoramento e caracterização de reações que requerem maior segurança durante suas execuções, como por exemplo reações que são realizadas na faixa explosiva de gás. Baier e colaboradores (2015), utilizaram uma nova configuração modular composta por um microrreator à base de silício integrado às técnicas de DRX, termografia por infravermelho, RAMAN, e Espectrometria de massas, para análise *in situ* de catalisadores heterogêneos na oxidação parcial do metano sobre Pt/Al₂O₃.³⁵ No mesmo ano, Zhao *et al*, também desenvolveram uma configuração experimental com integração de microrreatores às técnicas avançadas de análises de composição de raios X, elétrons, ópticas e de fase gasosa para entender as propriedades dos catalisadores suportados durante a hidrogenação do etileno sobre Pt-SiO₂.³⁹

Os μ Rs também têm sido largamente utilizados como plataformas simples, rápidas e versáteis para a caracterização de novos fotocatalisadores.⁴⁰ Por exemplo, Li e colaboradores (2016), criaram um microrreator fotocatalítico com integração à espectroscopia UV-Vis para monitoramento de atividade fotocatalítica com tempo de detecção da amostra de 10 s. A validação do dispositivo foi feita a partir do desempenho fotocatalítico de uma folha de óxido de grafeno (GO) decorada com dióxido de titânio (TiO₂) na fotodegradação de azul de metileno, obtendo uma constante de taxa de reação de 0,11 min⁻¹.

Os sistemas mesofluídicos (MRs) também desempenham um papel muito importante na miniaturização de sistemas analíticos, com aplicação, principalmente, na detecção quantitativa de metais⁴¹, antibióticos⁴² e proteínas⁴³, síntese de nanopartículas⁴⁴ e hidróxidos⁴⁵. Recentemente, Shorr e colaboradores

(2019) desenvolveram um mesorreator com aplicação na automação e precisão da microfluídica à mecanotransdução de embriões inteiros. Os autores demonstraram que o dispositivo conseguiu alinhar, imobilizar e compactar automaticamente centenas de embriões de *Drosophila*, sem comprometimento do desenvolvimento embrionário.⁴⁶

Embora seja evidente que a tecnologia de microrreatores permita uma ampla gama de processos químicos e integração direta com técnicas de monitoramento e caracterização em tempo real, ainda é vista pela maior parcela da comunidade científica e industrial como uma tecnologia cara e restrita a microescala. Além disso, os químicos, principalmente, orgânicos já desenvolveram metodologias de sínteses bem-sucedidas, confiáveis e produtivas em regime de batelada, o que os motivam a continuarem nesse tipo de abordagem. No entanto, essas metodologias tradicionais, desenvolvidas ao longo de um século, continuam gerando muito resíduos e precisam ser adequadas à nova realidade da química verde, e a microfluídica é uma alternativa valiosa a ser explorada.⁴⁷

2.1.2.

Parâmetros hidrodinâmicos dos sistemas de fluxo contínuo: números de Reynolds (Re), número de Péclet (Pe) e número de Damköhler (Da_{II})

A mistura entre diferentes fases em uma reação química pode influenciar significativamente na conversão e seletividade da reação.⁴⁸ Os reatores de batelada e de fluxo contínuo exibem diferentes mecanismos de mistura combinados à cinética da reação.⁴⁹ A natureza hidrodinâmica dos μ Rs e MRs pode ser caracterizada por alguns parâmetros adimensionais fundamentais, dentre eles, destacam-se: o número de Reynolds (Re), o número de Péclet (Pe) e o número de Damköhler (Da_{II}).

O número de Reynolds (Re) é o coeficiente adimensional mais importante na microfluídica, sendo definido como a razão entre as densidades das forças inerciais e viscosas, permitindo identificar o tipo de regime de escoamento de um fluido dentro dos canais de um microrreator a partir das dimensões e geometria dos canais, viscosidade do fluido e velocidade de fluxo.^{50,51} Re pode ser calculado a partir da Equação 1:

$$Re = \frac{\rho v D_h}{\mu}$$

onde, ρ é a densidade do fluido, u é a velocidade característica do fluido, D_h é o diâmetro hidráulico (depende da geometria da seção transversal do canal) e μ é a viscosidade do líquido⁵².

Os valores de Re podem classificar a mistura em três regimes de fluxo: pistão (do inglês, *plug-flow*), laminar (do inglês, *laminar-flow*) e turbulento (do inglês, *turbulent-flow*), como ilustrado na Figura 3.²⁴

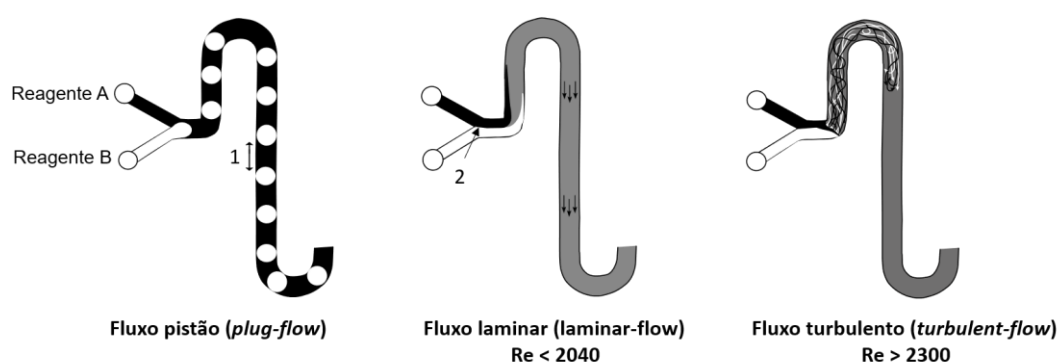


Figura 3. Tipos de regime de fluxo obtidos em um microreator de acordo com a zona de mistura empregada. 1 (microambientes, interface transversal) e 2 (interface longitudinal). Adaptado de Machado *et al.*, (2016).^{24,53}

O fluxo em pistão é obtido em condições bifásicas com formação de microambientes equidistantes, o que permite a realização das reações nas interfaces transversais desses microambientes.^{24,53} Esse sistema apresenta baixos valores de Reynolds em tubos espiralados (Re 10-300).⁵⁴ O fluxo laminar ($Re < 2040$) é característico de sistemas de baixa velocidade (líquidos viscosos), onde a mistura dos reagentes ocorre apenas por difusão e as fases paralelas não interrompem o fluxo longitudinal uma da outra.^{25,53} O fluxo turbulento (Figura 3) ocorre quando Re se aproxima de 2300, onde a mistura dos reagentes ocorre de forma desordenada.⁵²

O segundo número de Damköhler (Da_{II}) relaciona os regimes limitantes da velocidade da reação (escala de tempo da reação química) com a taxa de transferência de massa por difusão (fenômeno de transporte),⁵⁵ sendo obtido pelas Equações 2 e 3. O valor da constante da taxa de reação intrínseca da superfície k'' ($m \text{ min}^{-1}$) pode ser obtida multiplicando a constante de velocidade da reação (k) pela razão da área do volume do reator/superfície do catalisador (V/A):

56

$$k'' = k(V/A)$$

$$Da_{II} = \frac{\text{Taxa de reação química}}{\text{Transporte de massa por difusão}} = \frac{k''H}{D} \quad 3$$

onde H é a altura do microcanal, D é o coeficiente de difusão molar do composto no meio.

Quando Da_{II} é igual a 1, a influência da velocidade da reação e a taxa de transferência de massa de difusão são semelhantes, quando $Da_{II} < 1$, a difusão ocorre muito mais rapidamente que a reação e, por conseguinte, o sistema é classificado como uma reação limitada, quando $Da_{II} > 1$, a taxa de reação química é mais rápida do que o transporte de reagentes para o catalisador.⁵⁶

O número de Péclet determina a importância da advecção e o transporte de massa por difusão, sendo útil para estimar a influência relativa de cada processo no sistema de fluxo.⁵⁷ Squires e colaboradores, adotaram a advecção e a difusão como uma relação entre duas escalas de tempo, para definir o número de Péclet, conforme descrita na Equação 4:

$$Pe = \frac{\text{tempo de difusão}}{\text{tempo de advecção}} = \frac{H^2/D}{L/v} = \frac{H^2Q}{DLA} = \frac{H^2Q}{DLHL} = \frac{HQ}{DL^2} \quad 4$$

onde L é a escala de comprimento característica de advecção e representa a velocidade de fluxo, e D é o coeficiente de difusão em massa do corante orgânico.

Assim, quando $Pe < 1$, o transporte por difusão é dominante, uma vez que, o tempo necessário para difusão molecular é menor que o tempo de advecção; quando Pe é igual a 1, ambos os processos influenciam de forma semelhante; quando $Pe > 1$, a advecção predomina, pois o tempo de difusão é maior e o transporte da substância ocorre devido ao movimento de grandes quantidades de fluido.^{57,58}

2.1.3.

Microfabricação de dispositivos micro- e mesofluídicos

Sistemas micro- e mesofluídicos podem ser fabricados a partir de uma vasta gama de materiais, incluindo polímeros, vidro, silício, cerâmica e aço, por diferentes técnicas como as litografias, replicação por molde, moldagem por injeção/estampagem a quente, e ablação laser. A escolha do tipo de material está intrinsicamente relacionada com o tipo de técnica e reações a serem realizadas, custo, superfície química, biocompatibilidade, e a viabilidade de produção em

larga escala.⁵⁹ Dentre os materiais citados, os polímeros se tornaram os principais substratos no processo de microfabricação de dispositivos microfluídicos por apresentarem propriedades químicas superficiais importantes, baixo custo e fácil acesso.³ A Figura 4 apresenta um resumo desses materiais com as respectivas técnicas mais usadas na fabricação de micro- e mesorreatores.

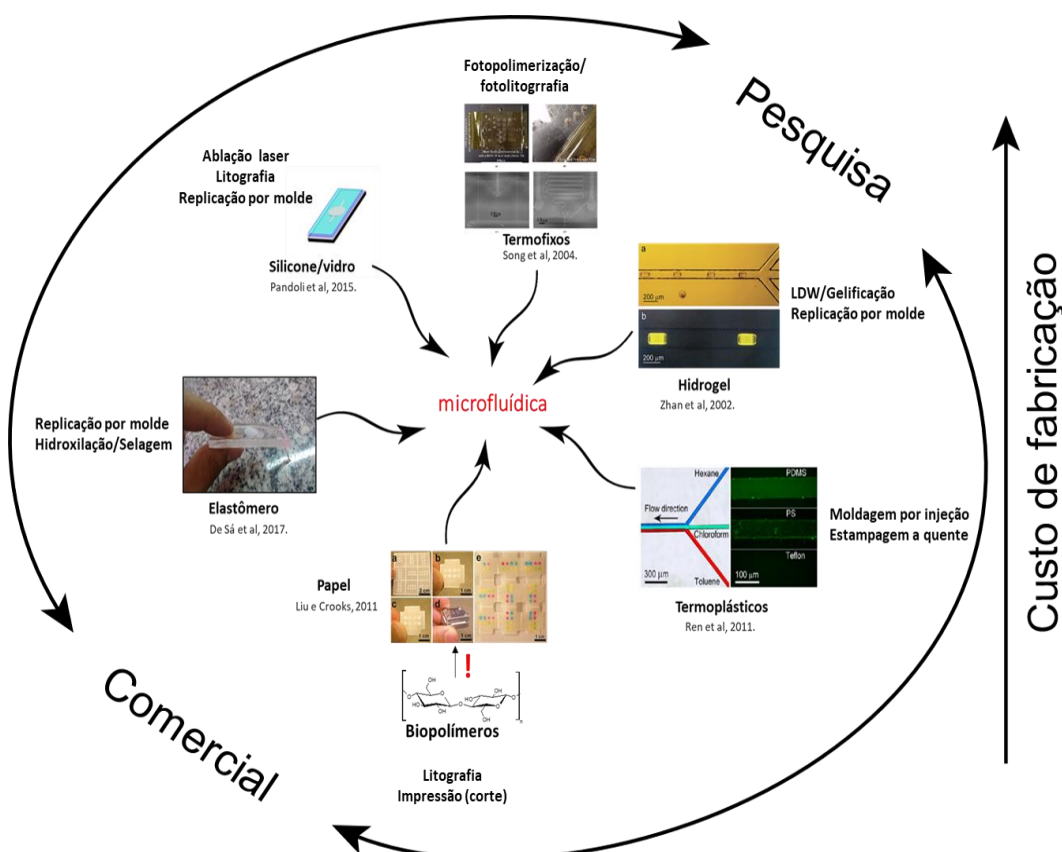


Figura 4. Materiais usados na fabricação de microrreatores. Adaptado e reproduzido com permissão de Ren et al., *Acc. chem.* 46, 11, 2396-2406 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society; Liu and Crooks. *Am. Chem. Soc.* 133, 44, 17564-17566 (2011). Copyright 2011 American Chemical Society. Zhan et al., *Anal. Chem.* 74, 4647-4652 (2002). Copyright 2002 American Chemical Society.

De acordo com suas propriedades físicas, os polímeros podem ser classificados em elastômeros, termorrígidos e termoplásticos. Os elastômeros são polímeros sintéticos constituídos por cadeias poliméricas reticuladas que normalmente são emaranhadas, podendo esticar ou comprimir quando uma força externa é aplicada.⁶⁰ Na microfabricação de reatores, a técnica mais utilizada para esse tipo de material é a replicação por molde, em que um monômero e um catalisador (líquidos) são misturados e submetidos à cura térmica para obtenção de um modelo mestre. O polidimetilsiloxano (PDMS) é o elastômero mais utilizado

por apresentar biocompatibilidade, flexibilidade, estabilidade térmica, hidrofobicidade, estabilidade em relação a solventes orgânicos e por ser atóxico.⁶¹

Os materiais termorrígidos ou termorrígidos, por exemplo SU-8 e poliimida, quando aquecidos ou irradiados formam uma rede rígida que não pode ser remodelada. Normalmente, esses materiais são estáveis mesmo em altas temperaturas, resistentes à maioria dos solventes e opticamente transparentes. Devido a essas características são utilizados na moldagem por injeção e estampagem a quente. Essas técnicas garantem rápida prototipagem, entretanto, utilizam equipamentos sofisticados que elevam os custos da microfabricação.^{3,60}

Diferente dos termorrígidos, os termoplásticos, como o Poli(éter-éter-cetona) (PEEK), o polimetilmetacrilato (PMMA) e o poliestireno (PS), podem ser remodelados várias vezes após serem curados. A fabricação de dispositivos microfluídicos com esse tipo de material exige o uso de técnicas caras, como por exemplo, fotolitografia/fotopolimerização.^{3,60}

Outras matrizes poliméricas, como os hidrogéis e o papel, também são relatadas na literatura como excelentes materiais para a microfabricação. Os hidrogéis são redes 3D de cadeias poliméricas hidrofílicas que se estendem por meio aquoso, das quais mais de 99% de conteúdo pode ser água. Eles são altamente porosos com tamanhos de poros controláveis, permitindo que pequenas moléculas ou biopartículas se difundam, o que justifica sua aplicação em estudos celulares, por exemplo, a cultura de células 3D para pesquisas em engenharia de tecidos.^{3,62}

O papel é uma matriz altamente porosa feita de celulose. Foi inserido por Whitesides e colaboradores, em 2007 como base para um novo tipo de dispositivos microfluídicos simples e versáteis, os μ PADs (do inglês: *microfluidic paper-based devices*). Em comparação com os dispositivos analíticos microfluídicos tradicionais fabricados a partir de vidro, silício e polímeros, os μ PADs buscam o desenvolvimento de métodos simples, rápidos e portáteis que dispensam equipamentos complicados e fontes de energia externas⁶². O princípio dos μ PADs consiste na criação de barreiras (regiões) hidrofílicas e hidrofóbicas em uma folha de papel para definir os canais capilares por onde o fluido de determinada amostra será transportado.^{63,64} Dentre as técnicas utilizadas para criar barreiras hidrofóbicas destacam-se as técnicas convencionais, como a litografia, tratamento com plasma, impressão a cera, serigrafia e a plotagem com PDMS.⁶⁵

Nos últimos anos, o nosso grupo de pesquisa *MicroFlow ChemLab* têm desenvolvido e estudado microrreatores a base de PDMS e mesorreatores a base

de PEEK e resina fotossensível VisiJet®, impregnados com TiO_2 , através do estudo fotodegradação de corantes orgânicos a partir de dispositivos fotocatalíticos. Em 2015, Pandoli *et al.*, criaram um dispositivo microfluídico PDMS/ TiO_2 /Vidro, com o revestimento nanoestruturado de TiO_2 integrado sobre a superfície interna dos microcanais. O dispositivo foi avaliado na fotodegradação de MB e RB, obtendo percentuais de fotodegradação D(%) de 65,2 e 64,5% a uma taxa de 2 mL h^{-1} .⁴ No mesmo ano, Lambert incorporou nanopartículas de TiO_2 diretamente na superfície do PDMS por imobilização, para construir um dispositivo fotocatalítico totalmente constituído por PDMS e fotocatalisador capaz de oxidar compostos orgânicos. O microrreator fotocatalítico alcançou percentual de fotodegradação D(%) de 100% para $1 \mu\text{L}$ de azul de metileno ($6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) com irradiância de 60 mW cm^{-2} por 6 min, obtendo uma constante cinética de $0,94 \text{ min}^{-1}$.⁶⁶

Esses trabalhos foram importantes para o desenvolvimento de um novo dispositivo PDM/ TiO_2 /PDMS mais robusto, com D(%) 88,4% em 8 h, e posteriormente, um estudo comparativo entre os processos fotocatalíticos em micro e mesorretores à base de PEEK e aumento de escala nos dispositivos micro- e mesofluídicos com D(%) 96% em 1 h, descrito no capítulo 3 desta tese.^{67,68} Os dispositivos utilizados por nosso grupo foram confeccionados por combinações das técnicas ilustradas na Figura 4. Os microrreatores PDMS/ TiO_2 /PDMS envolveram as técnicas de ablação a laser, litografia macia e replicação por molde. Os mesorretores envolveram as técnicas de litografia e impressão 3D.

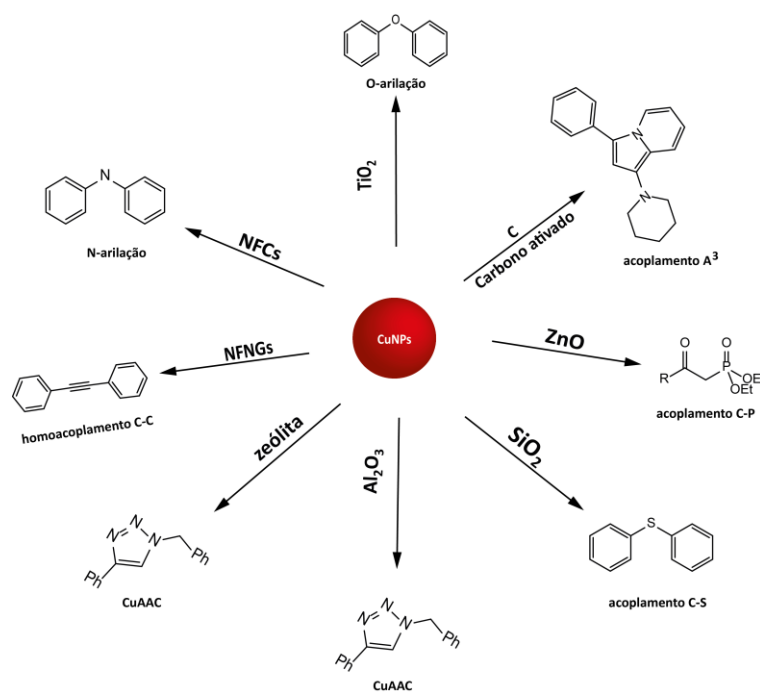
2.2.

Catálise heterogênea aplicada à microfluídica

A catálise heterogênea é uma das abordagens mais utilizadas e compatíveis com a tecnologia de micro- e mesorretores, pois contribui na redução de etapas e otimização das reações.⁶⁹ De modo geral, a catálise heterogênea ocorre quando o catalisador, em sua maioria um sólido, constitui uma fase separada daquela ocupada pelos reagentes.⁷⁰ Neste tipo de catálise, a superfície desempenha um papel fundamental, visto que, é na interface entre as fases que ocorrerá a reação química. Uma grande área interfacial é essencial para atingir uma significativa taxa de reação. Quanto maior a área específica, mais rápida será a reação.⁷¹ Reações em sistema heterocatalíticos apresentam fácil

processamento e catalisadores que podem ser suportados e removidos automaticamente no processo ou separados por métodos simples, tais como filtração ou centrifugação.⁷²

Os catalisadores suportados são substâncias ativas dispersas sobre uma substância menos ativa, denominadas de suporte, em que o material ativo é frequentemente um metal puro, uma liga metálica, nanopartículas metálicas ou um polímero⁷¹. Dentre os nanomateriais, as nanopartículas de cobre (CuNPs) têm chamado atenção devido suas aplicações em catálise heterogênea. Geralmente, CuNPs são imobilizadas em diferentes tipos de suportes, incluindo nanofibras de carbono (NFCs),⁷³ celulose,⁷⁴ nanofitas de nafion-grafeno (NFNGs),⁷⁵ TiO_2 ,⁷⁶ carbono ativado,⁷⁷ ZnO ,⁷⁵ SiO_2 ,⁷⁸ Al_2O_3 ,⁷⁹ zeólita²⁶, e utilizadas na síntese de diversas classes de compostos químicos via reações de acoplamento, arilação e cicloadição 1,3-dipolar, como apresentado no Esquema 1.



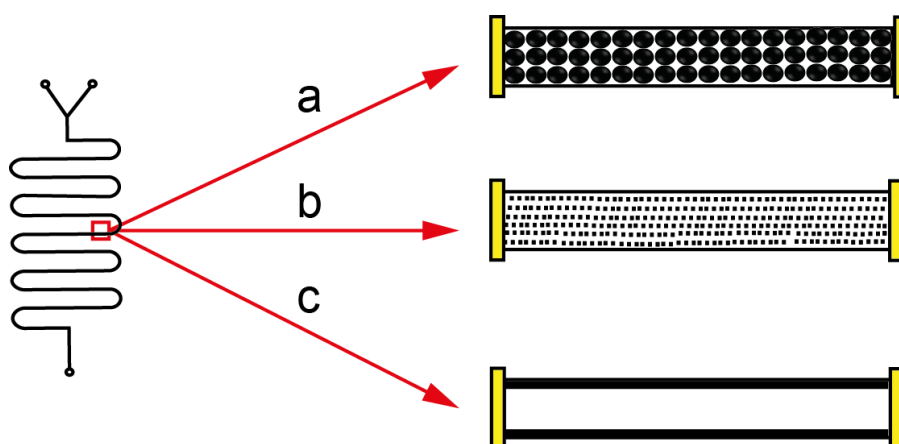
Esquema 1. Tipos de suportes para CuNPs e aplicação em síntese orgânica.

Particularmente, o grupo de pesquisa de Alonso e colaboradores têm aplicado CuNPs suportadas em carvão ativado para desenvolvimento de catálise heterogênea para síntese de triazóis 1,4-dissubstituídos, indolizinas e chalconas. Os autores demonstraram que as CuNPs suportadas apresentaram elevada atividade catalítica para as reações, estabilidade e reciclabilidade.^{74,77}

Um dos principais métodos de preparação de suportes sólidos para catalisadores heterogêneos é o método de impregnação. Este método consiste na

imobilização e estabilização de um material cataliticamente ativo (líquido, solução ou suspensão) em um suporte sólido, sendo partes das propriedades mecânicas do catalisador final controladas pelo suporte pré-existente.⁸⁰

De acordo com Munirathinam, Huskens e Verboom (2015), três abordagens podem ser utilizadas para a preparação de dispositivos microfluídicos heterocatalíticos: (i) empacotamento dos canais com o catalisador (Esquema 2a), onde o catalisador é preso a um material sólido insolúvel (partícula polimérica ou inorgânica), e montado aleatoriamente dentro do dispositivo; (ii) monolítico (Esquema 2b), que consiste em uma rede regular ou irregular de canais meso- e microporosos obtidos a partir da copolimerização de diferentes monômeros (um contendo o catalisador) no interior do reator, e (iii) revestimento da parede dos microcanais (Esquema 2c), caracterizado pela imobilização do catalisador nas paredes internas de um microrreator, processo resultante da modificação funcional da superfície interna dos microcanais.⁸¹



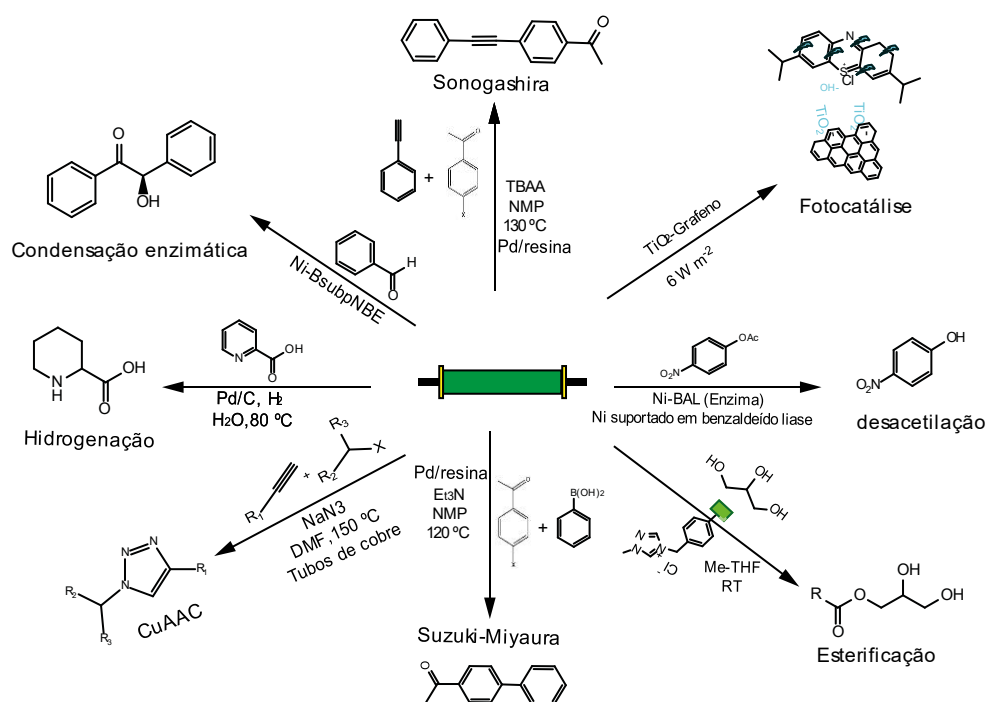
Esquema 2.. Representação esquemática da seção transversal de um microrreator: a) empacotado; b) monolítico; e c) com parede revertida com catalisador. Adaptado de R. Munirathinam, J. Huskens, e W. Verboom. *Adv. Synth. Catal.* 357, 6, 1093–1123 (2015).⁸¹ Copyright 2015 John Wiley & Sons, Inc.

Na literatura existem inúmeros trabalhos que abordam diferentes tipos de reações que foram conduzidas em μ Rs usando a catálise heterogênea, como por exemplo: fotocatalise,⁸² CuAAC,⁸³ hidrogenação,⁸⁴ Sonogashira e Suzuki-Miyaura,⁸⁵ condensação e desacetilação por enzima imobilizada,⁸⁶ e esterificação do glicerol,⁸⁷ representadas no Esquema 3. Dentre as reações citadas, destacam-se as reações de fotocatalise e CuAAC.

Padoín e colaboradores imobilizaram nanopartículas de dióxido de titânio e grafeno nas paredes internas de um dispositivo microfluídico de vidro. Os autores verificaram que a taxa de descoloração do azul de metileno no dispositivo

era superior aos sistemas macroscópicos equivalentes relatados na literatura em condições experimentais semelhantes.⁸²

Bogdan e Sach utilizaram um reator tubular constituído por cobre metálico, sem nenhum catalisador adicional de cobre, removendo o nível de complexidade do sistema. A reação contendo azida de sódio, haleto de alquila e alcinos terminais em DMF foi realizada a 150 °C a uma taxa de fluxo de 200 $\mu\text{L min}^{-1}$, obtendo altas conversões em apenas 5 minutos.⁸³



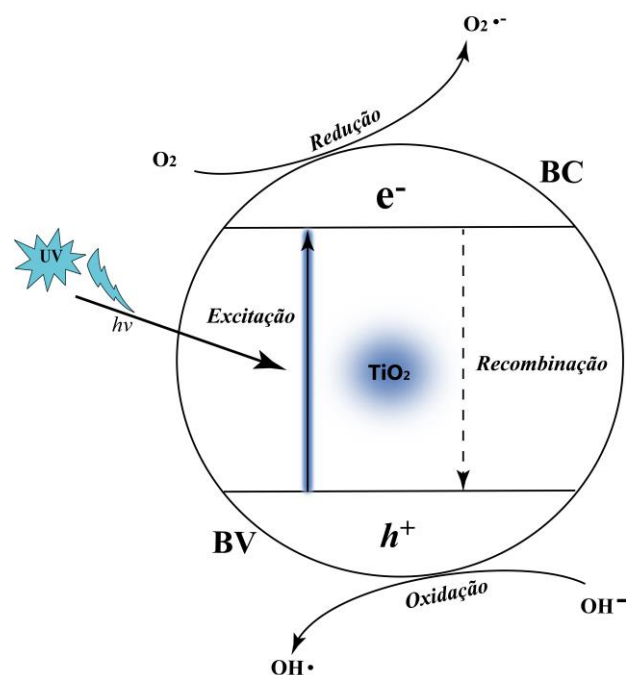
Esquema 3. Exemplos de algumas reações realizadas em microrreatores via catálise heterogênea. Zt

2.2.1. Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea faz parte dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), e baseia-se na ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial (UV), que atua como catalisador produzindo radicais reativos, capazes de oxidar e mineralizar compostos orgânicos a subprodutos não tóxicos.

⁸⁸ Como mostrado no Esquema 4, o processo fotocatalítico é iniciado quando um fóton com energia igual ou superior a diferença de energia entre a banda de valência (BV, menor energia) e a banda de condução (BC, maior energia), denominada de “bandgap”, incide sobre a superfície do TiO_2 . Como resultado, um elétron de BV é promovido para BC, formando um par elétron-vacância ($e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{VB}}$).^{89,90} A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo

em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron-vacância ⁹¹.



Esquema 4. Representação do processo fotocatalítico na superfície do TiO_2 . Adaptado de Pandoli *et al.*, 2015

O TiO_2 comercial mais utilizado em fotocatalise é o P25, que é constituído por 30% rutilo e 70% anatase, formas alotrópicas do TiO_2 . O seu uso está ligado à sua grande área específica em comparação com outros semicondutores ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação, alta estabilidade, baixo custo, alto desempenho fotocatalítico, e segurança para os seres humanos e o meio ambiente ^{92,93}. Em aplicações catalíticas, o TiO_2 pode ser fornecido em suspensão ou suportado sobre vários tipos de substratos, como: vidro, polímeros, quartzo e metais. ⁹⁴

A maioria dos estudos fotocatalíticos envolvendo microrreatores com TiO_2 reportados na literatura, utiliza como moléculas-alvo dos processos de fotodegradação contaminantes orgânicos como os corantes rodamina B (RB) e azul de metileno (MB) e fenóis. A fotodegradação de RB e MB com TiO_2 ocorre por meio de dois processos competitivos: a N-desmetilação e a destruição da estrutura conjugada através da clivagem do cromóforo, como demonstrado no esquema geral de fotodegradação dos corantes em questão (Esquema 5). O processo de fotodegradação da rodamina B passa pela formação do fenol que é fot-oxidado e convertido em espécies orgânicas menores pelo processo de

The diagram illustrates the photocatalytic degradation pathways of Methylene Blue (MB) and Rhodamine B (RB) dyes using TiO_2 as a photocatalyst. The process begins with the photocatalytic generation of hydroxyl radicals (OH^\bullet) from TiO_2 under UV light ($h\nu$).

MB Degradation Pathway (Blue):

- MB (Methylene Blue) is attacked by OH^\bullet to form a radical cation intermediate.
- The intermediate is further oxidized to a sulfonated aromatic amine.
- The sulfonated aromatic amine is further oxidized to a hydroxylated aromatic amine.
- The hydroxylated aromatic amine is further oxidized to a sulfonated phenol.
- The sulfonated phenol is further oxidized to a phenol derivative.
- The phenol derivative is further oxidized to a catechol derivative.
- The catechol derivative is further oxidized to a quinone derivative.
- The quinone derivative is further oxidized to $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

RB Degradation Pathway (Pink):

- RB (Rhodamine B) is attacked by OH^\bullet to form a radical cation intermediate.
- The intermediate is further oxidized to a sulfonated aromatic amine.
- The sulfonated aromatic amine is further oxidized to a hydroxylated aromatic amine.
- The hydroxylated aromatic amine is further oxidized to a sulfonated phenol.
- The sulfonated phenol is further oxidized to a phenol derivative.
- The phenol derivative is further oxidized to a catechol derivative.
- The catechol derivative is further oxidized to a quinone derivative.
- The quinone derivative is further oxidized to $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

The diagram shows the photocatalytic generation of OH^\bullet from TiO_2 under UV light ($h\nu$). The OH^\bullet radicals then attack the MB and RB dyes, leading to a series of intermediates and eventually to $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Esquema 5. Fotodegradação de RB, MB e fenol a partir da fotoexcitação do TiO_2 . Adaptado de Luan e Xu (2013),⁹⁶ Houas (2001)⁹⁷ e Santos *et al.*, (2002).⁹⁸

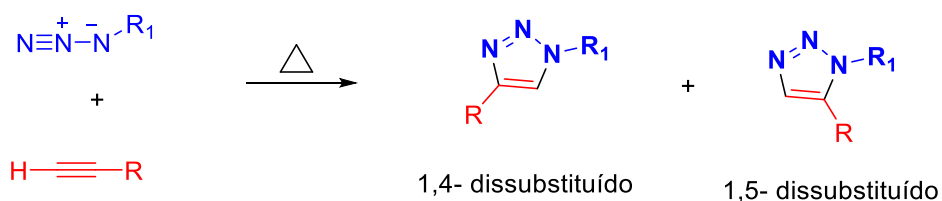
Em 2018, Colmenares e colaboradores, estudaram a foto-oxidação do fenol em água utilizando um reator microfluídico revestido com nanopartículas de TiO_2 imobilizadas por ultrassom nas paredes internas dos microcanais constituídos por fluoropolímeros. O dispositivo apresentou a remoção total do contaminante sem a detecção de subprodutos tóxicos por HPLC.⁶⁹

A fotodegradação de azul de metileno (MB) e rodamina B (RB) também foram largamente estudadas utilizando nanoestruturas de TiO₂ em dispositivos microfluídicos. Meng, Zhang e Qin, investigaram a degradação fotocatalítica de MB ($3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em um microrreator de volume interno de 21 µL, constituído de PDMS/vidro e nanofibras de TiO₂, obtidas por eletrofiação. O dispositivo exibiu melhor desempenho fotocatalítico na degradação do poluente orgânico em

relação ao microrreator de filme de TiO_2 revestido por fiação.⁹⁹ Um estudo cinético da degradação de RB ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a $10 \mu\text{L min}^{-1}$ também foi realizado por Liu *et al.*, que utilizaram um microrreator fotocatalítico revestido por nanopartículas de TiO_2 pelo método de deposição vertical. Os resultados indicam que as nanopartículas de TiO_2 imobilizadas no microrreator apresentam boa estabilidade (10,5 h) e contribuem para uma constante cinética de $k = 0,356 \text{ min}^{-1}$, dez vezes maior que a encontrada em sistema em batelada.

2.2.2. Reação “click”

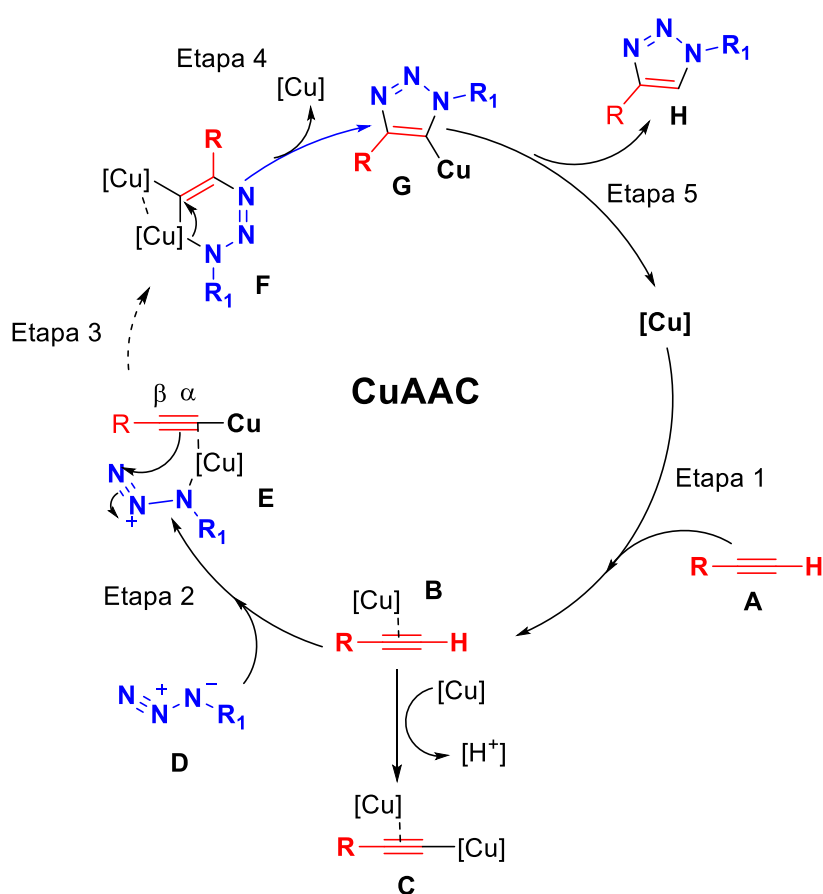
O termo química “click”, foi introduzido por Kolb, Finn e Sharpless (2001) para descrever reações termodinamicamente favoráveis, capazes de ligar duas moléculas de forma simples e com alto rendimento. Além disso, uma reação “Click” deve atender a alguns critérios importantes, tais como: (i) ser rápida, (ii) estereoespecífica e, (iii) produzir produtos secundários inofensivos.^{101,102} Dentre as reações “Click”, a mais conhecida é a cicloadição 1,3-dipolar (CuAAC), entre um alcino terminal e uma azida orgânica catalisada por cobre Cu(I) , com formação regioespecífica de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos, descrita no Esquema 6.¹⁰² A reação não catalisada foi desenvolvida por Huisgen em 1963. As condições clássicas da reação de Huisgen envolvem temperaturas elevadas, tempos de reação prolongados e levam a uma mistura de 1,4 e 1,5-triazóis isoméricos, como mostrada no Esquema 6.



Esquema 6. Reação de cicloadição 1,3-dipolar de Huisgen não catalisada.

O mecanismo atualmente aceito para a reação de 1,3-dipolar de Huisgen catalisada por Cu(I) (CuAAC) foi proposto pelo grupo de pesquisa liderado por Fokin em 2013,⁸⁶ (Esquema 7). Resumidamente, a reação é iniciada pela coordenação dos elétrons π alcino (A) com uma espécie de Cu(I) formando o complexo (B) (Etapa A, Esquema 7). Como resultado, a acidez CH do alcino terminal é aumentada (pK_a cai de 25 para 15) e permite a formação subsequente

de um acetileno de Cu (i) coordenado com o alcino ativado (C). Na etapa seguinte, a adição de uma azida orgânica (D) resulta na coordenação do nitrogênio nucleofílico da azida ao cobre, favorecendo o ataque nucleofílico do carbono β do acetileno de cobre ao N eletrofílico da azida orgânica (E) (Etapa 3), formando a ligação C-N e um metalociclo de seis membros (F), estabilizado por uma coordenação bimetálica geminal. Na etapa 4, ocorre o rearranjo desse intermediário para formação da triazolila de cobre (G) e posterior liberação do 1,2,3-triazol 1,4 dissustituído (H) (Etapa 5).



Esquema 7. Proposta mecanística para a reação CuAAC segundo Fokin e colaboradores (2013). Adaptado de Fokin e colaboradores (2013)¹⁰³ e Schulze e Schubert (2014).¹⁰⁴

Os triazóis são heterociclos aromáticos de origem sintética, que podem ser classificados de acordo com suas formas isoméricas, como simétricos 1,2,4-triazóis ou vicinais 1,2,3-triazóis.²⁸ Os 1,2,3-Triazóis são aplicados em várias áreas tecnológicas importantes, especialmente na preparação de compostos com aplicações farmacêuticas (anticâncer), fato que despertou interesse da sociedade científica na obtenção de novos compostos triazólico.¹⁰⁵ As metodologias mais utilizadas para a síntese desses compostos, tanto em batelada quanto em

sistemas microfluídicos, envolvem o uso de sais estáveis de Cu(II), como o sulfato penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ou o acetato de Cu(II), na presença de um agente redutor fraco como o ascorbato de sódio.¹⁰²

Em microrreatores, o preenchimento ou o revestimento das paredes internas dos microcanais é feito a partir de uma fonte de cobre (II) seguido da injeção de ascorbato de sódio juntamente com mistura reacional. A primeira síntese de compostos triazólicos 1,4-substituídos em um sistema de fluxo contínuo foi demonstrada pelo grupo de pesquisa de Ley e colaboradores em 2007.¹⁰⁶ Os autores utilizaram um reator de fluxo modular com catalisador de CuI imobilizado na forma de um complexo com uma resina de poliestireno enxertada com dimetilaminometil, relatado previamente como potencial catalisador para CuAAC.¹⁰⁷ Os rendimentos da reação atingiram 70-96% em um tempo total de reação de 3h. Em 2009, Bogdan e Sach sintetizaram uma biblioteca desses compostos em um reator microfluídico com controle de temperatura e tubos constituídos de Cu(0), sem a necessidade de qualquer catalisador ou aditivo de cobre adicional, obtendo rendimentos de 21-92% a 150 °C em DMF.⁸³ Varas *et al.*, (2012) utilizaram um reator capilar de 200 µL de perfluoroalcoxialcano (PFA), com injeção de azidas orgânicas e alcinos terminais e Cu(I) por bomba seringa com aquecimento, e um processo de extração em linha com EDTA, para obtenção de triazóis (51-93%) com 14 ppm de Cu.¹⁰⁸

Em 2015, Girard *et al.*, desenvolveram um dispositivo microfluídico de PDMS/TBTA-Cu(I)/Vidro. As paredes internas do reator foram funcionalizadas com tris-(benziltriazolilmetil) amina (TBTA) e ativadas com CuSO_4 / ascorbato de sódio. A reação de CuAAC foi empregada com sucesso para a formação de triazóis entre peptídeos e propargilamina com 82% de rendimento em 50 min a 37 °C, e reciclabilidade de cinco vezes.¹⁰⁷

Apesar dos inúmeros aspectos positivos já mencionados e as significativas aplicações da tecnologia de microrreatores na área de catálise, o processo de intensificação de uma reação química nesses dispositivos ainda é considerado uma limitação importante dos sistemas de microrreatores (µRs).¹⁰⁹ Entretanto, técnicas de intensificação dos processos microfluídicos têm sido desenvolvidas para resolver esse problema.

2.3.

Scale-up e numbering-up de micro- e mesorreatores

A intensificação de um processo químico em um dispositivo micro- ou mesofluídico deve ser observada considerando a produtividade, demanda de

tempo, seletividade e segurança da reação. Para isso, são necessárias estratégias e aspectos importantes para melhorar o desempenho dos processos microfluídicos para aplicações em escalas maiores, tais como: o design ideal dos MRs, o revestimento catalítico específico com alta área de superfície catalítica e uma elevada taxa de reação.¹

A forma convencional de aumento de escala de um reator em batelada (*scale-up*) é feita a partir do aumento do volume do reator químico, o que exige novos testes das condições da reação devido à dependência desse tipo de sistema à transferência de calor e massa na escala do reator.¹¹⁰ O aumento da produção ao longo do tempo em microrreatores é feito pela abordagem *numbering-up*, que utiliza o aumento do número de reatores por conexões em série ou em paralelo. Nesse tipo de metodologia, as condições otimizadas de um único microrreator são mantidas, assim como, as vantagens dos fenômenos de transporte intrínsecos.¹¹⁰

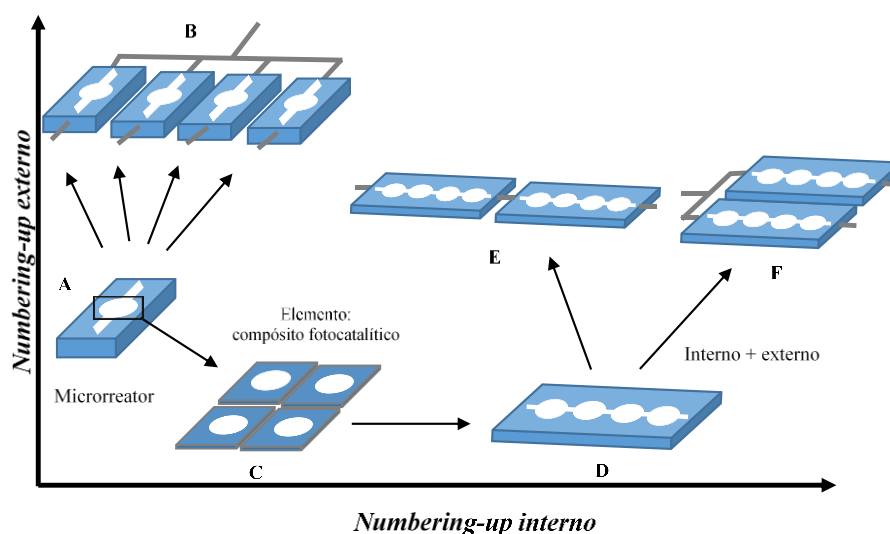
Diversos trabalhos microfluídicos reportados na literatura utilizaram a abordagem de *numbering-up* para aumento eficiente da produtividade de reações importantes,¹¹¹ tais como: CuAAC,¹¹⁰ acoplamento C-C Suzuki-Miyaura¹¹², transesterificação (biodiesel),¹¹³ fotoquímica,¹¹⁴ oxidação fotocatalítica,¹¹⁵ e polimerização.¹¹⁶ Recentemente, Ahn e colaboradores (2019), utilizaram a abordagem *numbering-up* de um microrreator de metal integrado a um módulo catalítico com 25 capilares espiralados de cobre, configurados em paralelo para alta produtividade da droga comercial rufinamida via reação CuAAC sob condições otimizadas. O sistema mostrou distribuição de fluxo uniforme e alta eficiência de mistura, e alcançou rendimento de 77,8%, a 110 °C em apenas 1 min, com uma taxa de produtividade de 530 mg m⁻¹.¹¹⁰

A abordagem de *scale-up* para reações fotocatalíticas pode afetar a homogeneidade da irradiação e o fluxo de fóton, devido ao aumento do caminho ótico.¹¹⁷ Além disso, taxas de fluxo maiores dos reagentes e câmaras/canais mais longos podem ser exploradas, levando em consideração as mudanças dos parâmetros da dinâmica dos fluidos: regime do fluxo, *Re*, tempo de residência, transferência de calor e massa, perdas de pressão no sistema, reatividade química e taxa de reação.¹¹⁷

Numbering-up para dispositivos fotocatalíticos (Esquema 8A) pode ocorrer de duas formas: *numbering-up externo* (Esquema 8B) e *numbering-up interno* (Esquema 8D) do elemento fotocatalítico (Esquema 8C).^{118,119} Para a primeira aproximação, a paralelização da câmara fotocatalítica do elemento precisa de divisão entre as unidades e tubos de conexão para plugar os microrreatores em uma configuração paralela. *Numbering-up externo* demonstra algumas

desvantagens: (i) ausência de uniformidade na distribuição do fluido ao longo dos dispositivos paralelizados;¹¹¹ (ii) o entupimento de algumas unidades pode mudar a dinâmica fluídica da planta microquímica, sendo necessários neste caso, o uso de controladores de fluxo e pressão;¹²⁰ e (iii) custos adicionais para a replicação do elemento fotocatalítico devem ser considerados.¹¹⁸

A metodologia de *numbering-up interno* consiste em uma planta de microrreatores multi-fotocatalítica compacta (μ RmF), onde várias unidades de microrreatores são incorporadas em um único dispositivo, reduzindo o custo da microfabricação para uma única unidade e menor área de irradiação.^{121,122} Os microrreatores multi-fotocatalíticos internos (μ RmFI) podem ser plugados entre si, serializados ou paralelizados (Esquema 8 A e F). μ RmFI apresentam microcanais mais longos e maior área superficial fotocatalítica, na qual a mistura da reação é uniformemente distribuída ao longo dos reatores serializados no plano. O ponto crítico do μ RmFI pode ser a queda de pressão e a contínua reação de mistura dos produtos e subprodutos ao longo dos microrreatores serializados.^{123,124}



Esquema 8. Conceito de *numbering-up* para microrreatores multi-fotocatalíticos (μ RmF). A) um dispositivo microfluídico individual; B) External numbering-up para um μ RmFP; C) unidade fotocatalítica planar (compósito); D) *Internal numbering-up* para um μ RmFI; E) interno + numeração externa em série; F) Interno + numeração externa em paralelo.

Em 2009, a equipe de microrreatores da empresa Lonza utilizaram *numbering-up* em um microrreator de canal único para desenvolverem uma produção em escala piloto para reações perigosas.^{125,126} Plouffe *et al.* apresentaram uma abordagem de *scale-up* bem-sucedida no desenvolvimento e

intensificação de processos químicos e farmacêuticos utilizando microrreatores com diâmetros hidráulicos (D_h) de 283 μm (menores) e 714 μm (maiores).¹²⁷

Um dos poucos trabalhos que abordam os efeitos do aumento da escala micro para escala meso no desempenho de uma reação química em fluxo contínuo foi desenvolvido por Odille, Stenemyr e Pontén (2014), que estudaram o aumento de escala de um microrreator de vidro Sigma Aldrich (630 μL) para um mesorreator ART PR37 (13,5 mL) utilizando como modelo uma reação de formação de acetona a partir de éster e reagente de Grignard. Os autores demonstraram que esse tipo de reação, altamente exotérmica e rápida (7-20 s), o rendimento não era afetado significativamente pelo aumento do volume do dispositivo.¹²⁸ Entretanto, não há relatos na literatura de estudos sobre os efeitos do aumento da capacidade volumétrica de dispositivos micro e mesofluídicos no desempenho fotocatalítico, fato este que motivou o nosso grupo à investigação apresentada no terceiro capítulo dessa tese.

2.4. Biomicrofluídica

Atualmente, um dos principais impulsos da ciência no desenvolvimento de novos materiais com propriedades estruturais aprimoradas e com capacidade de detecção e atuação, é a aplicação de conceitos e fundamentos inspirados na natureza (biomimetização). Biomimetização é o termo usado para designar algo que teve seu *design*, adaptação ou derivação biológica inspirado na natureza¹²⁹. O aspecto interessante dos materiais naturais, oriundos de plantas, está relacionado às inúmeras funcionalidades e propriedades (estabilidade, rigidez, dureza, etc.), resultantes da organização hierárquica dos biopolímeros básicos: celulose, hemicelulose, lignina e pectina.¹³⁰

Em 2014, Yu e colaboradores, produziram fibras híbridas e flexíveis com potencial aplicação na ciência de materiais e na engenharia de tecidos. Os materiais biomiméticos foram inspirados nas fibras de bambu, usando uma nova estratégia de etapa única, combinando microfluídica de gotículas com um processo de fiação úmida.¹³¹ Sun *et al.*, em 2015, também desenvolveram uma nova nanoestrutura de carbono hierárquica em múltiplas escalas inspirada na estrutura externa do colmo de bambu. Os autores demonstraram que a nova distribuição de poros ao longo do material melhora a estabilidade e fornece uma área de superfície altamente acessível, com potencial aplicação como dispositivos flexíveis de armazenamento de energia.¹³²

Polímeros sintéticos, como o PDMS, têm sido usados com sucesso na prototipagem rápida e de baixo custo de sistemas microfluídicos, entretanto, tais sistemas não possuem a capacidade de ser funcionalizados com componentes biologicamente ativos devido aos solventes ou aos requisitos de cura térmica necessários e precisam de bombeamento para serem utilizados. Por esse motivo, o desenvolvimento de dispositivos biomicrofluídicos versáteis à base de biopolímeros tem despontado como uma tecnologia promissora em estudos biológicos ou que necessitam de controle preciso sobre o microambiente.^{5,6} Os biopolímeros permitem a modificação química e funcionalização, flexibilidade na fabricação e biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo*.¹³³

O exemplo mais recente e promissor do uso da biomicrofluídica a partir de sistemas capilares naturais de plantas ricos em biopolímeros foi demonstrado por Jia e colaboradores, que desenvolveram uma estrutura microfluídica mesoporosa anisotrópica (denominada madeira branca) com nanofibras de celulose alinhadas e microcanais inerentes por meio de um processo de deslignificação da madeira natural, Figura 5. Os autores exploraram a natureza hidrofílica dos canais para desenvolver um chip microfluídico sem bomba com rápido transporte de nanotubos de carbono ao longo dos canais dos feixes vasculares da madeira, como exemplificado na Figura 5a-b. Além disso, os autores também utilizam o dispositivo para fabricação de filmes de quitosana com microestruturas alinhadas formadas pelas forças capilares unidirecionais exercidas pelos microcanais. O dispositivo abriu um novo caminho para o desenvolvimento de dispositivos microfluídicos baseados em madeira quimicamente modificada.¹³⁴

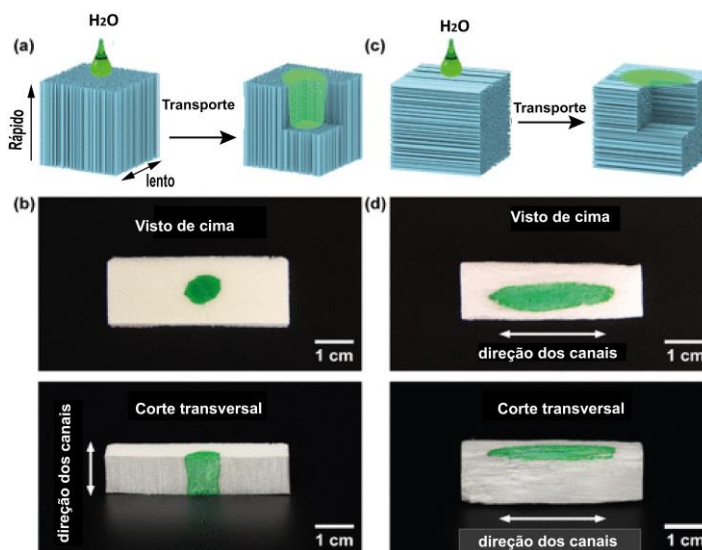


Figura 5. Demonstração 3D do transporte de massa de uma gota de água pigmentada em um bloco de madeira com canais perpendiculares (a e b) e paralelos ao plano horizontal (c e d). Adaptada e reproduzida com permissão de Jia *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 8, 7362-7370 (2018). Copyright 2018 American Chemical Society.¹³⁴

2.4.1. Bambu

O Bambu é o nome dado às plantas angiospermas lenhosas ou herbáceas pertencentes à família Poaceae (gramínea), e subfamília Bambusoideae. Também são do grupo das monocotiledôneas, com aproximadamente 90 gêneros e mais de 1.250 espécies.¹³⁵ São plantas anuais ou perenes, às vezes lignificadas, em geral rizomatosas e providas de colmos ocos ou sólidos, podendo apresentar flores ou fruto.¹³⁶ No Brasil as espécies existentes foram introduzidas, em sua maioria, por imigrantes provenientes do continente asiático.¹³⁷

Dentre essas espécies, destaca-se *Dendrocalamus giganteus* Munro (bambu-gigante), maior espécie de bambu. Possui crescimento acelerado, com uma taxa média de 22 cm/dia, podendo chegar à sua altura máxima em apenas 180 dias. Seus colmos de coloração esverdeada podem chegar em média a 30 centímetros de diâmetro e 40 metros de altura.¹³⁸ Esta espécie é considerada um biocompósito natural, por possuir matriz vegetal formada por parênquima, fibras e feixes vasculares, que possuem parede celular constituída, principalmente, por celulose, hemicelulose, lignina e pectina.¹³⁹ Geralmente, adota-se para essa espécie o termo lignocelulose.¹⁴⁰

Como matéria-prima, o bambu é abundante, altamente renovável, leve, possui baixo peso específico, baixo custo de produção e versatilidade em sua utilização.^{141,142,143} As desvantagens incluem: (a) a decomposição das fibras em meio alcalino (decomposição química da lignina - promove a quebra da ligação entre as células fibrosas); (b) apresenta baixo módulo de elasticidade; (c) Variação de volume por absorção de água; (d) Suscetibilidade ao ataque químico e de micro-organismos; e (e) dificuldade de extração de fibras finas e retas.¹⁴⁴

Por apresentar características e propriedades diferenciadas e interessantes, e devido à necessidade de matérias-primas renováveis e a escassez de madeira oriunda de árvores, o bambu tem sido avaliado como um material natural com altos benefícios na substituição de diversos materiais sintéticos ou com baixo índice de biodegradabilidade.^{144,145}

2.4.1.1. Microestrutura do bambu

A diferenciada constituição química transversal, radial e circunferencial do bambu, possibilita uma distribuição anisotrópica das propriedades mecânicas, que

incluem resistência à tração comparável ao aço, maleabilidade e dureza de interesse industrial. ¹⁴² A direção longitudinal é dita direção paralela às fibras. A radial é aquela ao longo da espessura da parede do colmo. A circunferencial é aquela circular, paralela ao perímetro da seção transversal do colmo. Elas são praticamente paralelas e lineares ao longo do interno/entrenó, porém sofrem desvios nos nós. ¹⁴¹

O colmo do bambu é composto por três camadas: (i) pele de bambu ou bambu verde, camada mais externa da seção transversal da parede do colmo, onde os feixes vasculares são densos; (ii) madeira de bambu é a parte compreendida entre a pele e a medula, onde os feixes vasculares são observados em toda a seção; e (iii) medula ou bambu amarelo, parte da parede do caule ao lado da cavidade de bambu; onde os feixes vasculares são raros. ¹⁴⁶¹⁴⁷ Essas camadas apresentam densidade, dureza e composição química diferentes entre si. ¹⁴⁷ Estruturalmente, o bambu é constituído, principalmente, por três tipos de tecidos: esclerênquima ou fibras, parênquima, e tecidos condutores ou feixes vasculares.¹³⁸ As divisões em camadas e a constituição do colmo são mostradas na Figura 6.

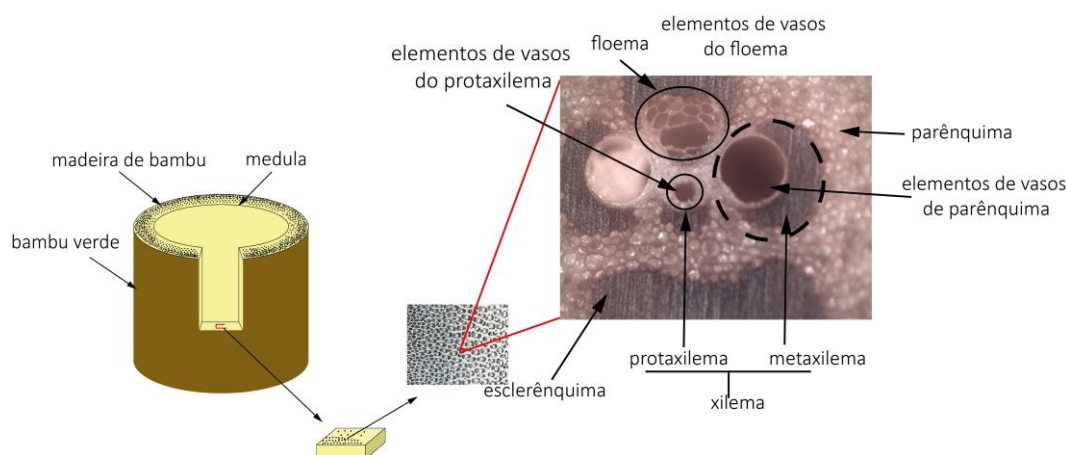


Figura 6. Diagrama esquemático da estrutura e composição vegetal do colmo de bambu. Adaptado de Martins (2016).¹⁴⁸

Na microestrutura do bambu, os diversos feixes vasculares estão embutidos no tecido parenquimático e distribuídos ao longo da parede do colmo. O parênquima mantém os feixes vasculares na direção longitudinal. A concentração dos feixes vasculares aumenta gradativamente à medida em que se aproxima da parte externa da parede do bambu, Figura 7. Esses feixes são compostos por xilema (protoxilema e metaxilema) e floema, os quais são constituídos pelos elementos de vaso, fios de fibra e tubos com células complementares de parênquima e esclerênquima (fibras). ¹⁴⁴. Os vasos de xilema

se estendem ao longo da direção longitudinal e não se interconectam entre si, logo, não é possível o transporte de líquido transversal.¹⁴⁹

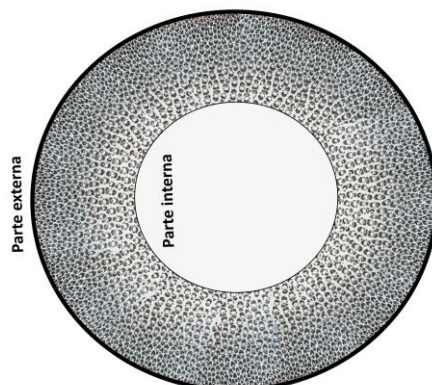


Figura 7. Distribuição dos feixes vasculares na seção transversal do bambu. Adaptado de Martins (2016).

Os colmos de bambu jovem podem apresentar baixo teor de umidade (<10g/100g), e alta concentração de carboidratos (89,2-97,0 g/ 100g), sendo: 64,12-90,21% de fibras, 10-16% de amido e 0,94-13,40% de açúcar total.^{150,151}

As fibras são células mortas lignificadas e impermeáveis. Ficam localizadas ao redor dos elementos dos vasos, e próximas aos tecidos vasculares, xilema e floema, sendo responsáveis pela sustentação e proteção do bambu. As fibras ocorrem no sentido transversal, de forma crescente do centro para a extremidade, e no sentido longitudinal, da base para o topo.¹⁵² Esse tipo de fibra possui mais vantagens do que a fibra sintética: baixa densidade, alta tenacidade e boa resistência específica, devido à sua variação estrutural, propriedades mecânicas.¹⁵³ Essas propriedades têm levado ao desenvolvimento de compósitos poliméricos utilizando fibras de bambu como reforço de outras matrizes poliméricas. A ligação entre a fibra de bambu e a matriz tem um efeito significativo nas propriedades do compósito.¹⁵⁴ Dentre as matrizes utilizadas estão: o poliéster,¹⁵⁵ borracha natural¹⁵⁶ e polipropileno.¹⁵⁷

O colmo de um bambu seco é constituído aproximadamente por 70% de holocelulose (combinação de hemicelulose com celulose), 28,1% de lignina e pectina, 2,4% de proteína, 2,6% de lipídios e 1,4% de cinzas.¹⁵⁸ A celulose, Figura 8A, é o principal componente estrutural das fibras vegetais e o biopolímero mais abundante e renovável da natureza. É um polímero homogêneo de polissacarídeo formado por uma cadeia linear de unidades monômeros de β -(1 \rightarrow 4)-D-glucose ligadas.¹⁵⁹ As hemiceluloses são polímeros heterogêneos de polissacarídeos

compostos por D-glucose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico, Figura 8.¹⁶⁰

A hemicelulose associa-se à lignina através de ligações covalentes conhecidas como complexos de lignina-hidrato de carbono (CLC), das quais compreendem ligações fenil-glicosídica, ésteres e éteres benzílicas.¹⁶¹ A lignina é um heteropolímero amorfo de unidades de fenol-propano que contribui, conjuntamente com a celulose, para a resistência e alta dureza do bambu. Este polímero deriva principalmente de três monômeros de álcool hidroxicinâmico, que diferem no grau de metoxilação, cumarílico, coniferílico e sinapílico, Figura 8C-E. As fibras de bambu contêm mais lignina do que muitas outras fibras naturais, o que pode torná-las quebradiças.¹⁵⁹

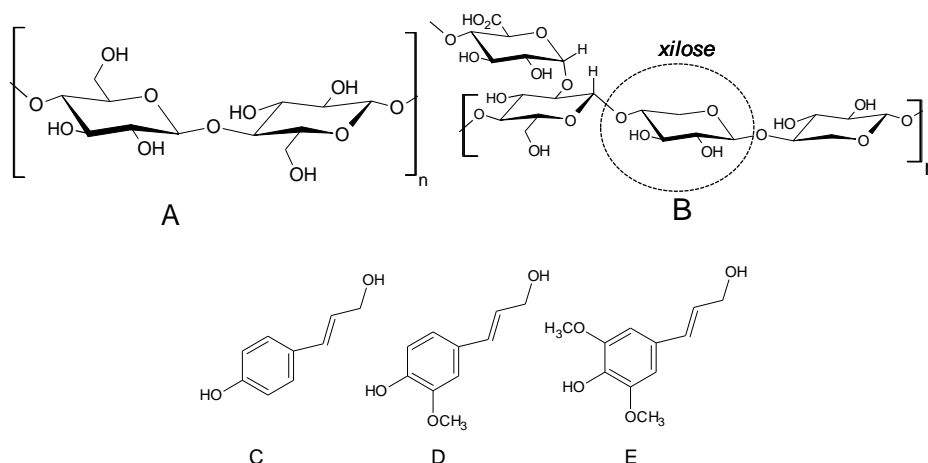


Figura 8. Estruturas poliméricas do bambu. A) celulose; B) hemicelulose Santos et al. (2012); e moléculas precursoras de lignina: C) Álcool cumarílico; D) álcool coniferílico e C) álcool sinapílico. Adaptado de Boerjan; Ralph e Baucher, (2003).

2.4.1.2.

Revestimento do bambu com nanomateriais

Os efeitos resultantes das interações físicas e/ou químicas entre compostos inorgânicos, como TiO_2 , ZnO , CuO e Ag , e os componentes do bambu (celulose, hemicelulose, lignina e pectina) desempenham um papel importante na potencialidade de algumas propriedades, como super-hidrofobicidade, resistência ao fogo e a microrganismos, estabilidade térmica e mecânica, e suporte catalítico.¹⁶³

Nos últimos anos, alguns grupos de pesquisa exploraram diferentes formas de revestimento da superfície polimérica do bambu com diferentes materiais inorgânicos para produzir um bambu com novas propriedades. Yu et al. (2012) mostraram que o

bambu podia ser funcionalizado com ZnO nanoestruturado, e simultaneamente, apresentar fotoestabilidade e desempenhos antifúngicos e antibacterianos.¹²

Jin e colaboradores (2014), a partir de um método hidrotérmico de deposição, revestiram a superfície do bambu com nanoflores de ZnO. A superfície resultante apresentou super-hidrofobicidade, superoleofobicidade, e resistência a líquidos corrosivos.^{13,14} No ano seguinte, Li et al. (2015), utilizando TiO₂ na forma cristalina anatase, obtiveram a mesma propriedade, acrescida de um efeito retardador de chamas.¹⁶³ Jin et al. (2015) depositaram nanopartículas de prata (Ag-NPs) na superfície do bambu, e produziram uma superfície super-hidrofóbica durável com alta condutividade.¹⁶⁴

Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa se dedicou a estudar o preenchimento e revestimento interno do bambu da espécie *Dendrocalamus giganteus* Munro com nanopartículas metálicas.^{152,165} A possibilidade de modificar quimicamente a parte externa do bambu (superfície da madeira) e funcionalizá-la com diferentes tipos de catalisadores despertou o interesse em construir suportes sólidos catalíticos e microrreatores lignocelulósicos para síntese orgânica, principalmente a CuAAC.

Os únicos trabalhos reportados na literatura que abordam o revestimento ou entupimento dos canais de bambu com nanomaterial (AgNPs) para efeito antifúngico foram reportados por nosso grupo de pesquisa. Pandoli *et al.*, (2016) impregnaram amostras de bambu gigante, com solução coloidal de Ag-NPs para melhorar a resistência do bambu aos ataques de fungos. As amostras apresentaram agrupamentos de prata distribuídos no tecido parenquimático e após cinco meses, mantiveram-se isentas de colônias de fungos.¹⁵² Recentemente, Pandoli *et al.*, produziram compósitos de bambu/AgNPs a partir da impregnação de amostras de internós do bambu com solução coloidal de AgNPs para avaliar o processo de deposição do nanomaterial na matriz polimérica do bambu. A microtomografia computadorizada de raios-X (μ CT) revelou que as nanopartículas de prata capeadas com citrato de sódio (Ag-NPs-Cit) se depositavam preferencialmente no tecido parenquimático, enquanto que as Ag-NPs-quitosana revestiam preferencialmente as paredes internas dos feixes vasculares.¹⁶⁶

As propriedades do bambu também têm sido exploradas para o desenvolvimento de dispositivos analíticos para análise rápida e de baixo custo, uma vez que, tais dispositivos não requerem mais do que o processamento mecânico (cortes e perfurações) e não depende dos processos de fabricação química. O único dispositivo analítico de bambu relatado na literatura foi desenvolvido por Kuan, York e Cheng (2015). O dispositivo analítico

lignocelulósico de bambu (do inglês, *lignocellulose-based analytical devices* - LADs) utiliza os vasos do xilema no processo de detecção rápida de bactérias em água, e ensaios de nitrito, resazurina, urobilinogênio, pH e glicose. O dispositivo apresentou resultados expressivos com perspectivas diferentes para análises de baixo custo em comparação com dispositivos analíticos de papel. Os autores ainda enfatizam que as propriedades lignocelulósicas dos abundantes canais microfluídicos longitudinais, o transporte passivo com ação capilar e a resistência a solventes orgânicos corroboram para o uso de lignocelulose, especialmente o bambu, como potenciais materiais de engenharia para avançar o desenvolvimento microfluídico.¹⁵

Recentemente, Pandoli *et al*, relataram um novo método de revestimento regioseletivo para preparar estruturas condutoras funcionais tridimensionais usando bambu como um biotemplate. Uma tinta de prata foi escoada dentro dos feixes vasculares de bambu e o excesso do material foi removido para preparar revestimentos condutores sem bloqueio dos microcanais. A condutividade dos canais ocos foi de $9,3 (\pm 4,0) \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$, que é o valor mais alto relatado para materiais à base de celulose. Essa característica notável permitiu a fabricação de dispositivos elétricos e eletroquímicos, e abre uma infinidade de possibilidades para incorporação de materiais condutores, semicondutores e isolantes para a próxima geração de biodispositivos "bambutrônicos" elétricos e eletroquímicos.¹⁶

O resultado da combinação desses diferentes materiais, as propriedades do bambu ainda inexploradas e o reduzido número de trabalhos publicados na exploração anatômica e morfológica desse vegetal, motivou ao nosso grupo de pesquisa desenvolver suportes catalíticos para CuNPs à base de lignocelulose e um microrreator de bambu funcionalizado com Cu(II) (Cu-LμR), com alta reciclabilidade, menor número de etapas para obtenção do produto e aplicabilidade catalítica.

3

Intensificação da degradação fotocatalítica de corantes orgânicos e fenol por *scale-up* e *numbering-up* de reatores meso- e microfluídicos de TiO₂ para o tratamento de águas residuais

Artigo publicado como “*Intensification of photocatalytic degradation of organic dyes and phenol by scale-up and numbering-up of meso- and microfluidic TiO₂ reactors for wastewater treatment*” D.S. de Sá, L.E. Vasconcellos, J.R. de Souzaa, B.A. Marinkovic, T. Del Rosso, D. Fulvio, D. Maza, A. Massi, O. Pandoli. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 364, p. 59–75, 2018. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.05.020 (Anexo A). Reproduzido com permissão de De Sá e colaboradores. Copyright 2018 Elsevier B. V.¹⁶⁷

3.1

Introdução

A purificação fotocatalítica de águas residuais e a síntese orgânica de foto-oxidação têm sido intensivamente estudadas para fins acadêmicos e industriais.^{168,169} As reações fotoquímicas em microrreatores apresentam muitas vantagens em comparação ao sistema de reator de batelada tradicional, tais como: grande proporção de área de superfície/volume, otimização rápida das condições de operação, irradiação uniforme e rápida transferência de fótons.¹⁷⁰ Apesar desses aspectos positivos terem atraído a atenção, o aprimoramento das reações fotocatalíticas em dispositivos microfluídicos ainda é considerado uma limitação do sistema de microrreatores (MRS).²

O aprimoramento deve ser avaliado considerando a produtividade, mas também a demanda de tempo, a seletividade e a segurança da reação.^{171,172} Nesse contexto, novas estratégias precisam ser desenvolvidas para melhorar o rendimento do processo de microrreatores para aplicações industriais. Primeiro, o design ideal da MRS e um revestimento catalítico específico com alta rotatividade devem ser selecionados para ter uma área superficial catalítica específica elevada e uma taxa de reação mais rápida.¹²⁴ O desempenho do dispositivo é altamente influenciado pela camada catalítica de revestimento dentro do microrreator, como por exemplo, leito compactado ou microrreator com parede catalítica.¹²⁴

A expansão convencional do reator em batelada¹⁷³ pode ser usada para aumentar o volume interno da câmara da reação de dispositivos mesofluídicos, mas é necessário considerar as desvantagens da metodologia de aumento de

escala (*scale-up*).¹⁷⁴ A abordagem de *scale-up* para fotoquímica pode afetar a homogeneidade do campo eletromagnético que irradia a amostra, gerando o enfraquecimento do fluxo de fótons, aumento do caminho óptico, e consequentemente, redução da atividade catalítica do semiconductor.¹¹⁷ Além disso, o aumento da taxa de fluxo ou aumento do volume da câmara/microcanal podem alterar significativamente os parâmetros hidrodinâmicos: regimes de fluxo, números de Reynolds, Peclet e Damköhler, tempo de permanência, transferência de calor e massa, perda de pressão no sistema, reatividade química e taxa de reação.^{2,117}

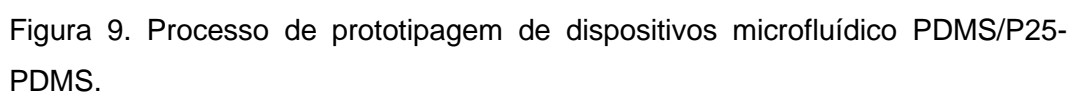
A falta de uma abordagem padrão de validação para dispositivos fotocatalíticos em um sistema de fluxo contínuo dificulta a comparação de suas eficiências fotocatalíticas e/ou a comparação de desempenhos de fotocatalisadores recém-sintetizados.^{2,124} Para abrir uma discussão sobre a viabilidade de *scale-up* versus *numbering-up* em reações fotocatalíticas, duas abordagens diferentes foram utilizadas para o aprimoramento da reação fotocatalítica: a ampliação do volume do reator de mesoescala (*scale-up*) e o aumento do número de reatores de microescala (*numbering-up*). Para isto, foram utilizados 3 mesorreatores com capacidades volumétricas diferentes (500, 800 e 1000 μL) e 3 microrreatores com câmara fotocatalítica dupla de 10 μL cada. O compósito fotocatalítico para o mesorreator foi desenvolvido no mesmo molde mestre dos microrreatores. O compósito apresenta uma área circular de 13 mm contendo $\text{TiO}_2\text{-P25}$, ajustável à cela mesofluídica (Seção 3.3.2). A intensificação no processo fotocatalítico utilizou como modelo comparativo a reação de fotodegradação de azul de metileno e rodamina B sob irradiação UV. A integração do fotocatalisador TiO_2 no PDMS em um dispositivo meso/microfluídico pode envolver a possibilidade de usar uma pequena quantidade do material catalítico para várias reações de triagem em uma planta meso/ microfluídica controlada com precisão. Essa abordagem abre caminho para um método padrão de baixo custo para projetar e criar reatores meso- e microfotofísicos em escala laboratorial para testes rápidos de triagem.

Como a reação fotocatalítica é totalmente dependente de muitas condições operacionais^{2,169} e dos parâmetros geométricos do reator, diferentes fatores foram avaliados: taxa de fluxo, números de Reynolds, Damköhler e Peclet, taxa superfície-volume e volume da solução inicial. Foi apontada a necessidade de criar uma plataforma de fluxo contínuo padrão para uma rápida caracterização de novos catalisadores, a fim de permitir uma comparação de sua eficiência fotocatalítica. A eficiência fotocatalítica dos dispositivos foi avaliada por meio da

3.2

3.2.1

A metodologia de prototipagem para obtenção do M1-10 μL foi desenvolvida durante o mestrado em 2015 e publicada no *Journal of Flow Chemistry* em 2016.^{67,176} Uma visão geral da metodologia é apresentada na Figura 9, e logo em seguida, o detalhamento de cada etapa.



Como indicado na Figura 10, primeiramente, sobre uma lâmina de vidro (A) devidamente limpa com Extran® 5% e água ultrapura, foram depositadas manualmente 4 camadas de fita adesivas (19 mm de largura e 50 μm de espessura, cada) de forma que se obtivesse um relevo de 200 μm de altura (B). Posteriormente, a lâmina de vidro adesivada foi submetida à impressão de microcanais com uma impressora a laser de CO_2 (C), removendo-se a fita previamente cortada (D) para formação do molde mestre com micros canais impressos (E).

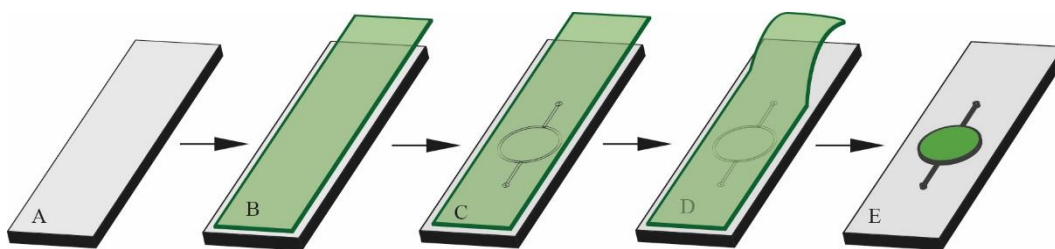


Figura 10. Processo de construção do molde mestre com microcanais impressos. (A) Lâmina de vidro limpa; (B) colagem de 4 camadas de fita no vidro totalizando 200 μm de altura; (C) corte da fita com laser de CO_2 ; (D) remoção da fita para obter o molde mestre; (E) molde mestre.

Como representado na Figura 11, uma mistura de monômero PDMS:agente de cura (10:1, m/m) desgaseificada durante 20 min sob pressão reduzida foi vertida sobre o molde mestre (E), previamente fixado em uma placa de Petri. Em seguida, o conjunto (F) foi levado para um forno a 60°C, onde permaneceu por 1 h, tempo necessário para a cura completa do elastômero. Posteriormente, o polímero curado foi cortado com um bisturi e retirado da lâmina (G), gerando o PDMS com microcanais (H) impressos no mesmo polímero.

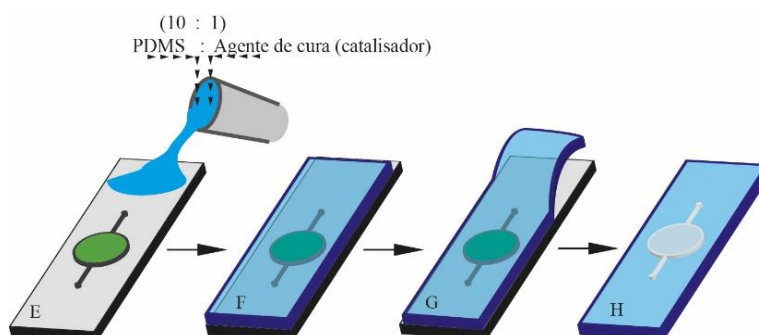


Figura 11. Processo de formação do modelo PDMS com microcanais impressos: (E) Revestimento do molde mestre pela mistura desgaseificada de PDMS e agente de cura (catalisador) (10:1); (F) cura do polímero a 60°C durante 1 h; (G) corte e remoção do negativo de PDMS com microcanais com relevo de 200 μm de altura; (H) PDMS com microcanais.

O processo para a produção do compósito fotocatalítico PDMS/TiO₂ é mostrado na Figura 18 (α-δ). Uma lâmina de vidro de microscopia (25 x 70 x 2 mm), foi tratada com uma fresa diamantada (B2) para criar uma cavidade com área circular de 13 mm de diâmetro e 125 μm de profundidade (B1), Figura 12.

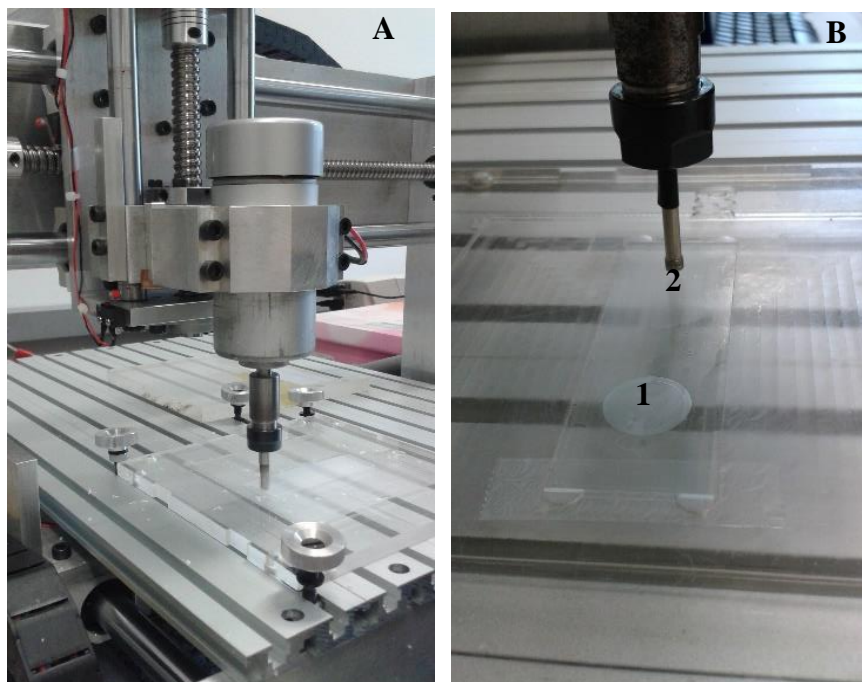


Figura 12. Processo de criação da cavidade na lâmina de vidro. A) Equipamento com fresa diamantada. B) perfuração da cavidade desejada (1) de Ø=13 mm e h=125 μm, por abração uma fresa diamantada sob a lamina de vidro (2).

Como ilustrado na Figura 13, a lâmina de vidro com a área vazia circular (Ø=13 mm e h=125 μm), usada para conter o pó de TiO₂, foi fixada em uma placa de Petri de vidro. Uma suspensão de TiO₂-P25 1% m/v em etanol foi depositada na cavidade circular da lâmina de vidro. A deposição foi conduzida em duas etapas, cada uma com 50 μL da suspensão, seguida pela evaporação do solvente em estufa a 60°C por 10 min (α). A mistura PDMS:agente de polimerização (10:1) degaseificada foi vertida sobre a superfície da lâmina de vidro contendo a camada de P25 previamente depositada (β). Em seguida, o conjunto (γ) foi levado para estufa a 60°C por 30 min. Posteriormente, o elastômero curado foi cortado com um bisturi e retirado da lâmina, gerando assim, o compósito fotocatalítico PDMS/TiO₂ com relevo circular de ≈124 μm de altura e 13 mm de diâmetro (δ), adaptável às celas mesofluídicas e utilizado para construção de M1.

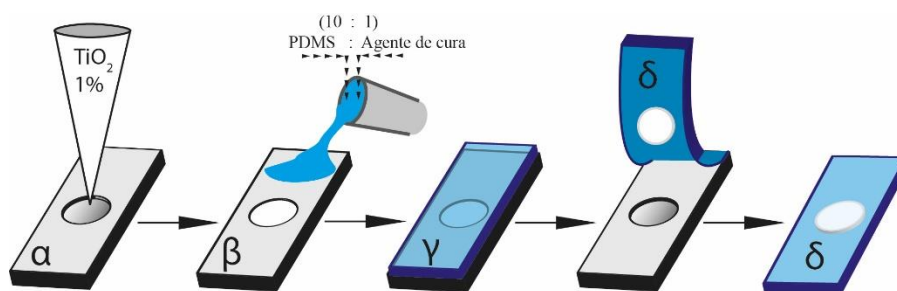


Figura 13. Etapas de formação do composto PDMS/TiO₂: (α) deposição de TiO₂ (1% m/v) na área circular da lâmina de vidro; (β) revestimento do molde com camada de TiO₂ com a mistura desgaseificada de PDMS e agente de cura (10:1); (γ) cura do polímero a 60°C durante 1 h; (δ) remoção do composto fotocatalítico PDMS/TiO₂.

Para a construção do microrreator fotocatalítico (volume interno de aproximadamente 10 µL e profundidade de 76 µm), o composto PDMS/TiO₂ (δ) foi cuidadosamente limpo com etanol usando um cotonete. O segundo modelo de PDMS (H) foi limpo com Extran® 5%, lavado com água ultrapura e seco em estufa a 60°C por 20 min, após banho de etanol em ultrassom por 10 min. Posteriormente, os dois modelos de PDMS (δ e H) foram tratadas com plasma de O₂ durante 3 min para promover a hidroxilação das superfícies. As superfícies de PDMS, ativadas por meio da formação de grupos Si-OH, foram sobrepostas e seladas. O microrreator fotocatalítico PDMS/TiO₂-PDMS foi posteriormente levado à estufa a 60°C durante 30 min para completar o processo de condensação entre os grupos Si-OH, Figura 14.

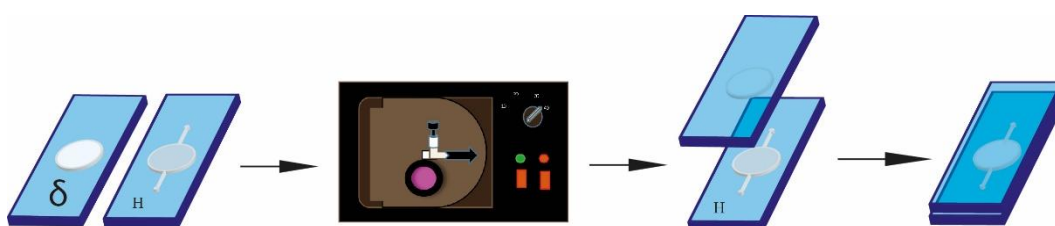


Figura 14. Etapas finais de prototipagem do microrreator fotocatalítico PDMS/TiO₂-PDMS: tratamento com plasma de O₂ e selagem dos moldes δ e H.

Para a construção de M2-20 µL, a mesma metodologia foi utilizada com a adaptação da lâmina α com uma cavidade de (Ø=13 mm e h=125 µm) para duas cavidades circulares com mesmas dimensões. Uma visão geral da metodologia adaptada para construção de M2 é descrita na Figura 15

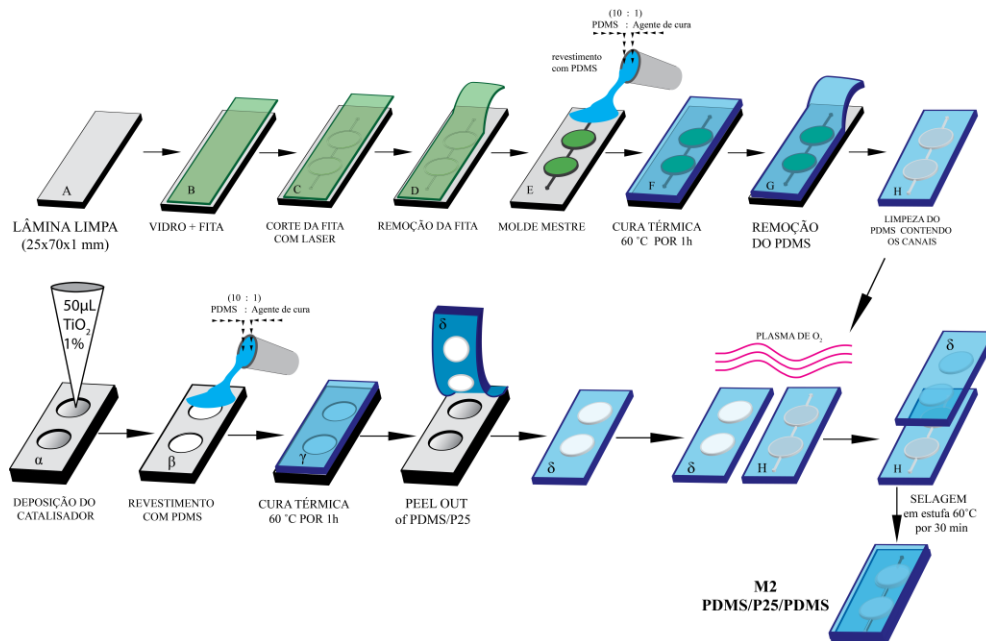


Figura 15. Prototipagem de dispositivos microfluídico M2 a partir da adaptação de α com uma para duas cavidades circulares. (A) Lâmina de vidro limpa; (B) colagem de 4 camadas de fita no vidro totalizando 200 μm de altura; (C) corte da fita com laser de CO_2 ; (D) remoção da fita para obter o molde mestre; (E) molde mestre. (F) cura do polímero a 60 °C durante 1 h; (G) corte e remoção do negativo de PDMS com microcanais com relevo de 200 μm de altura; (H) PDMS com microcanais. (α) deposição de 50 μL de TiO_2 em etanol (1% p/v) nas duas cavidades circulares; (β) revestimento do molde com camadas de TiO_2 com a mistura desgaseificada de PDMS e agente de cura (10:1); (γ) cura do polímero a 60 °C durante 1 h; (δ) remoção do composto fotocatalítico PDMS/ TiO_2 . Sob o plasma de O_2 , as duas superfícies PDMS são ativadas para serem seladas para a criação do microrreator (M2) PDMS/P25/PDMS. Sem o revestimento de película TiO_2 na camada PDMS, obteve-se o microrreator controle.⁶⁸

3.2.2. Prototipagem mesorreatores para *scale-up*

Para fazer o *scale-up* do reator fotocatalítico de fluxo contínuo em mesoescala foram fabricados três mesorreatores fluídicos (MRFs), todos com uma câmara fotocatalítica com 13 mm de diâmetro, e diferentes profundidades (8 mm, 6 mm e 4 mm), com capacidades volumétricas de 1000 μL , 800 μL e 500 μL respectivamente. O meso-1000 μL e meso-800 μL foram produzidos a partir de um bloco de polímero polieterecetonato (PEEK) (Figura 16A-B). Devido a pequena grossura do meso-500 μL (Figura 16C), o MRF foi obtido com uma impressora 3D baseada em técnica de estereolitografia. Os MRFs foram facilmente montados através de um sistema de vedação com os seguintes componentes: composto fotocatalítico PDMS/ TiO_2 , cela de fluxo, vidro e suporte de aço com furo traseiro. No mesmo sistema foi possível substituir o composto

fotocatalítico por um vidro de microscópio limpo e usar como controle para o sistema mesofluídico para observar o fenômeno da fotólise no sistema.

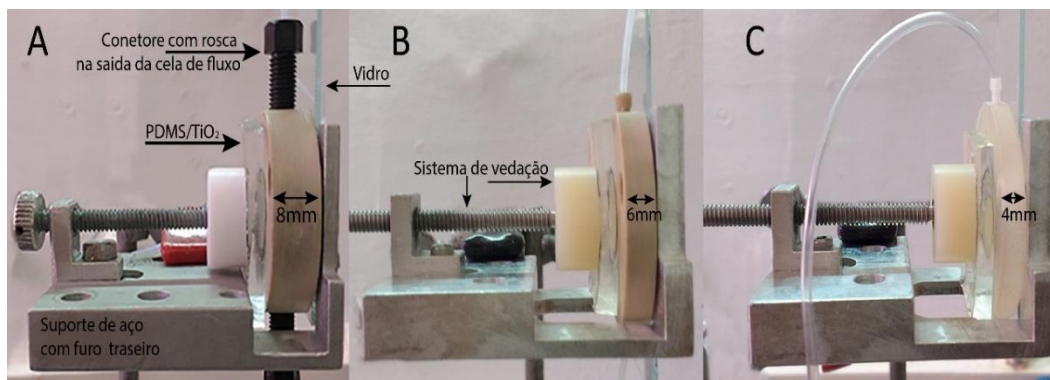


Figura 16. *Scale-up* de mesorreatores fotocatalíticos: A) Meso-1000 μL ; B) Meso-800 μL ; C) Meso-500 μL . O suporte de aço com o sistema de parafusos permite alinhar e montar todos os componentes: composto PDMS/ TiO_2 , a célula de fluxo e a lâmina de vidro.

3.2.3. *Scale-up e numbering-up*

Uma visão geral do sistema de *scale-up* de mesorreatores e *numbering-up* de microrreatores a ser desenvolvida neste trabalho está representada na Figura 17.

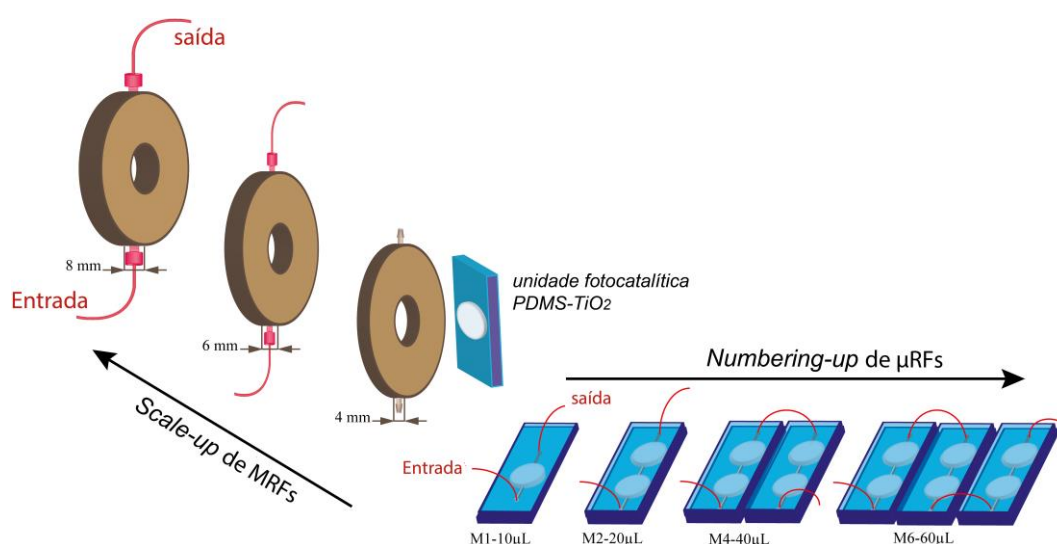


Figura 17. Esquema *scale-up* para mesorreatores e *numbering-up* para microrreatores adotado neste trabalho.

Como mostrado na Figura 17. O estudo de *scale-up* foi feito a partir do aumento da capacidade volumétrica dos mesorreatores (500 – 1000 μL). Para o

estudo de *numbering-up*, um aumento do número de câmaras fotocatalíticas foi realizado a partir da conexão de até 6 unidades de microrreator (M1-10 μL). O sistema de microrreator multi-fotocatalítico (M4-40 μL) e (M6-60 μL), com uma abordagem de numeração serial, foi construído conectando duas ou três placas modulares de microrreator (M2-20 μL).

3.2

Resultados e discussão

3.2.1

Caracterização do compósito PDMS-TiO₂

O padrão de difração de raios-X (DRX) de PDMS/TiO₂, apresentado Figura 18, a partir do refinamento Rietveld do padrão de DRX, mostrou que o teor de anatase e rutilo (88%: 12%) no compósito fotocatalítico é compatível com a composição do P25 comercial (Evonik). As linhas de difração mais intensas foram medidas em 25,3° (101) e 27,4° (110), para anatase e rutilo, respectivamente.¹⁷⁷

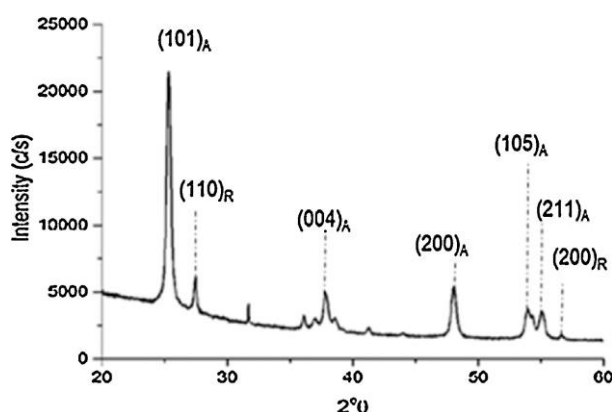


Figura 18. Difratograma de DRX do compósito fotocatalítico TiO₂/PDMS.

O compósito fotocatalítico PDMS/TiO₂ também foi caracterizado pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS, do inglês *energy dispersive X-ray spectroscopy*), Figura 19. A imagem MEV, vista de cima, apresenta uma porção mais escura caracterizada pelo suporte PDMS, enquanto a porção mais brilhante com contornos circulares no lado direito da imagem representa TiO₂ impregnado no PDMS.

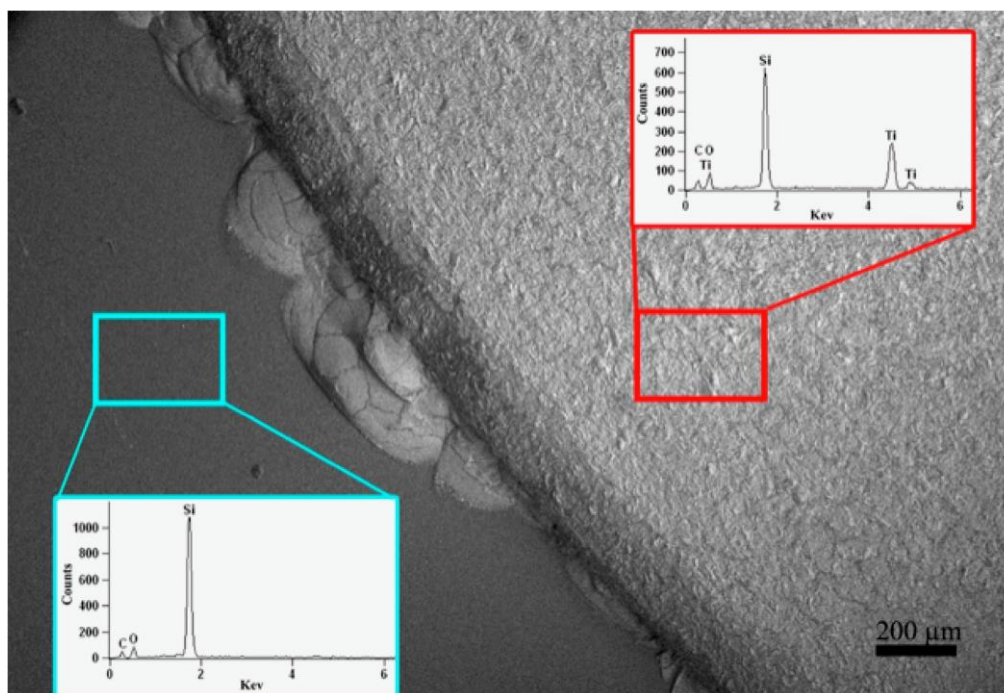


Figura 19. Imagem MEV e espectro de EDS do compósito PDMS/TiO₂ do compósito fotocatalítico circular.

A Figura 20, apresenta a imagens MEV de uma seção transversal do compósito PDMS/TiO₂. Foi possível estimar a espessura da camada fotocatalítica e a deposição de TiO₂ em aproximadamente 125 μm e 6,4 μm, respectivamente. O espectro EDS inserido na parte superior da Figura 20B, confirma a presença e boa adesão do semicondutor TiO₂ à matriz polimérica, o que evita a lixiviação do catalisador na interação com o meio de reação, recorrente em dispositivos obtidos pelo processo de calcinação.⁴

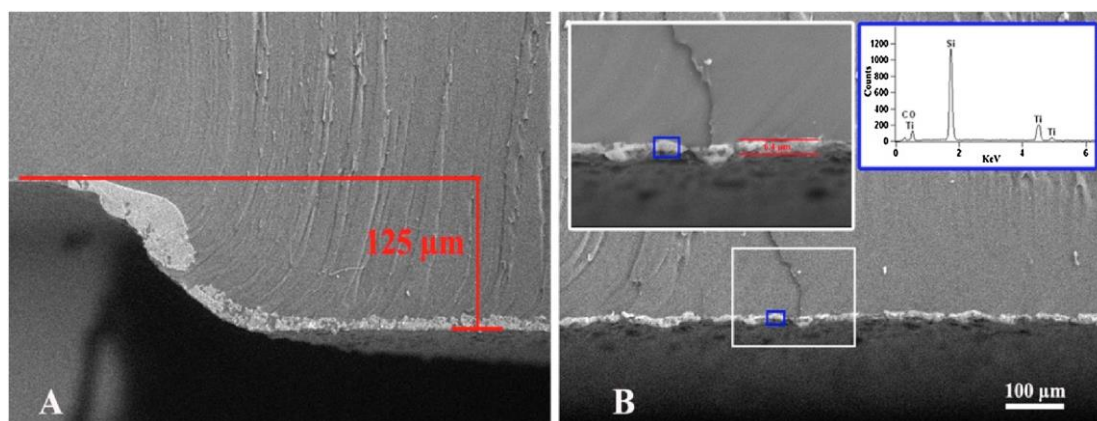


Figura 20. Seções transversais do compósito PDMS/TiO₂ contendo a espessura da placa fotocatalítica elementar circular (A) e do revestimento de filme de TiO₂ no suporte PDMS (B), respectivamente. O espectro EDS, inserido na parte superior em B, confirma a presença de Ti e Si.

A partir de uma observação qualitativa das imagens MEV, a camada fotocatalítica do compósito PDMS/TiO₂-P25 apresentou indicações de uma superfície porosa, o que aumentaria a superfície específica das partículas de TiO₂. Nesse caso, para calcular a relação área/volume da superfície fotocatalítica, foi feita uma simplificação considerando a superfície fotocatalítica como uma camada semicondutora não porosa com uma área superficial nominal de 1,33 cm².

A caracterização por Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (UV-vis/DRS) foi utilizada para verificar a influência do suporte nas propriedades do P25 no compósito fotocatalítico. De acordo com os espectros de refletância difusiva, o perfil do P25 do compósito é igual ao encontrado para o P25 comercial, apresentando intervalo de banda de 3,20 eV, como mostra o espectro inserido na parte inferior da Figura 21B. A energia do *band gap* (E_{bg}) do compósito PDMS-P25 foi determinada pela função de Kubelka-Munk,¹⁷⁸ considerando a transição indireta. O valor está de acordo com outros relatados na literatura.¹⁷⁹ Nesse contexto, confirmou-se que a propriedade do fotocatalisador não foi alterada pelo PDMS, que funciona apenas como suporte à imobilização do TiO₂.

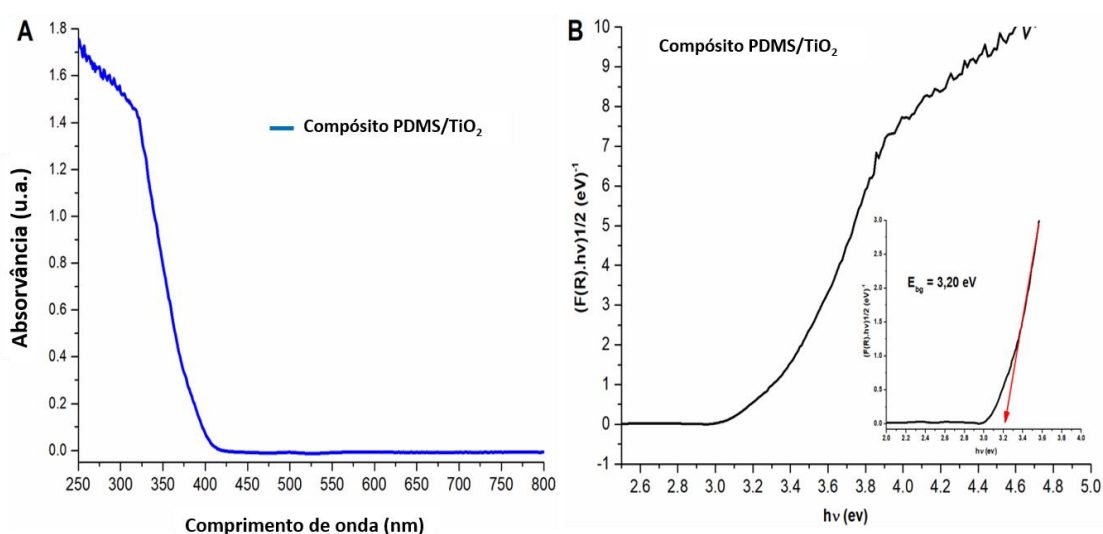


Figura 21 Caracterização do compósito PDMS/TiO₂: (A) absorvância de UV-Vis/DRS na faixa de 250 a 800 nm e (B) determinação do *band gap* pela função Kubelka-Munk ($E_{bg} = 3,20$ eV)

3.2.2.

Estudo da atividade fotocatalítica

Os testes fotocatalíticos tanto com dispositivos micro- (M1-M6) quanto com mesofluidicos (Meso 1000-Meso 500 μ L), foram realizados em triplicata, utilizando

um sistema de bomba peristáltica para uma injeção contínua em *loop* de 10 mL da solução do corante orgânico, como apresentado na Figura 22.

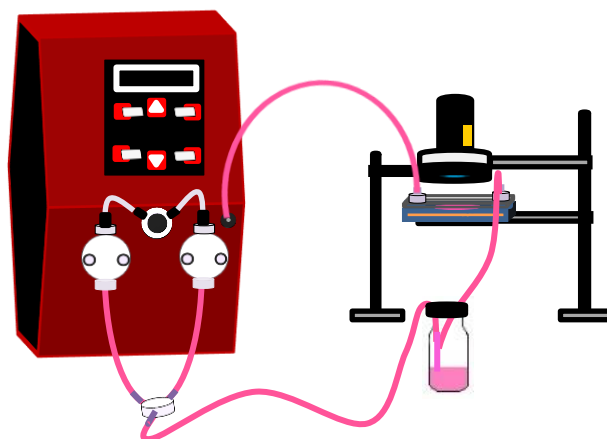


Figura 22. Sistema de bombeamento peristáltico em *loop* da solução do corante orgânico RB.

Os 10 mL da solução de corante orgânico na ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, as taxas de fluxo ($0,05 - 1,0 \text{ mL min}^{-1}$) e o tempo de exposição ($0,5 - 16 \text{ h}$), foram mantidos constantes para comparar o desempenho dos sistemas pelas abordagens de *scale-up* e *numbering-up*. A potência de irradiação ($12,5 \text{ mW cm}^{-2}$) com lente convergente variou de $1,8$ a $5,3 \text{ mW cm}^{-2}$ entre os dispositivos devido as distâncias entre os dispositivos e a fonte LED, decorrente dos ajustes da configuração experimental para melhor aproveitamento da luz na abordagem *numbering-up*: M1 (15 mm), M2-M6 (35 mm) e mesos (3 mm), como ilustrado na Figura 23.

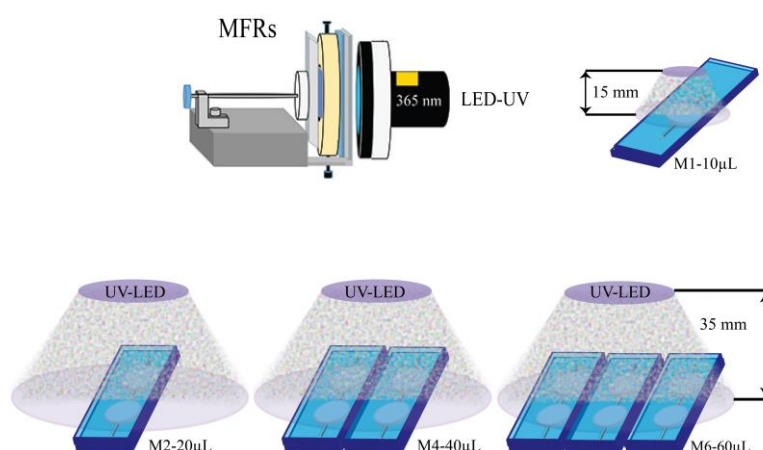


Figura 23. Ilustração de MRFs, M1 e μ RmFs (M2-M6) mostrando a distância entre a célula de fluxo e a fonte de radiação UV.

A fotodegradação dos corantes orgânicos foi monitorada observando-se a variação da absorvância nos comprimentos de onda 553 nm e 663 nm das soluções rodamina B (RB) e azul de metileno (MB), respectivamente, e a porcentagem de degradação (D%) foi determinada através da Equação 5:

$$D\% = \frac{[A_0 - A_t]}{(A_0)} \times 100 \quad 5$$

onde, A_0 é a absorvância da solução estoque (inicial) de corante antes da fotodegradação ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), A_t é a absorvância após certo tempo de irradiação UV. Os resultados da fotólise (ausência de TiO_2) e das reações fotocatalíticas para os MRFs (Meso-500, -800 e -1000 μL) e μRmF (M1-10, M2-20, M4-40 e M6-60 μL) em três taxas de fluxo diferentes, são apresentadas na Figura 24A-D.

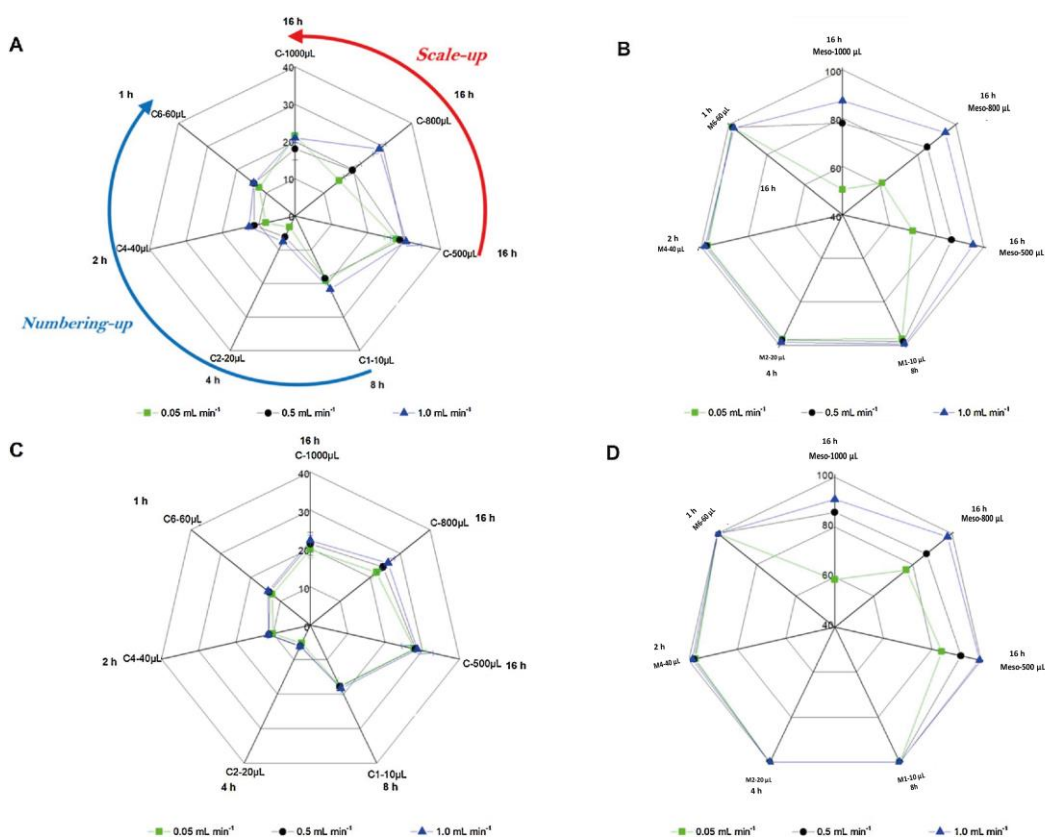


Figura 24. Fotodegradação de 10 mL de solução de rodamina B (A) e azul de metileno ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) (B) em dispositivos micro- (M10-60 μL) e mesofluidicos (Meso-500-1000 μL) sob irradiação UV em diferentes taxas de fluxo (0,05 - 1,0 mL min⁻¹).

Ao aumentar a capacidade volumétrica dos MRFs, foi observada uma forte redução da eficiência de fotodegradação considerando o tempo consumido para atingir a degradação máxima, entre 90 e 100%. Os dispositivos mesofluídicos precisaram de 16 horas em comparação com o dispositivo microfluídico M1, que precisou de apenas 8 horas, para degradar totalmente os 10 ml de solução de corante. Isso significa que a abordagem de *scale-up* mostrou o pior desempenho. É importante ressaltar que a mesma superfície catalítica nominal ($1,32 \text{ cm}^2$) foi utilizada em todos os dispositivos, no entanto, o volume interno de cada dispositivo é diferente um do outro, o que gera diferentes efeitos de fotodegradação em cada dispositivo. Com a abordagem de *numbering-up* de M1 a M6, foi observado um aumento da atividade fotocatalítica, assim como, a redução do tempo de reação de 8 para 1 h. Com os MRFs, Meso-1000, 800 e 500 μL , bombeando continuamente uma solução de RB em $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, observou-se um valor de D(%) de 77,9%, 85,0% e 86,4% em 16 h de reação, respectivamente. Entretanto, com μRmF (M1-10, M2-20, M4-40 e M6-60 μL), os D% de 98,3%, 97,5%, 97,6% e 98,1% foram atingidos em 8, 4, 2 e 1 h, respectivamente, para a mesma vazão.

Utilizando MB ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), nas mesmas condições de fluxo e tempo de análise do corante RB, observou-se que os valores de fotodegradação também seguiram o mesmo perfil de RB, Figura 23B-C. A $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; MRFs (1000, 800 e 500 μL) obtiveram D(%) de 85,9%, 87,0% e 91,8% em 16 h, enquanto que os μRmF (M1-10, M2-20, M4-40 e M6-60 μL), atingiram D(%) de 100% em 8, 4, 2 e 1 h, respectivamente. Dado que cada sistema fotocatalítico foi reutilizado 9 vezes, observa-se uma queda menor de eficiência após cada ciclo e a variação de fotodegradação durante o teste em triplicata com MFRs foi de cerca de 0,7% a $0,05 \text{ mL min}^{-1}$, 1,0% a $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e 1,2% a $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e em μRmF foram 0,2% a $0,05 \text{ mL min}^{-1}$, 0,3% a $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e 0,5% a $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. A queda de eficiência pode estar relacionada à erosão das nanopartículas e/ou acúmulo de produtos de decomposição nos locais ativos. Os testes foram repetidos em duplicata com cada dispositivo sendo reciclado por 3 vezes para confirmar a reprodutibilidade dos processos de microfabricação e fotodegradação.

A Tabela 1, mostra o resumo dos valores médios de D(%) e controles, mostrados anteriormente na Figura 24. As taxas de fotodegradação por fotólise de RB encontradas variaram de 19,0 a 25,8% em MRFs e 4,2 a 15,5% em μRmF . Foi observada uma maior porcentagem de fotólise para MB. Os controles mostraram que a solução aquosa de MB possui valores de fotólise (%) ligeiramente maiores que os da solução de RB, de 21,2 a 28,1% e de 6,1 a 17,8% para MRFs e μRmF , respectivamente, indicando que a solução de BM degrada com maior facilidade

quando exposta somente à luz UV (31). Comparando o comportamento de fotólise nos dispositivos meso e microfluídicos, os MRFs sempre geram uma fotodegradação molecular mais alta. Esta tendência pode ser justificada por três fatores: tempo de irradiação, volume interno e distância entre a superfície catalítica e a fonte de radiação UV.

Tabela 1. Valores de fotodegradação (D%) para 10 mL de uma solução de azul de metileno e rodamina ($1,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) a 0,5 mL min⁻¹ em micro e mesorreatores com e sem fotocatalisador.

	Meso-1000 μ L	Meso-800 μ L	Meso-500 μ L	M1-10 μ L	M2-20 μ L	M4-40 μ L	M6-60 μ L
Tempo (h)		16		8	4	2	1
(D%) RB	77,9 \pm 2,2	85,0 \pm 0,3	86,4 \pm 0,7	98,3 \pm 0,4	97,5 \pm 0,1	97,6 \pm 0,7	98,1 \pm 1,0
Fotólise (%) RB	19,0 \pm 2,1	21,5 \pm 2,5	25,8 \pm 0,3	15,5 \pm 0,7	4,2 \pm 0,7	8,2 \pm 0,7	12,1 \pm 0,7
(D%) MB	85,9 \pm 1,2	87,0 \pm 0,4	91,8 \pm 0,9	100 \pm 0,0	100 \pm 0,0	100 \pm 0,0	100 \pm 0,0
Fotólise (%) MB	21,2 \pm 1,3	24,3 \pm 2,2	28,1 \pm 0,2	17,8 \pm 0,2	6,1 \pm 0,7	11,1 \pm 0,7	13,8 \pm 0,7

A longa exposição UV (16 h), aumenta a degradação da molécula. Com maior volume interno relacionado às diferentes profundidades das celas de fluxo, em uma mesma taxa de fluxo, o MRF apresenta duas desvantagens: um aumento do caminho óptico e uma diminuição da velocidade do fluido, ambos fatores, convergem para ter um maior número de moléculas expostas a um período prolongado sob irradiação UV. Além disso, destaca-se que para o microrreator individual M1, a irradiação óptica é maior em comparação com os μ RmFs (M2-M6), que apresentam 35 mm de distância da fonte. Isso pode justificar a diferença de percentagem na fotólise entre eles. Olhando para a pequena diferença de (%) fotólise entre M2, M4 e M6, pode-se afirmar que com aumento da superfície catalítica, as moléculas orgânicas em M6 podem sofrer rápida degradação sob irradiação mesmo que em tempo reduzido (1h). Para uma compreensão profunda de como a abordagem de *scale-up* e *numbering-up* pode influenciar no desempenho fotocatalítico dos MRFs versus μ RmFs, deve-se considerar alguns fatores importantes: 1) relação área superficial do catalisador/volume interno do dispositivo; 2) caminho óptico e irradiância que atinge a superfície catalítica; 3) taxa de fluxo, e número de Damköhler e Péclet.

3.2.3.

Relação superfície catalítica/volume interno do dispositivo (caminho óptico e irradiância que atinge a superfície catalítica)

O melhor desempenho de fotodegradação foi observado para os μ RmFs que apresentaram maior relação área superficial do fotocatalisador/volume (S:V) em comparação com os MFRs (Tabela 2). Considerando o intervalo de valores entre 1,33 e 133 cm^2/cm^3 resultante da mudança de meso para microescala, os μ RmFs têm um S:V 100 vezes superior ao MFRs. μ RmFs com menores câmaras fotocatalíticas em comparação com MFRs, apresentam rápida transferência de massa para a superfície catalítica e maior probabilidade de adsorção de moléculas na reação superficial durante o fluxo. Ao mesmo tempo, o menor caminho óptico permite a chegada de um maior número de fótons na área específica fotocatalítica. Todos esses fatores proporcionam uma maior conversão molecular em menor tempo.¹⁸⁰

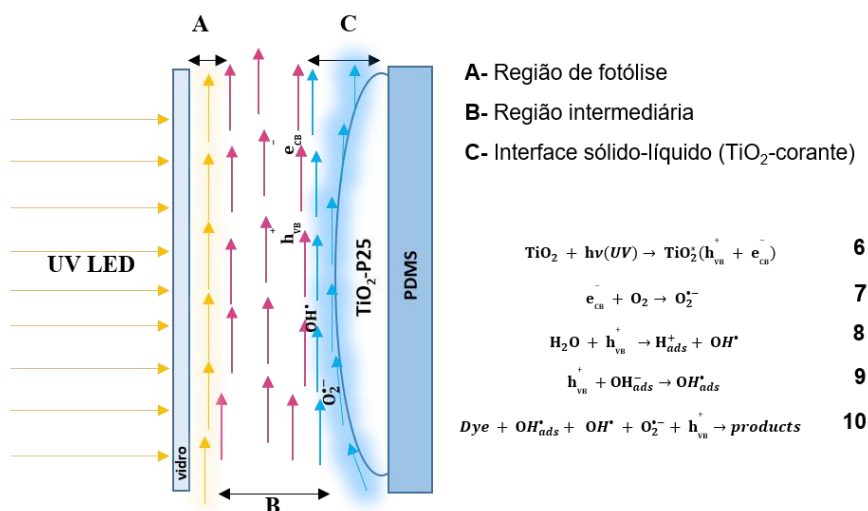
Tabela 2. Relação superfície-volume (S:V) para MFRs e μ RmFs

Área/volume [cm^2/cm^3] para dispositivos meso- e microfluídicos						
MFRs			μ RmFs			
Meso-1000 μL	Meso-800 μL	Meso-500 μL	M1-10 μL	M2-20 μL	M4-40 μL	M6-60 μL
1,33	1,66	2,65	133			

Ao contrário do que ocorre nos sistemas microfluídicos, nos MFRs ocorre menor interação das moléculas do corante com a superfície do TiO_2 , devido à combinação entre o aumento do caminho ótico, redução da irradiância pelo aumento do caminho óptico e menor transferência de massa para a absorção molecular nos sítios fotocatalíticos. Todos esses fatores aumentam o tempo de reação fotocatalítica¹⁸¹. No Esquema 9, uma ilustração simples mostra três regiões (A, B e C) que constituem o caminho óptico para o fóton e a transferência molecular para a superfície de TiO_2 . A região A é o ponto de acesso com maior intensidade do campo eletromagnético onde os efeitos da fotólise são provavelmente predominantes. A região B é a zona intermediária, que é variável em tamanho, dependendo dos meso/microdispositivos utilizados. A região C está próxima da interface sólido-líquido onde ocorre a reação fotocatalítica quando as moléculas são adsorvidas no TiO_2 .

Quando energia suficiente para promoção de um elétron da BV para BC atinge a superfície da área circular fotocatalítica conectada ao mesorreator, ocorre

a formação do par elétron-vacância (h_{BV}^+ e e_{BC}^-), Equação 6, induzindo a formação de espécies oxidantes reativas (OH_{ads}^* , OH^* e $O_2^{\bullet-}$, Equações 7-10) que conjuntamente promovem a degradação das moléculas de RB e MB em solução aquosa. A reação fotocatalítica ocorre na interface líquido-sólido (C), a transferência de massa a partir do volume do líquido para a superfície do catalisador e a quantidade de luz que chega ao catalisador desempenham um papel importante na taxa global do processo ¹⁸².



Esquema 9. Representação de uma célula de fluxo mesofluídica e os efeitos da capacidade volumétrica no processo de fotocatalise.

Usando a Equação 11, na Tabela 3, foi possível calcular a irradiância óptica (I) que atinge a superfície fotocatalítica após a absorção molecular do corante orgânico no caminho óptico das câmaras de fluxo dos dispositivos meso- e microfluídicos.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon lc} \quad 11$$

onde: I_0 é a irradiância medida na entrada da câmara de fluxo ($mW\ cm^{-2}$), ϵ é a constante de absorvidade do corante orgânico, (l) o caminho óptico ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$), c é a concentração da solução do corante ($mol\ L^{-1}$). Os coeficientes de absorção molar de RB e MB foram obtidos a partir das curvas de calibração das respectivas

soluções dos corantes com um intervalo de concentração de $3.0 \times 10^{-6} - 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, Anexo B, Figura 68).

Para cada configuração experimental, a irradiância I_0 , determinada com um medidor de potência óptica. Conforme mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (seção experimental), a distância entre a superfície do fotorreator e a fonte de radiação UV variou dependendo da configuração do experimento: para MFRs e M1, essa distância foi de cerca de 15 mm, enquanto para os μRmFs foi de cerca de 35 mm.

Tabela 3. Avaliação da irradiância óptica (I) na superfície fotocatalítica após a passagem pelas diferentes células de fluxo, calculada pela Equação 11. A irradiância (I_0) na entrada da célula de fluxo foi determinada com um medidor de potência óptica a 15 mm e 35 mm como indicado na Figura 23.

Irradiação óptica (I) na superfície catalítica [mW cm^{-2}]					
Dispositivo	Meso-1000 μL	Meso-800 μL	Meso-500 μL	M1	M2-M6
I_0 [mW cm^{-2}]	5,3				1,8
caminho óptico (l)	8 mm	6 mm	4 mm	75 μm	75 μm
I_0 [mW cm^{-2}] RB	3,0	3,4	4,0	5,3	1,8
I_0 [mW cm^{-2}] MB	2,6	3,1	4,0	5,3	1,8

Nesse sentido, aumentando o caminho óptico, a irradiância da radiação UV na interface sólido-líquido (l), onde ocorre a reação fotocatalítica, é reduzida. Parte da radiação é absorvida pelas moléculas, algumas podem ser espalhadas e refletidas através das câmaras da célula de fluxo.¹⁸³ A pequena profundidade do microrreator preserva a irradiância da irradiação UV incidente (I_0).

3.2.4.

Vazão e número de Reynolds, Péclet e Damköhler (Da_{II})

O número de Reynolds indica o regime de fluxo, e é um fator importante nas questões da química em fluxo, tais como, a transferência de massa, a mistura e o tempo de residência no reator de fluxo, todos eles influenciam na eficiência fotocatalítica do sistema de fluxo^{184, 184–187}. Com a variação da taxa de fluxo (0,05–1,0 mL min^{-1}) e os diâmetros hidráulicos dos dispositivos, foi possível calcular o número de Reynolds para cada dispositivo, através do rearranjo da Equação 1 (já discutida na seção 2.2.1), descrita abaixo.

$$Re = \frac{\rho v D_h}{\mu} = \frac{\rho Q D_h}{h d \mu} = 4 \frac{\rho Q}{\mu (d + h)} \quad 1$$

onde, ρ é a densidade da água (kg m^{-3}), v é a velocidade de fluxo (m s^{-1}), D_h , é o diâmetro hidráulico do dispositivo de seção retangular ($D_h = 4\text{Area}/\text{Perímetro}$),¹⁸⁸, μ é a viscosidade da água (N s m^{-2}), Q é a taxa de fluxo (mL min^{-1}), h e d são referentes à altura e diâmetro do dispositivo, respectivamente.

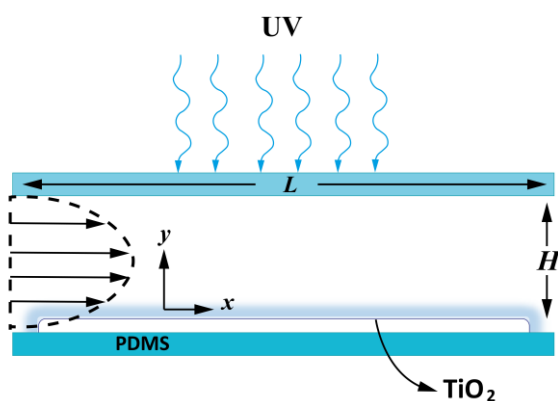
Todos os números de Reynolds são mostrados na Tabela 4. Os MFRs apresentaram valores de $0,079 \leq Re \leq 1,95$ e $\mu\text{PCMRs } 0,13 \leq Re \leq 2,52$, indicando que o fluxo em todos os dispositivos permaneceu dentro do regime laminar mesmo após aumentar a taxa de fluxo 20 vezes ($0,05$ a $1,0 \text{ mL min}^{-1}$)^{189–193}. No entanto, como representado na Tabela 4, a porcentagem de fotodegradação de RB ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) na MFR foi significativamente melhorada, aumentando a taxa de fluxo, atingindo valores de $D(\%) \geq 95\%$, enquanto que na μPCRMR , $D(\%)$ foi quase independente variando a variação do fluxo, $97,0 \leq D(\%) \leq 99,5\%$. Como esperado, o mesmo desempenho de fotodegradação foi observado para a solução MB, não relatada aqui.

Tabela 4. Número de Reynolds dos dispositivos micro e mesofluídicos em $0,05$ - $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e respectivos valores de $D(\%)$.

dispositivo	Diâmetro hidráulico (D_h)	Re / $D(\%)$ RB		
		0.05 mL min^{-1}	0.5 mL min^{-1}	1.0 mL min^{-1}
Meso-1000 μL	9,90 mm	0,079/ 50,5%	0,79/ 77,9%	1,58/ 87,2%
Meso-800 μL	8,20 mm	0,087/ 61,1%	0,87/ 85,0%	1,74/ 94,6%
Meso-500 μL	6,10 mm	0,097/ 70,0%	0,98/ 86,4%	1,95/ 95,5%
M1-10 μL	0,15 mm	0,13/ 97,0%	1,26/ 98,3%	2,52/ 99,5%
M2-20 μL	0,15 mm	0,13/ 97,2%	1,26/ 97,5%	2,52/ 98,4%
M4-40 μL	0,15 mm	0,13/ 97,2%	1,26/ 97,6%	2,52/ 98,6%
M6-60 μL	0,15 mm	0,13/ 98,3%	1,26/ 98,1%	2,52/ 97,6%

Somente os valores da constante da taxa de reação (k), expressa em min^{-1} , não é suficiente para avaliar a influência do transporte de massa no compósito fotocatalítico de $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Fato esse relatado anteriormente por Visan e colaboradores (2014) em estudos de modelagem de microrreatores fotocatalíticos.¹⁹⁴

Alguns trabalhos de modelagem de microrreatores relatam a importância de considerar as limitações da transferência de massa, usando outros parâmetros, tais como: constante da taxa de reação superficial intrínseca (k''), segundo número de Damköhler (Da_{II}), módulo de Thiele e número de Péclet (Pe).¹⁹⁵ A transferência de massa dentro dos dispositivos meso- e microfotocatalíticos, desenvolvida neste trabalho, foi avaliada pelo segundo número de Damköhler e número de Péclet, adotando-se modelos 2D dos dispositivos, como representado no Esquema 10, similares as desenvolvidas por Visan et al.¹⁹⁴ e Rafieian et al.⁵⁶ Portanto, a direção do fluxo da solução de corante orgânico é perpendicular à direção da difusão, onde a convecção é governada por um perfil de fluxo parabólico, enquanto a difusão ocorre apenas na direção y , como mostrado no Esquema 10.



Esquema 10. Representação 2D dos processos de difusão e advecção em dispositivos meso- e microfluidicos, de acordo com Visan et al. (2014), e Rafienian et al., (2015)

Os números Da_{II} e Pe foram calculados usando as Equações 2 e 3, descritas anteriormente na seção 2.2.1. A Tabela 5, resume todos valores de Da_{II} calculados para RB, e na Tabela 6, todos os números de Péclet calculados para os corantes orgânicos RB e BM, em diferentes tamanhos de células de fluxo e vazão.

Tabela 5. Valores de Da_{II} e constante da taxa de reação da superfície intrínseca (k'') para RB. O coeficiente de difusão da rodamina B em água é $2,52 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$

Área/volume (m)		Da_{II} para RB					
Vazão		0.05 mL min ⁻¹		0.5 mL min ⁻¹		1.0 mL min ⁻¹	
		k'' (m min ⁻¹)	Da_{II}	k'' (m min ⁻¹)	Da_{II}	k'' (m min ⁻¹)	Da_{II}
Meso-1000 µL	7.5×10^{-3}	5.8×10^{-6}	1.8	1.4×10^{-5}	4.3	1.5×10^{-5}	4.8
Meso-800 µL	6.0×10^{-3}	5.2×10^{-6}	1.2	1.3×10^{-5}	3.0	1.8×10^{-5}	4.3
Meso-500 µL	3.8×10^{-3}	4.9×10^{-6}	0.8	9.0×10^{-6}	1.4	1.5×10^{-5}	2.4
M1-10 µL	7.5×10^{-5}	5.3×10^{-7}	1.6×10^{-3}	1.4×10^{-6}	4.0×10^{-3}	1.1×10^{-6}	3.4×10^{-3}
M2-20 µL	7.5×10^{-5}	9.0×10^{-7}	2.7×10^{-3}	1.3×10^{-6}	3.8×10^{-3}	1.4×10^{-6}	4.1×10^{-3}
M4-40 µL	7.5×10^{-5}	1.1×10^{-6}	3.1×10^{-3}	3.0×10^{-6}	8.9×10^{-3}	3.0×10^{-6}	9.1×10^{-3}
M6-60 µL	7.5×10^{-5}	5.1×10^{-6}	1.5×10^{-2}	6.0×10^{-6}	1.8×10^{-2}	7.1×10^{-6}	2.1×10^{-2}

Para entender o aumento de $D(\%)$ em MFRs com o aumento da taxa de fluxo, é necessário analisar a taxa de reação e a transferência de massa dentro dos dispositivos. Com o aumento da taxa de fluxo de 0,05 a 1,0 mL min⁻¹, os dispositivos mesofluídicos atingiram valores de $0,8 \leq Da_{II} \leq 4,8$ e $47,0 \leq Pe \leq 4931$. Esses valores mostram que a transferência de massa nos dispositivos mesofluídicos é governada por advecção, ou seja, a taxa de reação química é mais rápida do que os fenômenos de difusão do corante orgânico para a interface TiO₂ sólido-líquido. Porém, analisando o número de Pe (Tabela 6) também é possível observar que, aumentando a vazão de 0,05 para 1,0 mL min⁻¹, a transferência de massa por convecção é favorecida, pois depende da vazão.⁵⁶ Por outro lado, os μ RmFs obtiveram valores menores que os MFRs: $1,6 \times 10^{-3} \leq Da_{II} \leq 2,1 \times 10^{-2}$ e $0,9 \leq Pe \leq 46,2$, indicando que os processos de difusão são dominantes em relação à taxa de reação química, o que pode explicar o melhor desempenho de fotodegradação dos dispositivos microfluídicos.

Tabela 6. Pe para meso e microrreator em diferentes taxas de fluxo para diferentes corantes orgânicos

profundidade (H) m		Pe para RB e MB (L=b=13 mm)					
vazão		0.05 mL min^{-1} $8.3 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$		0.5 mL min^{-1} $8.3 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$		1.0 mL min^{-1} $1.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	
Corante		RB	MB	RB	MB	RB	MB
Meso-1000 μL	8×10^{-3}	93,9	246,5	939,2	2465,5	1878,5	4931,1
Meso-800 μL	6×10^{-3}	70,4	184,9	704,4	1849,1	1408,9	3698,3
Meso-500 μL	4×10^{-3}	47,0	123,3	469,6	1232,7	939,3	2465,5
M1-10 μL	$7,5 \times 10^{-5}$	0,9	2,3	8,8	23,4	17,6	46,2
M2-20 μL	$7,5 \times 10^{-5}$	0,9	2,3	8,8	23,4	17,6	46,2
M4-40 μL	$7,5 \times 10^{-5}$	0,9	2,3	8,8	23,4	17,6	46,2
M6-60 μL	$7,5 \times 10^{-5}$	0,9	2,3	8,8	23,4	17,6	46,2

É importante enfatizar que o maior efeito no processo de fotodegradação em todos os dispositivos se deve à relação área/volume, descrita anteriormente. Como pode ser observado na Figura 25 A, a eficiência de fotodegradação do Meso-500 μL , melhor desempenho entre os MFRs, é dependente da vazão. O mesmo comportamento foi observado para os demais MFRs. O aumento da taxa de fluxo provoca a redução do tempo de residência, e consequentemente, o aumento do número de passagens do corante orgânico pela superfície fotocatalítica. Por outro lado, a mudança na vazão foi menos relevante para o μRmF , como evidenciado pelo estudo feito com o M6-60 μL (Figura 25B).

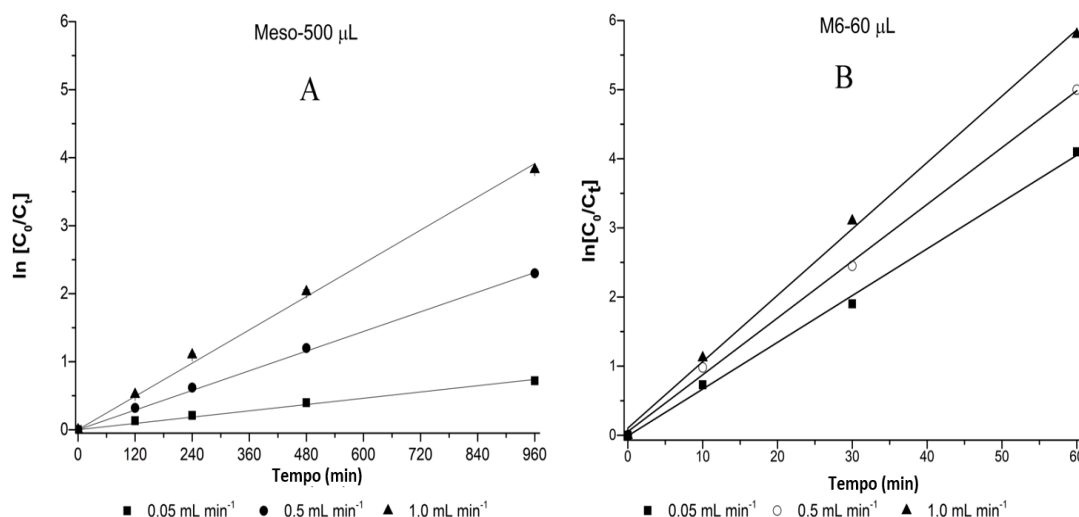


Figura 25. Cinética da degradação fotocatalítica de RB em função da variação da taxa de fluxo: (A) Meso-500 μL e (B) microrreator M6-60 μL .

O fator mais importante para melhorar o desempenho de fotodegradação da μRmF , como o M6-60 μL , foi aumentar a área de superfície, o que permite uma maior exposição aos locais fotocatalíticos com uma degradação máxima em apenas 1 h. Em ambos os casos, uma taxa de fluxo mais alta determina um tempo menor de residência da solução, o que reduz o envenenamento do fotocatalisador e preserva um número maior de sítios catalíticos ao longo do tempo.^{71,175}

3.2.5

Estudo cinético da fotodegradação de RB por *scale-up* de MFRs e *numbering-up* de μRmFs

O mecanismo de fotodegradação de RB e MB na presença de dióxido de titânio foi amplamente estudado e está bem estabelecido na literatura.^{196,197} O processo de fotocatalise heterogênea é um processo complexo que envolve diferentes espécies ao mesmo tempo, como corante orgânico, fragmentos de corante e espécies oxidantes. Durante um processo de fotodegradação, a ordem da reação pode mudar, no entanto, para simplificar o estudo, assumiu-se que as moléculas de corante originalmente estão em grande excesso em relação às outras espécies, adotando-se, portanto, uma cinética de pseudo-primeira ordem:¹⁹⁸

$$k = \frac{\ln (C_0/C_t)}{t}$$

11

onde, k representa a constante de velocidade de reação; \ln representa o logaritmo de base natural, t representa o tempo de reação efetiva, e C_0 e C_t representam a concentração inicial e a concentração da degradação no tempo t , respectivamente.^{67,199,200} É possível determinar a constante cinética (k) da reação de fotodegradação a partir da inclinação de $\ln(C_0/C_t)$ versus o tempo de irradiação (t) para meso- e microrreatores e comparar o desempenho dos dispositivos após o escalonamento em diferentes vazões. A cinética da fotodegradação de RB foi monitorada em MRFs por 2, 4, 8 e 16 h, enquanto para μ RmFs o tempo de análise variou de 0,5 a 4 h.

Nas Figura 26 e Figura 27 estão plotadas os gráficos de $\ln (C_0/ C_t)$ vs o tempo de irradiação para mostrar a cinética da fotodegradação de RB, respectivamente, para MRFs e μ RmFs a 0,05, 0,5 e 1,0 mL min⁻¹.

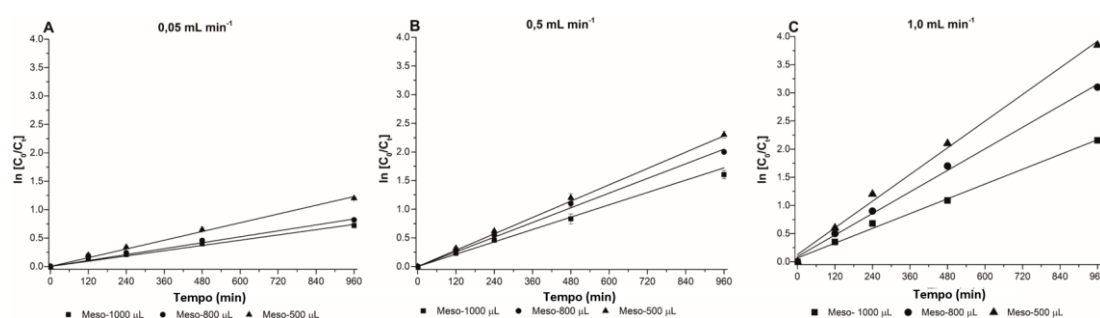


Figura 26. Cinética da degradação fotocatalítica de RB ($\ln (C_0/C_t)$ vs t) de 2 a 16 h para diferentes MFRs a 0,05 mL min⁻¹; 0,5 mL min⁻¹ e 1,0 mL min⁻¹ ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹).

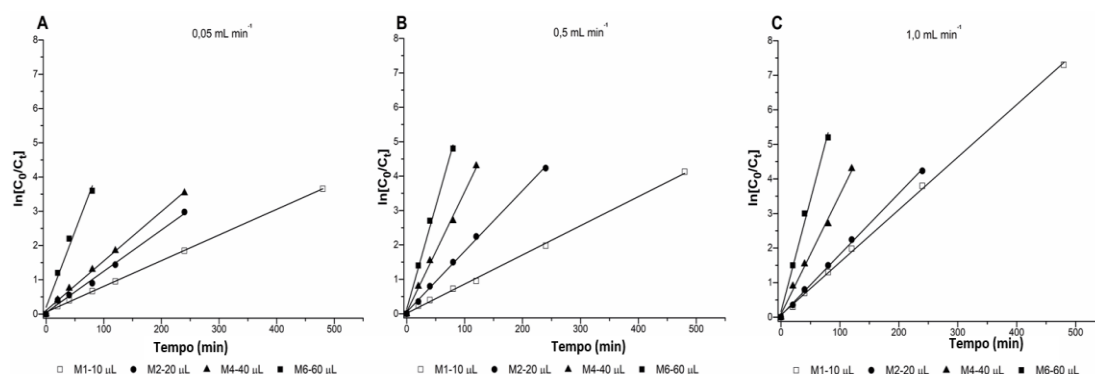


Figura 27. Cinética da degradação fotocatalítica de RB ($\ln (C_0/C_t)$ vs t) de 1 a 8 h para diferentes μ RmFs a 0,05 mL min⁻¹; 0,5 mL min⁻¹ e 1,0 mL min⁻¹ ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹).

Os mesorreatores apresentaram uma constante cinética entre $7,7 \times 10^{-4}$ e $4,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, enquanto o microrreator (M1-M6) mostrou uma constante cinética entre $7,0 \times 10^{-3}$ e $9,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Todos os resultados cinéticos obtidos em diferentes vazões estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7. Constantes cinéticas (k) e respectivos coeficientes de correlação (R^2) dos MRFs e μ RMFs na fotodegradação de RB ($C_0 = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes taxas de fluxo.

Constante cinética (k) da degradação fotocatalítica de RB						
Dispositivos	0.05 mL min ⁻¹		0.5 mL min ⁻¹		1.0 mL min ⁻¹	
	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)
Meso-1000 μ L	0,989	0,00077	0,995	0,0018	0,994	0,002
Meso-800 μ L	0,986	0,00087	0,997	0,0021	0,995	0,003
Meso-500 μ L	0,993	0,0013	0,999	0,0024	0,994	0,004
M1-10 μ L	0,997	0,007	0,995	0,008	0,999	0,015
M2-20 μ L	0,994	0,012	0,995	0,017	0,993	0,018
M4-40 μ L	0,992	0,014	0,998	0,040	0,994	0,040
M6-60 μ L	0,991	0,067	0,992	0,080	0,991	0,094

Considerando-se o melhor desempenho obtido com Meso-500 μ L e M6 em cada vazão, o microrreator apresentou k mais altas em comparação com o mesorreator, 23 vezes maior a 1,0 mL min⁻¹ e 51 vezes a 0,05 mL min⁻¹. A cinética da fotodegradação RB com uma abordagem *numbering-up* mostrou os melhores resultados em termos de eficiência fotocatalítica. O aumento do número de reatores por *numbering-up* em até 6 unidades (M6), sem necessidade da ampliação do volume interno da câmara fotocatalítica do dispositivo, reduziu proporcionalmente o tempo de fotodegradação.¹¹⁸ Essa condição aumenta a possibilidade de cada molécula ou subproduto foto-oxidado ser fotodegradado sucessivas vezes em uma única passagem pelas diferentes unidades fotocatalíticas conectadas.

3.2.6

Efeito do volume da solução de MB na cinética da fotodegradação

A cinética de fotodegradação de MB por μRmF (M6-60 μL) foi avaliada variando o volume inicial da solução de corante a uma taxa de fluxo fixa de 1,0 mL min^{-1} . Observou-se que o aumento volumétrico da solução de corante de 5,0 para 20 mL, diminuiu a porcentagem de fotodegradação. Para obter a fotodegradação total da concentração inicial de MB ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), foi necessário aumentar proporcionalmente o tempo de exposição UV da solução de MB (Tabela 8)

Tabela 8. Porcentagem de fotodegradação (D%) para os diferentes volumes de solução de Azul de metileno em microrreator múltiplo M6, com taxa de fluxo 1,0 mL min^{-1} .

Fotodegradação (D%) de MB ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)		
Volume	Tempo	D(%)
5 mL	30 min	100 \pm 0,0
10 mL	60 min	99,8 \pm 0,5
15 mL	90 min	99,7 \pm 0,4
20 mL	120 min	99,7 \pm 0,6

O efeito do aumento no volume inicial da solução na cinética de degradação fotocatalítica de MB em M6-60 μL , em diferentes volumes de MB a uma taxa de fluxo fixa de 1,0 mL min^{-1} , está descrita na Figura 28. A eficiência do dispositivo μRmF M6 diminuiu quando o volume inicial foi aumentado de 5 para 20 mL. Provavelmente, esse aumento deva provocar o envenenamento da superfície fotocatalítica, o que afeta negativamente o desempenho do dispositivo microfluídico, e leva a maiores tempos de exposição.

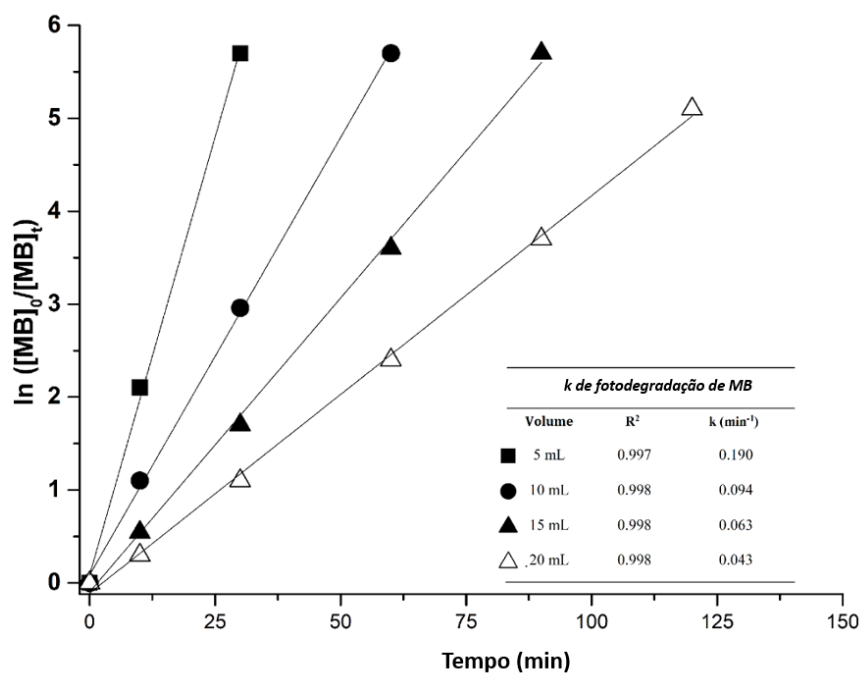


Figura 28. Efeito do volume inicial da solução de MB ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) na cinética de degradação fotocatalítica do MB (transformação linear $\ln(C_0/C_t)$ vs t) a taxa de fluxo fixa $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Na Tabela 9, é apresentada uma comparação do desempenho fotocatalítico de diferentes reatores de fluxo descritos na literatura para evidenciar a dificuldade de estabelecer uma referência para a eficiência de fotodegradação dos fotocatalisadores e/ou dispositivos fluídicos quando o volume da solução de corante é diferente.

Tabela 9. Comparação da configuração do experimento de fotodegradação com diferentes suportes/fotocatalisadores, volume inicial da solução e concentração da solução de corante, volume do dispositivo, sistema de irradiância, tempo de exposição, constante cinética e porcentagem de degradação do corante.

suporte/catalisador	Volume da solução de corante (mL)	[corante] Mol L ⁻¹	Volume do dispositivo (μL)	Tempo (min)	Irradiância (mW cm ⁻²)	k (min ⁻¹)	D(%)	Referência
Vidro-TiO₂	3,0	MB (1,0 × 10 ⁻⁵)	90,0	100	60,0	2,2	94	201
Quartzo-TiO₂	5,0	RB (3,0 × 10 ⁻⁷) MB (1,2 × 10 ⁻⁶)	-	20	300,0	0,002	61	202
Vidro-TiO₂	3,0	MB (1,2 × 10 ⁻⁵)	90,0	1,1	60,0	-	65	203
Fibras de vidro-TiO₂	-	MB (2,1 × 10 ⁻⁵)	50,0	2,0	540,0	0,5-2,3	94	204
PDMS/TiO₂	1,49 × 10 ⁻³	MB (2,4 × 10 ⁻⁶)	1,49	180	0,03/0,3	1920	100	194
Vidro-BiVO₄	-	MB (3,0 × 10 ⁻⁵)	10,0	140	0,03	1,86	-	200
PDMS/Si-TiO₂	1,0 × 10 ⁻³	MB (4,0 × 10 ⁻⁵)	1,49	100	0,03-0,3	13,21	90	56
PDMS/TiO₂	1,0 × 10 ⁻³	MB (6,0 × 10 ⁻⁵)	1,0	60	6,0	0,94	100	205
Vidro-filme de TiO₂	5,0	MB (1,8 × 10 ⁻³)	360	100	-	0,50	55-93	198
PDA/TiO₂	0,3	RB (1,8 × 10 ⁻⁴)	-	24	60	0,07-0,11	80-90	206
PDMS-TiO₂ (MRF)	10,0		500-1000	5,3	960,0	7,7-40 (× 10 ⁻⁴)	55-95	Este trabalho
PDMS-TiO₂ (M1-10 μL)	10,0	RB (1,2 × 10 ⁻⁵)	10	1,8-5,3	60,0-480,0	7,0-94 (× 10 ⁻³)	97-99	Este trabalho
PDMS-TiO₂ (M6-60 μL)	5-20		60	1,8	60	0,04-0,19	99,7	Este trabalho

3.2.7

Rendimento quântico aparente (Φ_{app}) e Energia Elétrica por ordem (E_{Eo})

O rendimento quântico Φ de uma fotoreação, é definido pela IUPAC [74], como $\Phi = (\text{número de eventos})/(\text{número de fótons absorvidos no comprimento de onda de interesse})$, onde, como evento, deve ser considerado qualquer produto químico (foto) ou reação bioquímica de interesse. Ao lidar com sistemas nanoestruturados, a avaliação do número de fótons absorvidos por unidade de tempo pelos elementos fotocatalíticos ativos requer medições e cálculos ópticos específicos, ou a implementação de medições de actinometria de ferrioxalato [75]. No presente caso, a avaliação do número de fótons absorvidos pelo TiO_2 impregnado em PDMS poderia ser realizada através medições de refletividade assistida por esfera, mas os resultados seriam afetados pela transparência da matriz PDMS contendo as nanopartículas de TiO_2 . Quando a avaliação do rendimento quântico absoluto não é possível, outro parâmetro é considerado na literatura, o chamado rendimento fotônico ou rendimento quântico aparente (Φ_{app}), onde é considerado o número direto de fótons ou o fluxo de fótons que atinge o fotocatalisador. Na presente pesquisa, seguiu-se a abordagem descrita por Bolton *et al.* ²⁰⁷, definindo o rendimento quântico aparente como:

$$\Phi_{app} = \frac{kC_0}{I_{RV}} = \frac{\text{taxa de desaparecimento das moléculas reagentes}}{\text{taxa de fótons incidente na superfície fotocatalítica}} \quad 10$$

onde, k (s^{-1}) é a constante cinética aparente de primeira ordem, C_0 (mol L^{-1}) é a concentração inicial da solução de corante orgânico e I_{RV} , expressa em Einstein $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$ (equivalente a $\text{mol}_{\text{fótons}} \text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$), é o fluxo de fóton incidente pelo volume do reator (RV) no comprimento de onda central da fonte de radiação UV. Uma interpretação mais profunda do comportamento do parâmetro Φ_{app} dependendo da geometria particular dos reatores pode ser feita modificando a Equação 12 com a seguinte expressão, que evidencia o papel da superfície para razão de volume:

$$\Phi_{app} = \frac{kC_0 V_{reator}}{F_{\text{fóton}} S_{reator}} = \frac{kC_0}{F_{\text{fóton}} (S/V)_{reator}} \quad 12$$

Na Equação (12), $(S/V)_{reator}$ é a razão superfície/volume de cada reator específico, expressa em dm^{-1} , e $F_{\text{fóton}}$ é a área média do fluxo de fótons que chegam

ao compósito PDMS/TiO₂, expresso em $\text{mol}_{\text{fótons}} \text{s}^{-1} \text{dm}^{-2}$.²⁰⁸ A energia dependente do comprimento de onda em unidades Einstein é definido como, $E(\lambda) = N_A hc / \lambda$, onde N_A é a constante de Avogadro, h é a constante de Planck, e c é a velocidade da luz no vácuo. A relação entre a energia expressa em J e expressa em unidades de Einstein é dada pela Equação $E(\lambda)/J = 0.1196 \text{ m}/\lambda$. Considerando um comprimento de onda central de 365 nm, a radiação UV sobre o compósito fotocatalítico mostrado na Tabela 3, calculado em mW/cm^2 , foi convertido em área média do fluxo de fótons nas unidades de Einstein $\text{s}^{-1} \text{dm}^{-2}$, equivalente a $\text{mol}_{\text{fótons}} \text{s}^{-1} \text{dm}^{-2}$.

Os valores correspondentes a constante cinética de pseudo-primeira ordem k , $F_{\text{fóton}} (\text{S/V})_{\text{reator}}$ e Φ_{app} são apresentados na Tabela 10 para todos os MRFs e μRmFs .

Olhando para a Equação 12, deduz-se que, para aumentar o rendimento quântico aparente com *scale-up* ou *numbering-up* dos dispositivos fotocatalíticos, e usando condições idênticas de irradiação, é necessário que a constante cinética aumente mais rapidamente do que a relação superfície/volume do reator. Isto é o que acontece com a abordagem de *numbering-up* nos μRmFs , como é evidenciado pelos dados contidos na Tabela 10. Na Tabela 11, são comparados os Φ_{app} para diferentes sistemas de reatores de fluxo e batelada na mesma ordem de magnitude.

Tabela 10. Rendimento quântico aparente (Φ_{app}) para a degradação fotocatalítica de 10 mL de RB ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a uma taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} , em diferentes MRFs e μRmFs sob irradiação UV de 365 nm.

Dispositivo	$(\text{S/V})_{\text{reator}}$	k	$F_{\text{fóton}}$	Φ_{app}
	dm^{-1}	s^{-1}	$\text{mol}_{\text{fótons}} \text{S}^{-1} \text{dm}^{-2}$	
Meso-1000 μL	13,3	$3,33 \times 10^{-5}$	$9,16 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-2}$
Meso-800 μL	16,6	$5,00 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-2}$
Meso-500 μL	26,6	$6,67 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-2}$
M1-10 μL	1330	$2,50 \times 10^{-4}$	$1,62 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-3}$
M2-20 μL	1330	$3,00 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-3}$
M4-40 μL	1330	$6,67 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-2}$
M5-60 μL	1330	$1,57 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-2}$

Tabela 11 Comparação do rendimento fotônico aparente para diferentes sistemas fotocatalíticos, considerando o volume inicial de solução, tipo e quantidade de catalisador, potência e comprimento de onda da lâmpada ou irradiância.

sistema	Volume	Catalisador	[Catalisador]	Molécula orgânica	Potência da lâmpada	λ_{max} [nm]	$\Phi_{\text{fotônico}}$	Referência
Batelada	20 mL	P25	2.0 g L ⁻¹	fenol	125W	340	9,0 × 10 ⁻³	209
Batelada	-	P25	0.3 g L ⁻¹	fenol	1000 W	365	5,7 × 10 ⁻³	210
Batelada	-	Filme-TiO ₂	-	Ácido tereftalático	1,0 mW cm ⁻²	365	7,0 × 10 ⁻⁵	211
Batelada	50 m L	P25	0,1 g L ⁻¹	Formaldeído	-	310-390	2,4 × 10 ⁻²	212
Batelada	500 mL	TiO ₂	5 mg L ⁻¹	Alacloro	240 W	350	2,1 × 10 ⁻¹	213
Batelada	50 mL	Pt@TiO ₂	0.1 g L ⁻¹	Formaldeído	-	300-400	3,2 × 10 ⁻²	214
Microfluídica	3.0 mL	TiO ₂	1 mg	MB	100 mW cm ⁻²	-	0,25%	215
Batelada	200 mL	P25	0.5 g L ⁻¹	RB	20 W	365	2,65 × 10 ⁻⁶	109
Microfluídica	-	BiVO ₄	10 mg	MB	140	400	0,043-0,23%	216
Batelada	-	Filme-P25	0.07 g L ⁻¹	fenol	125	365	7,0 × 10 ⁻²	217
Microfluídica	10 mL	P25	1 mg	RB	5,3 mW cm ⁻²	365	1,4 – 2,6 × 10 ⁻³	Este trabalho
Mesofluídica	10 mL	P25	1 mg	RB	1,8-5,3 mWcm ⁻²	365	2,5 – 3,5 × 10 ⁻²	Este trabalho

Devido ao crescente número de reatores fotocatalíticos de batelada e fluxo, a comissão de fotoquímica da *International Union of Pure and Applied* (IUPAC) propôs um índice de eficiência para comparar a eficiência elétrica de diferentes POAs com base na irradiação UV. Esse índice de eficiência foi definido como Energia Elétrica por Ordem (E_{EO}). A E_{EO} é uma medida que compara a eficiência elétrica de diferentes POAs baseados na utilização de luz UV, a exemplo da fotocatalise ²¹⁸, e é definida como a energia elétrica (em kWh) necessária para a degradação de um contaminante em cerca de uma ordem de grandeza em um volume unitário de águas residuais ($1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$). O E_{EO} ($\text{kWh m}^{-3} \text{ order}^{-1}$) pode ser calculado a partir das Equações 12 e 13 ²¹⁹.

$$E_{EO} = \frac{1000Pt}{V \log (C_0/C_t)} = \frac{38.4 P}{V k} \quad \text{operação em batelada} \quad 13$$

$$E_{EO} = \frac{P}{F \log (C_0/C_t)} \quad \text{operação em fluxo} \quad \text{Equação 14}$$

onde: P é a potência (kW) da lâmpada, t é o tempo (h), V é o volume (L) e F é taxa de fluxo ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$) nos dispositivos. O uso das equações 13 e 14 tem sido controverso, e não há uma explicação clara de como C_t deve ser escolhido. Nesse sentido, neste trabalho foi possível propor uma maneira mais fácil de aplicar a Equação 14 nos sistemas desenvolvidos, e portanto, ter um caminho imediato para comparar a E_{EO} também para diferentes sistemas em regime de fluxo contínuo.

Na Equação 14, propõe-se o uso da concentração C_t após 60 min de exposição UV. Desta forma, a partir da cinética de degradação fotocatalítica da RB ($\ln (C_0/C_t)$ vs tempo) pode-se extrapolar facilmente $\ln (C_0/C_{60\text{min}})$ e, portanto, calcular o $\log (C_0/C_{60\text{min}})$ a ser usado na Equação 14. Os valores de $EE_{60\text{min}}$ calculados para a fotodegradação de 10 mL de RB ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) que fluem através dos diferentes MRFs e μRmFs em 1 mL min^{-1} , foram resumidos na Tabela 12. Tendo a definição de energia elétrica por ordem em mente, quanto maior a eficiência do processo de degradação, menor é o E_{EO} e $EE_{60\text{min}}$ do sistema.

Tabela 12. Energia elétrica por ordem (E_{E60min}) para a degradação fotocatalítica de 10 mL de RB ($C_0 = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a uma taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} , em diferentes MRFs e μRmFs após 1h de irradiação UV de 365 nm.

Dispositivo	Potência do LED [kW]	C_{60min} [mol L ⁻¹]	E_{E60min} [kW h m ⁻³]
Meso-1000 μL	$3,0 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-5}$	0,75
Meso-800 μL	$3,4 \times 10^{-6}$	$9,53 \times 10^{-6}$	0,57
Meso-500 μL	$4,0 \times 10^{-6}$	$8,80 \times 10^{-6}$	0,50
M1-10 μL	$5,3 \times 10^{-6}$	$3,99 \times 10^{-6}$	0,18
M2-20 μL	$1,8 \times 10^{-6}$	$2,99 \times 10^{-6}$	0,050
M4-40 μL	$1,8 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-6}$	0,028
M6-60 μL	$1,8 \times 10^{-6}$	$3,63 \times 10^{-8}$	0,012

Os valores de E_{E60min} , relatados na Tabela 12, indicam a energia elétrica necessária para a fotodegradação de RB em diferentes dispositivos meso- e microfluídicos. A energia requerida segue esta ordem: Meso-1000 μL > Meso-800 μL > Meso-500 μL > M1-10 μL > M2-20 μL > M4-40 μL > M6-60 μL . Além disso, os dados na Tabela 12 indicam que:

- (i) os três tipos de MRFs empregados neste trabalho possuem E_{E0} comparável;
- (ii) μRmFs são mais eficientes do que os mesorreatores, com uma eficiência aumentada variando de 4 a 65 vezes mais;
- (iii) entre os quatro tipos de microrreatores aqui empregados, o μRmF (M6) é o mais eficiente em termos de capacidade de descontaminação das águas residuais dentro do menor tempo ou, em outros termos, exigindo a menor quantidade de energia.

A possibilidade de paralelizar o μRmF (M6), fabricado por litografia macia sem o uso de sala limpa, pode ser adequada para a fabricação em larga escala de baixo custo, com elevada produtividade e otimização de espaço. Como exemplo, 100 microrreatores M6 ($7,5 \times 7,5 \text{ cm}^2$) podem ser paralelizados em uma área quadrada de $75 \times 75 \text{ cm}^2$ e em um volume cúbico de $75 \times 75 \times 75 \text{ cm}^3$, 1000 microrreatores podem ser paralelizados em menos de 1 m^3 . Se M6 fotodegradar o corante orgânico a uma taxa de 10 mL h^{-1} , 1000 M6 fotodegradarão 10 L de solução em apenas 1h. Essa potencial configuração experimental de 1000 M6, dentro de 1 m^3 , pode ser usada para aplicação industrial piloto.

3.2.8

Foto-oxidação do fenol

Para demonstrar a utilidade dos μ RmFs como potenciais plantas microquímicas para reações orgânicas, testou-se o melhor dispositivo microfluídico (M6) para a foto-oxidação de um composto aromático^{121,219,220}. O monitoramento da foto-oxidação da solução de fenol ($1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) utilizando a HPLC visou realizar uma avaliação qualitativa da eficiência fotocatalítica usando a melhor configuração dos microrreatores fotocatalíticos. O emprego de diferentes microrreatores (M1-M6) em série com uma taxa de fluxo de amostra de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ sob irradiação UV, apresentado na Figura 29 foi capaz de decompor o fenol em catecol (CT, 6,4 min) e hidroquinona (HD, 12 min) como produtos de degradação após 10 min de exposição (Figura 29). Quando o número de microrreatores em série foi aumentado para 2, 4 e 6 câmaras fotocatalíticas, o pico característico do fenol foi reduzido.

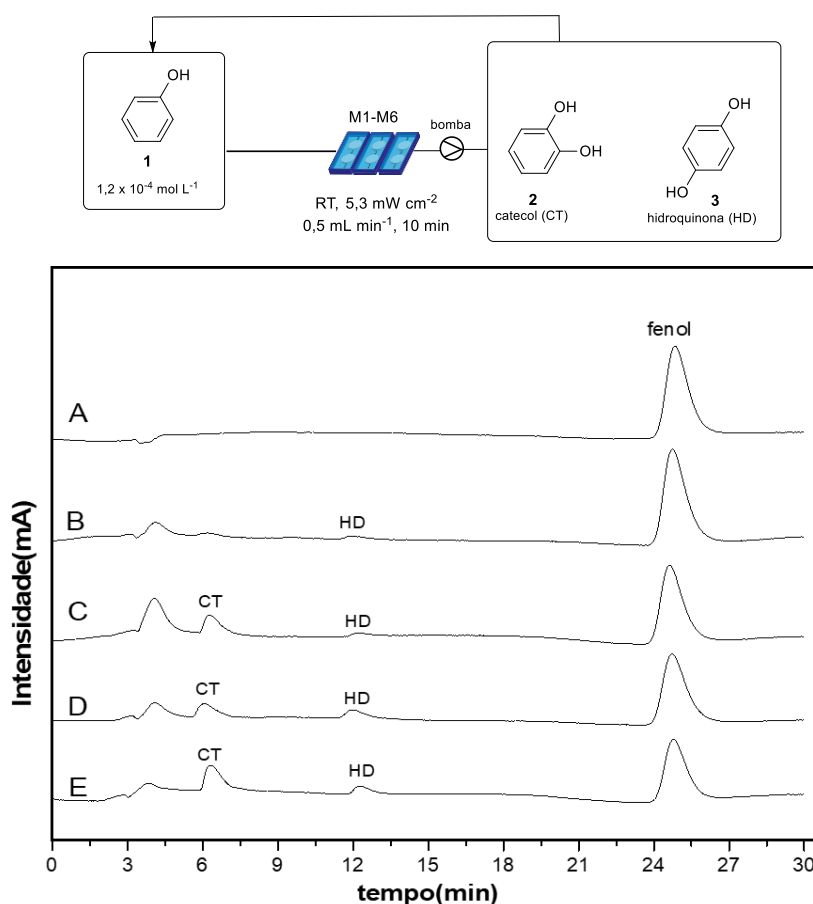


Figura 29. Cromatogramas dos produtos de foto-oxidação da solução de fenol $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A) eluição da solução de fenol 10^{-4} mol L em 29 min; B) foto-oxidação em M1-10 μL ; C) M2-20 μL ; D) M4-40 μL e E) M6-60 μL .

A eficiência de foto-oxidação do dispositivo M6-60 μL ao longo do tempo foi avaliada em diferentes tempos de exposição UV (1-8 h). Observou-se que após 1 h de exposição, o fenol foi completamente consumido e os subprodutos catecol e hidroquinona foram convertidos em novos produtos de degradação. Isso ocorre

porque a foto-oxidação de fenóis por radical hidroxila acaba com a formação de ácidos com cadeias curtas, resultantes da decomposição de catecol e hidroquinona²²¹. Finalmente, aplicando 2 h de exposição, todo o fenol foi consumido, como pode ser observado na Figura 30.

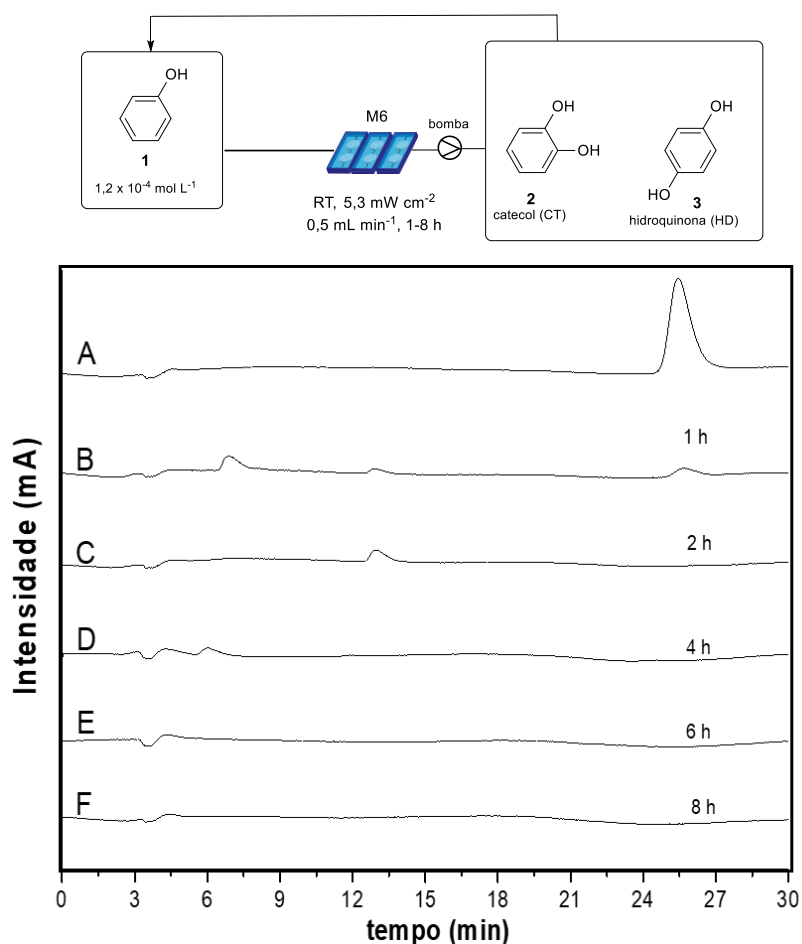


Figura 30. Cromatogramas dos produtos de foto-oxidação da solução de fenol $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em M6. A) eluição da solução de fenol 10^{-4} mol L em 29 min; e análise de fotodegrada de 1-8 h (B-F).

A foto-oxidação de uma solução de fenol ($1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), Figura 31A, utilizando o dispositivo fotocatalítico M6 foi avaliada utilizando taxas de fluxo diferentes (0,05, 0,5 e 1,0 mL min⁻¹). Na taxa de fluxo de 0,05 mL min⁻¹ (Figura 31C), a solução de fenol foi altamente foto-oxidada em 1h de irradiação, gerando três produtos de degradação que combinam com o tempo de retenção de catecol (6,4 min), resorcinol (9,6 min) e hidroquinona (12 min), como pode ser comparado com os padrões na Figura 31B. A formação de RC na taxa de 0,05 mL min⁻¹ pode estar relacionada a um contato maior do fenol com espécies h^+ (vacância) devido ao

aumento do tempo de residência, como observado por Lv e colaboradores (2016) quando utilizados h^+ como espécie ativa.²²² Aplicando taxas de fluxo maiores (0,5 e 1,0 mL min⁻¹), a foto-oxidação do fenol foi menos intensa e somente catecol e hidroquinona foram gerados (Figura 31D-E).

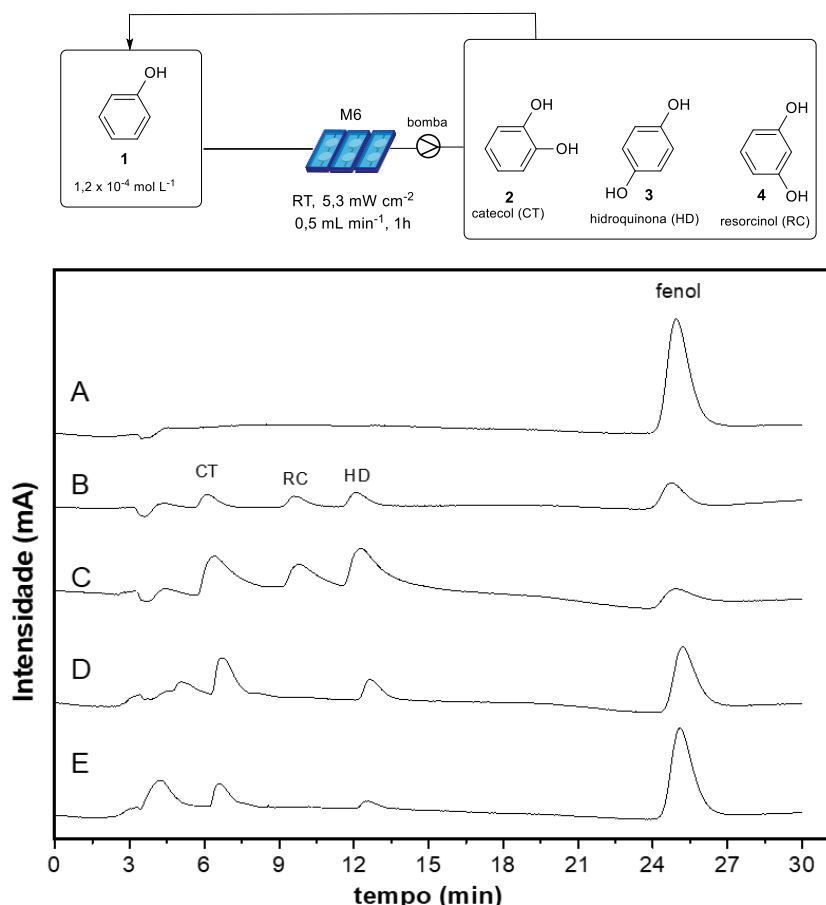


Figura 31. Cromatogramas dos produtos de foto-oxidação da solução de fenol $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em M6 em diferentes taxas de fluxo. A) eluição da solução de fenol 10^{-4} mol L em 29 min; B) padrões fenol, catecol, resorcinol e hidroquinona; C) $0,05 \text{ mL min}^{-1}$; D) $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; E) $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Os resultados mostram que o dispositivo M6-60 μL tem alta atividade de fotodegradação com baixas taxas de fluxo, indicando que um tempo de residência mais longo no sistema fotocatalítico é essencial para assegurar a oxidação completa do fenol. Finalmente, combinando taxas de fluxo elevadas ($0,5$ e $1,0 \text{ mL min}^{-1}$) com tempo de residência fotocatalítico mais curto, apenas a formação dos compostos substituídos por *orto* e *para* (as posições mais reativas para um benzeno aromático ativado) é favorecida.

3.3.

Conclusão parcial

A redução de tempo de reação pelos μ RmFs em numbering-up em comparação com *scale-up* de MRFs permite confirmar que o processo de intensificação de uma reação fotocatalítica em dispositivo microfluídico pode ser possível para uma potencial aplicação dos mesmos em processos orgânicos e fotodegradação de corantes orgânicos em água contaminada. Além disso, considerando a possibilidade de paralelização da plataforma microfluídica (M6), em numbering-up externa, pode-se aumentar a taxa de transferência de massa, reduzir o custo da plataforma na escala piloto, e o consumo de energia elétrica entre dispositivos ($E_{E60min} = 0,012 \text{ Kw hm}^{-3}$).

Na configuração experimental apresentada, alterando apenas três parâmetros, taxa de fluxo ($0,05\text{--}1,0 \text{ mL min}^{-1}$), volume inicial de corante ($5\text{--}20 \text{ mL}$) e relação superfície/volume da célula de fluxo planar ($1,33\text{--}133 \text{ cm}^{-1}$) e relação superfície-volume da célula de fluxo, observou-se diferentes desempenhos do fotocatalisador comercial $\text{TiO}_2\text{-P25}$ de D(%) 50 a 97% para MB e RB. Sendo assim, possível estabelecer parâmetros, padronizar o método de impregnação para diferentes catalisadores sólidos e condições de fluxo ideais, e avaliar novos catalisadores em regime de fluxo contínuo e compará-los não apenas com o fotocatalisador comercial (P25). Os Re indicaram um fluxo laminar em todas as condições utilizadas. Pe e Da_{II} , indicaram que os processos de difusão são dominantes em relação à taxa de reação fotocatalítica.

4

Fabricação de microrreatores à base de lignocelulose: bambu funcionalizado com cobre para reações *click* de CuAAC de fluxo contínuo

Manuscrito publicado como: “*Fabrication of Lignocellulose-Based Microreactors: Copper-Functionalized Bamboo for Continuous-Flow CuAAC Click Reactions*” Druval Santos de Sá, Rodrigo de Andrade Bustamante, Carlos Eduardo Rodrigues Rocha, Verônica Diniz da Silva, Elton Jorge da Rocha Rodrigues, Camilla Djenne Buarque Müller, Khosrow Ghavami, Alessandro Massi e Omar Ginoble Pandoli. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 3, 3267-3273. DOI: 10.1016/j.microc.2017.04.036. Reproduzido com permissão de De Sá e colaboradores. Copyright 2019 American Chemical Society.¹⁶⁵

4.1

Introdução

A pesquisa em biomicrofluídica tem se mostrado promissora para a aplicação de biomateriais e análogos biomiméticos como dispositivos microfluídicos (MDs, do inglês *microfluidic devices*), principalmente para estudos biomédicos e de biossensores.²²³ A natureza é uma fonte importante de inspiração para os cientistas compreenderem a complexa relação entre estrutura e função da matéria para o desenvolvimento de tecnologias avançadas que satisfaçam os requisitos ambientais.²²⁴ As plantas são uma das melhores fontes para criar materiais avançados,^{225–227} especificamente biopolímeros (celulose, hemicelulose e lignina),²²⁸ que podem ser empregadas como base estrutural de MD funcionais, como dispositivos analíticos microfluídicos à base de papel (μ PADs),²²⁹ com algumas vantagens em comparação com os sistemas comuns fabricados com elastômeros,^{67,230} termoplástico,^{231,232} vidro,²³³ e metais.²³⁴

As plantas permitem que os nutrientes fluam para dentro e para fora das células através de microcanais hidrofílicos em meio aquoso. Além da compatibilidade com um solvente seguro, benefícios adicionais do uso de plantas e resíduos agrícolas como recurso para a fabricação de chips microfluídicos dependem da utilização de materiais renováveis, biodegradáveis e biocompatíveis, em total concordância com o desenvolvimento de uma química mais sustentável.²³⁵

Os sistemas microfluídicos derivados de plantas nunca foram aplicados a processos sintéticos para a produção de moléculas alvo, de acordo com as publicações disponíveis.²³⁶ A tecnologia de microrreatores (MRT, do inglês:

microreactor technology.) visa a intensificação de processos através do projeto de reatores microfluídicos de tamanho controlado com uma grande relação área-superfície/volume para induzir a mistura por difusão dos reagentes e a rápida dissipação de calor. O MRT oferece benefícios em termos de seletividade da reação, rendimento, sustentabilidade e escalabilidade da reação por meio de uma abordagem *numbering-up*.^{167,170,237–239} Além disso, um aspecto importante é a reprodutibilidade e a produção de baixo custo dos dispositivos microfluídicos para estabelecer uma tecnologia de fabricação escalável para o mercado industrial e acadêmico em potencial.^{240,241}

Este capítulo apresenta os resultados de uma investigação relacionada aos microrreatores à base de lignocelulose (LμRs, do inglês, *Lignocellulose-based microreactors*), fabricados com recursos vegetais, ou seja, colmos de bambu, que são efetivamente operados para conduzir processos químicos ambientalmente benignos, expandindo a caixa de ferramentas dos reatores microfluídicos disponíveis para síntese. O bambu gigante (*Dendrocalamus giganteus* Munro) é uma planta abundante caracterizada por uma alta taxa de crescimento (até 30 cm dia⁻¹), baixo custo e alta capacidade de reprodução.²⁴² O bambu é uma matéria-prima de energia de biomassa, mas também uma matéria-prima para as indústrias têxtil, de papel e de construção. O bambu é um material compósito constituído por fibras de celulose reforçadas na matriz da lignina. Os polímeros formam microfibrilas, que por sua vez são organizadas em macrofibrilas para criar feixes vasculares para transporte de nutrientes e fluidos.²⁴³ Foi apresentado MD analítico à base de bambu impregnado com indicadores colorimétricos para ensaios de água e alimentos.¹⁵

O estudo descrito nesse capítulo é resultante da investigação minuciosa da estrutura interna do bambu a partir da incorporação de nanopartículas de prata em bambu natural para a melhoria da atividade antimicrobiana no biomaterial nativo.¹⁵² Na presente investigação, os canais micro-hidrofílicos de bambu foram dopados com íons de Cu(II) para síntese de 1,2,3-triazóis 1,4-disubstituídos na presença de ascorbato de sódio via CuAAC sob condições de fluxo contínuo.^{244–246} Neste trabalho, a prototipagem rápida e econômica do microrreator lignocelulósico funcionalizado com cobre (Cu-LμR) também é descrita juntamente com uma análise detalhada do material biocompósito à base de bambu.

4.2

Resultados e discussão

4.2.1

Fabricação e Caracterização de Microrreatores à Base de Lignocelulose

As sequências envolvidas no processo de fabricação do microrreator à base de lignocelulose (L μ R) estão representadas na Figura 32. A metodologia consiste basicamente em 4 etapas principais: (i) corte de uma seção de internós de colmo de bambu em um segmento de comprimento adequado de 3 cm e 6 mm de diâmetro, usando três tipos diferentes de serras rotativas; (ii) limpeza dos feixes vasculares internos com água por penetração induzida por vácuo e secagem em estufa a 60 °C; (iii) redução do tamanho do diâmetro do segmento para 4,2 mm; e (iv) colagem de duas agulhas de seringa como entrada e saída do microrreator com conexões a tubos de polietileno (diâmetro interno (d.i.) 0,86 mm, diâmetro externo (d. e.) 1,32 mm).

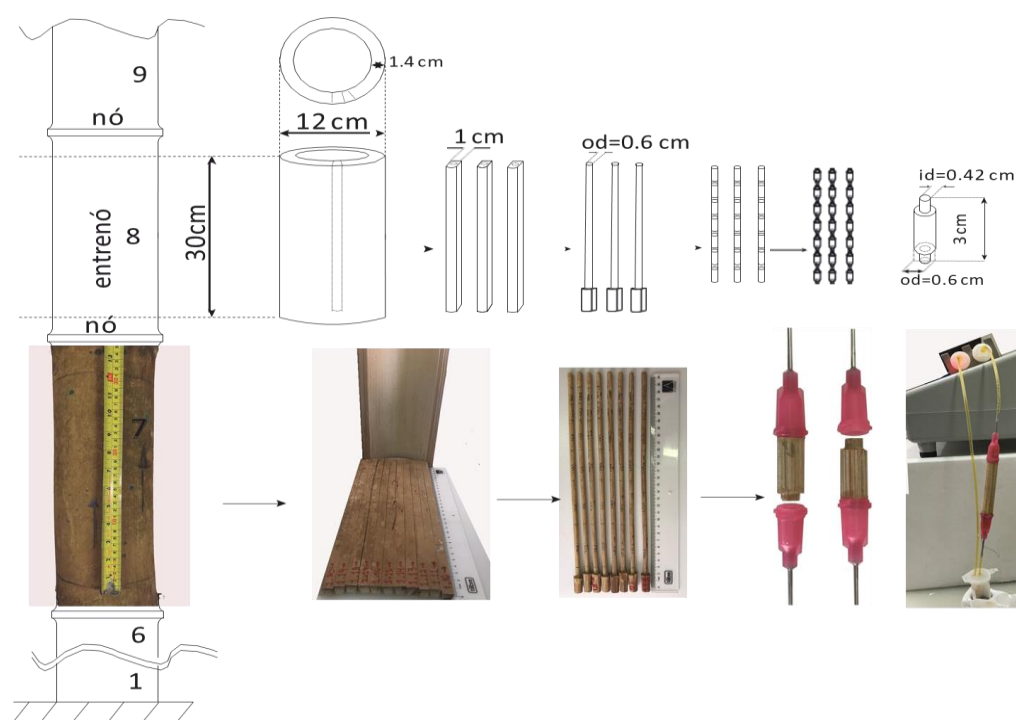


Figura 32. Fabricação do microrreator à base de lignocelulose (L μ Rs) a partir de uma sequência de cortes do interno 7 e adaptação de sistema de conexão para fluxo contínuo.

Inicialmente, a resistência mecânica do L μ R foi testada injetando água pura por 24 h com bomba peristáltica em diferentes vazões (0,1 a 2,0 mL min⁻¹; contrapressão de 5,0 psi a 2,0 mL min⁻¹, Figura 33). Não foi observado nenhum

vazamento na interface dispositivo-conector nem ao longo do eixo radial do microrreator.

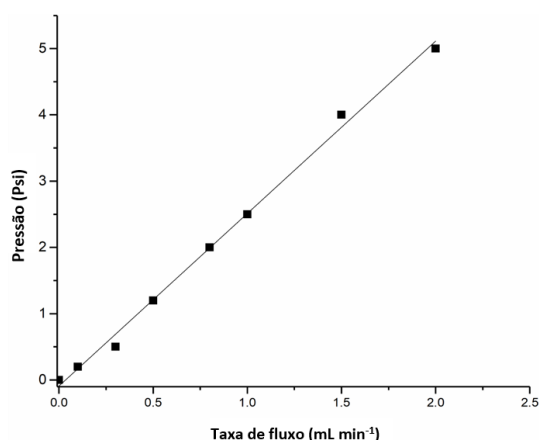


Figura 33. Contrapressão de μR de 3 cm a diferentes taxas de fluxo (0,1 a 2,0 mL min⁻¹)

Em seguida, o procedimento em batelada conhecido para oxidação de celulose mediada por TEMPO²⁴⁷ foi adaptado ao sistema de fluxo, bombeando continuamente em *loop* uma solução de TEMPO/NaBr/NaClO através do μR por 4 h a uma taxa de fluxo de 0,1 mL min⁻¹. Essa estratégia permitiu uma oxidação quimiosseletiva dos grupos hidroxila primários no carbono C6 dos resíduos de d-glicose com formação de grupos carboxilatos, capazes de se complexar com os íons Cu(II).^{248–250} A funcionalização das paredes internas dos microcanais μR foi realizada sob condições de fluxo contínuo pelo bombeamento em *loop* de uma solução de CuSO₄·5H₂O (0,10 mol L⁻¹) por 2 h a uma taxa de fluxo de 0,1 mL min⁻¹. A quantidade de cobre adicionada ao microrreator lignocelulósico funcionalizado com cobre (Cu- μR) foi determinada pela avaliação da redução da concentração de cobre (análise ICP-MS) da solução inicial de CuSO₄·5H₂O após a recirculação (0,610 ± 0,063 mg, equivalente a 7% de cobre utilizado para o processo de funcionalização, Tabela 13).

Tabela 13. Determinação da massa de cobre em Cu- μR por ICP-MS após a funcionalização com CuSO₄·5H₂O (1,0 × 10⁻¹ mol L⁻¹)

Solução	Concentração de cobre (ppm)	Volume (L)	Massa de cobre (mg)
CuSO ₄ ·5H ₂ O (1,0 × 10 ⁻¹ mol L ⁻¹)	4718,00 ± 92,70	2,5 × 10 ⁻³	11,79 ± 0,23
CuSO ₄ ·5H ₂ O após a funcionalização	4166,00 ± 52,00	2,5 × 10 ⁻³	10,40 ± 0,13
Após a lavagem com água	157,00 ± 32,00	5,0 × 10 ⁻³	0,78 ± 0,16
Massa total de cobre	-	-	0,610 ± 0,063

4.2.2.

Caracterização de Cu-LμR

4.2.2.1

FT-IR

A Figura 34 mostra os espectros de FT-IR-ATR de três cortes longitudinais de microrreatores de bambu natural (LμR), oxidado com TEMPO (TEMPO-LμR) e complexado com íons de Cu^{2+} (Cu-LμR). O espectro FT-IR do LμR mostrou bandas de vibração características de celulose e hemicelulose (Figura 34A), centralizadas em 3340 e 2981 cm^{-1} , atribuídas aos grupos OH e C-H da glicose, respectivamente. As bandas em 1460 e 1376 cm^{-1} correspondem às vibrações assimétricas e simétricas de C-H, respectivamente.²⁵¹ A vibração C-O-C da ligação glicosídica aparece como uma banda forte a 1059 cm^{-1} . Uma pequena banda acentuada em 898 cm^{-1} está relacionado à deformação em C1-H das ligações 1,4-β-glicosídicas da holocelulose.²⁵² FT-IR de LμR após a oxidação (Figura 34B) mostrou a formação de duas novas bandas em 1602 e 1406 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de estiramento assimétricas (ν_{ass}) e simétricas (ν_{sim}) do carboxilato de sódio ($-\text{COONa}$), conforme relatado na literatura.^{248,253–255} Esse resultado indica que os carbonos C6-OH da celulose foram oxidados em grupos carboxilato. A Figura 34C mostra o espectro FT-IR do Cu-LμR, com o deslocamento da banda de estiramento assimétrica do carboxilato de sódio de 1602 a 1593 cm^{-1} , resultante da interação $-\text{COO}-\text{Cu(II)}$.^{247,248} Provavelmente esse deslocamento seja causado pelo efeito da coordenação do Cu(II) com o carboxilato de celulose oxidado durante a formação do complexo $-\text{COO}-\text{Cu(II)}$.

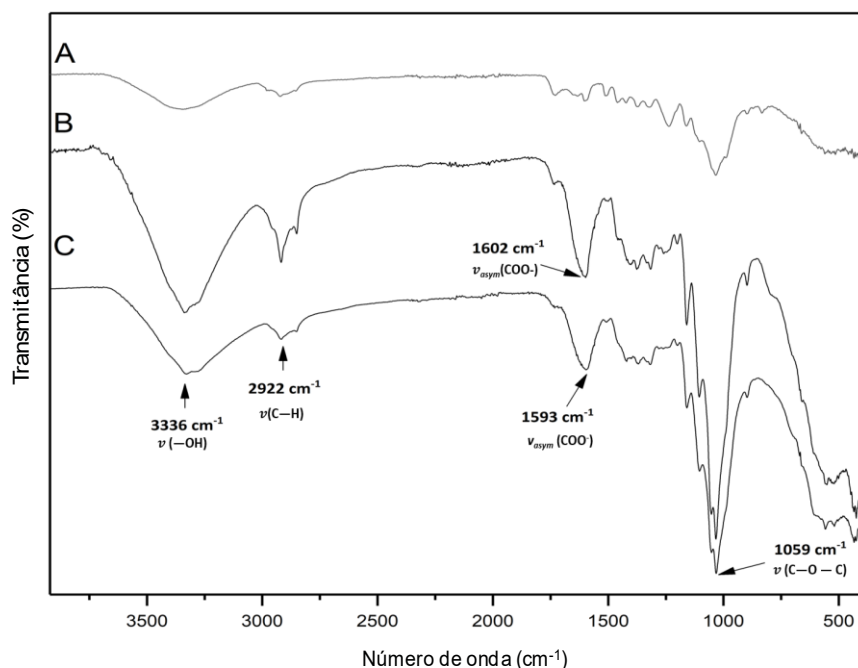
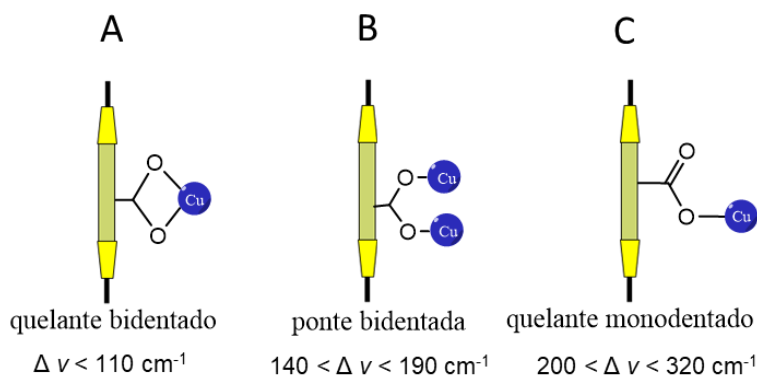


Figura 34. Espectros de FT-IR-ATR para cortes longitudinais de LμR (A), TEMPO-LμR (B) e Cu-LμR (C).

A complexação de um grupo carboxilato com um metal pode ocorrer de três maneiras, de acordo com a separação de trechos simétricos (sim) e assimétricos (ass) ($\Delta\nu = \nu_{\text{ass}} - \nu_{\text{sim}}$): (i) quelante bidentado ($\Delta\nu < 110 \text{ cm}^{-1}$, Esquema 11A), (ii) ponte bidentada ($140 < \Delta\nu < 190 \text{ cm}^{-1}$, Esquema 11B); (iii) quelante monodentado ($200 < \Delta\nu < 320 \text{ cm}^{-1}$, Esquema 11C).^{256,257} A variedade polimérica da matriz vegetal do bambu, que absorve na faixa de 1240 a 1510 cm^{-1} , dificulta a identificação do estiramento simétrico e a forma da complexação de cobre na parede interna do dispositivo microfluídico. No entanto, atribuindo 1415 cm^{-1} ao estiramento simétrico de COOCu(II) , $\Delta\nu_{\text{ass-sim}}$ é igual a 178 cm^{-1} , indicando uma complexação por ponte bidentada, representada no Esquema 11 B.



Esquema 11. Possíveis formas de coordenação do cobre com o grupo carboxilato contido nos canais internos do bambu. A) quelante bidentado; B) ponte bidentada e C) quelante monodentado.

4.2.2.2

Microtomografia computadorizada de raios-X (μ CT)

Cu-L μ R foi devidamente caracterizado por microtomografia computadorizada de raios-X (μ CT) para analisar o processo de deposição de cobre nos microcanais do bambu (Figura 35 e Figura 36). Essa técnica permite a reconstrução tridimensional da amostra a partir da interação dos raios-X com materiais de diferentes densidades. Quanto maior a densidade do material, maior será a absorção/espalhamento da radiação, o que causa maior atenuação.²⁵⁸ Portanto, essa técnica mostrou-se ideal para reconstrução da estrutura do microrreator de bambu funcionalizado com cobre.

As imagens μ CT 2D e 3D do Cu-L μ R mostraram diferentes partes anatômicas do bambu funcionalizado. Os feixes vasculares, compostos por metaxilema (área média $0,0193 \pm 0,0081 \text{ mm}^2$), floema (área média $0,0285 \pm 0,0086 \text{ mm}^2$) e protoxilema (área média $0,0028 \pm 0,0010 \text{ mm}^2$), são espaços vazios e apareceram na cor preta, enquanto o tecido celular parenquimático vivo resultou em cinza escuro.¹⁵² O tecido de esclerênquima de maior densidade, formado por fibras de celulose cristalina misturadas com lignina e hemicelulose, foi representado por uma cor cinza mais brilhante (Figura 35A). O revestimento das paredes dos microcanais de lignina-celulose com íons cobre (cor branca) foi demonstrado em correspondência com a área interna do sistema de injeção de fluxo (conectores), representada pela linha amarela circular pontilhada de diâmetro interno de 4,2 mm (Figura 35A).

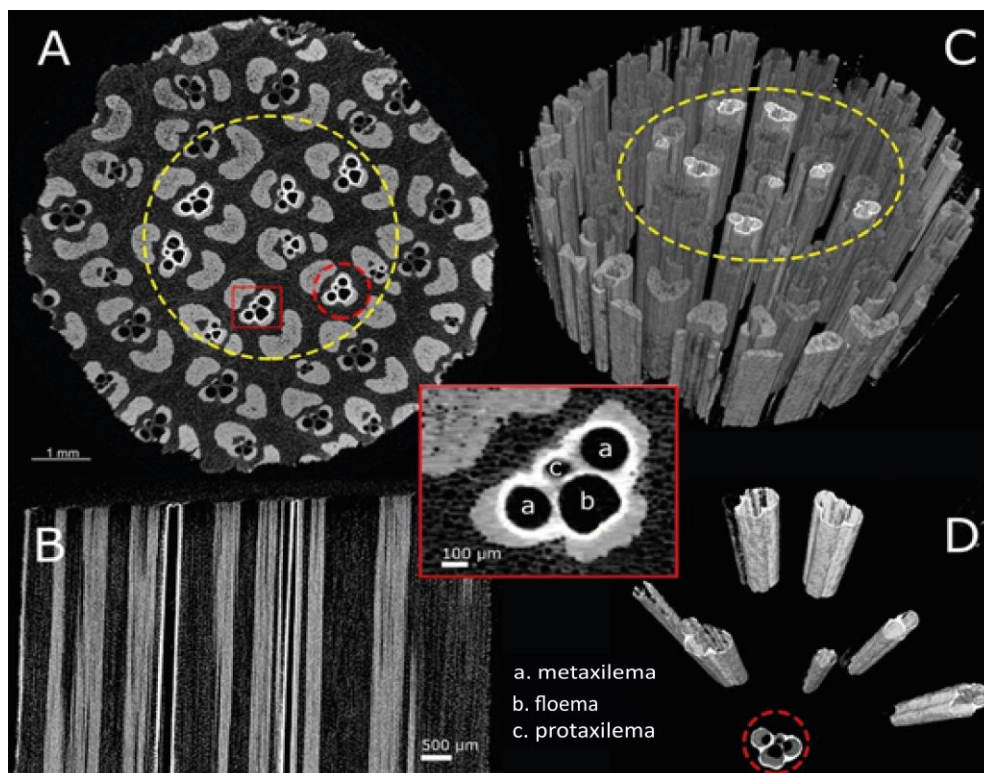


Figura 35. Imagens de μ CT do Cu-LpR: seções transversais e longitudinais do colmo de bambu (A-B); Imagem 3D com e sem a biomassa vegetal (C-D), Imagens de Cu-LpR: seções transversais e longitudinais do colmo de bambu (A, B). Imagem tridimensional com e sem a biomassa vegetal (C, D). A linha amarela circular pontilhada com diâmetro interno de 4,2 mm corresponde à área interna da injeção de fluxo. A visão do revestimento dos microcanais (metaxilema, floema, protaxilema) com cobre, é destacada com linhas vermelhas.

A seção transversal longitudinal (Figura 35B) mostrou uma cor branca vertical ao longo da extensão total dos microcanais dos feixes vasculares. A Figura 3D exibe as imagens tridimensionais de μ CT, elaboradas com uma ferramenta de software de pós-processamento para retirar a estrutura de biomassa e mostrar somente o revestimento do cobre. A linha vermelha pontilhada destaca um único feixe vascular e a imagem inserida evidencia uma camada de cobre com cerca de 21 μ m de espessura. Essas imagens também mostraram que a maioria dos íons de cobre depositados penetrou o tecido do esclerênquima, impedindo assim a lixiviação significativa de íons metálicos nos processos subsequentes de fluxo catalítico. Além disso, foi possível observar o desgaste parcial da parede intermediária entre os canais vasculares provocado pelo tratamento com o TEMPO. Como ilustrado na 16, dois canais de metaxilema se fundiram, também confirmado pela imagem MEV na Figura 37.

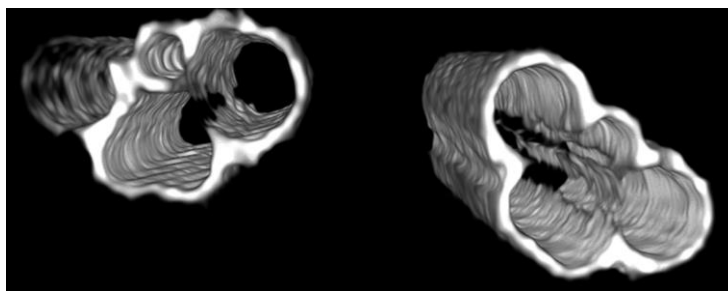


Figura 36. Imagem 3D da μ CT de Cu-L μ R sem a biomassa vegetal evidenciando a união dos canais vasculares a partir da destruição da parede intermediária entre eles pelo tratamento com o TEMPO.

A resolução do tamanho de pixel das imagens na Figura 35 é de cerca de 9 μ m; portanto, objetos menores que esse valor não são observáveis por essa técnica. Consequentemente, o Cu-L μ R foi fatiado e analisado pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS, do inglês *energy dispersive X-ray spectroscopy*)(Figura 37).

4.2.2.3 MEV/EDS

A distribuição do cobre depositado na superfície interna dos microcanais Cu-L μ R foi observada inicialmente com o microscópio óptico. A imagem óptica, ilustradas na Figura 37A, mostram duas seções do Cu-L μ R longitudinal (Figura 37A-1) e transversal (Figura 37A-2). A seção longitudinal apresenta dois microcanais internos retos mais brilhantes. Um deles apresentou diâmetro interno de aproximadamente 417 μ m, correspondendo aos canais de metaxilema fundidos, como observado anteriormente pela análise por μ CT. Posteriormente, esse canal foi analisado por MEV (Figura 37B) para a identificação do cobre ao

longo da seção. A presença de Cu (II) dentro do microcanal foi confirmada pela análise EDS (Figura 37-3 e Figura 37B-4).

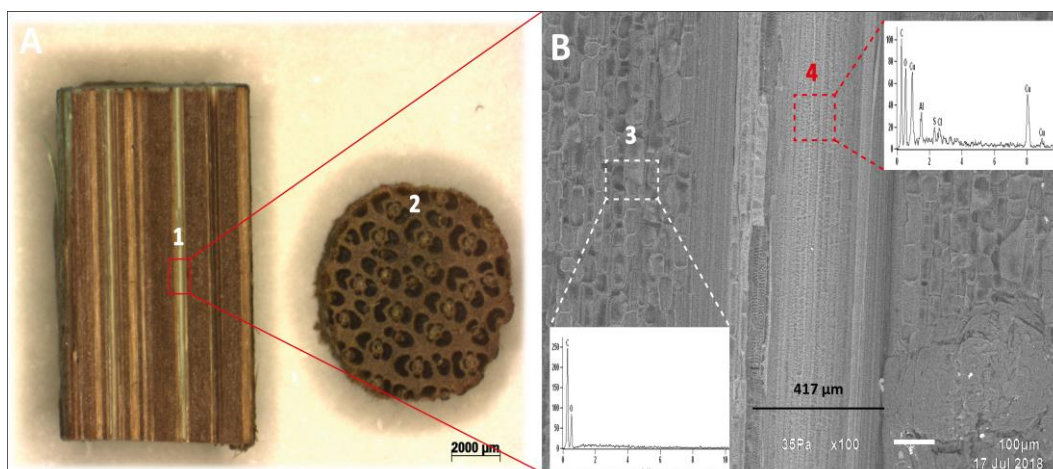


Figura 37. Imagem óptica (A) e SEM e EDS (1 e 2) de uma seção longitudinal de feixes vasculares de Cu-LμB.

Um mapeamento da distribuição elementar ao longo dos microcanais e tecido parenquimático, região descrita na Figura 37-B, também foi realizado utilizando a técnica de EDS. Os resultados, apresentados na Figura 38, mostram um alto conteúdo de átomos de carbono e oxigênio distribuído ao longo do parênquima e confirmam pouca presença de cobre nessa região. Por outro lado, a elevada concentração de cobre nas paredes dos microcanais pôde cobrir os sinais dos átomos de carbono e oxigênio. (Figura 38C–E). Estes resultados indicam que a funcionalização da matriz polimérica com cobre ocorreu preferencialmente dentro dos canais com uma pequena propagação de íons Cu^{2+} para fora dos canais vasculares, processo resultante da comunicação natural entre os elementos de vaso e as demais células através de cavidades com diâmetros $< 5 \mu\text{m}$.^{148,152}

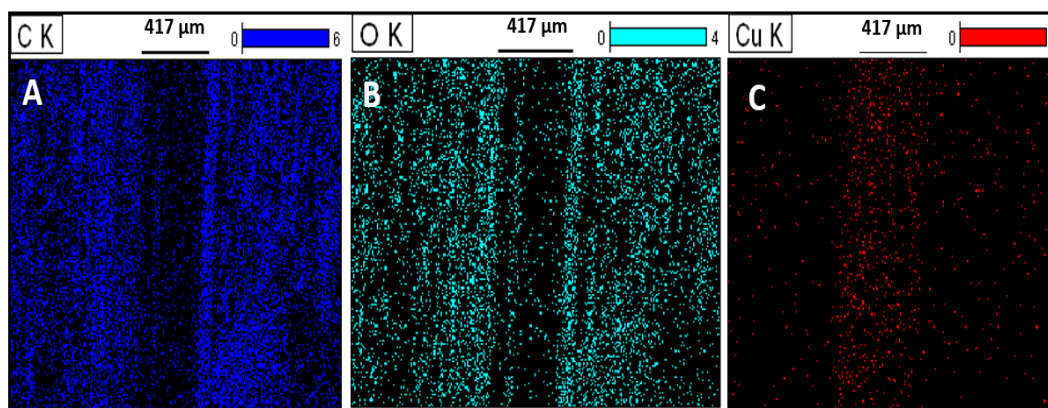


Figura 38. Mapeamento da distribuição de carbono (A), oxigênio (B) e cobre (C) da seção longitudinal de Cu-LμR por EDS.

A partir das análises das imagens 2D e 3D (Figura 35) obtidas anteriormente, foi possível resumir algumas características do Cu-LμR na Tabela 14. Isso inclui as dimensões externas (d_{ext}) e internas (d_{int}) do reator, o número de elementos e canais dos feixes vasculares dentro do reator, o diâmetro interno dos canais, o volume geométrico e carga de cobre. O diâmetro interno do microcanal parece ser bastante irregular, mas como será mostrado na próxima seção, essa organização irregular dos feixes vasculares não influencia no desempenho catalítico dos microrreatores de bambu.

Tabela 14. Resumo das características do Cu-LμR a partir das análises das imagens 2D e 3D.

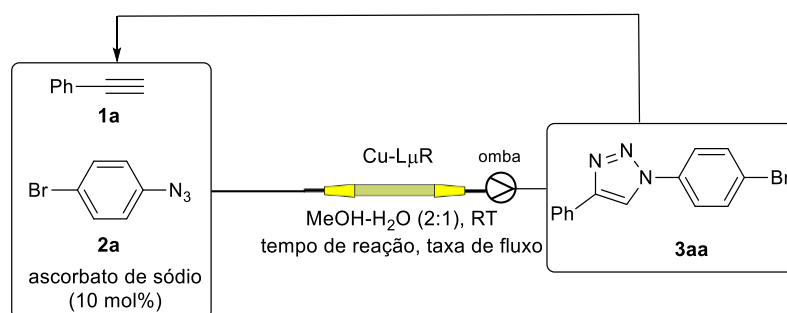
Parâmetros de Fabricação de Cu-LμR	
Dimensões externas	$d_{ext} = 6 \text{ mm}$; $d_{int} = 4,20 \text{ mm}$; $h = 30 \text{ mm}$
^a Número de elementos dos feixes vasculares (metaxilema + floema + protaxilema)	8
^a Número de canais principais de metaxilema	16
^a Diâmetros e áreas médias dos canais de metaxilema	$151 \pm 34 \text{ } \mu\text{m}$ (min = $94 \text{ } \mu\text{m}$, max = $215 \text{ } \mu\text{m}$) $0,0193 \pm 0,0081 \text{ mm}^2$
^a Diâmetros e áreas médias dos canais de protaxilema	$53 \pm 19 \text{ } \mu\text{m}$ (min = $12 \text{ } \mu\text{m}$, max = $76 \text{ } \mu\text{m}$) $0,0028 \pm 0,0010 \text{ mm}^2$
^a Área média do floema	$0,0285 \pm 0,0086 \text{ mm}^2$
^a Volume geométrico dos feixes vasculares	$1,5 \text{ mm}^3$
^b Carga de cobre(II)	$0,610 \pm 0,063 \text{ mg}$

^a imagens 2D e 3D μCT foram analisadas pelos softwares Dragonfly e ImageJ.²⁵⁹ ^bDeterminado por ICP-MS.

4.2.3

CuAAC em Cu-LμR

A reação *click chemistry* de CuAAC foi selecionada como modelo de reação para o estudo de prova de conceito do dispositivo catalítico Cu-LμR em regime de fluxo contínuo. Previamente, foi realizado um teste heterocatalítico em batelada com taliscas de bambu, de aproximadamente 1,5 cm², funcionalizadas com cobre (Cu-TEMPO-TAL), fenilacetileno **1a** (0,14 mmol), 1-azido-4-bromobenzeno **2a** (0,12 mmol), ascorbato de sódio (10 mol%) em meio aquoso (Tabela 15, entrada 1). A precipitação do composto **3aa** na superfície do bambu sugeriu a utilização de uma mistura de solventes em que o produto fosse solúvel ou parcialmente solúvel para evitar o entupimento dos canais do microrreator, principal limitações da tecnologia de microrreatores.²⁰ Portanto, 3 mL de MeOH:H₂O (2:1) contendo os reagentes acima foram bombeados para dentro do Cu-LμR em tempos crescentes (2, 4, 6 e 8 h), com taxas de fluxo de 0,1 a 0,8 mL min⁻¹ (entradas 2–5). O melhor resultado para a reação CuAAC no dispositivo de bambu foi observado após 8 h a uma taxa de 0,1 mL min⁻¹, com 80% de rendimento para o composto **3aa** (entrada 5). Como esperado, a produtividade do processo diminuiu com o aumento da vazão (0,1 até 0,8 mL min⁻¹) no mesmo tempo de reação (8 h), indicando saturação da atividade catalítica de Cu-LμR (entradas 6 e 7). O curto tempo de residência (TR) da mistura reacional promove o menor contato dos reagentes com o catalisador, imobilizado na parede do microcanal, e influencia na taxa de conversão dos reagentes em **3aa**.²⁶⁰

Tabela 15. Otimização das condições de fluxo para CuAAC em Cu-L μ R^a

Entrada	Tempo total em <i>loop</i> (h)	Taxa de fluxo (mLmin ⁻¹)	3aa (%) ^b	TR (s) ^c
1 ^d	6	-	-	-
2	2	0.1	27	14.74
3	4	0.1	45	14.74
4	6	0.1	66	14.74
5	8	0.1	80	14.74
6	8	0.5	68	3.82
7	8	0.8	55	2.15

^a1a (0.14 mmol), 2a (0.12 mmol), ascorbato de sódio (10 mol%), 3 mL MeOH-H₂O (2:1). ^brendimento isolado. ^c

Determinado experimentalmente com L μ R seco. Calculado a partir do volume geométrico do reator (V_G). ^dReação em batelada em água.

5.2.3.1.

Avaliação da contribuição homocatalítica do cobre lixiviado

Após a realização da reação da CuAAC otimizada (entrada 5) uma alíquota do meio reacional foi analisada por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), e uma pequena quantidade de cobre (4,83 ppm) foi detectada no meio reacional, valor abaixo da concentração permitida em compostos farmacêuticos (15 ppm).²⁶¹ Devido à sensibilidade da reação aos íons Cu(I), esses resultados sugeriram a avaliação da taxa de lixiviação no meio reacional e a influência dos mesmos no rendimento da reação. Portanto, um experimento subsequente, relatado por Wen *et al.*, (2018),²⁶¹ foi desenvolvido para avaliar a contribuição homocatalítica da quantidade de cobre lixiviada durante a reação de CuAAC para a formação de 3aa.

A avaliação da contribuição do cobre lixiviado no meio reacional (homocatálise) foi realizada em três etapas: (i) durante as duas primeiras horas, a reação modelo foi realizada nas condições otimizadas em regime de fluxo contínuo com Cu-L μ R conectado a uma bomba peristáltica, mantendo a circulação da mistura reacional em *loop* por 2h. Após esse tempo, Cu-L μ R foi completamente

esvaziado e 200 μL do meio reacional foram coletados e analisado por RMN de ^1H . Na etapa seguinte (ii) A mistura reacional remanescente (1800 μL) foi deixada em agitação no frasco coletor em regime de batelada por mais 6 horas sem contato com o Cu-L μ R; totalizando as 8 horas da reação modelo. Após isso, 200 μL do meio reacional foram coletados e analisados por RMN de ^1H . Finalmente (iii) os 1600 μL restantes foram reinjetados e *loop* no Cu-L μ R por mais 6 horas. Posteriormente, 200 μL do meio de reação foram coletados e analisados por RMN de ^1H .

A Figura 39, apresenta os resultados obtidos a partir da avaliação da contribuição do cobre lixiviado no rendimento da reação de CuAAC. A mistura reacional bombeada continuamente através do Cu-L μ R durante as 2 h iniciais da reação (i), forneceu um rendimento do produto **3aa** de 16% (Figura 39A e D). Enquanto que o rendimento obtido em (ii), após a remoção de Cu-L μ R e agitação em batelada por 6 h, provocou um aumento no rendimento de 2% (Figura 39B e D). Finalmente, o sistema reacional (iii), forneceu o composto **3aa** com rendimento de 80% (Figura 39C e D). Estes resultados indicaram que os íons de cobre lixiviados no meio reacional contribuíram em uma extensão mínima para o processo catalítico, que quase exclusivamente prosseguiu sob condições heterogêneas.

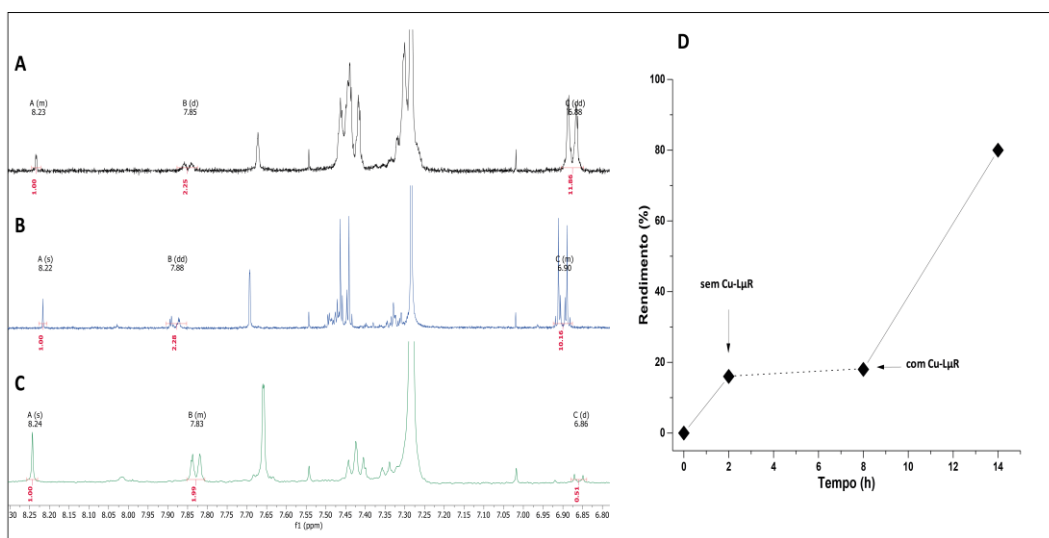


Figura 39. Avaliação da contribuição homocatalítica do cobre lixiviado durante a reação CuAAC para formação de **3aa** com Cu-L μ R sob condições de fluxo otimizadas. A) 2h iniciais com Cu-L μ R, B) sem Cu-L μ R por 6h, e C) com Cu-L μ R por 6h.

4.2.3.2.

Reciclabilidade de Cu-LpR

Para testar a reciclabilidade de Cu-LpR, o dispositivo foi reutilizado sob as condições de fluxo otimizadas para formação de **3aa** por mais 4 vezes. A cada novo ciclo novos meios reacionais contendo a mesma quantidade molar dos reagentes foram bombeados através do microrreator lignocelulósico. A Tabela 16 apresenta a quantidade de cobre lixiviada ao longo dos 5 ciclos determinada por ICP-MS a partir de alíquotas do meio reacional após cada ciclo. A maior quantidade de cobre lixiviada no primeiro ciclo pode estar relacionada ao cobre adsorvido na matriz polimérica após a funcionalização com solução de sulfato de cobre (4,83 ppm, Tabela 16).

Tabela 16. Determinação da quantidade de cobre lixiviada no meio reacional ao longo de 5 reações.

Ciclos	concentração de cobre (ppm)	Volume (L)	cobre lixiviado (µg)
01	4,83 ± 0,35	2,0 × 10 ⁻³	9,67 ± 0,14
02	1,67 ± 0,07	2,0 × 10 ⁻³	3,34 ± 0,03
03	0,85 ± 0,17	2,0 × 10 ⁻³	1,66 ± 0,17
04	0,076 ± 0,02	2,0 × 10 ⁻³	0,15 ± 0,05
05	0,019 ± 0,02	2,0 × 10 ⁻³	0,04 ± 0,02

A Figura 40 apresenta os rendimentos obtidos e a quantidade de cobre lixiviada ao longo de 5 ciclos. Os resultados mostram que nos quatro primeiros ciclos da reação ocorreu uma perda progressiva da atividade catalítica do microrreator de 80% para 73%, acompanhada por uma redução da quantidade de íons de cobre lixiviada no meio reacional de 9,78 µg para 0,04 µg (Tabela 16). De maneira satisfatória, foi observada a manutenção da eficiência catalítica do dispositivo no quinto ciclo (73%), totalizando 40 horas de utilização. Isso demonstra o potencial dos novos microrreatores lignocelulósicos funcionalizados com cobre para operação a longo prazo em síntese de 1,2,3-triazóis 1,4-dissubstituídos.

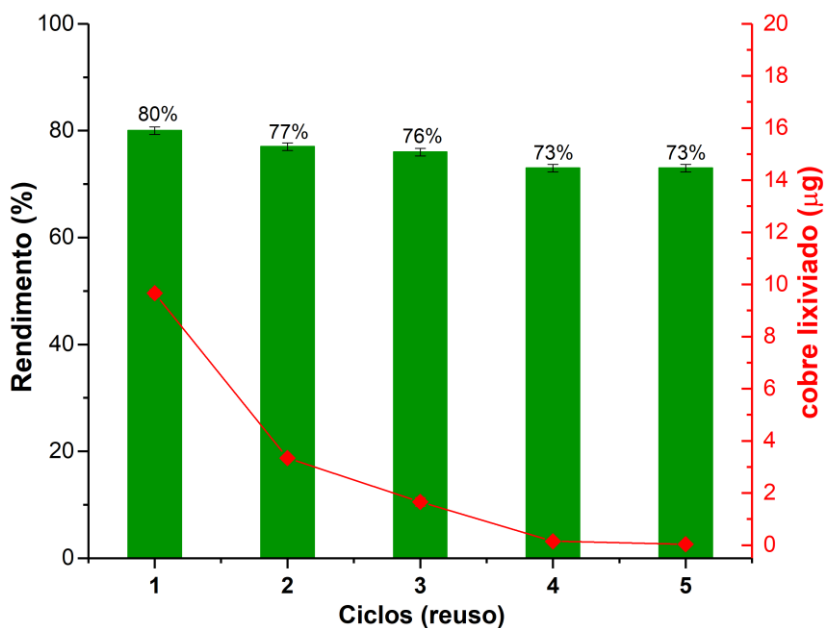
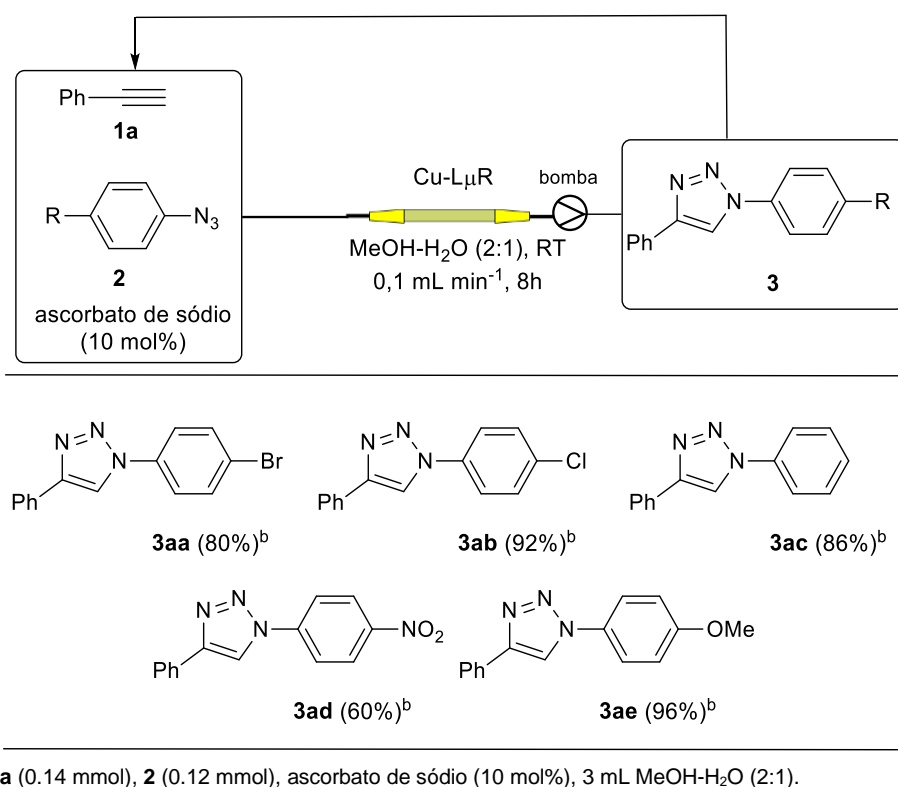


Figura 40. Reciclabilidade do Cu-L μ R a partir do rendimento em função do número de utilização e quantidade de cobre lixiviada no meio reacional (ICP-MS).

Por último, o procedimento de CuAAC em condições de fluxo otimizadas foi estendido a mais 4 azidas *p*-substituídas (**2b-2e**) com fenilacetileno (**1a**) para construção do escopo descrito na Tabela 17. A adição de substituintes doadores (-OMe), e retiradores de elétrons na posição *para* da azida (Br e Cl) não afetou significativamente o rendimento da reação CuAAC com Cu-L μ R, resultado esperado, que está de acordo com o relatado por Wen e colaboradores em seu estudos heterocatalíticos com uma membrana de CuO e Au. Entretanto, o uso da azida *para* substituída com o grupo -NO₂, afetou o rendimento da reação, obtendo um rendimento moderado de 60%, fato que pode estar ligado diretamente ao forte efeito retirador de elétrons do grupo nitro.

Tabela 17. Escopo da reação CuAAC em Cu-LμR sob condições de fluxo otimizadas



4.3.4

Conclusão parcial

Neste estudo de prova de conceito, a fabricação de um microrreator lignocelulósico funcionalizado com cobre (Cu-LμR) por um processo simples e rápido foi explorada para realizar reações de *click chemistry* catalisadas por cobre (I). Foi possível demonstrar que o uso de um template natural permitiu a fabricação de microrreatores por um processo de baixo custo, possibilitando a obtenção de um elevado número de reatores que podem ser configurados num sistema paralelo para aumentar a produtividade da reação.

A presente tecnologia apresentou excelente atividade catalítica e reciclabilidade, e um novo conceito de dispositivo biomicrofluídico como nova opção para a microfabricação, abrindo caminho para uma valorização alternativa da abundante biomassa de bambu no campo da tecnologia de microrreatores

5

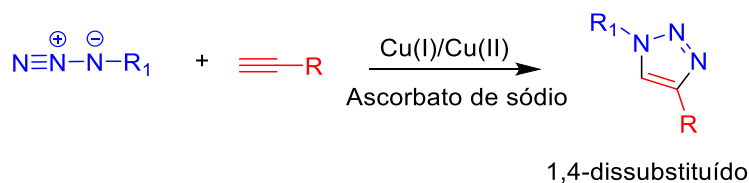
Modificação da superfície de taliscas de bambu para suporte de íons metálicos e CuNPs-CMC para aplicação na reação *click* de Huisgen.

Manuscrito em fase de redação para submissão: “*Surface modification of bamboo slices to support metal ions and CuNPs for application in Huisgen-click reaction*”

Elton Jorge da Rocha Rodrigues, Druval Santos de Sá, Natasha Midori Suguihiro, Khosrow Ghavami e Omar Ginoble Pandoli. *Journal of Materials Science*.

5.1

Introdução



Esquema 12. Reação de CuAAC a partir de sais de cobre/ ascorbato de sódio.

Desde que Sharpless e Meldal utilizaram pela primeira vez a reação de cicloadição 1,3-dipolar entre uma azida e um alcino terminal catalisada por Cu(I) (CuAAC), Esquema 12, essa abordagem tem sido uma ferramenta importante para a síntese de 1,2,3-triazóis 1,4-dissubstituídos.²⁶² Tais compostos e seus derivados têm recebido considerável interesse devido às suas potenciais propriedades farmacológicas (farmacêuticas): antimicrobiana,²⁶³ anticâncer,^{264,265} anti-HIV,²⁶⁶ anti-inflamatório,^{267,268} antioxidante.²⁶⁹ Tradicionalmente, as condições estudadas para CuAAC envolvem sais de cobre (I) ou sais de cobre (II)/ascorbato de sódio como redutor, e longos tempos de reação.¹⁰² Diversas metodologias têm sido desenvolvidas para melhorar o desempenho dessa reação, principalmente, com a adição de complexos,²⁷⁰ ciclodextrinas²⁷¹ e ligantes carboxilados,^{272,273} e reduzir a quantidade de cobre no produto final (15 ppm) para possível aplicação biológica.²⁶¹ No entanto, o uso de soluções coloidais ou nanopartículas de cobre (CuNPs) tem sido cada vez mais explorado como uma importante alternativa para reduzir a carga catalítica e o tempo de reação.²⁷⁴

Embora apresente elevada atividade em sistemas homocatalíticos para a reação de CuAAC, a maioria das CuNPs descritas na literatura é sintetizada em meio aquoso e apresenta perda significativa no processo de separação.²⁷⁵ Recentemente, o uso da catálise heterogênea possibilitou corrigir esse problema e otimizar as condições de CuAAC a partir da utilização de suportes sólidos como zeólitas,²⁶ celulose,²⁷⁶ carvão ativado,⁸ e diversas resinas,^{9,10} facilitando os processos de separação, reutilização e ativação do catalisador. Embora a celulose seja largamente utilizada como suporte catalítico, o processo de reutilização e recuperação do catalisador ainda envolve etapas de filtração ou centrifugação, podendo levar a perdas de suporte catalítico.²⁷⁶

O desenvolvimento de uma metodologia que utilize suportes sólidos baseados em materiais práticos, de baixo custo, versáteis e ecologicamente corretos, é importante para o desenvolvimento de uma catálise heterogênea mais sustentável.¹¹ Além disso, a utilização de um suporte sólido que lixivie pouca quantidade de cobre e forneça triazóis com baixo teor de catalisador potencializa a utilização da técnica para produção de compostos com aplicação biológica. Nesse contexto, a matriz lignocelulósica do bambu, constituída por 70% de holocelulose, surge como uma alternativa barata e versátil como suporte para aplicação de material catalítico, visto que a celulose da matriz vegetal pode ser facilmente modificada com uma ampla variedade de grupos funcionais (ácido carboxílicos, aminas, tióis e aminoácidos), metais e nanopartículas metálicas.¹⁶³ Neste capítulo, é relatada a confecção de suportes catalíticos para íons metálicos, a partir de dois métodos de modificação da celulose contida na superfície de taliscas de bambu seguido de funcionalização com Cu^{2+} e Zn^{2+} e CuNPs-CMC, com potencial aplicação dos suportes catalíticos de cobre para a reação de CuAAC em sistema heterogêneo.

5.2

Resultados e discussão

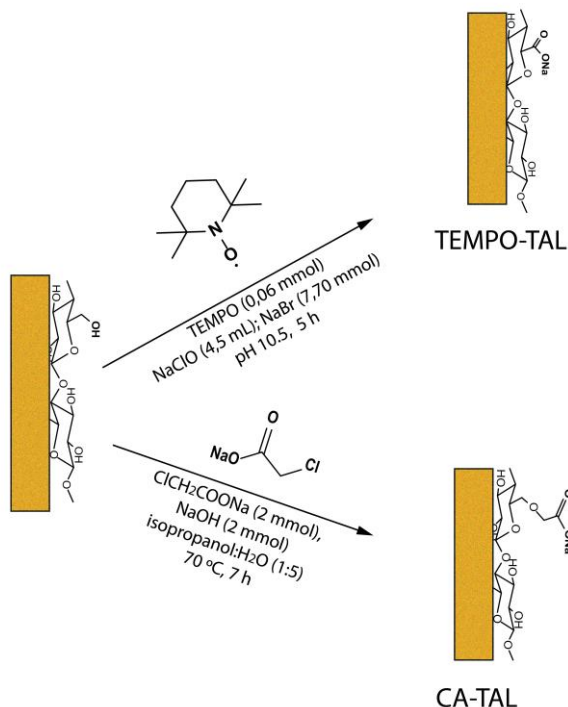
5.2.1.

Funcionalização da superfície de taliscas de bambu com sais de cobre e zinco

4.2.1.1.

Modificação da celulose na superfície do bambu

As taliscas de bambu (TAL), de dimensões 1,5 cm x 1 cm x 0,2 cm, foram previamente submetidas a dois processos de modificação química de superfície: o primeiro envolveu a oxidação seletiva do carbono C6 da celulose distribuída ao longo da matriz vegetal com o reagente TEMPO por 5 h para obtenção de TEMPO-TAL. O segundo, uma reação de substituição do OH do C6 por $-\text{CH}_2\text{COONa}$ em meio básico por 6 h para obtenção do suporte de talisca de bambu funcionalizada com cloroacetato de sódio (CA-TAL), como representado no Esquema 13.



Esquema 13. Modificação química da superfície da talisca de bambu com TEMPO (0,06 mmol) e ClCH₂COONa (2 mmol).

A caracterização por FTIR pode ser usada como um método direto para avaliar as alterações estruturais que ocorreram na matriz polimérica do bambu, Figura 41A, principalmente o processo de oxidação da celulose com o TEMPO.²⁷⁷ As bandas características do alongamento O-H de holocelulose (celulose + hemicelulose), estiramento C-H de Csp³ e vibração C–O–C da ligação glicosídica do esqueleto do anel de piranose, centradas em 3420 cm⁻¹, 2900 cm⁻¹ e 1059 cm⁻¹, respectivamente, estão presentes em todas as amostras.^{252,277} Os espectros de FT-IR-ATR, apresentados na Figura 41B e C, mostram o surgimento de duas novas bandas, em 1602 cm⁻¹ e 1588 cm⁻¹, após a modificação da superfície do bambu pelo processo de oxidação com o TEMPO e modificação com cloroacetato de sódio, respectivamente.^{247,278} Essas bandas foram atribuídas aos estiramentos assimétricos de C=O dos carboxilatos, indicando que a modificação foi realizada com sucesso.

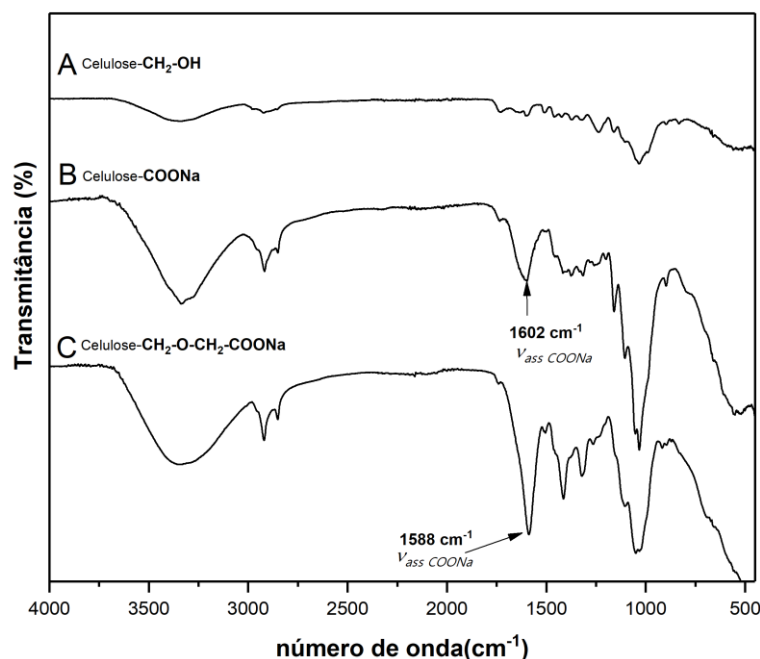


Figura 41. FT-IR-ATR das taliscas de bambu puro (A) e modificação química do C6 da celulose por oxidação com TEMPO (TEMPO-TAL) (B) e substituição com cloroacetato de sódio (CA-TAL) (C).

Para compreender ainda mais as mudanças na superfície após o tratamento com o agente oxidante, TEMPO-TAL foi analisada por XPS. Em geral, a superfície da madeira do bambu contém celulose, hemiceluloses, lignina, proteínas e lipídeos, que são constituídos principalmente de carbono e oxigênio.¹⁵⁸

A Figura 42 e a Tabela 18, mostram um espectro típico de XPS dos suportes de bambu antes (Figura 42A) e após o tratamento com o TEMPO (Figura 42B). Como esperado, os espectros revelaram que carbono, oxigênio e nitrogênio

foram os principais elementos encontrados em ambos suportes em cerca de 285,48 eV, 532,68 eV e 399,82 eV, respectivamente, exceto no suporte TEMPO-TAL que apresentou emissão de Na1s em 1071,28 eV. Isto se deve ao fato de os grupos carboxílicos nesta amostra estarem na forma de carboxilato de sódio.²⁷⁷

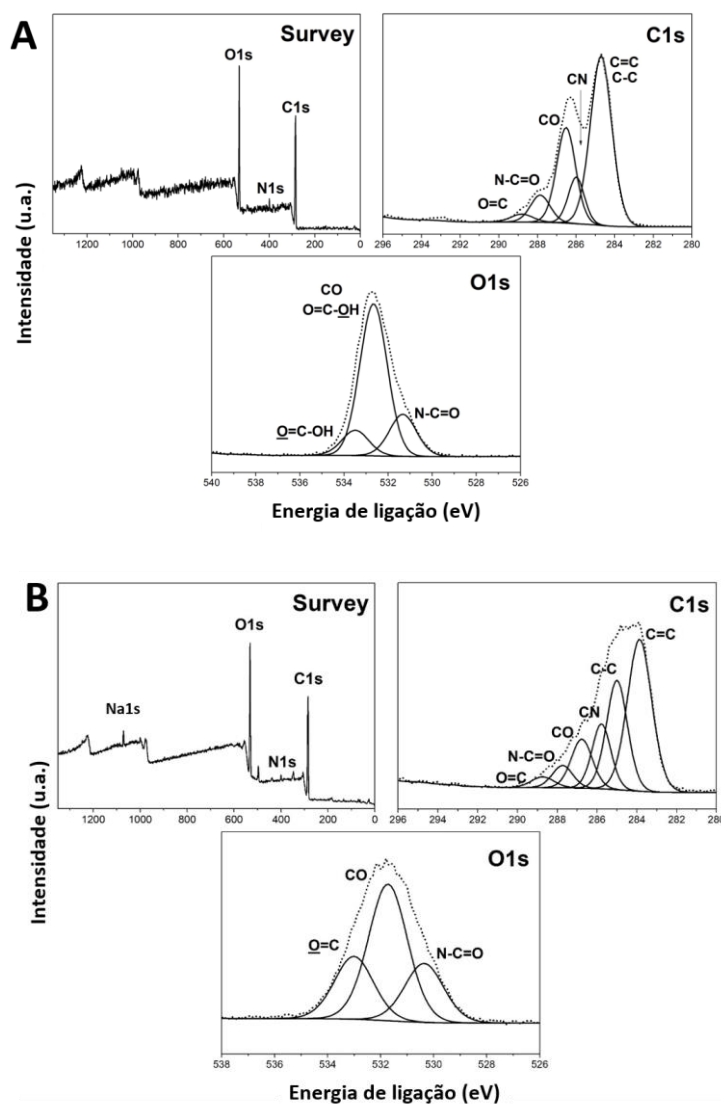


Figura 42. Espectros XPS de bambú puro (A) e oxidado com TEMPO (B).

A relação Oxigênio/Carbono, obtida a partir da área total dos picos e as respectivas seções transversais de fotoemissão, permite interpretar a concentração de cada componente na superfície do suporte antes e após o tratamento com o TEMPO.²⁷⁹ A Tabela 18 resume os dados extraídos dos espectros XPS e a razão atômica experimental O/C e C-O/C=O. As razões O/C encontradas para o bambu puro e para o bambu oxidado foram 0,443 e 0,445, respectivamente. Os valores estão abaixo dos encontrados para o bambu Moso

(*Phyllostachys edulis* (Carr.) H.de Lehaie) puro e celulose pura, 0,24 e 0,63, respectivamente. No entanto, a constituição química do bambu varia de espécie para espécie.¹⁶¹ Esses resultados sugerem que não ocorreu mudança significativa na quantidade de oxigênio na superfície. Entretanto, quando se avalia os valores da contribuição de C1s e as perdas de lignina durante o processo de tratamento com o TEMPO em pH básico, é possível observar uma redução nas contribuições de C1s (C-O) a 286,52 eV de 26,32 para 11,54%, enquanto as contribuições de C1s(C=O) a 288,81 eV aumentaram de 2,53 para 2,75%. Isso indica que mesmo perdendo lignina, o conteúdo de oxigênio das ligações C=O aumentou devido aos novos grupos carboxilato de sódio resultantes da oxidação dos grupos -CH₂-OH. Isso fica mais evidente quando se observa os valores C-O/C=O, que aumentaram significativamente de 0,098 para 0,238, o que está de acordo com as observações de Coseri *et al.*²⁷⁷

Tabela 18. % atômica dos diferentes elementos presentes nas superfícies de fibras e na razão O / C

Nome	Energia de ligação (eV)	Bambu puro	TEMPO-TAL
		% atômica	% Atômica
N1s	399,82	3,59	2,87
O1s	532,68	29,60	29,33
C1s	285,48	66,81	65,83
Na1s	1071,28	-	1,97
C1s (C=O)	288,81	2,53	2,75
C1s (C-O)	286,52	26,32	11,54
C1s (N-C=O)	287,86	7,76	5,1
O/C	-	0,443	0,445
C-O/C=O	-	0,096	0,238

4.2.1.2.

Funcionalização dos suportes sólidos TEMPO-TAL e CA-TAL

A preparação dos suportes sólidos à base de bambu para aplicação catalítica envolveu os metais cobre e zinco. Os suportes catalíticos lignocelulósicos funcionalizados com cobre (Cu-TEMPO-TAL e Cu-CA-TAL) foram preparados a partir da imersão dos suportes previamente modificados em

soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ e CuCl_2 ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). O cobre inserido na matriz polimérica foi determinado por ICP OES e está descrito na Tabela 19. Essas informações são importantes para determinar o grau de funcionalização do suporte e, principalmente, a carga do catalisador na reação CuAAC. Os resultados mostraram que os suportes sólidos obtidos a partir de Cu-CA-TAL apresentaram maior capacidade de funcionalização em relação a Cu-TEMPO-TAL, com valores entre 62,53% e 82,60%. Além disso, as funcionalizações com $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentaram praticamente a mesma % de cobre em de ambos os suportes.

Tabela 19. Determinação da massa de Cu^{2+} no suporte de bambu determinada por ICP OES

Suporte	Precursor	Massa de cobre (mg)	% de cobre na matriz vegetal
Cu-TEMPO-TAL	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$0,9569 \pm 0,1772$	45,14
Cu-CA-TAL		$1,751 \pm 0,0133$	82,60
Cu-TEMPO-TAL	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$0,4483 \pm 0,3625$	26,56
Cu-CA-TAL		$0,7616 \pm 0,0141$	71,71
Cu-TEMPO-TAL	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	$0,7792 \pm 0,6454$	66,03
Cu-CA-TAL		$0,7616 \pm 0,0141$	64,54
Cu-TEMPO-TAL	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$0,865 \pm 0,6087$	65,43
Cu-CA-TAL		$0,8267 \pm 0,0593$	62,53

Para os suportes funcionalizados com ZnO e $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, a percentagem de metal adicionada à superfície variou entre 26,31% e 88,22%, com destaque para ZnO -TEMPO-TAL com 0,8469 mg de metal inserido na superfície da talisca de bambu, correspondendo a aproximadamente 88,22% de zinco da solução inicial de funcionalização, Tabela 20.

Tabela 20. Determinação da massa de Zn^{2+} no suporte de bambu determinada por ICP OES

Suporte	Precursor	Massa de zinco (mg)	% de cobre na matriz vegetal
ZnO-TEMPO-TAL	ZnO	$0,8469 \pm 0,060$	88,22
ZnO-CA-TAL		$1,751 \pm 0,0133$	65,92
Zn-TEMPO-TAL	Zn(OAc)_2	$0,2684 \pm 0,006$	26,31
Zn-CA-TAL		$0,326 \pm 0,0396$	31,96

Os suportes foram caracterizados por FTIR e MEV/EDS para verificar o grau de funcionalização da celulose modificada com cobre e zinco. Na Figura 43.2 expandida é possível observar um pequeno deslocamento da banda característica do grupo carboxilatos de sódio de 1600 cm^{-1} para $1592\text{-}1594 \text{ cm}^{-1}$, o que indica que a funcionalização da superfície de TEMPO-TAL com íons Cu^{2+} foi bem-sucedida.²⁸⁰

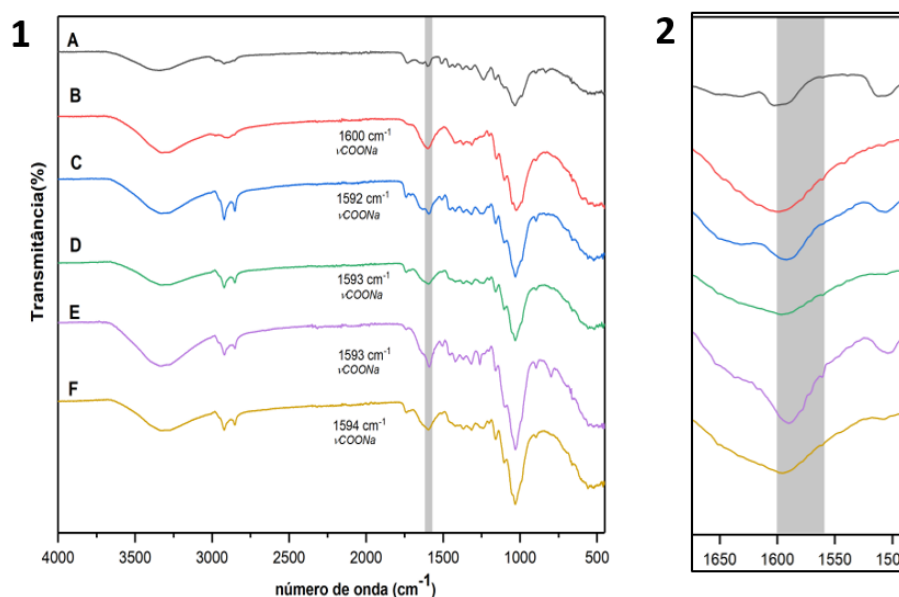


Figura 43. FTIR dos suportes catalíticos modificados com TEMPO e funcionalizados com (C) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (D) $\text{Cu(NO}_3)_2$; (E) Cu(OAc)_2 e (F) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Diferentemente dos espectros obtidos com o TEMPO, Cu-CA-TAL (Figura 44) apresentou deslocamentos das bandas de absorção características do estiramento assimétrico e simétrico (1586 cm^{-1} e 1412 cm^{-1}) para números de onda menores (1590

cm^{-1} e 1421 cm^{-1}), respectivamente, indicando a coordenação dos íons de Cu(II) com os carboxilatos de sódio, resultado não esperado, porém está de acordo com resultados obtidos por Liu *et al.*,²⁸¹

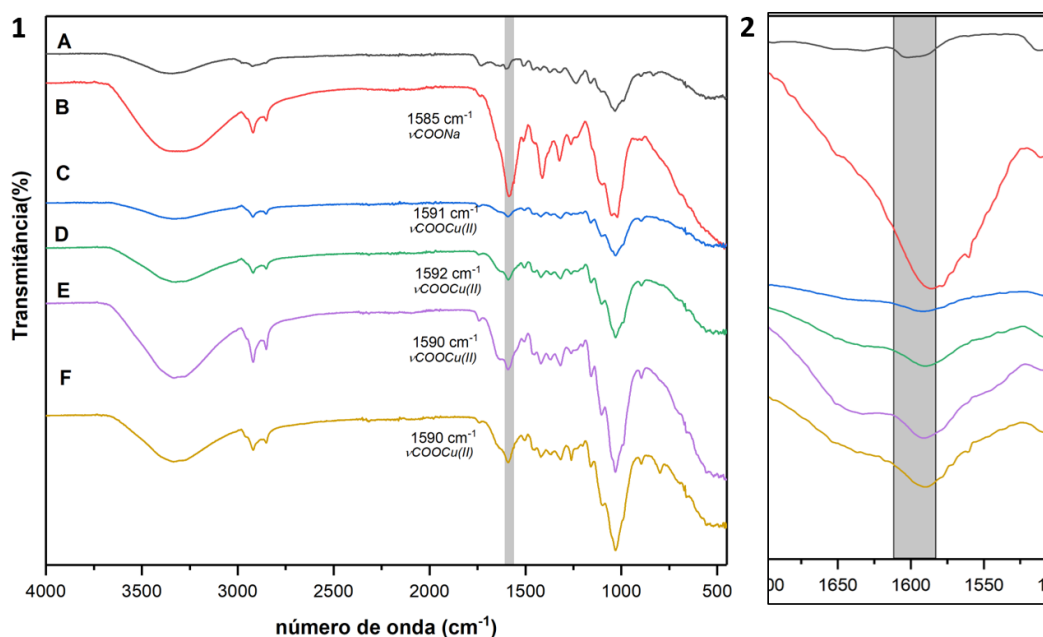


Figura 44. FTIR dos suportes catalíticos modificados com $-\text{CH}_2\text{COONa}$ (B) e funcionalizados com (C) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (D) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; (E) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ e (F) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

O deslocamento das bandas características do grupo carboxilatos para número de ondas diferentes em Cu-TEMPO-TAL e Cu-CA-TAL também foi observado quando utilizado o zinco, como pode ser observado na Figura 45. O aumento nas bandas de estiramento assimétrico e simétrico após a complexação com o zinco também foi relatado recentemente por Mishra e colaboradores que utilizaram esse processo para formação de um composto biomimético.²⁸² Este fato pode estar relacionado a diferentes tipos de coordenação dos dois grupos.

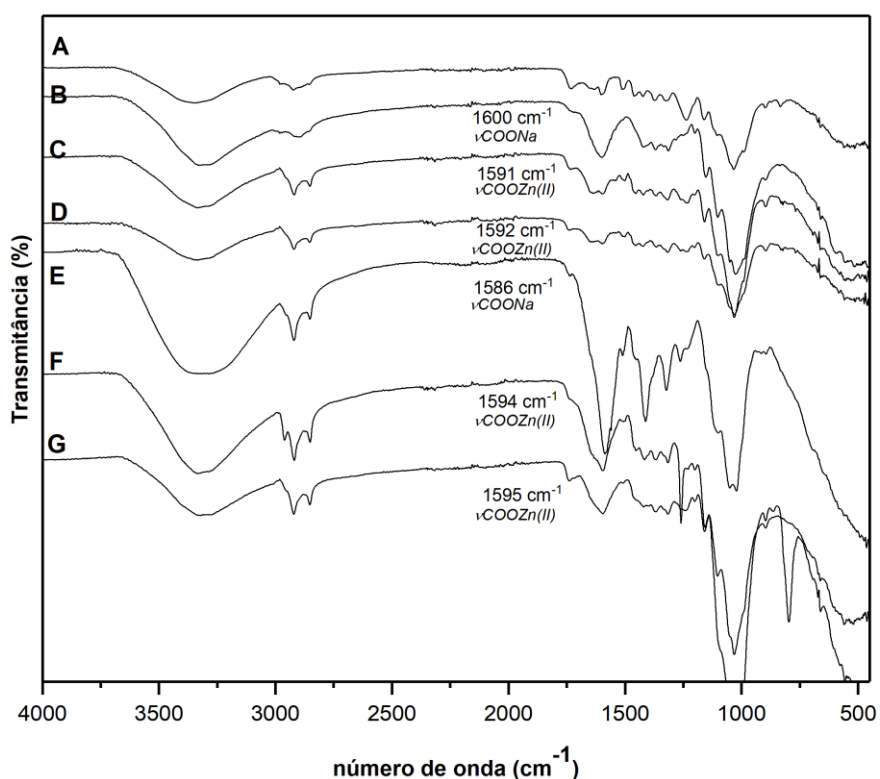


Figura 45. FTIR dos suportes modificados TEMPO-TAL (B) e CA-TAL (E) e suportes funcionalizados com acetato de zinco Zn-TEMPO-TAL (C) e Zn-CA-TEMPO (F) e óxido de zinco Zn-TEMPO (D) e Zn-CA-TEMPO (G).

5.2.1.3.

Caracterização por MEV/EDS

A morfologia da talisca de bambu e a distribuição de cobre e zinco depositados ao longo da superfície dos suportes lignocelulósicos foram analisadas por MEV e EDS, respectivamente. As análises MEV e EDS confirmaram que a funcionalização com os metais ocorreu em toda a superfície do suporte. Nas imagens MEV, de forma resumida, são apresentados apenas os resultados da funcionalização de um suporte modificado com TEMPO para o cobre (Figura 46) e o zinco (Figura 47).

Na Figura 46, a presença de Cu (II) na superfície do suporte (Figura 46A) foi confirmada pela análise EDS (Figura 46B) e pelo mapeamento EDS da distribuição do cobre ao longo da superfície (Figura 46E). Como esperado, os resultados obtidos corroboram com as análises FTIR, o que indica que os suportes modificados com grupos carboxilatos funcionam como uma matriz eficaz para ligar as espécies de Cu (II).

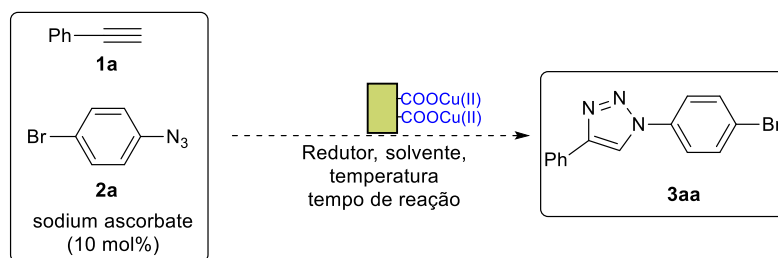


Figure 1 consists of five panels. Panel A is a scanning electron micrograph (SEM) showing the surface morphology of the ZnO-coated PET film. A red box in the SEM image indicates the area analyzed by EDS. Panel B is an EDS spectrum showing peaks for Ag, Au, Zn, Cu, Al, Si, Ca, and Zn. The x-axis is labeled 'keV' and ranges from 0 to 20. The y-axis is labeled 'Spectrum 2'. Panel C is an EDS map of Carbon K α_1 . Panel D is an EDS map of Oxygen K α_1 . Panel E is an EDS map of Zinc K α_1 . All EDS maps (C, D, E) include a scale bar of 800 μm .

Figura 47. Imagem MEV (A), espectro EDS (B) e Mapeamento elemental de C (azul), oxigênio (verde) e zinco (amarelo) de Zn-TEMPO-TAL

Atividade catalítica de Cu-TEMPO-TAL

A reação CuAAC modelo escolhida para testar a eficiência dos suportes catalíticos de cobre, em especial Cu-TEMPO-TAL, envolveu 1-azido-4-bromobenzeno (**1a**) e fenilacetileno (**2a**) para formar 1-(4-bromofenil)-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol (**3aa**) na presença de ascorbato de sódio (AscNa) por 6 h em meio aquoso, descrita no Esquema 14.



Esquema 14. Reação modelo CuAAC para otimização da formação de **3aa**.

Condições: **1a** (0.14 mmol), **2a** (0.12 mmol), ascorbato de sódio (10 mol%), 3 mL MeOH-H₂O (2:1).

Inicialmente, algumas condições de solventes e proporção de ascorbato de sódio foram investigadas para a reação. A amostra controle da reação mostrou que o suporte apenas modificado com TEMPO, sem a inserção de cobre, não apresentou formação do produto **3aa** (Tabela 21, entrada 1). Os demais resultados mostraram potencial aplicação para esse tipo de reação utilizando como solvente a H₂O ou uma mistura MeOH:H₂O (2:1). Destaca-se a utilização de NaHSO₃ como redutor de Cu²⁺ para Cu⁺ (Tabela 21, entradas 8 e 9) e a adição de ácido acético na reação para estabilização do Cu(I) e acidificação do meio (Tabela 21, entradas 6 e 7). Entretanto, a condição escolhida para o estudo em suporte lignocelulósico foi 0,10 mmol de 1-azido-4-bromobenzeno (**1a**), 0,12 mmol de fenilacetileno (**2a**), 10 mol% de Cu (1 talisca) e 10 mol% AscNa na presença de ascorbato de sódio (AscNa) por 4 h em H₂O:MeOH (2:1) (Entrada 2), por ser realizada em temperatura ambiente, com uso de solvente compatível ao produto formado e rendimento moderado.

Tabela 21. Otimização das condições de CuAAC para Cu-TEMPO-TAL

Entrada	mol% Cu	solvente	adicional	mol % redutor	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
1	-	H ₂ O	-	10 ^b	RT	6	-
2	10	H ₂ O	-	10 ^b	RT	6	78%
3	10	Metanol	-	20 ^b	RT	6	65%
4	20 ^a	H ₂ O:MeOH (2:1)	-	20 ^b	RT	6	78%
5	10	H ₂ O:MeOH (2:1)	-	10 ^b	RT	2	26%
6	10	H ₂ O:MeOH (2:1)	CH ₃ COOH ^d	10 ^b	RT	2	75%
7	10	H ₂ O:MeOH (2:1)	CH ₃ COOH ^d	10 ^b	70	0,5	75%
8	10	H ₂ O	-	10 ^c	70	3	73%
9	10	H ₂ O:MeOH	-	10 ^c	70	3	80%

a- equivalente a 2 taliscas; b-AscNa como redutor;; c-NaHSO₃ como redutor; d-200 µL. Condições: **1a** (0.14 mmol), **2a** (0.12 mmol), ascorbato de sódio (10 mol%), 3 mL MeOH-H₂O (2:1).

A investigação da lixiviação do cobre no meio reacional e a reciclabilidade de Cu-TEMPO-TAL foi realizada utilizando as condições escolhidas anteriormente (Entrada 2) ao longo de 5 ciclos em 3 mL MeOH:H₂O (2:1). Após cada nova reação, Cu-TEMPO-TAL foi retirada do meio reacional com auxílio de uma pinça e reutilizada após lavagem com acetato de etila e clorofórmio, e secagem em estufa a 60 °C. Alíquotas de 100 µL do meio reacional foram coletadas, diluídas e analisadas por ICP OES para quantificar o cobre lixiviado no meio reacional. Verificou-se que após 4 ciclos (Figura 48A), a atividade catalítica de Cu-TEMPO-TAL diminuiu em 9%, passando de 78% para 69%. Essa redução foi acompanhada pela lixiviação de 10 ppm (30 µg) de cobre no primeiro ciclo e 0,67 ppm (2 µg) no quarto. Essa elevada quantidade lixiviação pode estar relacionada a deposição de cobre que não foi removido pela lavagem, como pode ser observado na Figura 48.

Um teste da contribuição homocatalítica do cobre lixiviado foi realizado a partir da (i) inserção de Cu-TEMPO-TAL nas duas primeiras horas da reação CuAAC modelo, seguida pela (ii) remoção do suporte e agitação em batelada por 4 h. Finalmente, (iii) inserção novamente inserido no meio reacional e mantido sob agitação por mais 4 h. Após cada etapa, alíquotas de 500 µL do meio reacional foram analisadas por ¹H RMN, monitorando o sinal característico

dos ^1H do 1-azido-4-bromobenzeno em 6.93 ppm e 1-(4-bromophenyl)-4-phenyl-1*H*-1,2,3-triazole em 7.93 ppm. Os resultados confirmaram que os 10,1 ppm de cobre lixiviado no meio reacional contribuiu em apenas 9% dos 78% de rendimento da reação após 6h. Isso certifica que a catálise ocorre majoritariamente em sistema heterocatalítico.

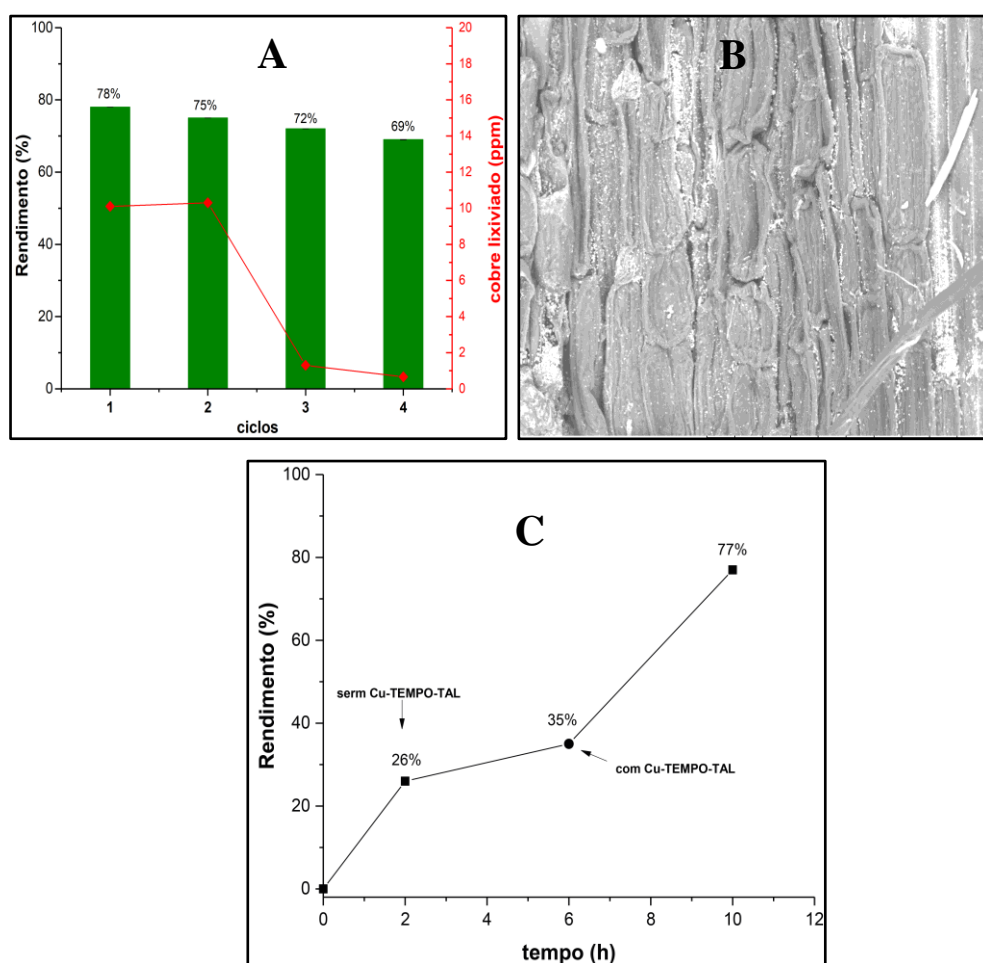


Figura 48. Gráfico de barras da reciclabilidade e quantidade de cobre lixiviado(A), Imagem MEV com Excesso de cobre na superfície (região branca), e C) teste da contribuição homocatalítica na CuAAC. Condições: 1a (0.14 mmol), 2a (0.12 mmol), ascorbato de sódio (10 mol%), 3 mL MeOH-H₂O (2:1).

5.2.2.

Funcionalização da superfície de taliscas de bambu com CuNPs-CMC

O suporte TEMPO-TAL também foi funcionalizado com nanopartículas de cobre capeadas com carboximetilcelulose (CuNPs-CMC) para testar uma possível aplicação de TEMPO-TAL como suporte catalítico para nanopartículas catalíticas, e compará-lo com os suportes inorgânicos e carbono ativado, largamente utilizados em catálise heterogênea.^{26,73,283,284} O suporte TEMPO-TAL foi imerso em 2 mL de suspensão coloidal de nanopartículas e deixado reagir por 2 h. Foram feitas algumas caracterizações das CuNPs para confirmar o estado de oxidação do cobre e possível via catalítica na reação de CuAAC, visto que, o foco desse trabalho consiste somente na aplicação do suporte para CuNPs em CuAAC.

As CuNPs foram caracterizadas via microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). As imagens MET das Figura 49A-B mostram um conjunto de nanopartículas esféricas, com distribuição de tamanho estreita e diâmetro de cerca de 10 nm, confirmadas por HRTEM (Figura 49D e E), cobertas por um material amorfo, neste caso o CMC. O mapeamento do Cu por EDS (Figura 49C) mostrou que apenas as regiões mais escuras, referente às partículas, apresentaram a presença de Cu.

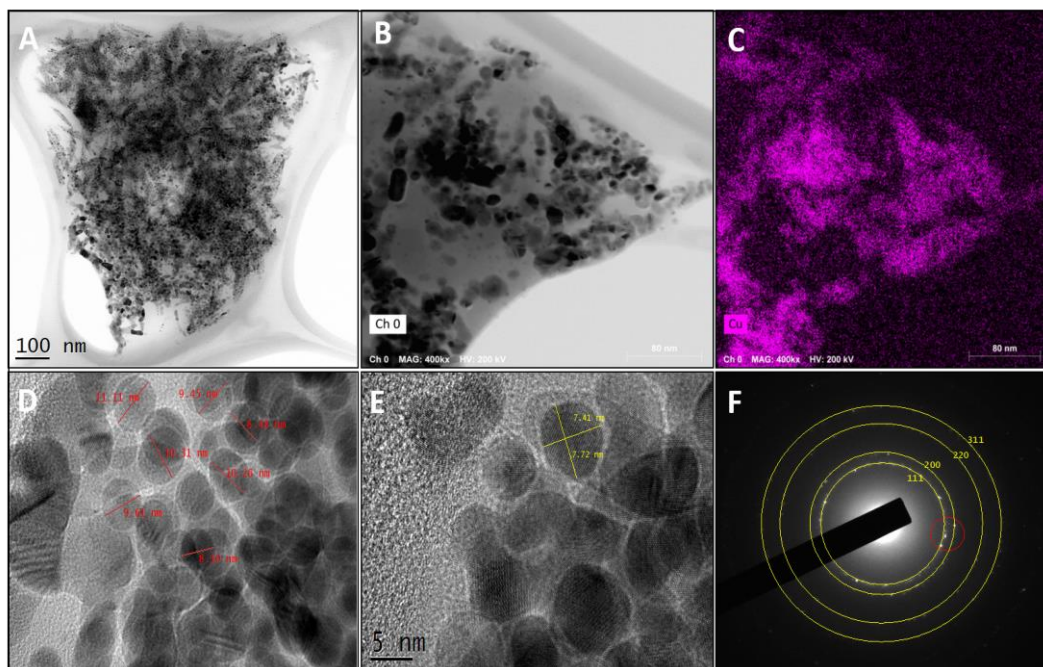


Figura 49. Imagens MET (A e B), mapeamento EDS (C) e HRTEM (D e E) e difração de elétrons (F).

A Figura 49F apresenta a difração de elétrons das CuNPs-CMC. De acordo com a indexação do padrão de difração da área selecionada (SAD, *selected area*

diffraction), as partículas, predominantemente, apresentam o padrão cúbico de face centrada (CFC) de Cu metálico, sendo confirmado por XPS. Como pode ser observado na Figura 50, o espectro XPS apresentou um único pico de Cu2p a 932,26 eV, que corresponde à energia de ligação de Cu(0).

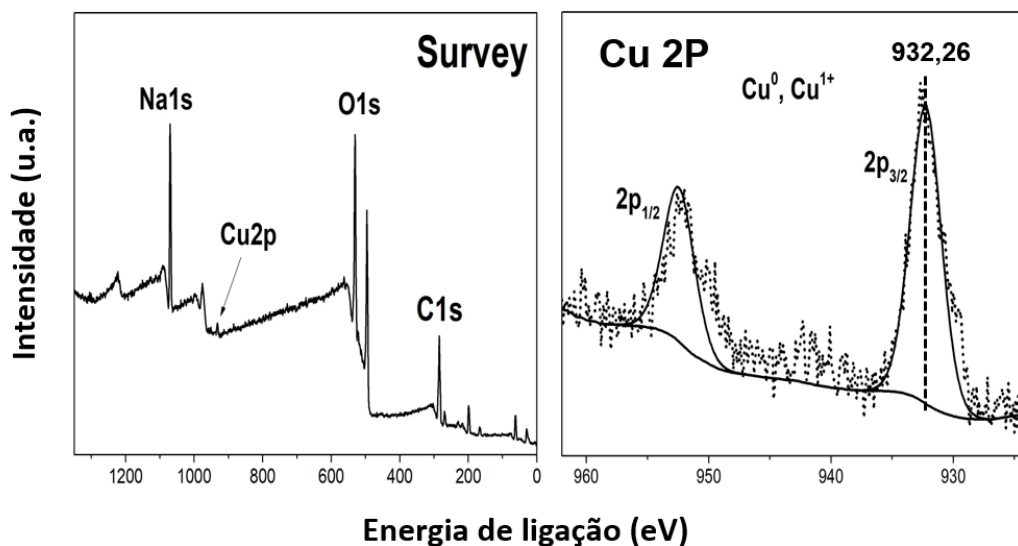


Figura 50. Espectros XPS de CuNPS-CMC com pico de Cu2p a 932,26 eV.

5.2.2.1.

Atividade catalítica das CuNPs-CMC

A reação CuAAC modelo de 1-azido-4-clorobenzene (**1a**) e fenilacetileno (**2a**) para formar 1-(4-clorofenil)-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol (**3ab**) foi escolhida para testar a eficiência catalítica das CuNPs-CMC sintetizadas. Antes de iniciar o processo de suporte catalítico das nanopartículas, uma triagem de solvente foi realizada utilizando CuNPs em suspensão coloidal. Os solventes utilizados na otimização das condições de reação foram escolhidos baseados em trabalhos já descritos na literatura por apresentarem baixa capacidade de solubilização do produto sólido gerado na CuAAC.^{275,285,286}

Os resultados apresentados na Tabela 22 para a reação modelo mostram que a CuAAC pode ser realizada em tetrahydrofurano (THF) na presença de trietilenoamina (Et₃N), glicerol, dimetilformamida (DMF), Dioxano, acetonitrila (CH₃CN) e H₂O usando 0.7-3.5 mol% de catalisador a 70 °C, gerando como único regioisômero **3ab**, com rendimentos variando de bom a excelente. Entretanto, a água foi escolhida

como solvente da reação por apresentar rendimento de 90%, baixo custo, segurança e ser mais sustentável.²⁸⁷

A carga catalítica também foi investigada variando a percentagem molar de cobre de 3.5 a 0.4 mol% Cu. Verificou-se que em 3.5, 2.8, 1.7 e 0.7 mol% Cu a reação de CuAAC aconteceu com formação regioespecífica de **3ab** com rendimentos de 90, 83, 83, e 71%. respectivamente (Entradas 7-10). Entretanto, reduzindo a percentagem molar para 0.4 mol% de Cu (100 μ L, 3 mmol L⁻¹, Entrada 11) a reação de CuAAC aconteceu com formação de 20% do regioisômeros 1,4, indicando que nessa carga catalítica a reação ocorreu por via catalítica, no entanto, precisaria de maior tempo de reação para obtenção de um rendimento equivalente às demais cargas catalíticas analisadas.

As condições de reação otimizadas foram: **1a** (18,5 mg, 0,12 mmol), **2b** (13,3 mg, 0,13 mmol), 1 mL CuNPs (3,5 mol% Cu) e água (2 mL), a 70 °C durante 3h.

Tabela 22. Otimização das condições da reação modelo com CuNPs em suspensão coloidal.

Entrada	CuNPs (mL)	mol% Cu	solvente	aditivo	T °C	t(h)	Rend. (%) 3ab
1	1,00	3,5	THF (2,00 mL)	Et ₃ N (50 μ L)	65	3	92 \pm 3,51
2	1,00	3,5	Glicerol (2,00 mL)	Et ₃ N (50 μ L)	70	3	86 \pm 4,62
3	1,00	3,5	Glicerol (2,00 mL)	-	RT	6	78 \pm 3,53
4	1,00	3,5	DMF (2,00 mL)	-	70	3	90 \pm 3,21
5	1,00	3,5	Dioxano (2,00 mL)	-	70	3	79 \pm 1,15
6	1,00	3,5	CH ₃ CN (2,00 mL)	-	70	3	92 \pm 1,52
7	1,00	3,5	H ₂ O (2,00 mL)	-	70	3	90 \pm 3,00
8	0,80	2,8	H ₂ O (2,20 mL)	-	70	3	83 \pm 0,70
9	0,50	1,7	H ₂ O (2,50 mL)	-	70	3	83 \pm 1,40
10	0,20	0,7	H ₂ O (2,80 mL)	-	70	3	71 \pm 0,40
11	0,10	0,4	H ₂ O (2,85 mL)	-	70	3	20

Condições: **1a** (0.14 mmol), **2a** (0.12 mmol), ascorbato de sódio (10 mol%), volume do meio reacional 3 mL .

Embora as CuNPs tenham apresentado atividade catalítica com bons rendimentos, sua recuperação e reutilização exigiriam processos de extração e separação devido à sua dissolução sob as condições de reação, podendo levar a formação de aglomerados e perdas significativas da atividade catalítica^{275,285,288}. Gholinejad e Jeddi (2014) observaram em estudos com CuNPs suportadas em agarose que a reutilização das nanopartículas por 5 ciclos levavam a uma perda de 17% na atividade catalítica²⁸⁷. Buscando solucionar esse problema, as CuNPs capeadas por CMC foram suportadas em: (i) carvão ativado (CuNPs/C), suporte largamente utilizado na literatura^{286,288,289} e (ii) taliscas de bambu (suporte lignocelulósico) tratadas com TEMPO e funcionalizadas com CuNPs (CuNPs/TEMPO-TAL).

Para verificar a percentagem catalítica suportada em TEMPO-TAL, foram realizadas três funcionalizações com diferentes concentrações de CuNPs: (i) 1 mmol L⁻¹, (ii) 3 mmol L⁻¹ e (iii) 5 mmol L⁻¹. A quantidade de cobre em CuNPs/TEMPO-TAL foi determinada por ICP OES, em triplicata, a partir das soluções de CuNPs iniciais e finais utilizadas na funcionalização e lavagem das TEMPO-TAL com água, conforme descrito anteriormente para os suportes funcionalizados com cobre. As quantidades de cobre suportadas na matriz foram de 0,030, 0,156 e 0,223 mg de Cu, o que corresponde a carga catalítica de 0,5, 2,5 e 3,5 mol% de Cu, respectivamente, na reação modelo (Tabela 23, entrada 2-4).

A Tabela 23, apresenta os principais resultados obtidos a partir de CuNPs/C e CuNPs/TEMPO-TAL. O rendimento da reação foi calculado por RMN a partir da área dos sinais do ¹H triazol (8.20 nm) e da azida (6.93 nm).

Tabela 23. Otimização das condições de suporte sólido e carga catalítica de Cu em SB na síntese de **3ab**.

Entrada	Suporte	Cu TAL (mg)	mol% Cu	Tempo (h)	Yield (%) 3ab
1	C	-	2.5 (3mg)	3	91 ± 1.41
2	TAL	0.030	0.5	3	62 ± 0.57
3	TAL	0.157	2.5	3	90 ± 0.57
4	TAL	0.223	3.5	2	90 ± 0.20

Condições: **1a** (0.14 mmol), **2a** (0.12 mmol), ascorbato de sódio (10 mol%), volume do meio reacional 3 mL.

CuNPs/TEMPO-TAL contendo 0,157 mg de Cu foi caracterizada por XPS antes e após a reação modelo. Como pode ser observado na Figura 51A, o espectro XPS apresentou o mesmo perfil encontrado nas análises das CuNPs com único pico de Cu2p a 932,26 eV. A Figura mostra que após o uso o suporte sólido ainda apresenta CuNPs na superfície (Figura 51B), confirmando os dados de ICP OES.

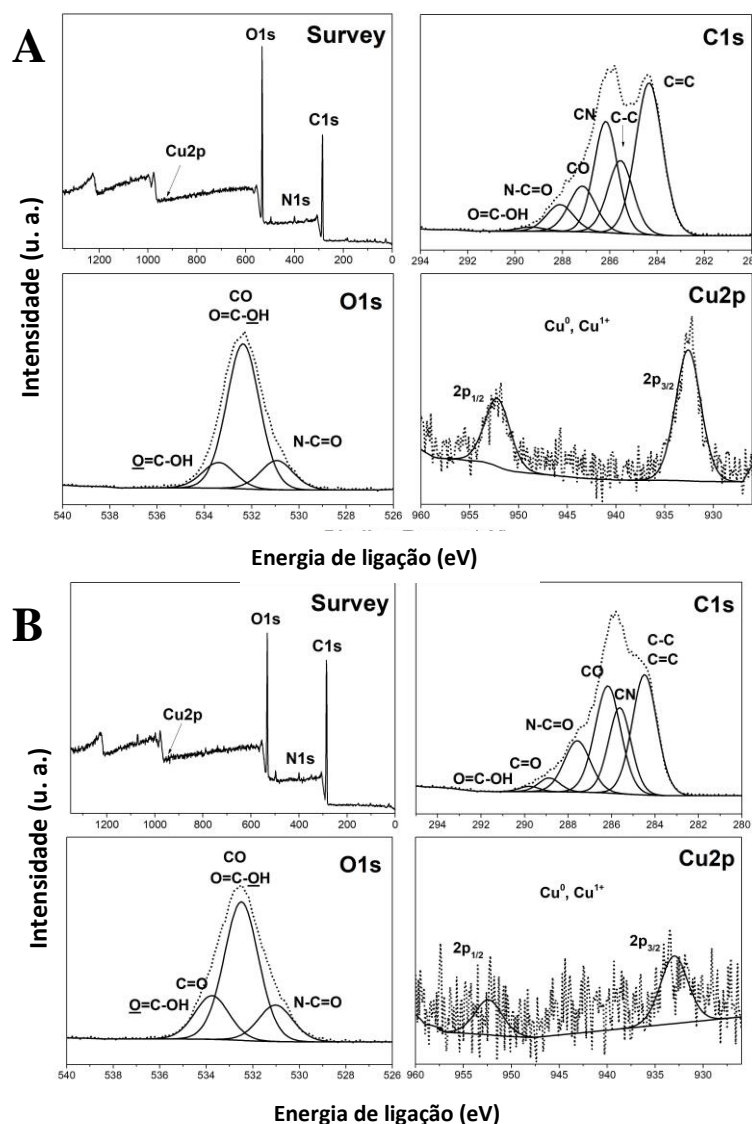


Figura 51. Espectros XPS de CUNPS/TEMPO-TAL antes (A) e após a reação

5.2.2.1.

Reciclabilidade de CuNPs/TEMPO-TAL

Vários trabalhos relatados na literatura, ^{286,288,289} apresentam o uso de carvão ativado como um suporte versátil para CuNPs, de alta reciclabilidade e estabilidade da atividade catalítica ao longo de 4 ou mais ciclos. A reação com CuNPs/C realizada nesse trabalho apresentou rendimentos de 91% no primeiro e 77% no segundo ciclo.

A recuperação e reutilização desse tipo de catalisador suportado exigiu etapas de separação com perdas significativas do material catalítico, consequentemente, não garantiu a percentagem catalítica molar depois do processo de recuperação. Buscando excluir o processo de filtração e elevada perda do catalisador suportado, nosso grupo utilizou um suporte sólido lignocelulósico de bambu *Dendrocalamus giganteus*, passível de modificação química da superfície lignocelulósica, especificamente a oxidação do carbono C6 com o reagente TEMPO, e de fácil remoção do meio reacional sem comprometer a estabilidade do catalisador. TEMPO-TAL fornece grupos carboxilatos que estabilizam ainda mais a nanopartícula e mantêm a mesma ligada a matriz polimérica, que também interage com o capeante CMC. Esse tipo de suporte facilita o processo de recuperação e reciclabilidade do catalisador suportado.

A reciclabilidade de CuNPs/TEMPO-TAL foi testada na cicloadição de 1-bromo-4-bromobenzeno (23.8 mg. 0.12 mmol) e fenilacetileno (13,3 mg. 0.13 mmol) em água a 70 °C por 3h ao longo de 9 ciclos, e apresentou resultados significativos. CuNPs/TEMPO-TAL foi manuseada ao ar em todos os processos para garantir sua estabilidade e simplicidade operacional ²⁸⁷. Utilizando esse tipo de suporte foi possível observar a formação de um sólido branco na superfície de CuNPs/TEMPO-TAL, posteriormente caracterizado por RMN como 3ab. ²⁹⁰ Após cada ciclo, CuNPs/TEMPO-TAL foi retirada do meio reacional com auxílio de uma pinça e reutilizada após lavagem com acetato de etila e secagem em estufa a 60 °C. Alíquotas do meio reacional foram coletadas e analisadas por ICP OES para determinação da quantidade de cobre lixiviada no meio reacional. Como descrito na Figura 52, verificou-se que após 5 ciclos, a atividade catalítica de CuNPs/TEMPO-TAL diminuiu em 8%, passando de $90 \pm 0.57\%$ para $82 \pm 3.06\%$, percentagem também relatada por Chetia *et al.*,²⁸⁹ e Alonso *et al.*, 2011²⁸⁸, utilizando como suporte nanocelulose e carvão ativado, respectivamente, por 5

ciclos. Após o 7º ciclo, a atividade catalítica caiu 17%, chegando a $38 \pm 0.71\%$ após o oitavo ciclo,

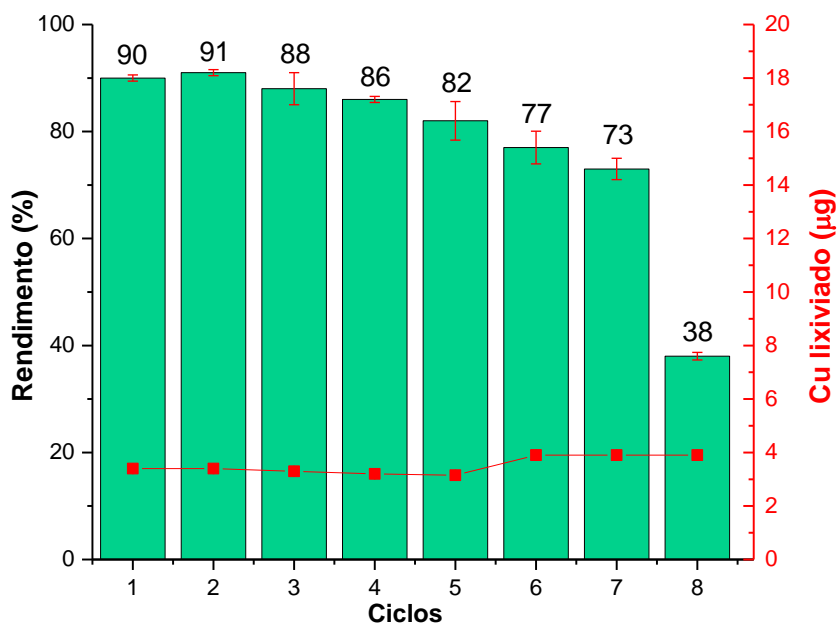


Figura 52. Reciclabilidade de CuNPs/TEMPO-TAL na síntese de **3ab** e quantificação de cobre lixiviado por ICP OES.

A lixiviação das espécies cobre do suporte lignocelulósico variou de 1,05 ppm (3,15 µg, ciclo 5) a 1,31 ppm (3,93 µg, ciclo 8), correspondendo a cerca de 0.04 mol% de Cu, durante os 8 ciclos. Portanto, sugere-se que a atividade catalítica não poderia ser atribuída ao cobre em solução. Para certificar que o processo seguia uma via heterogênea pelo catalisador suportado em TEMPO-TAL e que o cobre lixiviado não contribuía significativamente na formação de **3ab**, um teste catalítico foi realizado considerando as contribuições homo e heterocatalítica.

A avaliação da contribuição do cobre lixiviado no meio reacional (homocatálise) foi realizada em três etapas: (i) durante os 90 min iniciais, a reação modelo para obtenção de **3ab** foi realizada nas condições otimizadas em batelada com CuNPs-TEMPO-TAL imerso no meio reacional. Após esse tempo, CuNPs-TEMPO-TAL foi removido do meio reacional e uma alíquota de 0,5 mL foi coletada e analisada por RMN de ^1H . Na etapa seguinte (ii) A mistura reacional remanescente (2,5 mL) foi deixada em agitação em batelada por mais 90 min sem contato com CuNPs-TEMPO-TAL; totalizando as 3 horas da reação modelo. Após isso, 0,5 mL do meio reacional foi coletado e analisado por RMN de ^1H . Finalmente (iii) CuNPs-TEMPO-TA foi imersa nos 2,0 mL restantes e deixada reagir por mais

90 min. Posteriormente, 0,5 mL do meio de reação foi coletado e analisado por RMN de ^1H .

Nos primeiros 90 minutos, na presença de CuNPs/TEMPO-TAL, a reação seguiu a alta regiosseletividade de CuAAC, indicando a formação do triazol 1,4-dissubstituído com singleto de H característico do anel triazólico em 8,20 ppm, com um rendimento de 52% de 3ab, Figura 53A e B. Nas 1,5 h seguintes, sem a presença de CuNPs/TEMPO-TAL, a contribuição dos 1,11 ppm de cobre lixiviado no meio reacional ao rendimento foi de 6% Figura 53B. Ao adicionar novamente o suporte catalítico na mistura reacional por mais 1,5 h, observou-se uma elevada contribuição do catalisador suportado em TEMPO-TAL, com rendimento de 90% de 3ab, indicando que a via heterogênea pelo cobre suportado foi a única observada ao longo das 3 h de análise da reação otimizada. Ao longo desse tempo não foi observada nenhuma contribuição da temperatura para a formação do regioisômero 1,5.

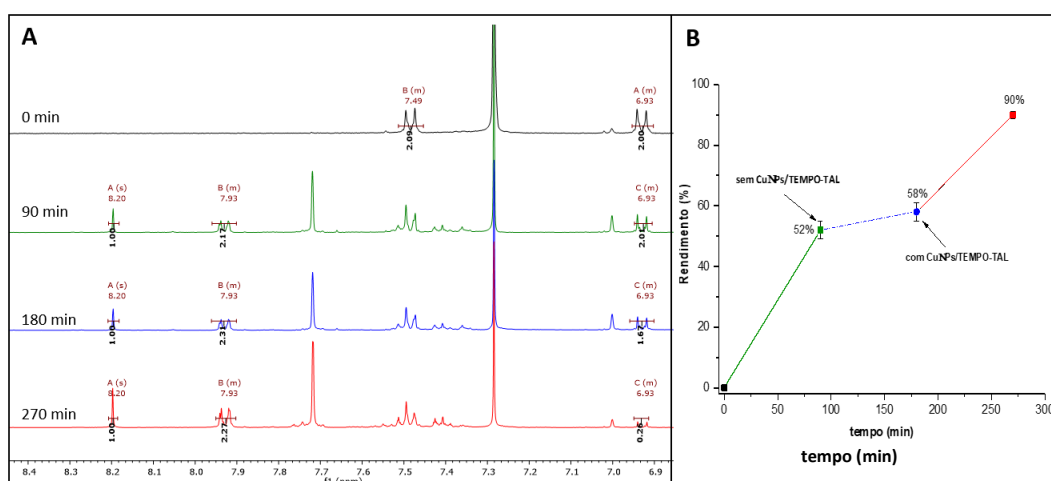
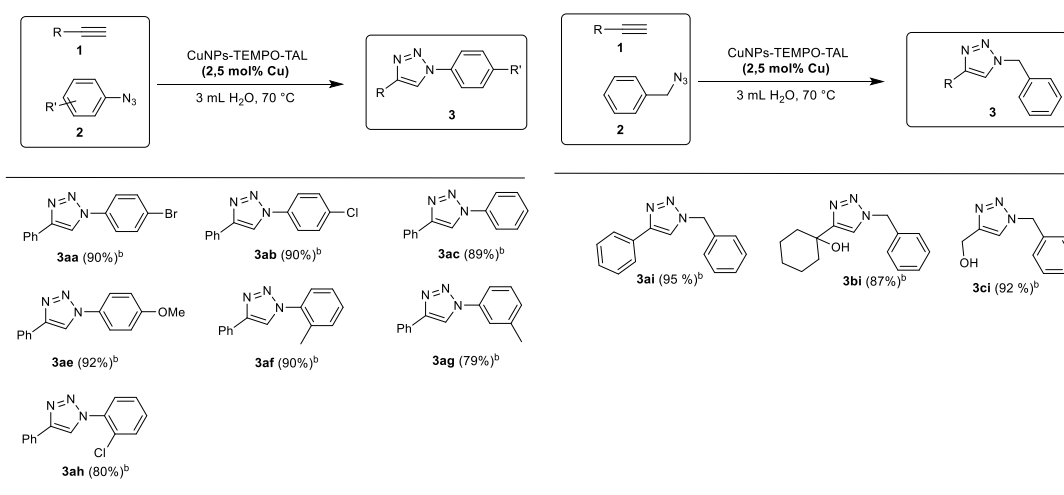


Figura 53. Avaliação da contribuição homocatalítica do cobre lixiviado de CuNPs/TEMPO-TAL. Espectro RMN de ^1H da reação modelo de CuAAC: A) após 90 min com CuNPs/TEMPO-TAL; B) após 1,5 h sem CuNPs/TEMPO-TAL; C) após 1,5 h com CuNPs/TEMPO-TAL, e D) gráfico de rendimentos (%) versus tempo de reação (h) com e sem CuNPs/TEMPO-TAL.

O procedimento de CuAAC em condições otimizadas foi estendido a mais 7 azidas (2b-2g) e dois alcinos (1b-1c) para construção de um escopo com 10 triazóis 1,2,3-triazóis 1,4-dissubstituídos, descrito na Tabela 24.

Tabela 24. Escopo da reação CuAAC otimizada com CuNPs/TEMPO-TAL^a

^a1 (0,12 mmol), 2 (0,10 mmol), CuNPs/TEMPO-TAL (2,5 mol %), H₂O (3 mL); b rendimento isolado

O uso dos suportes lignocelulósicos visou principalmente a otimização das condições de modificação e funcionalização da celulose contida na matriz vegetal para aplicação em um potencial microrreator lignocelulósico (Cu-L_pR, capítulo 5) a partir da celulose contida nas paredes dos feixes vasculares do bambu. As condições apresentadas nesse capítulo foram fundamentais para o desenvolvimento de tal dispositivo. Entretanto, o desenvolvimento de Cu-L_pR não foi possível devido ao efeito isolante térmico do bambu que não possibilitou a realização de CuAAC a 70 °C.

5.3.

Conclusão parcial

A modificação de taliscas/fatias de bambu com o TEMPO possibilitou o desenvolvimento de suportes lignocelulósicos simples, fácil e versáteis para íons de cobre e zinco e CuNPs. Foi possível obter suportes catalíticos funcionalizados com zinco (Zn-TEMPO-TAL e Zn-CA-TAL, 0,232 a 1,75 mg) com potencial aplicação em catálise heterogênea. Os suportes Cu-TEMPO-TAL e CuNPs/TEMPO-TAL apresentaram elevada atividade catalítica para a reação de CuAAC com rendimentos que variaram de 78% e 79-95%, respectivamente. CuNPs/TEMPO-TAL mostrou alta capacidade de reciclabilidade ao longo de 7 ciclos, com perdas de até 17% para o rendimento da reação modelo. Além disso, foi comprovado que a taxa de lixiviação em aproximadamente 1,13 ppm, não influencia significativamente na atividade catalítica, indicando assim potencialidade deste suporte para aplicações em catálise heterogênea.

6

Conclusões finais

O desenvolvimento de dispositivos meso- e microfluídicos poliméricos PDMS-P25 possibilitou estudar os efeitos fotocatalíticos da reação de fotodegradação de RB e MB com o aumento da escala utilizando as abordagens de *scale-up* para MRFs e *numbering-up* para μ RmFs. Observou-se que o aumento da vazão ($0,05\text{--}1,0\text{ mL min}^{-1}$), volume inicial de corante ($5\text{--}20\text{ mL}$) e redução superfície catalítica/volume do dispositivo influencia diretamente no desempenho do fotocatalisador comercial $\text{TiO}_2\text{-P25}$ de D(%) 50 a 97% para MB e RB.

A partir do estudo de aumento de escala foi possível desenvolver dispositivos meso- e microfluídicos e estabelecer parâmetros importantes para futuros estudos comparativos entre a atividade fotocatalítica de novos catalisadores e o TiO_2 comercial.

O dispositivo microfluídico constituído de 6 câmaras fotocatalíticas (M6-60 μL) alcançou 97% de fotodegradação de MB e RB ($1,2 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) em apenas 1 h, e foto-oxidação total de fenol ($1,2 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$) em 6 h. Re para todos os dispositivos em cada taxa de fluxo indicou um fluxo laminar sem modificações relevantes. Enquanto, Pe e Da_{II} , indicaram que os processos de difusão foram dominantes em relação à taxa de reação fotocatalítica, o que pode explicar o melhor desempenho de fotodegradação dos μ RmFs em comparação com MFRs. Assim como, o melhor desempenho de M6 para Φ_{app} e menor consumo de energia elétrica entre dispositivos ($E_{E60min} = 0,012\text{ Kw hm}^{-3}$).

O desenvolvimento de suportes catalíticos a partir da modificação da superfície do bambu pela oxidação da celulose com o TEMPO possibilitou a funcionalização do suporte com íons de Cu(II) e Zn(II) e CuNPs-CMC. As análises FT-IR, MEV/EDS confirmaram a modificação química e funcionalização da superfície do suporte com cobre e zinco. O XPS confirmou a funcionalização de CuNPs/TEMPO-TAL pelo surgimento do pico $\text{Cu}2p$ a $932,26\text{ eV}$, característico de Cu(0) , confirmando o perfil encontrado pelas análises MET das CuNPs.

O estudo catalítico de Cu-TEMPO-TAL e CuNPs/TEMPO-TAL mostraram potencialidade para os suportes catalíticos, que apresentaram capacidade de reutilização de 4 e 7 vezes, com até 9% e 17% de perda ao longo de todo o teste. CuNPs/TEMPO-TAL apresentou melhores condições de separação do meio reacional quando comparada com o carbono ativado, e rendimentos de 79-95% para um escopo de 10 reações.

A fabricação de microrreatores a partir de colmos de bambu por um processo simples, de baixo custo e sem a necessidade de sala limpa já é possível. A prototipagem de L μ R contribuiu para o desenvolvimento de uma metodologia consistente de modificação da parede interna dos microcanais e funcionalização da mesma com íons cobre a partir da exploração biomicrofluídica do bambu.

Cu-L μ R foi devidamente caracterizado e apresentou excelente atividade catalítica para a reação de CuAAC, com rendimentos de 60 a 96%, e reciclabilidade de até 5 vezes sem perdas significativas no rendimento, indicando promissora aplicação na área de catálise e microfluídica.

7 Perspectivas

Pontos importantes ainda podem ser abordados para complementar ou como uma continuação do projeto de desenvolvimento de suportes e dispositivos suportes poliméricos lignocelulósicos.

- ✓ Modificar quimicamente a superfície das taliscas de bambu por diferentes grupos funcionais quelantes para complexação de metais.
- ✓ Estudar o efeito de *numbering-up* em dispositivos lignocelulósicos. Assim como a utilização de um sistema integrado com diferentes L μ R funcionalizados para reações combinadas.
- ✓ Explorar as características biomicrofluídica de L μ R a partir da funcionalização dos microcanais com diferentes catalisadores metálicos para reações heterocatalíticas em fluxo contínuo;

8

Parte experimental

8.1.

Reagentes e materiais

8.1.1.

Reagentes

A água ultrapura (resistividade inferior a $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) a ser utilizada na preparação de solução para processos de fotodegradação foi obtida de um purificador de água Milli-Q (Millipore, EUA). Todos os reagentes químicos foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação adicional: As nanopartículas de dióxido de titânio (Degussa- P25) foram adquiridas da Degussa Corporation (Alemanha); os corantes orgânicos rodamina B (>95%) e azul de metileno (>85%), fenol (99%), hidroquinona ($\geq 99\%$), catecol ($\geq 99\%$), N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina TEMPO (98%), NaBr (99%), solução de hipoclorito de sódio (11,90%), sulfato de cobre (II) penta-hidratado (99%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (97%), acetato de cobre (II) (98%), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%), anilinas substituídas (99%), nitrito de sódio (97%), azida de sódio (99%), trietilamina ($\geq 99\%$), tetra-hidrofurano ($\geq 99\%$), fenilacetileno (98%), todos foram adquiridos da Sigma Aldrich (USA). O Silicone elastômero base e o agente curador (catalisador) Sylgard® 184, foram da Dow Corning Corporation (EUA). O Álcool etílico (99,5%) e o ácido nítrico de pureza analítica, utilizados na limpeza da vidraria, foram adquiridos da VETEC (Brasil). O sabão Extran® foi adquirido da Merk (Alemanha). No processo de impregnação e reação “click”: Azida (ECA-37) e alcinos (ECA-39 e ECA-42) foram fornecidos pelo LABSINT-PUC-Rio, hidróxido de sódio (99,0%), sulfato de cobre pentahidratado (98,0%), hexano (99,8%), acetato de etila (99,5%), o álcool metílico (99,8%), sulfato de sódio (99,0%); Dioxano (99,5%), Acetonitrila (99,9%), diclorometano (98%), hexano, clorofórmio (99,7%) foram obtidos da Isofar (Brasil). O clorofórmio deuterado (99,9%) foi obtido da Sigma Aldrich. A sílica gel a ser utilizada na coluna cromatográfica foi produzida pela J.T Banker (Estados Unidos). As CuNPs-CMC foram sintetizadas e fornecidas pelo Professor Elton J. R. Rodrigues do curso de nanotecnologia-UFRJ.

8.1.2. Materiais

Os materiais utilizados na prototipagem dos microrreatores e mesorreatores, e avaliação da fotodegradação dos corantes, incluindo lâminas de vidros, fitas adesivas, placa de Petri, descartáveis, bisturi, conectores e celas mesofluídicas, são os mesmos descritos por De Sá et al, 2016. Para o processo de impregnação foram utilizados: amostras de colmo de bambu *Dendrocalamus giganteus* nas dimensões de 4,0 x 0,7 x 0,7 cm para microrreator, e taliscas retangulares (10,0 x 28,0 x 1,0 mm) para a funcionalização da superfície do bambu e utilização na forma de suporte sólido. A prototipagem de microrreator foi realizada com resina epóxi: 5 Minuter Epoxy, ITW Devcon (EUA); ponteiras descartáveis de aço inox da loctite e tubos de polietileno PE-90, 0.86 x 1.32 mm da scientific commodities. Para o corte das amostras de bambu foram necessários: disco de metal com borda de diamante (76,20 x 0,15 x 12,70 mm) COMMAL (Brasil) e lâminas de aço do tipo Single Edge, Blue Carbon Steel, PAL® Blades, Ted Pella Inc., (EUA). Vidrarias volumétricas, béqueres, espátulas, suportes universais, tubos falcon, pipetas pasteur descartáveis e frascos de vidro de 10 mL, 20 mL e 50 mL, e agitadores magnéticos. Para o processo cromatográfico de separação foram utilizados: coluna cromatográfica de vidro (Ø 15 mm x 25,0 cm), funil de vidro, papel filtro, Placa de TLC com Base de Alumínio Sílica Gel 60 (20,0 x 20,0 cm), cubas de vidro. As micropipetas reguláveis de 50 a 200 µL e 200 a 1000 µL utilizadas foram da Kasvi.

8.2 Equipamentos

Para a prototipagem de microrreatores e mesorreatores foram utilizados: Impressora a laser de CO₂ (V.30 Laser Desktop) para corte da fita 3M Scotch Magic® adquirida da Universal Laser System Inc.(EUA); bomba de vácuo 132, tipo 2VC adquirida da Primatec equipamentos (Brasil); Impressora 3D profissional Projet® 3510-HD plus, adquirida da 3D Systems (EUA); Plasma Cleaner modelo PCDC-001 - Harrick Plasma (EUA). Caracterização de PDMS/TiO₂: difratômetro de raios-X D8 Advance da Bruker; Microscópio Raman confocal da Horiba, modelo Explora equipado com tecnologia Jobin Yvon.

A bomba peristáltica FRXTM, adquirida da Syrris, Inc. (Reino Unido), e LED THORLABS (EUA) com comprimento de onda de 365 nm, foram utilizados no estudo de fotodegradação e foto-oxidação. Espectrômetro de absorção -

Lambda 956 da Perkin Elmer. Os produtos da foto-oxidação do fenol foram analisados por *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) model LC-20 (Shimadzu, Kyoto, Japão).

O corte das amostras de bambu foi realizado com uma máquina de corte preciso, com capacidade de operação na faixa de velocidade de 100 rpm à 420 rpm da Miniton, Struers (EUA), micrótomo rotativo, modelo SM 2000R, Leica (Alemanha). A análise morfológica e impregnação do bambu com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram realizadas por: microtomógrafo constituído por uma fonte de raios-X microfoco, Zeiss (Alemanha); e um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), modelo K-Alpha, da Thermo Scientific.

Para o processo de lavagem e secagem das taliscas e microrreatores de bambu foram utilizados: estufa da DeLeo tipo A3SEL; ultrassom da Unique, modelo USC-1400A; evaporador rotativo da marca Fisatom, modelo 802. A quantificação de cobre nas taliscas de bambu foi feita por espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da PerkinElmer (EUA), modelo Elan DRC II e por espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP OES) Optima 7300 DV. A ressonância magnética nuclear (RMN) foi realizada em Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Brüker Ascend 400 MHz.

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET, Modelo: JEM 2100F), equipado com EDXS de SDD, STEM e EELS da Gatan, com tensão de aceleração de 200 kV, foi utilizado para caracterizar as CuNPs-CMC. A caracterização das Taliscas funcionalizadas com cobre e zinco foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Hitachi TM-3000) acoplado com EDX com tensão de aceleração de 15kV. A visualizar da estrutura 2D e 3D do revestimento do bambu com cobre foi realizada em um microtomógrafo Zeiss Xradia 510 Versa.

8.3

Procedimento Experimental

8.3.1.

Caracterização do compósito PDMS/ TiO_2

O filme de TiO_2 sobre o PDMS foi caracterizado com MEV/EDS e difração por raios-X. A difração por raio X (XRD) foi feita a temperatura ambiente em um difratômetro de raios-X D8 Advance, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ em passos de $0,02^\circ$

(2 segundos por passo) sobre uma área de $10-60^\circ 2\theta$ para verificar a composição da fase pelo método Rietveld usando o softwares Topas 4.2.

8.3.2.

Teste de atividade fotocatalítica para *scale-up* e *numbering-up* dos sistemas de fluxo químico (meso e micro)

A eficiência fotocatalítica dos MRFs em *scale-up* e μ RmFs foi monitorada por espectroscopia UV-VIS de 30 minutos a 16 horas sob radiação UV. Dependendo do sistema de fluxo químico sob observação, incluindo sistemas meso e micro, a mudança de distância entre a fonte e a superfície catalítica variou de 1.8 para 5.3 mW cm^{-2} .

As soluções de RB e MB (10 mL , $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) foram mantidas em tubo de teste e continuamente injetadas por uma bomba peristáltica no sistema a uma taxa de fluxo constante. A fotodegradação da solução de corante orgânico com e sem fotocatalisador foi avaliada com a mudança da taxa de fluxo em 0.05, 0.5, 1.0 mL min^{-1} , sem adição de oxigênio à solução bombeada. Apenas para o sistema M6 foi testada a influência do volume inicial de MB de 5 a 20 mL . Para cada meso/microrreator, todos os testes de fotodegradação foram feitos em triplicata, assim como, para cada taxa de fluxo usada. Isso significava que cada reator foi reutilizado 9 vezes. Considerando que a absorção de compostos orgânicos é um ponto crítico para determinar a eficiência da fotocatalise, para cada sistema reacional, a solução foi injetada até atingir o equilíbrio de concentração em 2-3 horas.²⁹¹ Depois disso, o experimento continuou normalmente. Finalmente o melhor sistema de *numbering-up* (M6) foi usado para o teste de foto-oxidação do fenol e mistura reacional, que foi analisada por HPLC.

8.3.3.

Identificação de produtos da degradação do fenol por HPLC.

A foto-oxidação do fenol foi feita em fluxo contínuo de acordo com o seguinte procedimento. Aproximadamente 5 mL de uma solução aquosa de fenol $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foram injetados nos microrreatores individuais e múltiplos (M1, M2, M4 e M6) sob radiação UV (365 nm). A identificação de produtos de degradação (resorcinol – RC, hidroquinona – HD e catecol – CT) foi feita por análise cromatográfica usando um HPLC. A eluição das espécies de interesse foi feita usando a fase reversa coluna Phenomenex C18. As condições cromatográficas a serem usadas estão descritas na Tabela 25. A fase móvel foi

utilizada de acordo com o trabalho previamente publicado por Lee e colaboradores (1993).²⁹²

Tabela 25. Condições cromatográficas no processo de separação e detecção do fenol e produtos de foto-oxidação

Fase móvel A	Acetato de sódio 0.01 mol L ⁻¹ Ácido acético 0,5% (v/v), pH=3,4
Fase móvel B	Acetato de sódio 0.01mol L ⁻¹ Acetonitrila 20% (v/v), pH=3,8
Taxa de fluxo da fase móvel	0,2 mL min ⁻¹
Volume de injeção	20 µL
$\lambda_{\text{detector}}$	280 nm
Gradiente de eluição da fase móvel	
0 – 2 min	30 % fase móvel B
2 – 7 min	5,0 % fase móvel B
7 – 14 min	25 % fase móvel B
14 – 18 min	95 % fase móvel B
18 – 30 min	30% fase móvel B

8.3.4.

Preparação de amostras de bambu (TAL)

As amostras de bambu gigante foram coletadas no campus da PUC-Rio em 19/05/2018. As mesmas foram cortadas por uma máquina de corte de precisão micrométrica com um disco de metal com borda diamantada, na direção transversal às fibras para a microfabricação de dispositivos microfluídicos. Por apresentar canais com maiores diâmetros internos, o internó 3D foi escolhido para confecção de µLR. Para obtenção das taliscas de bambu, os cortes na direção longitudinal foram realizados com lâminas de aço a partir das sobras de madeira de bambu utilizada para obtenção de µLR.

8.3.5.

Tratamento do LµR e TAL com TEMPO

A oxidação da celulose dos canais internos do microrreator lignocelulósico de bambu (LµR) mediada pelo reagente TEMPO foi realizada seguindo a metodologia previamente relatada.^{247,254}. 3,5 mL de uma mistura aquosa de TEMPO (0,016 g, 0,06 mmol) e brometo de sódio (0,8 g, 7,70 mmol) foram adicionados e levados ao banho ultrassônico durante 10 min. Em seguida, 4,5 mL de NaClO a 11.90% foram adicionados à mistura, e o volume total de 31 mL foi completado com água. O pH da solução foi cuidadosamente ajustado e mantido constante em 10,5 pela adição de solução de NaOH a 0,5 mol L⁻¹. Após o ajuste,

a solução oxidante foi injetada em fluxo contínuo para dentro do μ LR (Adotou-se uma massa de celulose nas paredes dos canais de aproximadamente 0,1 g) a uma taxa de $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ durante 4h. A reação foi finalizada com a adição de 5 mL de etanol ao meio reacional. TEMPO- μ LR foi deixado em fluxo contínuo com etanol por 10 minutos, seguido de uma lavagem com água ultrapura por 30 minutos, e secagem em estufa a 60°C por 1 h.

Para o tratamento das taliscas de bambu, utilizou-se as mesmas proporções de reagentes na mistura oxidante do tempo, entretanto, todo o processo foi realizado em batelada durante 5 h.

8.3.6. Funcionalização de TAL com Cu(II) e Zn(II)

As taliscas tratadas com o tempo (TEMPO-TAL) e cloroacetato de sódio (CA-TAL) foram funcionalização com Cu(II) e Zn(II) a partir da imersão das mesmas em 2 mL de uma solução ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) contendo os metais por 8h. Posteriormente, as taliscas foram imersas em 10 mL de água ultrapura para remover o excesso de metal na superfície do suporte. Depois, Cu-TEMPO-TAL, Zn-TEMPO-TAL, Cu-CA-TAL e Zn-CA-TAL foram levadas à estufa e secas a 60°C por 1 h. Posteriormente, a funcionalização da superfície foi caracterizada por FT-IR e MEV.

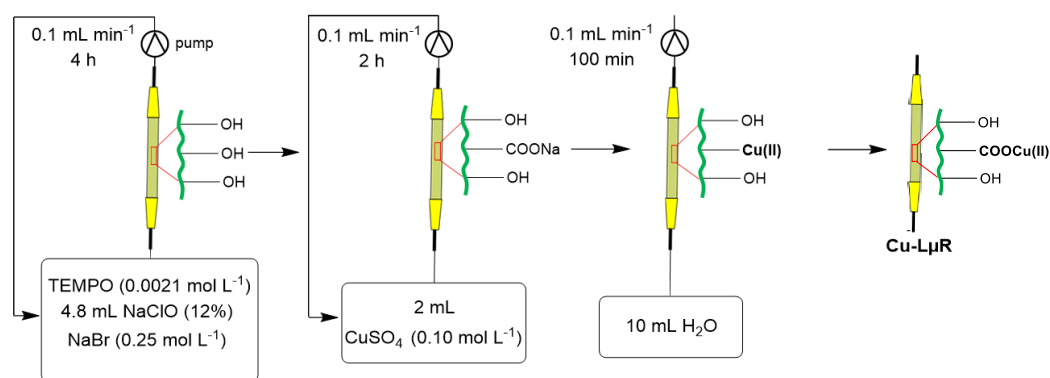
8.3.7. Suportes catalíticos CuNPs/C e CuNPs/TEMPO-TAL

Para suporte das nanopartículas em carvão ativado (CuNPs/C), 0,128 g de carvão ativado foram adicionados a 0,1 mmol de cobre (10 mL CuNPs).²³¹ A mistura resultante foi agitada durante 1 h a temperatura ambiente, filtrada e o sólido sucessivamente lavado com água (20 mL) e seco em estufa a 60°C .

Para obtenção do suporte CuNPs-TEMPO-TAL, as taliscas tratadas com TEMPO foram imersas em 2 mL de CuNPs e deixadas por 8 h sem agitação. Posteriormente, foram lavadas com água ($2 \times 10 \text{ mL}$) para retirar o excesso de nanopartícula de cobre.

8.3.8. Funcionalização de L μ R com Cu(II)

A funcionalização de L μ R com cobre(II) para obter Cu-L μ R foi realizada por injeção 2 mL de uma solução de CuSO₄·5H₂O ($1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) para dentro do L μ R em regime de fluxo contínuo a uma taxa de $0,10 \text{ mL min}^{-1}$ por 2 h. Posteriormente, 10 mL de água ultrapura foram injetados no microrreator para lavar e remover o excesso de cobre nas paredes dos canais durante 100 min a $0,1 \text{ mL min}^{-1}$. Por último, Cu-L μ R foi levado à estufa e seco a 60°C por 1 h. O processo de modificação e funcionalização química da celulose contida nos canais microfluídicos do bambu estão resumidos no Esquema 15. A caracterização do dispositivo foi realizada utilizando as técnicas de FT-IR, MEV, EDS e microtomografia computadorizada de raios X.



Esquema 15. Metodologia de oxidação da celulose com TEMPO e funcionalização de L μ R com íons Cu²⁺.

8.3.9. Quantificação de cobre nas amostras de bambu após a funcionalização

A quantidade de cobre e zinco nos suportes Cu-TEMPO-TAL, Zn-TEMPO-TAL, Cu-CA-TAL e Zn-CA-TAL foi determinada através do ICP OES, calculando a diferença entre a massa do metal na solução inicial de funcionalização, após a funcionalização e lavagem, conforme descrito na Equação 15.

$$\text{metal (suporte)} = \text{metal}_{\text{solução inicial}} - (\text{metal}_{\text{solução após funcionalização}} + \text{metal}_{\text{lavagem}}) \quad 15$$

Alíquotas de 100 μL de cada solução foram diluídas 1000 vezes em água ultrapura acidificada com HNO₃ (pH 2), injetadas no ICP OES e comparadas com

as soluções de cobre padrão no equipamento. A aquisição dos dados pelo ICP OES foi realizada com 20 varreduras, em triplicata e tempo de permanência de 50 ms.

A quantidade de cobre em Cu-LpR foi determinada através do ICP-MS, calculando a diferença entre o Cu(II) nas solução inicial de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) usada para a funcionalização, solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ após a funcionalização e água da lavagem pós-funcionalização (10 ml, 100 min, $0,1 \text{ mL min}^{-1}$) usada para limpar qualquer resíduo metálico não complexado, Equação 15. Alíquotas de 10 μL de cada solução foram diluídas 10.000 vezes em água ultrapura, injetadas e comparadas com as soluções de cobre padrão no equipamento. A aquisição dos dados pelo ICP-MS foi realizada com 20 varreduras, em triplicata e tempo de permanência de 50 ms. Os valores padrão foram utilizados para o restante dos parâmetros instrumentais.

Para a determinação da concentração e massa de cobre lixiviada no meio reacional de CuAAC, o meio reacional em $\text{MeOH:H}_2\text{O}$ (2:1) após cada reação com suporte sólido ou LpR foi concentrado em rotaevaporador para evaporação do metanol. Em seguida, alíquotas de 10 μL de cada reação foram diluídas 500 vezes e injetadas diretamente no equipamento e comparadas com soluções padrão de cobre (1-80 ppm) em ICP OES e ICP-MS.

8.3.10. Microtomografia de raios-X (μCT)

O revestimento dos canais internos de Cu-LpR por Cu(II) foi analisado por microtomógrafo Zeiss Xradia 510 Versa seguindo os parâmetros descritos na Tabela 26. As imagens de microtomografia de raios X (μCT) foram processadas e avaliadas usando o software livre FIJI/ImageJ3, permitindo a identificação da deposição de cobre na estrutura do bambu. O modelo 3D foi reconstruído e analisado usando o software DragonFly (Versão 3.1, Object Research Systems, 2017).

Tabela 26. Parâmetros operacionais da μCT .

Espécime de bambu com cobre	
objetiva	0,4X
Pixel (μm)	9
Voltagem (kV)	50
Potência (W)	4
Tempo de exposição (s)	4
Número de projeções	1601

8.3.11.

Avaliação da contribuição homocatalítica na reação de CuAAC

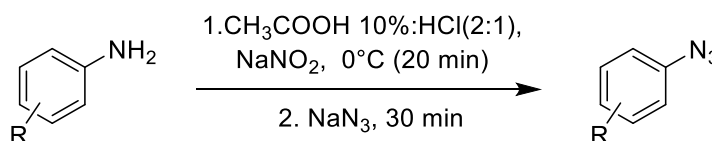
O efeito da atividade catalítica do cobre lixiviado de Cu-TEMPO-TAL, CuNPs/TEMPO-TAL e Cu-LpR no meio de reação detectado por ICP OES e ICPMS nos testes de reciclabilidade com a reação modelo, foi investigado por monitoramento por RMN de ^1H a partir das integrações dos sinais de ^1H da azida (6.80-6.90) e do triazol formado (7.80-7.90), respectivamente.

CuNPs-TEMPO-TAL: A reação modelo foi iniciada com a adição de uma Cu-TEMPO-TAL (10 mol% Cu) e deixada em agitação por 2 h. Em seguida, Cu-TEMPO-TAL foi removida do meio reacional e a mistura resultante foi deixada em agitação sob condições homocatalíticas sem Cu-TEMPO-TAL por mais 4 h. Posteriormente, Cu-TEMPO-TAL foi novamente inserida no meio reacional e deixada em agitação por mais 4 h. Após cada etapa, alíquotas de 500 μL do meio reacional foram analisadas por ^1H RMN para determinar o rendimento da reação em cada etapa.

CuNPs/TEMPO-TAL: Primeiramente, a reação modelo foi iniciada com a adição de uma CuNPs/TEMPO-TAL (2,5mol% Cu) e deixada em agitação por 30 min. Em uma segunda etapa, CuNPs/TEMPO-TAL foi removida do meio reacional e uma alíquota de 0,5 mL foi retirada para análise em RMN. Os 2,5 mL restantes foram novamente levados às condições de reação homocatalítica sem CuNPs/TEMPO-TAL por mais 160 min sob agitação constante a 70 °C. Depois, 0,5 mL do meio reacional foi retirado para análise em RMN e a reação foi reiniciada com CuNPs/TEMPO-TAL por mais 160 min. Finalmente, após o término da reação, 0,5 mL da mistura resultante foi analisada em RMN.

Cu-LpR: Durante as duas primeiras horas, a reação modelo foi realizada em regime de fluxo contínuo com Cu-LpR conectado a uma bomba peristáltica, mantendo a solução em um frasco vedado. Após esse tempo, Cu-LpR foi completamente esvaziado e 200 μL do meio reacional foram coletados para análise por RMN de ^1H . A mistura remanescente (1800 μL) foi deixada em agitação no frasco por mais 6 horas sem contato com o Cu-LpR; depois disso, 200 μL foram coletados e analisados por ^1H RMN. Finalmente, os 1600 μL restantes foram reinjetados no Cu-LpR por mais 6 horas. Depois disso, 200 μL do meio de reação foram coletados e analisados por ^1H RMN.

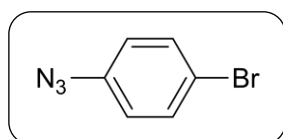
8.3.12. Síntese de azida



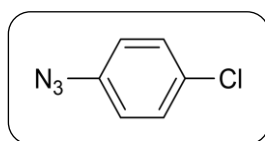
Esquema 16. Preparação de aril azidas a partir de anilinas por diazotação.

As aril azidas 1a-e foram sintetizadas em capela com sistema de ventilação e proteção de vidro. Todas as azidas foram preparadas a partir da metodologia adaptada de Hino e Omori (2015)²⁹³, por diazotação da anilina correspondente com uma mistura de ácido acético 10% e ácido clorídrico concentrado (2:1) Esquema 16. Em um balão de 100 mL foram adicionados 2 mmols da anilina substituída e 20 mL de ácido acético 10%:ácido clorídrico concentrado (2:1). Após deixar sob banho ultrassônico por 15 min, a mistura foi mantida sob agitação vigorosa num banho de gelo-água e, em seguida, foram adicionados gota a gota 3 mmols de NaNO₂ (207 mg) dissolvidos em H₂O gelada (2 mL). Após 20 min de agitação, 2,4 mmols de NaN₃ (156 mg) também dissolvidos em H₂O gelada (2 mL) foram adicionados gota a gota. Após adição completa da solução de azida sódica, a mistura reacional foi agitada por 30 min a 0 °C. Posteriormente, a mistura reacional foi extraída apenas com hexano (3 x 30 mL), seca com Na₂SO₄, e evaporada sob pressão reduzida²⁹³. RMN de ¹H e ¹³C e espectros de FTIR de aril azidas são consistentes com os relatórios da literatura^{294,295} e não estão incluídos nesse trabalho. Os dados referentes aos espectros RMN de ¹H e ¹³C são descritos abaixo:

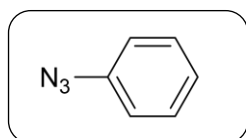
1-Azido-4-bromo-benzeno (2a)²⁹⁵:



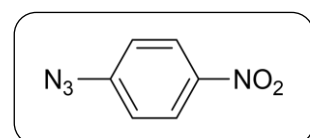
2a foi obtido na forma de um óleo amarelo com 85% de rendimento. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.45 (m, 2H), 6.97 – 6.89 (m, 2H). RMN de ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 139.24, 132.79, 120.67, 117.76.

1-Azido-4-clorobenzene (2b)²⁹⁴:

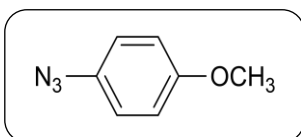
2b foi obtido na forma de um óleo amarelo com 90% de rendimento. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38 – 7.30 (m, 2H), 7.02 – 6.95 (m, 2H). RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 138.66, 130.22, 129.85, 120.28

Azidobenzene (2c)⁶

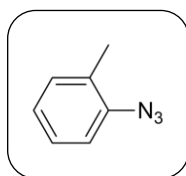
2c foi obtido como um óleo amarelo com 75% de rendimento. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38-7.33 (m, 2H), 7.16-7.12 (m, 1H), 7.04-7.01 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 139.98, 129.77, 124.89, 119.04.

1-Azido-4-nitrobenzene (2d)⁶

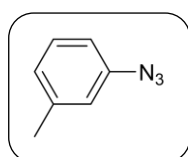
2d foi obtido como um sólido amarelo com rendimento de 65%. PF: 65-67 °C. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8.25 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 9.1 Hz, 2H). RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 146.89, 144.73, 125.65, 119.40.

1-Azido-4-metoxibenzene (2e)²⁹⁴

2e foi obtido como um óleo amarelo com rendimento de 90%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.01 – 6.96 (m, 2H), 6.94 – 6.89 (m, 2H), 3.82 (s, 3H). RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 157.00, 132.35, 120.00, 115.14, 55.58.

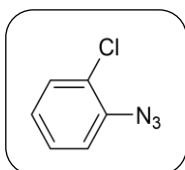
1-azido-2-methylbenzene (2f)⁶

2f foi obtido na forma de um óleo laranja com rendimento de 90%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.30 – 7.23 (m, 1H), 7.22 – 7.13 (m, 2H), 7.07 (td, J = 7.4, 1.3 Hz, 1H), 2.25 (s, 3H). RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 138.38, 131.14, 129.59, 127.07, 124.57, 117.89, 17.22.

1-azido-3-methylbenzene (2g)

2g foi obtido na forma de um óleo laranja com rendimento de 88%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.30 – 7.23 (m, 1H), 6.99 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 6.87 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 2.38 (s, 3H). RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 139.89, 129.55, 125.76, 119.60, 116.13, 21.35.

1-azido-2-clorobenzene (2h)



2h foi obtido na forma de um óleo laranja com rendimento de 85%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.40 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H), 7.32 – 7.29 (m, 1H), 7.13 – 7.07 (m, 1H). RMN de ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 137.21, 130.76, 127.89, 125.65, 125.01, 119.69.

8.3.13. Reação CuAAC

8.3.13.1. CuAAC em Cu-TEMPO-TAL

O teste catalítico do cobre suportado em Cu-TEMPO-TAL na reação de CuAAC foi realizado utilizando 0,10 mmol de 1-azido-4-bromobenzene (**1a**), 0,12 mmol de fenilacetileno (**2a**), 10 mol% de Cu (1 talisca) e 10 mol% AscNa em 3 mL de $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ (2:1) por 4 h. Após o término da reação, a solução resultante foi extraída com CHCl_3 (3 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente foi removido sob pressão reduzida para obtenção do triazol **3aa**, posteriormente purificado por cromatografia em coluna com Hexano: EtOAc (80:20) e caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C .

8.3.13.2. CuAAC com CuNPs

Em água, glicerol, dioxano, DMF e CH_3CN : 0,10 mmol 1-azido-4-clorobenzene, 0,12 mmol de fenilacetileno e 1 mL de CuNPs (3.5 mol% Cu) e 2 mL de solvente e aquecidos a 70 °C durante 3h em sistema fechado. Outro teste foi realizado com glicerol utilizando o mesmo sistema a 25 °C. Em ambos os testes foi observada a formação de um precipitado branco, que foi filtrado, lavado com água e hexano, seco em estufa a 60 °C e caracterizado por RMN.

Em THF e Et_3N : 0,10 mmol 1-azido-4-clorobenzene, 0,12 mmol de fenilacetileno e Et_3N (50 μL) foram adicionados a um frasco de 5 mL contendo 1 mL de CuNPs (3.5 mol% Cu) e 2 mL de THF e aquecidos a 70 °C durante 3h em sistema fechado. Após arrefecimento, a mistura foi concentrada sob vácuo, e diluída em seguida com 5 mL de H_2O e extraída com clorofórmio (3 x 15 mL). As

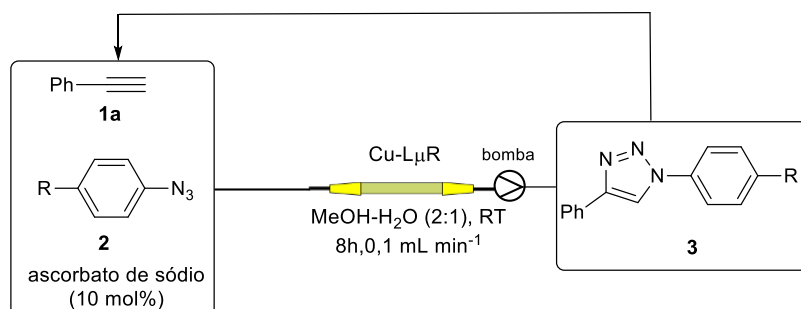
fases orgânicas recolhidas foram secas com Na_2SO_4 , e o solvente removido sob vácuo obtenção do triazol correspondente.

Carga catalítica: 0,10 mmol 1-azido-4-clorobenzeno, 0,12 mmol de fenilacetileno em diferentes volumes de H_2O foram aquecidos a 70 °C durante 3h em sistemas fechados com diferentes concentrações das CuNPs (3,5, 2,8, 1,7, 0,7 e 0,4 mol% Cu). Após arrefecimento, o solvente foi diluído com 5 mL de H_2O e extraído com clorofórmio (3 x 15 mL). As fases orgânicas combinadas foram secas com Na_2SO_4 , concentradas utilizando um evaporador rotativo para obtenção do triazol correspondente.

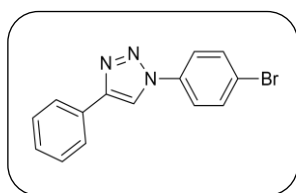
CuNPs/TEMPO-TAL: 0,10 mmol 1-azido-4-clorobenzeno, 0,12 mmol de fenilacetileno foram adicionados a um frasco de 5 mL contendo uma talisca CuNPs/TEMPO-TAL e 3 mL de H_2O . A mistura reacional foi aquecida a 70 °C durante 3h. Após arrefecimento, a mistura foi concentrada sob vácuo, e diluída com 5 mL de H_2O e extraída com clorofórmio (3 x 15 mL). As fases orgânicas recolhidas foram secas com Na_2SO_4 , e o solvente removido sob vácuo obtenção do triazol correspondente.

Reciclabilidade: 1-bromo-4-bromobenzeno (19.8 mg. 0.10 mmol), fenilacetileno (12,2 mg. 0.12 mmol) e CuNPs/TEMPO-TAL (2.5 mol%) foram suspensos em 3 mL de água e deixados em agitação constante a 70 °C por 3h ao longo de 9 ciclos reacionais. Após cada ciclo, CuNPs/TEMPO-TAL foi retirada da mistura reacional com auxílio de uma pinça e reutilizada após lavagem com acetato de etila e clorofórmio, e secagem em estufa a 60 °C. Alíquotas do meio reacional foram coletadas e analisadas por ICP OES para determinação da quantidade de cobre lixiviada no meio reacional. A mistura resultante de cada ciclo foi diluída com 5 mL de H_2O e extraída com clorofórmio (3 x 15 mL). As fases orgânicas recolhidas foram secas com Na_2SO_4 , e o solvente removido sob vácuo obtenção do triazol **3aa**.

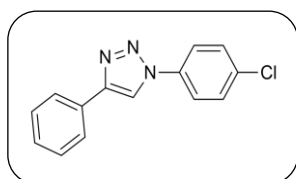
8.3.13.3.

CuAAC em Cu-L μ R sob regime de fluxo contínuoEsquema 17. CuAAC em Cu-L μ R sob regime de fluxo contínuo

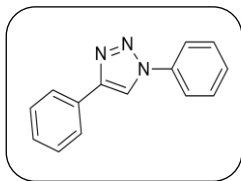
As reações CuAAC em fluxo contínuo em Cu-L μ R foram realizadas a partir da injeção de uma solução contendo 0,12 mmol de aryl azides, 0,14 mmol fenilacetileno e 5 mg de ascorbato a uma taxa de 0,1-0,8 mL durante 8h, Esquema 17. Após o término da reação, a solução resultante foi extraída com CHCl₃ (3 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente foi removido sob pressão reduzida para dar os triazols correspondentes, que foram purificados por cromatografia em coluna com Hexano: EtOAc (80:20). A reciclabilidade do dispositivo foi realizada em triplicata com a reação modelo por 5 vezes utilizando o mesmo dispositivo.

1-(4-bromofenil)-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol (3aa)²⁹⁶:

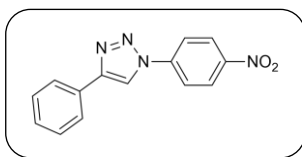
3aa foi obtido na forma de um sólido branco com rendimento de 78-90%. PF: 222-225 °C. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.35 (s, 1H), 7.97 – 7.92 (m, 4H), 7.89 – 7.83 (m, 2H), 7.55 – 7.48 (m, 2H), 7.44 – 7.36 (m, 1H). RMN de ¹³C (101 MHz, DMSO) δ 148.01, 136.32, 133.33, 129.51, 128.83, 125.83, 122.38, 121.82, 120.13.

1-(4-clorofenil)-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol (3ab)²⁹⁶:

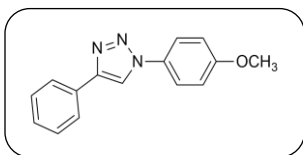
3ab foi obtido na forma de um sólido amarelo com rendimento de 86-90%. mp: 218-220 °C. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.34 (s, 1H), 8.04 – 7.98 (m, 2H), 7.97 – 7.92 (m, 2H), 7.76 – 7.69 (m, 2H), 7.55 – 7.48 (m, 2H), 7.44 – 7.36 (m, 1H). RMN de ¹³C (101 MHz, DMSO) δ 147.93, 135.91, 133.46, 130.55, 130.41, 129.52, 128.83, 125.83, 122.16, 120.19.

1-(4-difenil)-1H-1,2,3-triazol (3ac)^{296,297}:

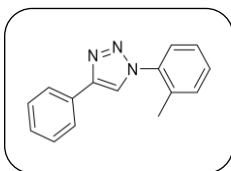
3ac foi obtido na forma de um sólido branco com rendimento de 86-89%. PF: 171-172 °C. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.31 (s, 1H), 8.00 – 7.93 (m, 4H), 7.69 – 7.62 (m, 3H), 7.56 – 7.48 (m, 4H), 7.43 – 7.36 (m, 1H). RMN de ¹³C (101 MHz, DMSO) δ 147.79, 137.12, 130.72, 130.42, 129.48, 129.21, 128.73, 125.85, 120.49, 120.09.

1-(4-nitrofenil)-4-fenil-1H-1,2,3-triazol (3ad)²⁹⁸:

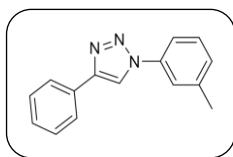
3ad foi obtido na forma de um sólido amarelo com rendimento de 60%. PF: 151-153 °C. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.55 (s, 1H), 8.58 – 8.47 (m, 2H), 8.33 – 8.25 (m, 2H), 8.01 – 7.93 (m, 2H), 7.57 – 7.48 (m, 2H), 7.46 – 7.39 (m, 1H). RMN de ¹³C (101 MHz, DMSO) δ 148.33, 147.20, 141.34, 130.23, 129.58, 129.07, 126.15, 125.92, 120.97, 120.48.

1-(4-metoxifenil)-4-fenil-1H-1,2,3-triazol (3ae)^{296,298}:

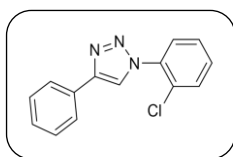
3ae foi obtido na forma de um sólido amarelo com rendimento de 92-96%. PF: 159-160 °C. RMN de ¹H(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.19 (s, 1H), 7.95 – 7.92 (m, 2H), 7.88 – 7.83 (m, 2H), 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.40 – 7.35 (m, 1H), 7.20 – 7.15 (m, 2H), 3.85 (s, 3H). RMN de ¹³C (101 MHz, DMSO) δ 159.79, 147.59, 130.85, 130.54, 129.45, 128.62, 125.77, 122.15, 120.07, 115.40, 56.06.

4-fenil-1-(o-tolil)-1H-1,2,3-triazol(3af)²⁹⁹:

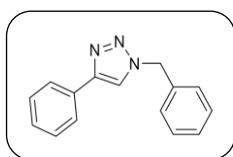
3af foi obtido na forma de um sólido amarelo com rendimento de 90%. PF: 84 °C. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.99 (s, 1H), 7.97 – 7.91 (m, 2H), 7.50 – 7.33 (m, 8H), 2.28 (s, 3H). δ 9.06 (s, 1H), 7.96 (dt, *J* = 8.1, 1.7 Hz, 4H), 7.80 (ddd, *J* = 13.4, 7.8, 1.8 Hz, 3H), 7.70 – 7.60 (m, 3H), 7.53 – 7.48 (m, 3H), 7.42 – 7.37 (m, 2H). RMN de ¹³C(101 MHz, DMSO) δ 147.63, 136.51, 133.76, 131.55, 130.36, 129.94, 128.95, 128.36, 126.90, 125.98, 125.83, 121.25, 17.94.

4-fenil-1-(*m*-tolil)-1*H*-1,2,3-triazol(3ag):

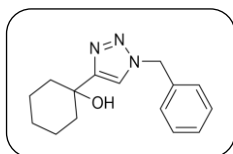
3ag foi obtido na forma de um sólido laranja com rendimento de 79%). PF: 127-128 °C. RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9.29 (s, 1H), 7.96 (d, 2H), 7.80 (s, 1H), 7.75 (d, $J = 7.9, 2.3$ Hz, 1H), 7.58 – 7.46 (m, 3H), 7.45 – 7.29 (m, 2H), 2.45 (s, 3H).. RMN de ^{13}C (101 MHz, DMSO) δ 147.72, 140.17, 137.08, 130.75, 130.22, 129.79, 129.48, 128.71, 125.79, 120.88, 120.04, 117.58, 21.43.

1-(2-clorofenil)-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol (3ah)²⁹⁹:

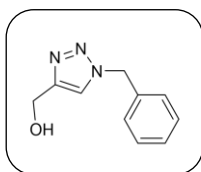
3ah was isolated as a brown solid (yield 80%). mp: 128-130 °C. RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9.06 (s, 1H), 7.99 – 7.93 (m, 2H), 7.80 (ddd, $J = 13.4, 7.8, 1.8$ Hz, 2H), 7.70 – 7.60 (m, 2H), 7.50 (dd, $J = 8.4, 6.9$ Hz, 2H), 7.41 – 7.37 (m, 1H).. RMN de ^{13}C (101 MHz, DMSO) δ 146.98, 134.99, 132.27, 131.07, 130.60, 129.50, 129.10, 129.01, 128.92, 128.75, 125.84, 124.08.

1-benzil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol (3ai)³⁰⁰:

3ai was isolated as a yellow solid (yield 95%). mp: 123-124 °C. RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.65 (s, 1H), 7.89 – 7.82 (m, 2H), 7.45 – 7.33 (m, 8H), 5.66 (s, 2H). RMN de ^{13}C (101 MHz, DMSO) ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 147.13, 136.49, 131.13, 129.36, 129.28, 128.63, 128.36, 125.62, 122.04, 53.49.

1-(4-fenil--1*H*-1,2,3-triazol-1-il)ciclohexan-1-ol (3bi)³⁰⁰:

3bi foi obtido na forma de um sólido verde com rendimento de 87%. PF: 123-124 °C. RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9.06 (s, 1H), 7.96 (dt, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 4H), 7.80 (ddd, $J = 13.4, 7.8, 1.8$ Hz, 3H), 7.70 – 7.60 (m, 3H), 7.53 – 7.48 (m, 3H), 7.42 – 7.37 (m, 2H). RMN de ^{13}C (101 MHz, DMSO) δ 146.98, 134.99, 132.27, 131.07, 130.60, 129.50, 129.10, 129.01, 128.92, 128.75, 125.84, 124.08.

1-(4-phenyl--1*H*-1,2,3-triazol-1-il)metanol(3ci)³⁰⁰:

3ci foi obtido na forma de um sólido branco com rendimento de 92%. PF: 77-78 °C. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.01 (s, 1H), 7.44 – 7.24 (m, 5H), 5.57 (s, 2H), 5.17 (t, *J* = 5.6 Hz, 1H), 4.51 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H). RMN de ¹³C (101 MHz, DMSO) 13C NMR (101 MHz, DMSO) δ 148.78, 136.69, 129.19, 128.55, 128.39, 123.29, 55.50, 53.16.

1. Hessel, V., Cortese, B. & de Croon, M. H. J. M. Novel process windows - Concept, proposition and evaluation methodology, and intensified superheated processing. *Chem. Eng. Sci.* **66**, 1426–1448 (2011).
2. Wang, N., Zhang, X., Wang, Y., Yu, W. & Chan, H. L. W. Microfluidic reactors for photocatalytic water purification. *Lab Chip* **14**, 1074–1082 (2014).
3. Becker, H. & Gärtner, C. Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems. *Anal. Bioanal. Chem.* **390**, 89–111 (2008).
4. Pandoli, O., Rosso, T. Del, Santos, V. M., Rezende, R. de S. & Marinkovi, B. A. Prototyping of photocatalytic microreactor and testing of photodegradation of organic dye. *Quim. Nova* **38**, 859–863 (2015).
5. Park, J. J. *et al.* Chitosan-mediated in situ biomolecule assembly in completely packaged microfluidic devices. *Lab Chip* **6**, 1315 (2006).
6. Dong, L., Agarwal, A. K., Beebe, D. J. & Jiang, H. Adaptive liquid microlenses activated by stimuli-responsive hydrogels. *Nature* **442**, 551–554 (2006).
7. Chassaing, S., Kumarraja, M., Sido, A., Pale, P. & Sommer, J. Click Chemistry in Cu(I) zeolites: The Huisgen [3+2]-Cycloaddition. *Org. Lett.* **9**, 883–886 (2007).
8. Lipshutz, B. H. & Taft, B. R. Heterogeneous copper-in-charcoal-catalyzed click chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **45**, 8235–8238 (2006).
9. Presolski, S. I., Mamidyala, S. K., Manzenrieder, F. & Finn, M. G. Resin-Supported Catalysts for CuAAC Click Reactions in Aqueous or Organic Solvents. *ACS Comb. Sci.* **14**, 527–530 (2012).
10. Chan, T. R. & Fokin, V. V. Polymer-supported copper(I) catalysts for the experimentally simplified azide-alkyne cycloaddition. *QSAR Comb. Sci.* **26**, 1274–1279 (2007).
11. Luo, X., Zeng, J., Liu, S. & Zhang, L. An effective and recyclable adsorbent for the removal of heavy metal ions from aqueous system: Magnetic chitosan/cellulose microspheres. *Bioresour. Technol.* **194**, 403–406 (2015).
12. Yu, Y. *et al.* Surface functionalization of bamboo with nanostructured ZnO. *Wood Sci. Technol.* **46**, 781–790 (2012).
13. Jin, C., Li, J., Han, S., Wang, J. & Sun, Q. A durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion-resistant coating with rose-like ZnO nanoflowers on a bamboo surface. *Appl. Surf. Sci.* **320**, 322–327 (2014).
14. Li, J. *et al.* Reversibly light-switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity of hybrid ZnO/bamboo surfaces via alternation of UV irradiation and dark storage. *Prog. Org. Coatings* **87**, 155–160 (2015).
15. Kuan, C.-M., York, R. L. & Cheng, C.-M. Lignocellulose-based analytical

- devices: bamboo as an analytical platform for chemical detection. *Sci. Rep.* **5**, 18570 (2016).
16. Pandoli, O. *et al.* Ultra-high conductive hollow channels guided by bamboo bio-template for electric and electrochemical devices. *J. Mater. Chem. A* (2020). doi:10.1039/C9TA13069A
 17. Davis, E. M. & Davis, R. J. *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering. Journal of Chemical Education* **43**, (Mc Graw Hill, 2003).
 18. Liu, S. *Ideal flow reactors. Bioprocess Engineering* (Elsevier B.V., 2013).
 19. Pamme, N. Continuous flow separations in microfluidic devices. *Lab Chip* **7**, 1644–59 (2007).
 20. De Souza, R. O. M. A. & Miranda, L. S. M. Reações sob fluxo contínuo: Da química verde a um processo verde. *Rev. Virtual Quím.* **6**, p.34-43 (2014).
 21. Sambiagio, C. & Noël, T. Flow Photochemistry: Shine Some Light on Those Tubes! *Trends Chem.* 1–15 (2019). doi:10.1016/j.trechm.2019.09.003
 22. Tanimu, A., Jaenicke, S. & Alhooshani, K. Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications. *Chem. Eng. J.* **327**, 792–821 (2017).
 23. Whitesides, G. M. The origins and the future of microfluidics. *Nature* **442**, 368–73 (2006).
 24. Machado, A. H. L., Pandoli, O., Miranda, L. S. M. & de Souza, R. O. M. A. Microreactors: New Opportunities in Chemical Synthesis. *Rev. Virtual Química* **6**, 1076–1085 (2014).
 25. Machado, a. H. L., Pandoli, O., Miranda, L. S. M. & de Souza, R. O. M. a. Microreactors: New Opportunities in Chemical Synthesis. *Rev. Virtual Química* **6**, 1076–1085 (2014).
 26. Chassaing, S. *et al.* “Click chemistry” in zeolites: Copper(I) zeolites as new heterogeneous and ligand-free catalysts for the huisgen [3+2] cycloaddition. *Chem. - A Eur. J.* **14**, 6713–6721 (2008).
 27. Miró, M. On-chip microsolid-phase extraction in a disposable sorbent format using mesofluidic platforms. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **62**, 154–161 (2014).
 28. Melo, J. O. F. *et al.* Heterociclos 1,2,3-triazólicos: histórico, métodos de preparação, aplicações e atividades farmacológicas. *Quim. Nova* **29**, 569–579 (2006).
 29. Jensen, K. F. Silicon-Based Microreactors. 2–22
 30. Mozharov, S. *et al.* Improved method for kinetic studies in microreactors using flow manipulation and noninvasive raman spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3601–3608 (2011).
 31. Tan, C. K. C., Delgass, W. N. & Baertsch, C. D. Spatially resolved in situ FTIR analysis of CO adsorption and reaction on Pt/SiO₂ in a silicon microreactor. *Appl. Catal. B Environ.* **93**, 66–74 (2009).
 32. Aguirre, A., Kler, P. A., Berli, C. L. A. & Collins, S. E. Design and operational limits of an ATR-FTIR spectroscopic microreactor for investigating reactions at liquid-solid interface. *Chem. Eng. J.* **243**, 197–206 (2014).
 33. Beato, P., Kraehnert, R., Engelschalt, S., Frank, T. & Schlögl, R. A micro-structured quartz reactor for kinetic and in situ spectroscopic studies in

- heterogeneous catalysis. *Chem. Eng. J.* **135**, 247–253 (2008).
34. Cao, E. *et al.* A micropacked-bed multi-reactor system with in situ raman analysis for catalyst evaluation. *Catal. Today* **283**, 195–201 (2017).
 35. Baier, S., Rochet, A., Hofmann, G., Kraut, M. & Grunwaldt, J. D. Lithographically fabricated silicon microreactor for in situ characterization of heterogeneous catalysts - Enabling correlative characterization techniques. *Rev. Sci. Instrum.* **86**, (2015).
 36. Sankar, G., Cao, E. & Gavriilidis, A. A microstructured reactor based in situ cell for the study of catalysts by X-ray absorption spectroscopy under operating conditions. *Catal. Today* **125**, 24–28 (2007).
 37. Kehres, J. *et al.* Novel micro-reactor flow cell for investigation of model catalysts using in situ grazing-incidence X-ray scattering. *J. Synchrotron Radiat.* **23**, 455–463 (2016).
 38. Scheithauer, A. *et al.* Online ¹H NMR spectroscopic study of the reaction kinetics in mixtures of acetaldehyde and water using a new microreactor probe head. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 17589–17596 (2014).
 39. Zhao, S. *et al.* Operando Characterization of Catalysts through use of a Portable Microreactor. *ChemCatChem* **7**, 3683–3691 (2015).
 40. Li, Y. *et al.* Real-time spectroscopic monitoring of photocatalytic activity promoted by graphene in a microfluidic reactor. *Sci. Rep.* **6**, 28803 (2016).
 41. Portugal, L. A., Laglera, L. M., Anthemidis, A. N., Ferreira, S. L. C. & Miró, M. Pressure-driven mesofluidic platform integrating automated on-chip renewable micro-solid-phase extraction for ultrasensitive determination of waterborne inorganic mercury. *Talanta* **110**, 58–65 (2013).
 42. Zhang, D., Zuo, P. & Ye, B. C. Bead-based mesofluidic system for residue analysis of chloramphenicol. *J. Agric. Food Chem.* **56**, 9862–9867 (2008).
 43. Chen, X. W., Jiao, J. & Wang, J. H. Investigations on the determination of proteins in a meso-fluidic lab-on-valve system. *Fenxi Huaxue/ Chinese J. Anal. Chem.* **36**, 1601–1605 (2008).
 44. Flynn, B. *et al.* Continuous flow mesofluidic synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanoparticle inks. *Mater. Lett.* **107**, 214–217 (2013).
 45. Yaseneva, P. *et al.* Continuous synthesis of doped layered double hydroxides in a meso-scale flow reactor. *Chem. Eng. J.* **360**, 190–199 (2019).
 46. Shorr, A. Z., Sönmez, U. M., Minden, J. S. & Leduc, P. R. High-throughput mechanotransduction in: *Drosophila* embryos with mesofluidics. *Lab Chip* **19**, 1141–1152 (2019).
 47. Mason, B. P., Price, K. E., Steinbacher, J. L., Bogdan, A. R. & McQuade, T. D. Greener approaches to organic synthesis using microreactor technology. *Chem. Rev.* **107**, 2300–2318 (2007).
 48. Bourne, J. R. Mixing and the Selectivity of Chemical Reactions. *Org. Process Res. Dev.* **7**, 471–508 (2003).
 49. de Souza, J. M. *et al.* Impact of continuous flow chemistry in the synthesis of natural products and active pharmaceutical ingredients. *An. Acad. Bras. Cienc.* **90**, 1131–1174 (2018).
 50. Baldacchini, T. *Three-Dimensional Microfabrication by Two-Photon Polymerization. Generating Micro- and Nanopatterns on Polymeric*

- Materials* (Elsevier Inc., 2011). doi:10.1002/9783527633449.ch7
51. Rapp, B. E. Fluids: Prandtl Numbers. *Microfluid. Model. Mech. Math.* 243–263 (2017). doi:10.1016/B978-1-4557-3141-1.50009-5
 52. Beebe, D. J., Mensing, G. a & Walker, G. M. Physics and applications of microfluidics in biology. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **4**, 261–286 (2002).
 53. Plutschack, M. B., Pieber, B., Gilmore, K. & Seeberger, P. H. The Hitchhiker's Guide to Flow Chemistry. *Chem. Rev.* **117**, 11796–11893 (2017).
 54. McDonough, J. R., Murta, S., Law, R. & Harvey, A. P. Oscillatory fluid motion unlocks plug flow operation in helical tube reactors at lower Reynolds numbers ($Re \leq 10$). *Chem. Eng. J.* **358**, 643–657 (2019).
 55. Bird, R. B., Stewart, W. E. & Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena*. (2001).
 56. Rafieian, D., Driessen, R. T., Ogieglo, W. & Lammertink, R. G. H. Intrinsic photocatalytic assessment of reactively sputtered TiO_2 films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 8727–8732 (2015).
 57. Squires, T. M. & Quake, S. R. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 977–1026 (2005).
 58. Elvira, K. S., Casadevall i Solvas, X., Wootton, R. C. R. & de Mello, A. J. The past, present and potential for microfluidic reactor technology in chemical synthesis. *Nat. Chem.* **5**, 905–15 (2013).
 59. Dietrich, T. R., Freitag, A. & Scholz, R. Production and characteristics of microreactors made from glass. *Chem. Eng. Technol.* **28**, 477–483 (2005).
 60. Ren, K., Dai, W., Zhou, J., Su, J. & Wu, H. Whole-Teflon microfluidic chips. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108**, 8162–8166 (2011).
 61. Coltro, W. K. T. *et al.* Microssistemas de análises químicas. Introdução, tecnologias de fabricação, instrumentação e aplicações. *Quim. Nova* **30**, 1986–2000 (2007).
 62. Xue, Y.-Y. *et al.* Development of a paper-based microfluidic analytical device by a more facile hydrophobic substrate generation strategy. *Anal. Biochem.* **525**, 100–106 (2017).
 63. Cardoso, T. M. G. Desenvolvimento de tecnologias alternativas para fabricação de dispositivos microfluídicos em papel. 2014. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás - Instituto de Química. 2014.
 64. Nuchtavorn, N. & Macka, M. A novel highly flexible, simple, rapid and low-cost fabrication tool for paper-based microfluidic devices (μ PADs) using technical drawing pens and in-house formulated aqueous inks. *Anal. Chim. Acta* **919**, 70–77 (2016).
 65. Lisowski, P. & Zarzycki, P. K. Microfluidic Paper-Based Analytical Devices (μ PADs) and Micro Total Analysis Systems (μ TAS): Development, Applications and Future Trends. *Chromatographia* **76**, 1201–1214 (2013).
 66. Lamberti, A. Microfluidic photocatalytic device exploiting PDMS/ TiO_2 nanocomposite. *Appl. Surf. Sci.* **335**, 50–54 (2015).
 67. De Sá, D. S. *et al.* Prototyping of meso- and microfluidic devices with embedded TiO_2 photocatalyst for photodegradation of an organic dye. *J. Flow Chem.* **6**, 101–109 (2016).

68. de Sá, D. S. *et al.* Intensification of photocatalytic degradation of organic dyes and phenol by scale-up and numbering-up of meso- and microfluidic TiO₂ reactors for wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **364**, 59–75 (2018).
69. Frost, C. G. & Mutton, L. Heterogeneous catalytic synthesis using microreactor technology. *Green Chem.* **12**, 1687–1703 (2010).
70. Huang, Y., Cui, C., Zhang, D., Li, L. & Pan, D. Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon. *Chemosphere* **119**, 295–301 (2015).
71. Fogler, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 853 (2009).
72. Hagen, J. *Industrial Catalysis: A practical Approach. Simulation* (2006).
73. Li, H., Li, C., Bai, J., Zhang, C. & Sun, W. Carbon nanofiber supported copper nanoparticles catalyzed Ullmann-type coupling reactions under ligand-free conditions. *RSC Adv.* **4**, 48362–48367 (2014).
74. Bahsis, L. *et al.* Cellulose-copper as bio-supported recyclable catalyst for the clickable azide-alkyne [3 + 2] cycloaddition reaction in water. *Int. J. Biol. Macromol.* **119**, 849–856 (2018).
75. Singh, A. S., Shendage, S. S. & Nagarkar, J. M. Electrochemical synthesis of copper nanoparticles on nafion-graphene nanoribbons and its application for the synthesis of diaryl ethers. *Tetrahedron Lett.* **55**, 4917–4922 (2014).
76. Alonso, F., Moglie, Y., Radivoy, G. & Yus, M. Multicomponent synthesis of 1,2,3-triazoles in water catalyzed by copper nanoparticles on activated carbon. *Adv. Synth. Catal.* **352**, 3208–3214 (2010).
77. Albaladejo, M. J., Alonso, F. & González-Soria, M. J. Synthetic and mechanistic studies on the solvent-dependent copper-catalyzed formation of indolizines and chalcones. *ACS Catal.* **5**, 3446–3456 (2015).
78. Veerakumar, P., Velayudham, M., Lu, K. L. & Rajagopal, S. Highly dispersed silica-supported nanocopper as an efficient heterogeneous catalyst: Application in the synthesis of 1,2,3-triazoles and thioethers. *Catal. Sci. Technol.* **1**, 1512–1525 (2011).
79. Kantam, M. L., Jaya, V. S., Sreedhar, B., Rao, M. M. & Choudary, B. M. Preparation of alumina supported copper nanoparticles and their application in the synthesis of 1,2,3-triazoles. *J. Mol. Catal. A Chem.* **256**, 273–277 (2006).
80. Haber, J., Block, J. H. & Delmon, B. Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **67**, 1257–1306 (1995).
81. Munirathinam, R., Huskens, J. & Verboom, W. Supported catalysis in continuous-flow microreactors. *Adv. Synth. Catal.* **357**, 1093–1123 (2015).
82. Padoin, N. *et al.* Intensification of photocatalytic pollutant abatement in microchannel reactor using TiO₂ and TiO₂-graphene. *AIChE J.* **62**, 2794–2802 (2016).
83. Bogdan, A. R. & Sach, N. W. The use of copper flow reactor technology for the continuous synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-triazoles. *Adv. Synth. Catal.* **351**, 849–854 (2009).
84. Irfan, M., Petricci, E., Glasnov, T. N., Taddei, M. & Kappe, C. O. Continuous flow hydrogenation of functionalized pyridines. *European J. Org. Chem.*

- 1327–1334 (2009). doi:10.1002/ejoc.200801131
85. Solodenko, W. *et al.* Development of a continuous-flow system for catalysis with palladium(0) particles. *European J. Org. Chem.* 3601–3610 (2004). doi:10.1002/ejoc.200400194
 86. Dräger, G., Kiss, C., Kunz, U. & Kirschning, A. Enzyme-purification and catalytic transformations in a microstructured PASSflow reactor using a new tyrosine-based Ni-NTA linker system attached to a polyvinylpyrrolidinone-based matrix. *Org. Biomol. Chem.* **5**, 3657–3664 (2007).
 87. Ragno, D. *et al.* Esterification of glycerol and solketal by oxidative NHC-catalysis under heterogeneous batch and flow conditions. *React. Chem. Eng.* **3**, 816–825 (2018).
 88. Da Silva, W. L., Lansarin, M. A. & Moro, C. C. Síntese, Caracterização e atividade de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. *Quim. Nova* **36**, p.382-386 (2013).
 89. Salgado, B. C. B. & Valentini, A. Synthesis and Photocatalytic Performance of Macroporous Spheres of Silica Coated with Titanium Dioxide. *Rev. Virtual Química* **7**, 2291–2310 (2015).
 90. Baccaro, A. L. B. & Gutz, I. G. R. Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. *Quim. Nova* **41**, 326–339 (2018).
 91. Oliveira, J. S. D. S. De & Silveira, L. G. Da. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. *Vivências Rev. Eletrônica Extensão da URI* **7**, 91–104 (2011).
 92. Nogueira, R. F. P. & Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quim. Nova* **21**, 69–72 (1998).
 93. Gupta, S. M. & Tripathi, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Sci. Bull.* **56**, 1639–1657 (2011).
 94. Wang, C., Liu, H. & Qu, Y. TiO₂-based photocatalytic process for purification of polluted water: Bridging fundamentals to applications. *J. Nanomater.* **2013**, (2013).
 95. Horikoshi, S. & Serpone, N. Coupled microwave/photoassisted methods for environmental remediation. *Molecules* **19**, 18102–18128 (2014).
 96. Luan, J. & Xu, Y. Photophysical property and photocatalytic activity of new Gd₂InSbO₇ and Gd₂FeSbO₇ compounds under visible light irradiation. *Int. J. Mol. Sci.* **14**, 999–1021 (2013).
 97. Houas, a. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl. Catal. B Environ.* **31**, 145–157 (2001).
 98. Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Rodríguez, S. & García-Ochoa, F. Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Appl. Catal. B Environ.* **39**, 97–113 (2002).
 99. Meng, Z., Zhang, X. & Qin, J. A high efficiency microfluidic-based photocatalytic microreactor using electrospun nanofibrous TiO₂ as a photocatalyst. *Nanoscale* **5**, 4687 (2013).
 100. Kolb, H. C., Finn, M. G. & Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40**, 2004–2021 (2001).
 101. Hein, C., Liu, X.-M. & Wang, D. Click Chemistry, a Powerful Tool for

- Pharmaceutical Sciences. *Pharm Res* **25**, 2216–2230 (2009).
102. Freitas, L. B. de O. *et al.* A reação “click” na síntese de 1,2,3-triazóis: aspectos químicos e aplicações. *Quim. Nova* **34**, 1791–1804 (2011).
 103. Worrell, B. T., Malik, J. A. & Fokin, V. V. Direct Evidence of a Dinuclear Copper Intermediate in Cu(I)-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloadditions. *Science* (80-.). **340**, 457–460 (2013).
 104. Schulze, B. & Schubert, U. S. Beyond click chemistry-supramolecular interactions of 1,2,3-triazoles. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2522–2571 (2014).
 105. Totobenazara, J. & Burke, A. J. New click-chemistry methods for 1,2,3-triazoles synthesis: Recent advances and applications. *Tetrahedron Lett.* **56**, 2853–2859 (2015).
 106. Ötvös, S. B. & Fülöp, F. Flow chemistry as a versatile tool for the synthesis of triazoles. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 4926–4941 (2015).
 107. Girard, C. *et al.* Reusable Polymer-Supported Catalyst for the [3+2] Huisgen Cycloaddition in Automation Protocols. *Org. Lett.* **8**, 1689–1692 (2006).
 108. Varas, A. C., Noël, T. & Hessel, V. Supporting Information. *ChemSusChem* (2012). doi:10.1002/smll.
 109. Wang, N., Tan, F., Wan, L., Wu, M. & Zhang, X. Microfluidic reactors for visible-light photocatalytic water purification assisted with thermolysis. *Biomicrofluidics* **8**, 1074–1082 (2014).
 110. Ahn, G. N. *et al.* A numbering-up metal microreactor for the high-Throughput production of a commercial drug by copper catalysis. *Lab Chip* **19**, 3535–3542 (2019).
 111. Saber, M., Commenge, J. M. & Falk, L. Microreactor numbering-up in multi-scale networks for industrial-scale applications: Impact of flow maldistribution on the reactor performances. *Chem. Eng. Sci.* **65**, 372–379 (2010).
 112. Nagaki, A. *et al.* Design of a Numbering-up System of Monolithic Microreactors and Its Application to Synthesis of a Key Intermediate of Valsartan. *Org. Process Res. Dev.* **20**, 687–691 (2016).
 113. Lopes, M. G. M., Santana, H. S., Andolphato, V. F., Silva, J. L. & Taranto, O. P. CFD analysis of flow distributor designs for numbering-up of biodiesel synthesis. *Chem. Eng. Res. Des.* **138**, 458–471 (2018).
 114. Zhao, F. *et al.* Scale-up of a Luminescent Solar Concentrator-Based Photomicroreactor via Numbering-up. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 422–429 (2018).
 115. Su, Y., Kuipers, K., Hessel, V. & Noël, T. A convenient numbering-up strategy for the scale-up of gas–liquid photoredox catalysis in flow. *React. Chem. Eng.* **1**, 73–81 (2016).
 116. Qiu, M., Zha, L., Song, Y., Xiang, L. & Su, Y. Numbering-up of capillary microreactors for homogeneous processes and its application in free radical polymerization. *React. Chem. Eng.* **4**, 351–361 (2019).
 117. Su, Y., Straathof, N. J. W., Hessel, V. & Noël, T. Photochemical Transformations Accelerated in Continuous-Flow Reactors: Basic Concepts and Applications. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 10562–10589 (2014).
 118. Kashid, M. N., Gupta, A., Renken, A. & Kiwi-Minsker, L. Numbering-up and mass transfer studies of liquid–liquid two-phase microstructured reactors.

- Chem. Eng. J.* **158**, 233–240 (2010).
119. Schenk, R. *et al.* Numbering-up of micro devices: a first liquid-flow splitting unit. *Chem. Eng. J.* **101**, 421–429 (2004).
 120. TONOMURA, O., TOMINARI, T., KANO, M. & HASEBE, S. Operation policy for micro chemical plants with external numbering-up structure. *Chem. Eng. J.* **135**, S131–S137 (2008).
 121. Yube, K., Furuta, M. & Mae, K. Selective oxidation of phenol with hydrogen peroxide using two types of catalytic microreactor. *Catal. Today* **125**, 56–63 (2007).
 122. Yube, K., Furuta, M., Aoki, N. & Mae, K. Control of selectivity in phenol hydroxylation using microstructured catalytic wall reactors. *Appl. Catal. A Gen.* **327**, 278–286 (2007).
 123. Wang, N., Tan, F., Wan, L., Wu, M. & Zhang, X. Microfluidic reactors for visible-light photocatalytic water purification assisted with thermolysis. *Biomicrofluidics* **8**, 1–10 (2014).
 124. Mies, M. J. M. *et al.* Experimental Validation of the Performance of a Microreactor for the High-Throughput Screening of Catalytic Coatings. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 3922–3931 (2007).
 125. Kockmann, N., Gottsponer, M. & Roberge, D. M. Scale-up concept of single-channel microreactors from process development to industrial production. *Chem. Eng. J.* **167**, 718–726 (2011).
 126. Roberge, D. M., Gottsponer, M., Eyholzer, M. & Kockmann, N. Industrial design, scale-up, and use of microreactors. *Chim. Oggi* **27**, 8–11 (2009).
 127. Plouffe, P., Bittel, M., Sieber, J., Roberge, D. M. & Macchi, A. On the scale-up of micro-reactors for liquid-liquid reactions. *Chem. Eng. Sci.* **143**, 216–225 (2016).
 128. Odille, F. G. J., Stenemyr, A. & Pontén, F. Development of a grignard-type reaction for manufacturing in a continuous-flow reactor. *Org. Process Res. Dev.* **18**, 1545–1549 (2014).
 129. Bhushan, B. Biomimetics: lessons from nature-an overview. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **367**, 1445–1486 (2009).
 130. Mazzolai, B., Beccai, L. & Mattoli, V. Plants as Model in Biomimetics and Biorobotics: New Perspectives. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2**, 1–5 (2014).
 131. Yu, Y. *et al.* Flexible Fabrication of Biomimetic Bamboo-Like Hybrid Microfibers. *Adv. Mater.* **26**, 2494–2499 (2014).
 132. Sun, Y. *et al.* A Bamboo-Inspired Nanostructure Design for Flexible, Foldable, and Twistable Energy Storage Devices. *Nano Lett.* **15**, 3899–3906 (2015).
 133. Domachuk, P., Tsioris, K., Omenetto, F. G. & Kaplan, D. L. Bio-microfluidics: Biomaterials and biomimetic designs. *Adv. Mater.* **22**, 249–260 (2010).
 134. Jia, C. *et al.* Anisotropic, Mesoporous Microfluidic Frameworks with Scalable, Aligned Cellulose Nanofibers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 7362–7370 (2018).
 135. Londoño, X., Camayo, G. C., Riaño, N. & López, Y. Characterization of the anatomy of *Guadua angustifolia* (Poaceae: Bambusoideae) culms. *Bamboo Sci. Cult.* **16**, 18–31 (2002).

136. Ghavami, K. & Marinho, A. B. Propriedades físicas e mecânicas do colmo inteiro do bambu da espécie *Guadua angustifolia*. *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* **9**, 107–114 (2005).
137. Azzini, A. Amido a partir de bambu. *Bragantia* **43**, 45–50 (1984).
138. Pereira, M. A. R. & Beraldo, A. L. *Bambu de corpo e alma*. (Canal 6 Editora, 2016).
139. Liese, W. *The anatomy Bamboo culms*. (Brill, 1998).
140. Li, M.-F., Fan, Y.-M., Xu, F. & Sun, R.-C. Structure and thermal stability of polysaccharide fractions extracted from the ultrasonic irradiated and cold alkali pretreated bamboo. *J. Appl. Polym. Sci.* **121**, 176–185 (2011).
141. Krause, J. Q., de Andrade Silva, F., Ghavami, K., Gomes, O. da F. M. & Filho, R. D. T. On the influence of *Dendrocalamus giganteus* bamboo microstructure on its mechanical behavior. *Constr. Build. Mater.* **127**, 199–209 (2016).
142. Suhaily, S. S., Khalil, H. P. S. A., Nadirah, W. O. W. & Jawaid, M. *Materials Science - Advanced Topics. Materials Science* (InTech, 2013). doi:10.5772/56700
143. Noorunnisa Khanam, P., Abdul Khalil, H. P. S., Ramachandra Reddy, G. & Venkata Naidu, S. Tensile, Flexural and Chemical Resistance Properties of Sisal Fibre Reinforced Polymer Composites: Effect of Fibre Surface Treatment. *J. Polym. Environ.* **19**, 115–119 (2011).
144. Zakikhani, P., Zahari, R., Sultan, M. T. H. & Majid, D. L. Bamboo Fibre Extraction and Its Reinforced Polymer Composite Material. *Int. J. Chem. Biomol. Metall. Mater. Sci. Eng.* **8**, 271–274 (2014).
145. Ramanayake, S. M. S. D. & Yakandawala, K. Micropropagation of the giant bamboo (*Dendrocalamus giganteus* Munro) from nodal explants of field grown culms. *Plant Sci.* **129**, 213–223 (1997).
146. Chand, N., Jain, D. & Nigrawal, A. Investigation on gradient dielectric characteristics of bamboo (*Dendrocalamus strictus*). *J. Appl. Polym. Sci.* **102**, 3489–3494 (2006).
147. Li, Z., Jiang, Z., Fei, B., Cai, Z. & Pan, X. Comparison of bamboo green, timber and yellow in sulfite, sulfuric acid and sodium hydroxide pretreatments for enzymatic saccharification. *Bioresour. Technol.* **151**, 91–99 (2014).
148. Martins, R. dos S. Raquel dos Santos Martins Impregnação do bambu *Dendrocalamus giganteus* Wall . x Munro , com diferentes nanopartículas de prata para prevenir ataques fúngicos . Raquel dos Santos Martins Impregnação do Bambu *Dendrocalamus giganteus* Wall . Ex Munro , com di. (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2016).
149. Kuan, C.-M., York, R. L. & Cheng, C.-M. Lignocellulose-based analytical devices: bamboo as an analytical platform for chemical detection. *Sci. Rep.* **5**, 18570 (2015).
150. Felisberto, M. H. F., Miyake, P. S. E., Beraldo, A. L. & Clerici, M. T. P. S. Young bamboo culm: Potential food as source of fiber and starch. *Food Res. Int.* **101**, 96–102 (2017).
151. Rosell, C. M., Santos, E. & Collar, C. Physico-chemical properties of commercial fibres from different sources: A comparative approach. *Food Res. Int.* **42**, 176–184 (2009).

152. Pandoli, O. *et al.* Colloidal silver nanoparticles: an effective nano-filler material to prevent fungal proliferation in bamboo. *RSC Adv.* **6**, 98325–98336 (2016).
153. Jiang, L., Li, Y., Xiong, C. & Su, S. Preparation and characterization of a novel degradable nano-hydroxyapatite/poly(lactic- co -glycolic) composite reinforced with bamboo fiber. *Mater. Sci. Eng. C* **75**, 1014–1018 (2017).
154. Abdul Khalil, H. P. S. *et al.* The use of bamboo fibres as reinforcements in composites. *Biofiber Reinforcements in Composite Materials* (2015). doi:10.1533/9781782421276.4.488
155. Hussain, S. A. Mechanical Properties of Short Bamboo Fiber Reinforced Polyester Composites Filled With Alumina. *Int. J.* **2**, 449–453 (2012).
156. Ismail, H., Edyham, M. R. & Wirjosentono, B. Bamboo fibre filled natural rubber composites: The effects of filler loading and bonding agent. *Polym. Test.* **21**, 139–144 (2002).
157. Lee, S.-Y. *et al.* Influence of Chemical Modification and Filler Loading on Fundamental Properties of Bamboo Fibers Reinforced Polypropylene Composites. *J. Compos. Mater.* **43**, 1639–1657 (2009).
158. Sun, Z. Y., Tang, Y. Q., Iwanaga, T., Sho, T. & Kida, K. Production of fuel ethanol from bamboo by concentrated sulfuric acid hydrolysis followed by continuous ethanol fermentation. *Bioresour. Technol.* **102**, 10929–10935 (2011).
159. Tripathi, P. & Yadav, K. Hybrid Bamboo and Glass Fiber Polymer Composite – A Review. **4**, 2014–2018 (2017).
160. Santos, F. a, Queiróz, J. H. De, Colodette, J. L., Fernandes, S. a & Guimarães, V. M. Potencial da palha de cana-de-aucar para produção de etanol. *Quim. Nova* **35**, 1004–1010 (2012).
161. Farhat, W. *et al.* Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives. *Ind. Crops Prod.* **107**, 370–377 (2017).
162. Boerjan, W., Ralph, J. & Baucher, M. Lignin Biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* **54**, 519–546 (2003).
163. Li, J. *et al.* Fabrication of superhydrophobic bamboo timber based on an anatase TiO₂ film for acid rain protection and flame retardancy. *RSC Adv.* **5**, 62265–62272 (2015).
164. Jin, C. *et al.* Silver mirror reaction as an approach to construct a durable, robust superhydrophobic surface of bamboo timber with high conductivity. *J. Alloys Compd.* **635**, 300–306 (2015).
165. Sa, D. S. De *et al.* Fabrication of Lignocellulose-Based Microreactors: Copper- Functionalized Bamboo for Continuous-Flow CuAAC Click Reactions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 3267–3273 (2019).
166. Ginoble Pandoli, O. *et al.* A regioselective coating onto microarray channels of bamboo with chitosan-based silver nanoparticles. *J. Coatings Technol. Res.* **16**, 999–1011 (2019).
167. de Sá, D. S. *et al.* Intensification of photocatalytic degradation of organic dyes and phenol by scale-up and numbering-up of meso- and microfluidic TiO₂ reactors for wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **364**, 59–75 (2018).

168. Whitesides, G. M. The origins and the future of microfluidics. *Nature* **442**, 368–373 (2006).
169. Cambié, D., Bottecchia, C., Straathof, N. J. W., Hessel, V. & Noël, T. Applications of Continuous-Flow Photochemistry in Organic Synthesis, Material Science, and Water Treatment. *Chem. Rev.* **116**, 10276–10341 (2016).
170. Elvira, K. S., i Solvas, X. C., Wootton, R. C. R. & DeMello, A. J. The past, present and potential for microfluidic reactor technology in chemical synthesis. *Nat. Chem.* **5**, 905–915 (2013).
171. Hessel, V., Kralisch, D. & Krtischil, U. Sustainability through green processing - Novel process windows intensify micro and milli process technologies. *Energy Environ. Sci.* **1**, 467–478 (2008).
172. Hessel, V., Cortese, B. & de Croon, M. H. J. M. Novel process windows - Concept, proposition and evaluation methodology, and intensified superheated processing. *Chem. Eng. Sci.* **66**, 1426–1448 (2011).
173. Valera, F. E. *et al.* The Flow's the Thing...Or Is It? Assessing the Merits of Homogeneous Reactions in Flask and Flow. *Angew. Chemie Int. Ed.* **49**, 2478–2485 (2010).
174. Committee, S. & On, N. Safety Issues in the Scale Up of. *Reactions* 1–7 (2013).
175. Das, S. & Srivastava, V. C. Microfluidic-based photocatalytic microreactor for environmental application: a review of fabrication substrates and techniques, and operating parameters. *Photochem. Photobiol. Sci.* **15**, 714–730 (2016).
176. De Sá, D. S. Prototipagem de dispositivos micro- e mesofluídicos para a fotodegradação de compostos orgânicos em fluxo catalisados com TiO₂. (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), 2016).
177. Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D. & Abe, R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **216**, 179–182 (2010).
178. Kubelka, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part I. *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 448 (1948).
179. Kaur, J., Singh, R. & Pal, B. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Influence of coinage and platinum group metal co-catalysis for the photocatalytic reduction of m -dinitrobenzene by P25 and rutile TiO₂. **397**, 99–105 (2015).
180. MATSUSHITA, Y. *et al.* Photocatalytic reactions in microreactors. *Chem. Eng. J.* **135**, S303–S308 (2008).
181. Mehrotra, K., Yablonsky, G. S. & Ray, A. K. Kinetic Studies of Photocatalytic Degradation in a TiO₂ Slurry System: Distinguishing Working Regimes and Determining Rate Dependences. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 2273–2281 (2003).
182. Ray, A. K. & Beenackers, A. a. C. . Development of a new photocatalytic reactor for water purification. *Catal. Today* **40**, 73–83 (1998).
183. More, B. Physical sunscreens: On the comeback trail. *Indian J. Dermatol. Venereol. Leprol.* **73**, 80 (2007).

184. Wang, N. *et al.* Optofluidic UV-Vis spectrophotometer for online monitoring of photocatalytic reactions. *Sci. Rep.* **6**, 28928 (2016).
185. Merabet, S., Bouzaza, A. & Wolbert, D. Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process—Influence of some operating parameters. *J. Hazard. Mater.* **166**, 1244–1249 (2009).
186. Urbaniak-Domagala, W. The Use of the Spectrometric Technique FTIR-ATR to Examine the Polymers Surface. in *Advanced Aspects of Spectroscopy* (InTech, 2012). doi:10.5772/48119
187. Amiri, H., Ayati, B. & Ganjidoust, H. Textile Dye Removal Using Photocatalytic Cascade Disk Reactor Coated by ZnO Nanoparticles. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **04**, 29–38 (2016).
188. HSU, T.-R. *MEMS and Microsystems: Design, Manufacture, and Nanoscale Engineering*. (John Wiley & Sons, Inc., 2008).
189. Datta, S. S., Ramakrishnan, T. S. & Weitz, D. A. Mobilization of a trapped non-wetting fluid from a three-dimensional porous medium. *AIChE J.* **55**, 312–320 (2014).
190. Kumar, J. & Bansal, A. A Comparative Study of Immobilization Techniques for Photocatalytic Degradation of Rhodamine B using Nanoparticles of Titanium Dioxide. *Water, Air, Soil Pollut.* **224**, 1452 (2013).
191. Mei, D. *et al.* Effect of tip clearance on the heat transfer and pressure drop performance in the micro-reactor with micro-pin-fin arrays at low Reynolds number. *Int. J. Heat Mass Transf.* **70**, 709–718 (2014).
192. Vezzoli, M., Martens, W. N. & Bell, J. M. Investigation of phenol degradation: True reaction kinetics on fixed film titanium dioxide photocatalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **404**, 155–163 (2011).
193. Xu, T., Zheng, H., Zhang, P. & Lin, W. Photocatalytic degradation of a low concentration pharmaceutical pollutant by nanoporous TiO₂ film with exposed {001} facets. *RSC Adv.* **6**, 95818–95824 (2016).
194. Visan, A., Rafieian, D., Ogieglo, W. & Lammertink, R. G. H. Applied Catalysis B: Environmental Modeling intrinsic kinetics in immobilized photocatalytic microreactors. **151**, 93–100 (2014).
195. Dung, P. D., Babick, F., Minh, N., Wessely, B. & Stintz, M. Modelling the influence of mass transfer on fixed-bed photocatalytic membrane reactors. *Chem. Eng. Sci.* **173**, 242–252 (2017).
196. Zhang, T. *et al.* Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **140**, 163–172 (2001).
197. Yang, Y., Guo, Y., Hu, C., Jiang, C. & Wang, E. Synergistic effect of Keggin-type [X_n+W₁₁O₃₉]⁽¹²⁻ⁿ⁾⁻ and TiO₂ in macroporous hybrid materials [X_n+W₁₁O₃₉]⁽¹²⁻ⁿ⁾⁻-TiO₂ for the photocatalytic degradation of textile dyes. *J. Mater. Chem.* **13**, 1686–1694 (2003).
198. Jayamohan, H. *et al.* Anodized titania nanotube array microfluidic device for photocatalytic application: Experiment and simulation. *Appl. Catal. B Environ.* **174–175**, 167–175 (2015).
199. Li, L. *et al.* Optofluidic Microreactors with TiO₂-Coated Fiberglass. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 12548–12553 (2013).
200. Wang, N., Tan, F., Wan, L., Wu, M. & Zhang, X. Microfluidic reactors for

- visible-light photocatalytic water purification assisted with thermolysis. *Biomicrofluidics* **8**, 054122 (2014).
201. Lei, L. *et al.* Optofluidic planar reactors for photocatalytic water treatment using solar energy. *Biomicrofluidics* **4**, 043004 (2010).
 202. Natarajan, K., Natarajan, T. S., Bajaj, H. C. & Tayade, R. J. Photocatalytic reactor based on UV-LED / TiO₂ coated quartz tube for degradation of dyes. **178**, 40–49 (2011).
 203. Wang, N. *et al.* A comparative study of preparation methods of nanoporous TiO₂ films for microfluidic photocatalysis. *Microelectron. Eng.* **88**, 2797–2799 (2011).
 204. Li, L. *et al.* Optofluidic microreactors with TiO₂-coated fiberglass. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 12548–12553 (2013).
 205. Lamberti, A. Microfluidic photocatalytic device exploiting PDMS/TiO₂ nanocomposite. *Appl. Surf. Sci.* **335**, 50–54 (2015).
 206. Lin, S. *et al.* Photocatalytic microreactors based on nano TiO₂-containing clay colloidosomes. *Appl. Clay Sci.* (2017). doi:10.1016/j.clay.2017.08.022
 207. Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W. & Tolman, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **73**, 627–637 (2001).
 208. Zeng, J., Liu, S., Cai, J. & Zhang, L. TiO₂ Immobilized in Cellulose Matrix for Photocatalytic Degradation of Phenol under Weak UV Light Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **114**, 7806–7811 (2010).
 209. Al-sayyed, G. Semiconductor-sensitized 4-chlorophenol in water photodegradation of. **58**, 99–114 (1991).
 210. Emeline, A., Salinaro, A. & Serpone, N. Spectral dependence and wavelength selectivity in heterogeneous photocatalysis. I. Experimental evidence from the photocatalyzed transformation of phenols. *J. Phys. Chem. B* **104**, 11202–11210 (2000).
 211. Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T. & Hashimoto, K. Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **134**, 139–142 (2000).
 212. Wang, C., Rabani, J., Bahnemann, D. W. & Dohrmann, J. K. Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO₂ photocatalysts. **148**, 169–176 (2002).
 213. Wong, C. C. & Chu, W. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere* **50**, 981–987 (2003).
 214. Wang, C., Pagel, R., Bahnemann, D. W. & Dohrmann, J. K. Quantum Yield of Formaldehyde Formation in the Presence of Colloidal TiO₂-Based Photocatalysts: Effect of Intermittent Illumination, Platinization, and Deoxygenation. *J. Phys. Chem. B* **108**, 14082–14092 (2004).
 215. Lei, L. *et al.* Optofluidic planar reactors for photocatalytic water treatment using solar energy. *Biomicrofluidics* **4**, 043004 (2010).
 216. Shen, J. H., Lu, P. C. & Horng, J. J. Use of Hydroxyl Radical Yield to Investigate a Urea and Cobalt Modified TiO₂ Photocatalyst Degrading Rhodamine B under UV and Visible Light. *Adv. Mater. Res.* **773**, 595–600

- (2013).
217. Levchuk, I. *et al.* Photocatalytic activity of TiO₂ in films immobilized on aluminum foam by atomic layer deposition technique. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **328**, 16–23 (2016).
 218. Ma, C. M., Ku, Y., Jeng, F. T. & Kuo, Y. L. Effect of platinum on the decomposition efficiency and apparent quantum yield of photocatalysis of isopropanol in an annular photoreactor. *J. Adv. Oxid. Technol.* **10**, 361–368 (2007).
 219. Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E. & Schmidt, R. Chemical actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **76**, 2105–2146 (2004).
 220. Zacarías, S. M., Satuf, M. L., Vaccari, M. C. & Alfano, O. M. Efficiency Evaluation of Different TiO₂ Coatings on the Photocatalytic Inactivation of Airborne Bacterial Spores. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 13599–13608 (2012).
 221. Pang, X. *et al.* Unraveling the Photocatalytic Mechanisms on TiO₂ Surfaces Using the Oxygen-18 Isotopic Label Technique. *Molecules* **19**, 16291–16311 (2014).
 222. Lv, K. *et al.* Photocatalytic selective oxidation of phenol to produce dihydroxybenzenes in a TiO₂/UV system: Hydroxyl radical versus hole. *Appl. Catal. B Environ.* **199**, 405–411 (2016).
 223. Domachuk, P., Tsioris, K., Omenetto, F. G. & Kaplan, D. L. Bio-microfluidics: Biomaterials and Biomimetic Designs. *Adv. Mater.* **22**, 249–260 (2010).
 224. Pandoli, O. & Spada, G. P. The supramolecular chemistry between eastern philosophy and the complexity theory. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **65**, 205–219 (2009).
 225. Mohammadinejad, R., Karimi, S., Iravani, S. & Varma, R. S. Plant-derived nanostructures: types and applications. *Green Chem.* **18**, 20–52 (2016).
 226. Jingmin, L. *et al.* A Microfluidic Pump/Valve Inspired by Xylem Embolism and Transpiration in Plants. *PLoS One* **7**, e50320 (2012).
 227. Mazzolai, B., Beccai, L. & Mattoli, V. Plants as Model in Biomimetics and Biorobotics: New Perspectives. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2**, (2014).
 228. Zhu, H. *et al.* Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices, and Energy Applications. *Chem. Rev.* **116**, 9305–9374 (2016).
 229. Cate, D. M., Adkins, J. A., Mettakoonpitak, J. & Henry, C. S. Recent Developments in Paper-Based Microfluidic Devices. *Anal. Chem.* **87**, 19–41 (2015).
 230. McDonald, J. C. & Whitesides, G. M. Poly(dimethylsiloxane) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices. *Acc. Chem. Res.* **35**, 491–499 (2002).
 231. Sollier, E., Murray, C., Maoddi, P. & Di Carlo, D. Rapid prototyping polymers for microfluidic devices and high pressure injections. *Lab Chip* **11**, 3752 (2011).
 232. Ren, K., Zhou, J. & Wu, H. Materials for Microfluidic Chip Fabrication. *Acc. Chem. Res.* **46**, 2396–2406 (2013).
 233. Bu, M., Melvin, T., Ensell, G. J., Wilkinson, J. S. & Evans, A. G. R. A new masking technology for deep glass etching and its microfluidic application. *Sensors Actuators A Phys.* **115**, 476–482 (2004).
 234. Allen, P. B. *et al.* Selective Electroless and Electrolytic Deposition of Metal

- for Applications in Microfluidics: Fabrication of a Microthermocouple. *Anal. Chem.* **75**, 1578–1583 (2003).
235. Anastas, P. T. & Warner, J. c. *Green Chemistry: Theory and Practice*. (Oxford University Press, 2000).
 236. Hatit, M. Z. C. *et al.* A flow platform for degradation-free CuAAC bioconjugation. *Nat. Commun.* **9**, 4021 (2018).
 237. Gutmann, B., Cantillo, D. & Kappe, C. O. Continuous-Flow Technology-A Tool for the Safe Manufacturing of Active Pharmaceutical Ingredients. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 6688–6728 (2015).
 238. Plutschack, M. B., Pieber, B., Gilmore, K. & Seeberger, P. H. The Hitchhiker's Guide to Flow Chemistry. *Chem. Rev.* **117**, 11796–11893 (2017).
 239. Baxendale, I. R., Brocken, L. & Mallia, C. J. Flow chemistry approaches directed at improving chemical synthesis. *Green Process. Synth.* **2**, (2013).
 240. Tsao, C.-W. Polymer Microfluidics: Simple, Low-Cost Fabrication Process Bridging Academic Lab Research to Commercialized Production. *Micromachines* **7**, 225 (2016).
 241. Trantidou, T., Regoutz, A., Voon, X. N., Payne, D. J. & Ces, O. A “cleanroom-free” and scalable manufacturing technology for the microfluidic generation of lipid-stabilized droplets and cell-sized multisomes. *Sensors Actuators B Chem.* **267**, 34–41 (2018).
 242. *Bamboo*. **10**, (Springer International Publishing, 2015).
 243. Siti, S., Abdul, H. P. S., Wan, W. O. & Jawai, M. Bamboo Based Biocomposites Material, Design and Applications. in *Materials Science - Advanced Topics* (InTech, 2013). doi:10.5772/56057
 244. Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V. & Sharpless, K. B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **41**, 2596–2599 (2002).
 245. Tornøe, C. W., Christensen, C. & Meldal, M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem.* **67**, 3057–3064 (2002).
 246. Xi, W., Scott, T. F., Kloxin, C. J. & Bowman, C. N. Click Chemistry in Materials Science. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2572–2590 (2014).
 247. Tang, Z. *et al.* TEMPO-Oxidized cellulose with high degree of oxidation. *Polymers (Basel)*. **9**, 3–4 (2017).
 248. Zhang, Z. *et al.* Metathesis Strategy for the Immobilization of Copper(II) onto Carboxymethylcellulose/Fe₃O₄ Nanohybrid Supports: Efficient and Recoverable Magnetic Catalyst for the CuAAC Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 12301–12308 (2016).
 249. Owens, C. W., Oporto, G. S., Söderberg, B. C. G. & Lambson, K. E. Lignocellulosic Micro- and Nanomaterials as Copper Frames for the Evaluation of the Copper(I)-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition. *J. Nanomater.* **2017**, 1–6 (2017).
 250. BELFORD, D. S. & PRESTON, R. D. Copper-Cellulose Complexes. *Nature* **185**, 911–911 (1960).

251. Li, M. *et al.* Isolation and Characterization of Corncob Cellulose Fibers using Microwave-Assisted Chemical Treatments. *Int. J. Food Eng.* **10**, 427–436 (2014).
252. Li, R., Yang, G., Chen, J. & He, M. The Characterization of Hemicellulose Extract from Corn Stalk with Stepwise Alkali Extraction. **49**, 29–40 (2017).
253. Shimizu, M., Fukuzumi, H., Saito, T. & Isogai, A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils with ammonium carboxylate groups. *Int. J. Biol. Macromol.* **59**, 99–104 (2013).
254. Jiang, F., Han, S. & Hsieh, Y. Lo. Controlled defibrillation of rice straw cellulose and self-assembly of cellulose nanofibrils into highly crystalline fibrous materials. *RSC Adv.* **3**, 12366–12375 (2013).
255. Rahman, M. L., Sarkar, S. M., Yusoff, M. M. & Abdullah, M. H. Efficient removal of transition metal ions using poly(amidoxime) ligand from polymer grafted kenaf cellulose. *RSC Adv.* **6**, 745–757 (2015).
256. Cao, E., Firth, S., McMillan, P. F. & Gavriilidis, A. Application of microfabricated reactors for operando Raman studies of catalytic oxidation of methanol to formaldehyde on silver. *Catal. Today* **126**, 119–126 (2007).
257. Konradi, R. & R  he, J. Interaction of poly(methacrylic acid) brushes with metal ions: Swelling properties. *Macromolecules* **38**, 4345–4354 (2005).
258. Manoel, J. *et al.* A microtomografia computadorizada de raios x integrada   petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas. *Rev. Bras. Geoci ncias* **41**, 498–508 (2011).
259. Eliceiri, K. W. *et al.* Biological imaging software tools. *Nat. Methods* **9**, 697–710 (2012).
260. Reis, M. H., Varner, T. P. & Leibfarth, F. A. The Influence of Residence Time Distribution on Continuous-Flow Polymerization. *Macromolecules* **52**, 3551–3557 (2019).
261. Wen, J. *et al.* Low-Pressure Flow Chemistry of CuAAC Click Reaction Catalyzed by Nanoporous AuCu Membrane. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 25930–25935 (2018).
262. Himo, F. *et al.* Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 210–216 (2005).
263. Reck, F. *et al.* Identification of 4-substituted 1,2,3-triazoles as novel oxazolidinone antibacterial agents with reduced activity against monoamine oxidase A. *J. Med. Chem.* **48**, 499–506 (2005).
264. Lal, K. & Yadav, P. Recent Advancements in 1,4-Disubstituted 1H-1,2,3-Triazoles as Potential Anticancer Agents. *Anticancer. Agents Med. Chem.* **18**, 21–37 (2016).
265. Ashwini, N. *et al.* Synthesis of 1,2-benzisoxazole tethered 1,2,3-triazoles that exhibit anticancer activity in acute myeloid leukemia cell lines by inhibiting histone deacetylases, and inducing p21 and tubulin acetylation. *Bioorganic Med. Chem.* **23**, 6157–6165 (2015).
266. da Silva, F. de C. *et al.* Synthesis, HIV-RT inhibitory activity and SAR of 1-benzyl-1H-1,2,3-triazole derivatives of carbohydrates. *Eur. J. Med. Chem.* **44**, 373–383 (2009).
267. Biagi, G. *et al.* Studies on 1,2,3-triazole derivatives as in vitro inhibitors of

- prostaglandin synthesis. *Farmaco* **45**, 1181–1192 (1990).
268. Angajala, K. K. *et al.* Synthesis, anti-inflammatory, bactericidal activities and docking studies of novel 1,2,3-triazoles derived from ibuprofen using click chemistry. *Springerplus* **5**, (2016).
 269. Shaikh, M. H. *et al.* Synthesis and bioactivity of novel triazole incorporated benzothiazinone derivatives as antitubercular and antioxidant agent. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **26**, 561–569 (2016).
 270. Yamada, Y. M. A., Sarkar, S. M. & Uozumi, Y. Amphiphilic self-assembled polymeric copper catalyst to parts per million levels: Click chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9285–9290 (2012).
 271. Shin, J. A., Lim, Y. G. & Lee, K. H. Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction in water using cyclodextrin as a phase transfer catalyst. *J. Org. Chem.* **77**, 4117–4122 (2012).
 272. Sarode, P. B., Bahekar, S. P. & Chandak, H. S. DABCO/AcOH Jointly Accelerated Copper(I)-Catalysed Cycloaddition of Azides and Alkynes on Water at Room Temperature. *Synlett* **27**, 2681–2684 (2016).
 273. Shao, C. *et al.* Carboxylic acid-promoted copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *J. Org. Chem.* **75**, 7002–7005 (2010).
 274. Shin, J.-A., Oh, S.-J., Lee, H.-Y. & Lim, Y.-G. An efficient Cu-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) reaction in aqueous medium with a zwitterionic ligand, betaine. *Catal. Sci. Technol.* **7**, 2450–2456 (2017).
 275. Alonso, F., Moglie, Y. & Radivoy, G. Copper Nanoparticles in Click Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **48**, 2516–2528 (2015).
 276. Musa, A. *et al.* Synthesis of Nanocrystalline Cellulose Stabilized Copper Nanoparticles. *J. Nanomater.* **2016**, (2016).
 277. Coseri, S. *et al.* One-shot carboxylation of microcrystalline cellulose in the presence of nitroxyl radicals and sodium periodate. *RSC Adv.* **5**, 85889–85897 (2015).
 278. Zhang, W., Ren, B., Jiang, Y. & Hu, Z. Carboxymethylpullulan promoted Cu₂O-catalyzed Huisgen-click reaction. *RSC Adv.* **5**, 12043–12047 (2015).
 279. Awada, H., Monplaisir, D. & Daneault, C. Growth of polyelectrolyte on lignocellulosic fibres: Study by ζ -potential, FTIR, and XPS. *BioResources* **7**, 2090–2104 (2012).
 280. Mohamad Ros, S. H. *et al.* Highly Active and Reusable Kenaf Cellulose Supported Bio-Poly(hydroxamic acid) Functionalized Copper Catalysts for C–N Bond Formation Reactions. *BioResources* **12**, 882–898 (2016).
 281. Liu, X., Lin, B., Zhang, Z., Lei, H. & Li, Y. RSC Advances. 94399–94407 (2016). doi:10.1039/c6ra18742k
 282. Mishra, A. H. & Mishra, D. Evidences of Biomimetic and Nonantibiotic Characteristics of the Zinc–Carboxymethyl Chitosan–Genipin Organometallic Complex and Its Biocompatibility Aspects. *Biomacromolecules* **21**, 688–700 (2020).
 283. Sirion, U., Bae, Y. J., Lee, B. & Chi, D. Ionic Polymer Supported Copper(I): A Reusable Catalyst for Huisgen’s 1,3-Dipolar Cycloaddition. *Synlett* **2008**, 2326–2330 (2008).
 284. Barot, N., Shaikh, T. & Kaur, H. A PLA-TiO₂ particle brush as a novel support for CuNPs: A catalyst for the fast sequential reduction and: N -

- arylation of nitroarenes. *New J. Chem.* **41**, 5347–5354 (2017).
285. Sarkar, A., Mukherjee, T. & Kapoor, S. PVP-stabilized copper nanoparticles: A reusable catalyst for “click” reaction between terminal alkynes and azides in nonaqueous solvents. *J. Phys. Chem. C* **112**, 3334–3340 (2008).
 286. Alonso, F., Moglie, Y., Radivoy, G. & Yus, M. Multicomponent Click Synthesis of 1,2,3-Triazoles from Epoxides in Water Catalyzed by Copper Nanoparticles on Activated Carbon. *J. Org. Chem.* **76**, 8394–8405 (2011).
 287. Gholinejad, M. & Jeddi, N. Copper nanoparticles supported on agarose as a bioorganic and degradable polymer for multicomponent click synthesis of 1,2,3-triazoles under low copper loading in water. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 2658–2665 (2014).
 288. Alonso, F., Moglie, Y. & Yus, M. Click chemistry from organic halides, diazonium salts and anilines in water catalysed by copper nanoparticles on activated carbon †‡. 6385–6395 (2011). doi:10.1039/c1ob05735a
 289. Chetia, M., Ali, A. A., Bordoloi, A. & Sarma, D. Facile route for the regioselective synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazole using copper nanoparticles supported on nanocellulose as recyclable heterogeneous catalyst. *J. Chem. Sci.* **129**, 1211–1217 (2017).
 290. Konwar, M. *et al.* ESP Promoted “On Water” Click Reaction: A Highly Economic and Sustainable Protocol for 1,4-Disubstituted-1H-1,2,3-Triazole Synthesis at Room Temperature. *ChemistrySelect* **1**, 6016–6019 (2016).
 291. Khataee, A. R., Pons, M. N. & Zahraa, O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *J. Hazard. Mater.* **168**, 451–457 (2009).
 292. Lee, B. L., Ong, H. Y., Shi, C. Y. & Ong, C. N. Simultaneous determination of hydroquinone, catechol and phenol in urine using high-performance liquid chromatography with fluorimetric detection. *J. Chromatogr. B* **619**, 259–266 (1993).
 293. Hino, K. N. & Omori, Á. T. Método de síntese de azidas aromáticas usando vinagre. *Quim. Nova* **38**, 156–158 (2015).
 294. Kitamura, M. *et al.* Direct Synthesis of Organic Azides from Primary Amines with 2-Azido-1,3-dimethylimidazolium Hexafluorophosphate. *European J. Org. Chem.* **2011**, 458–462 (2011).
 295. Gribanov, P. S. *et al.* An unprecedentedly simple method of synthesis of aryl azides and 3-hydroxytriazenes. *Green Chem.* **18**, 5984–5988 (2016).
 296. Gu, J. *et al.* triazoles under metal- and azide-free conditions. 1–24 (2016).
 297. Sarkar, A., Mukherjee, T. & Kapoor, S. PVP-stabilized copper nanoparticles: A reusable catalyst for “click” reaction between terminal alkynes and azides in nonaqueous solvents. *J. Phys. Chem. C* **112**, 3334–3340 (2008).
 298. Meng, X., Xu, X., Gao, T. & Chen, B. Zn/C-catalyzed cycloaddition of azides and aryl alkynes. *European J. Org. Chem.* 5409–5414 (2010). doi:10.1002/ejoc.201000610
 299. Wang, D. *et al.* Solvent-free synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles using a low amount of Cu(PPh₃)₂NO₃ complex C NMR spectra of the products S12-S65. *R. Soc. Chem.* (2010).
 300. Alonso, F., Moglie, Y., Radivoy, G. & Yus, M. Unsupported Copper

Nanoparticles in the 1,3-Dipolar Cycloaddition of Terminal Alkynes and Azides. *European J. Org. Chem.* **2010**, 1875–1884 (2010).

Anexo A

Artigos publicados e pedido de depósito de patente



Intensification of photocatalytic degradation of organic dyes and phenol by scale-up and numbering-up of meso- and microfluidic TiO₂ reactors for wastewater treatment

D.S. de Sá^a, L.E. Vasconcellos^a, J.R. de Souza^a, B.A. Marinkovic^b, T. Del Rosso^c, D. Fulvio^c, D. Maza^d, A. Massi^e, O. Pandoli^{b,*}

^a Chemistry Department, PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brazil

^b Chemical and Materials Eng. Department, PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brazil

^c Physic Department, PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brazil

^d Mechanical Department, PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brazil

^e Chemistry Department, Università di Ferrara, Italy

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Figura 54. Artigo publicado referente ao capítulo 3 da tese.



Figura 55. Artigo publicado referente ao capítulo 4 da tese.



**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2019 003286 3

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: FACULDADES CATOLICAS

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 33555921000170

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Figura 56. Pedido de depósito de patente para o dispositivo descrito no capítulo 4

Anexo B

Espectros RMN de ^1H e ^{13}C

1-(4-bromofenil)-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol (3aa)

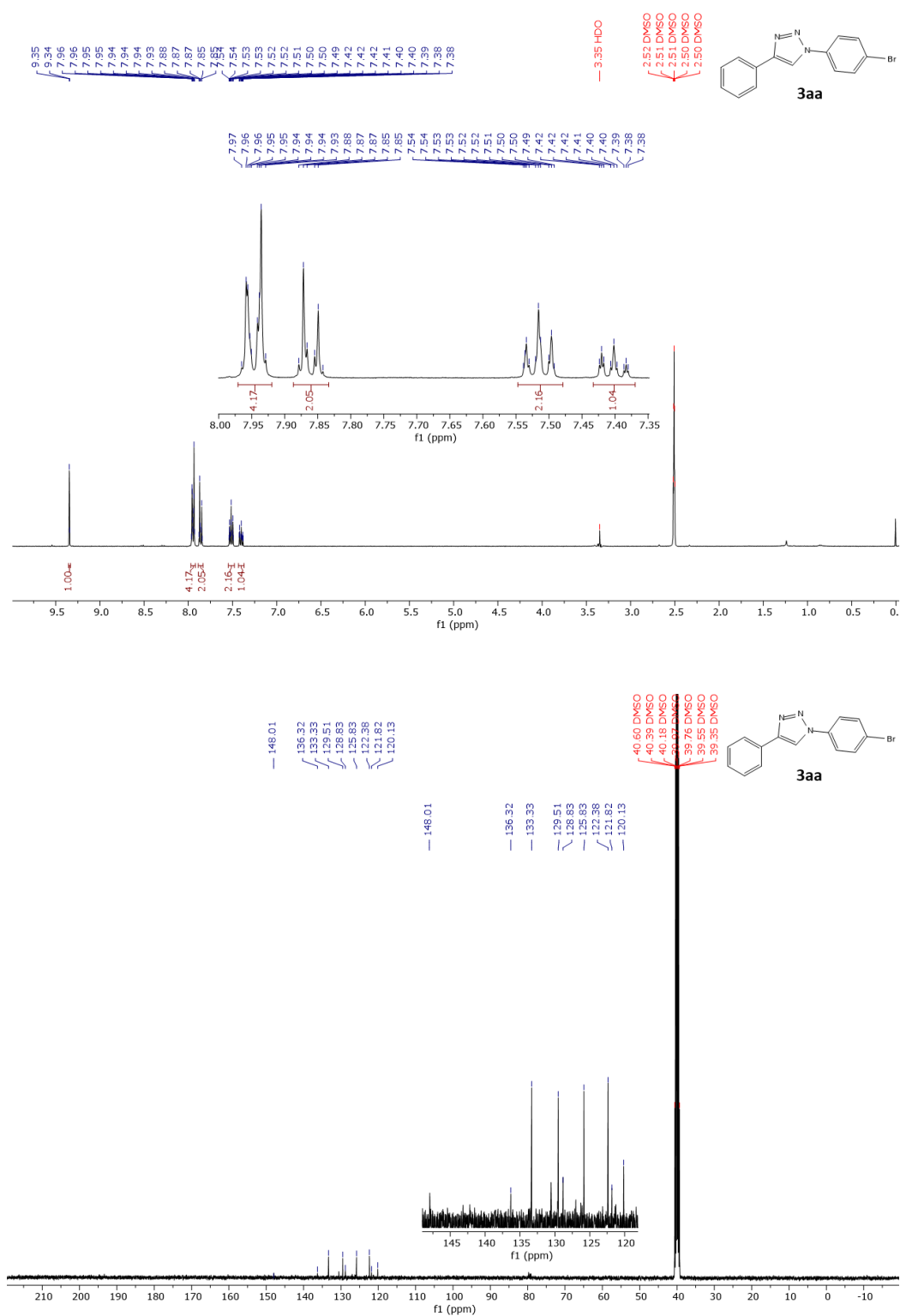


Figura 57. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) e ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) do triazol **3aa**.

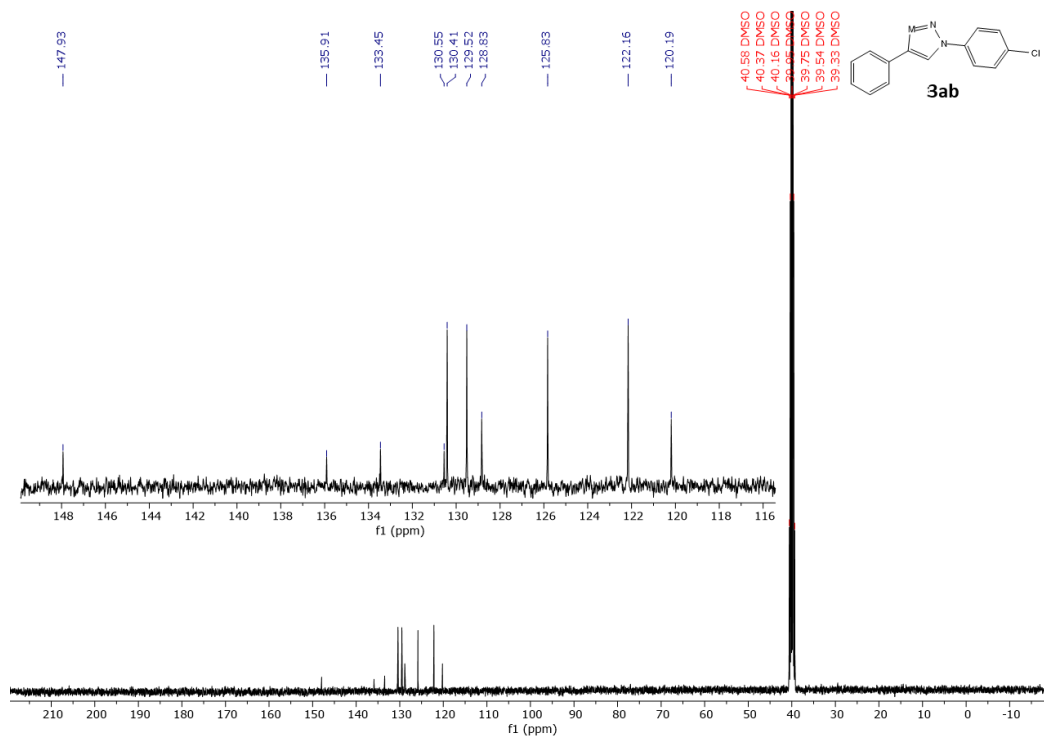
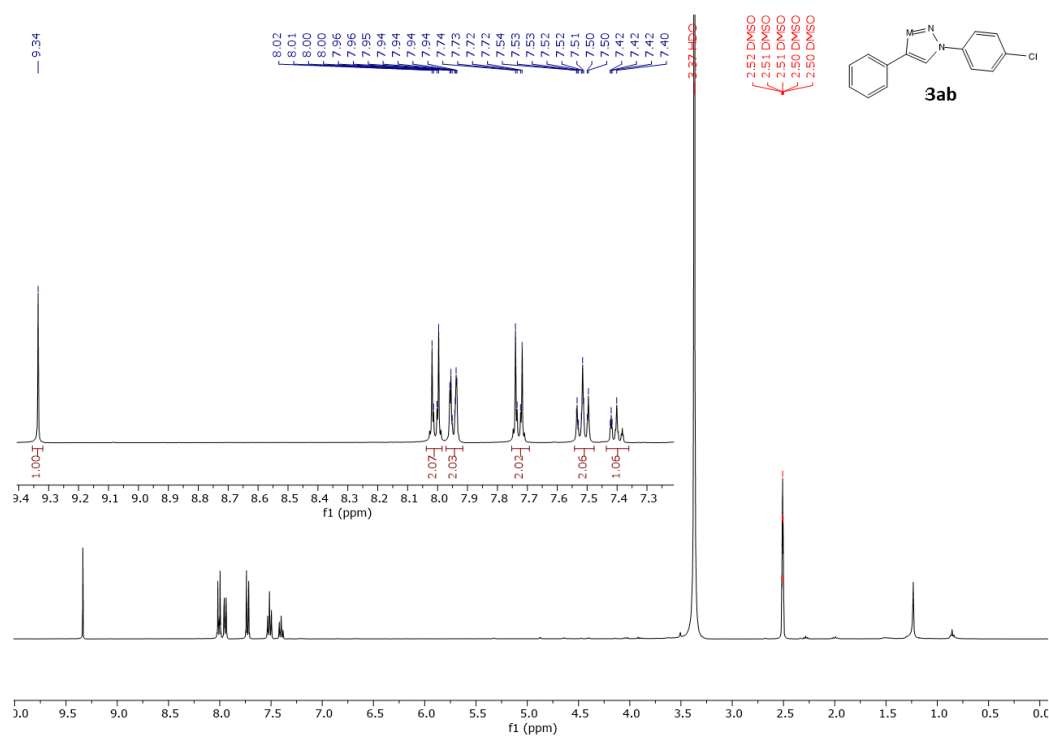
1-(4-clorofenil)-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol (3ab)

Figura 58. Espectros de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) e ¹³C (101 MHz, DMSO-d₆) do triazol **3ab**.

1,4-difenil-1H-1,2,3-triazol (3ac)

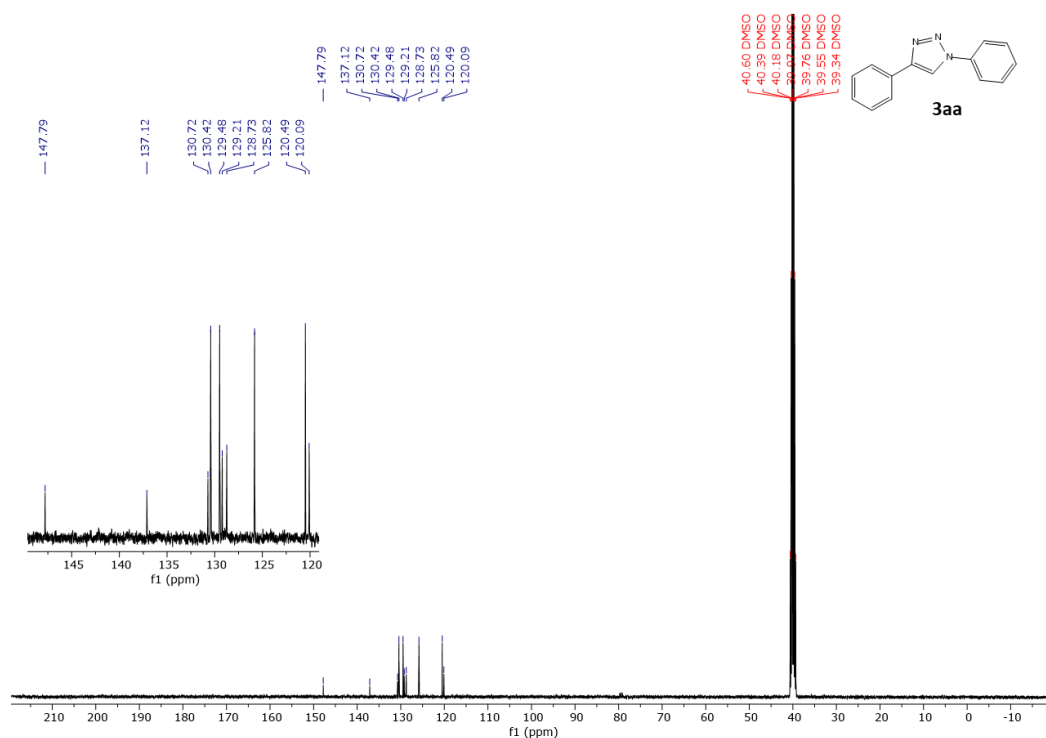
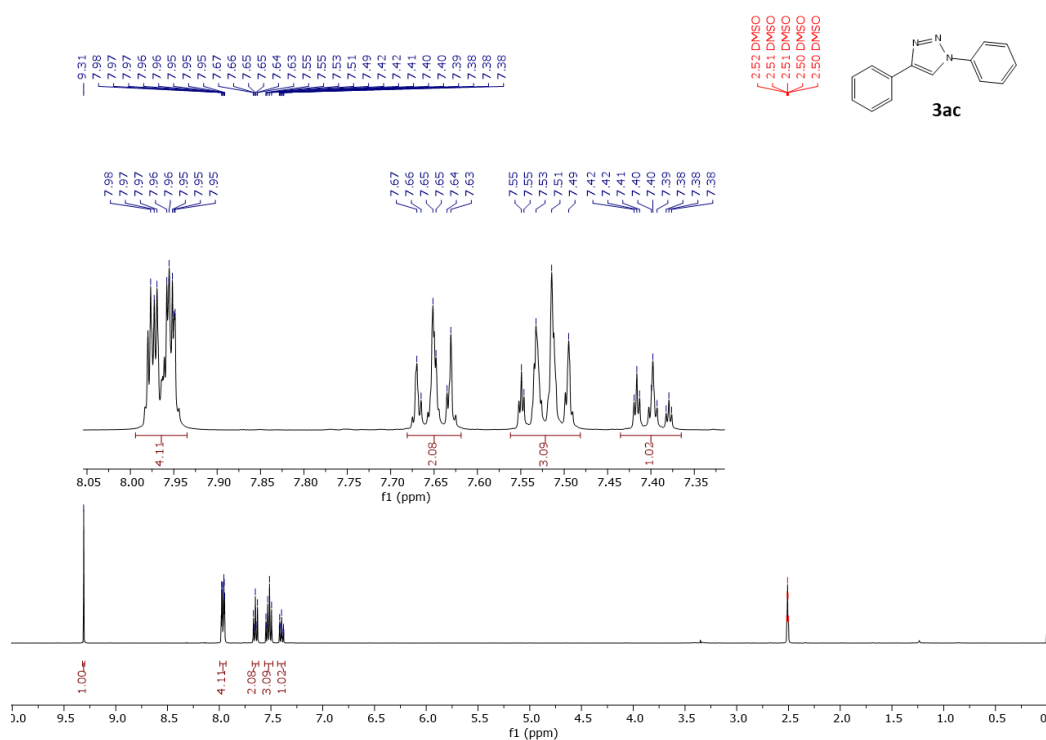


Figura 59. Espectros de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) e ¹³C (101 MHz, DMSO-d₆) do triazol **3ac**.

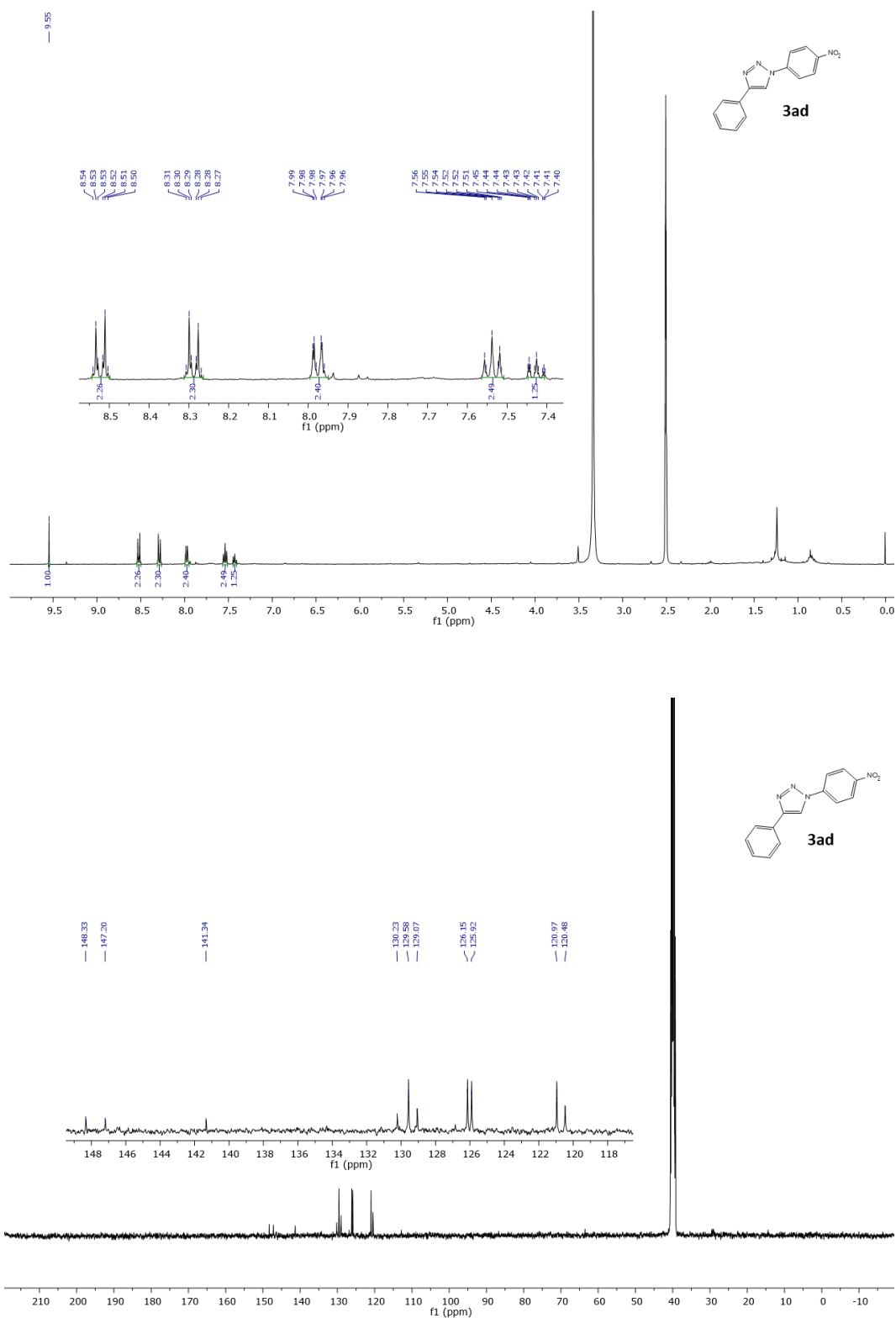
1-(4-nitrofenil)-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol (3ad)

Figura 60. Espectros de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) e ¹³C (101 MHz, DMSO-d₆) do triazol **3ad**.

1-(4-metoxifenil)-4-fenil-1H-1,2,3-triazol (3ae)

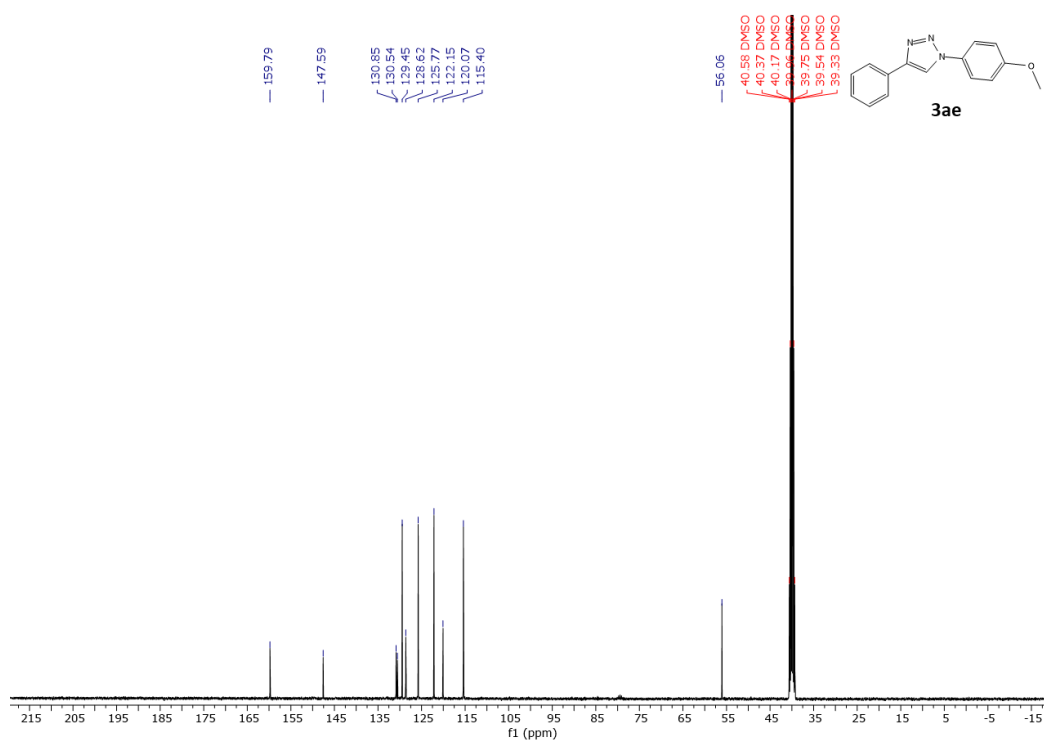
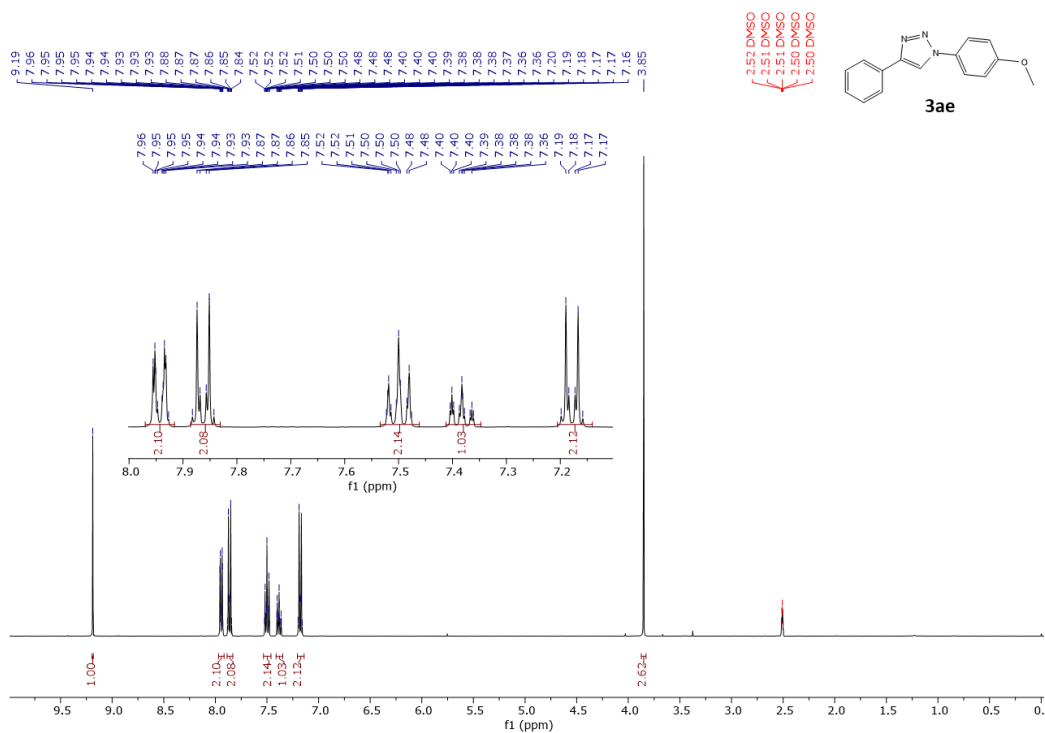


Figura 61. Espectros de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) e ¹³C (101 MHz, DMSO-d₆) do triazol **3ae**.

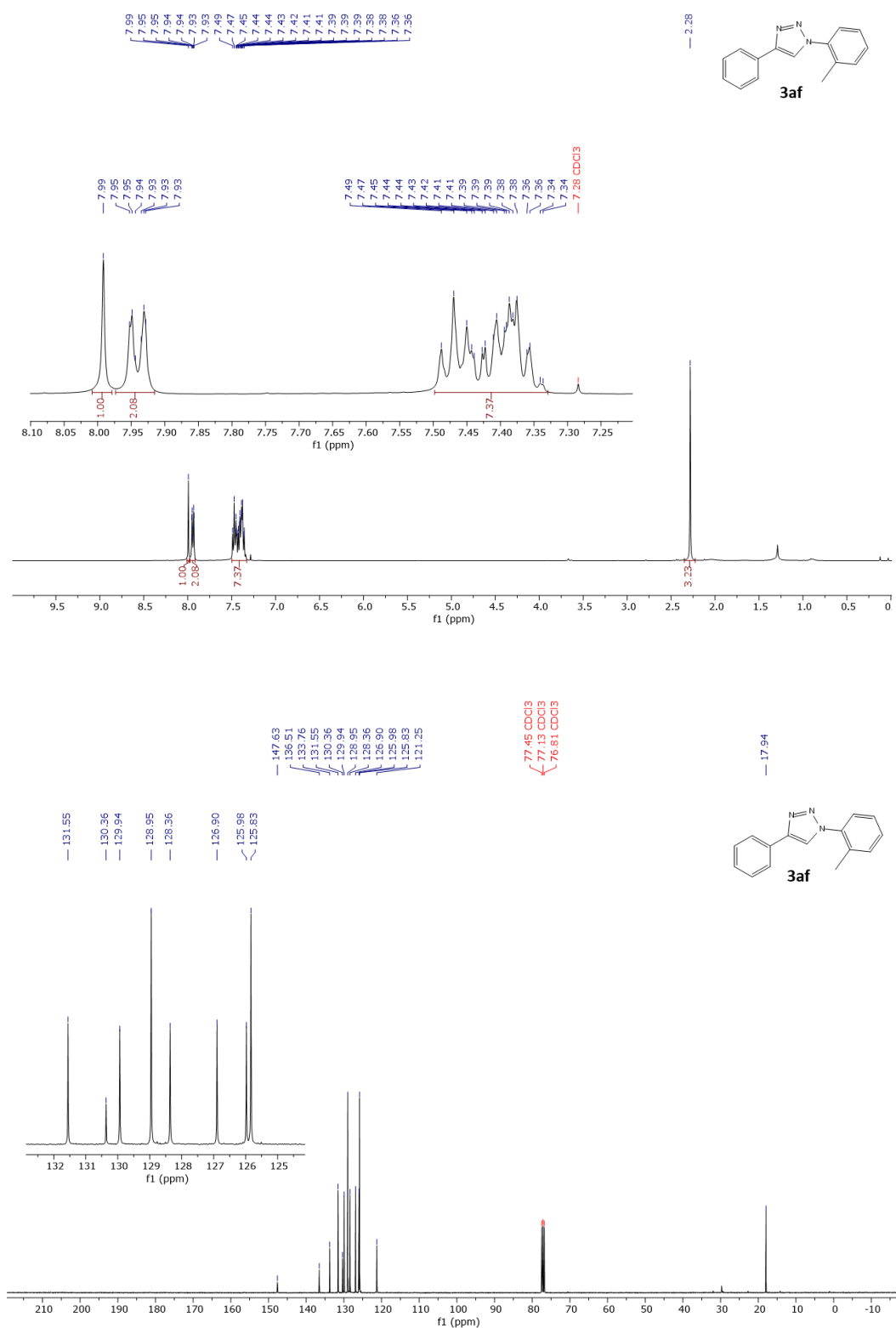
4-fenil-1-(*o*-tolil)-1*H*-1,2,3-triazol (3af)

Figura 62. Espectros de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) e ¹³C (101 MHz, DMSO-d₆) do triazol **3af**.

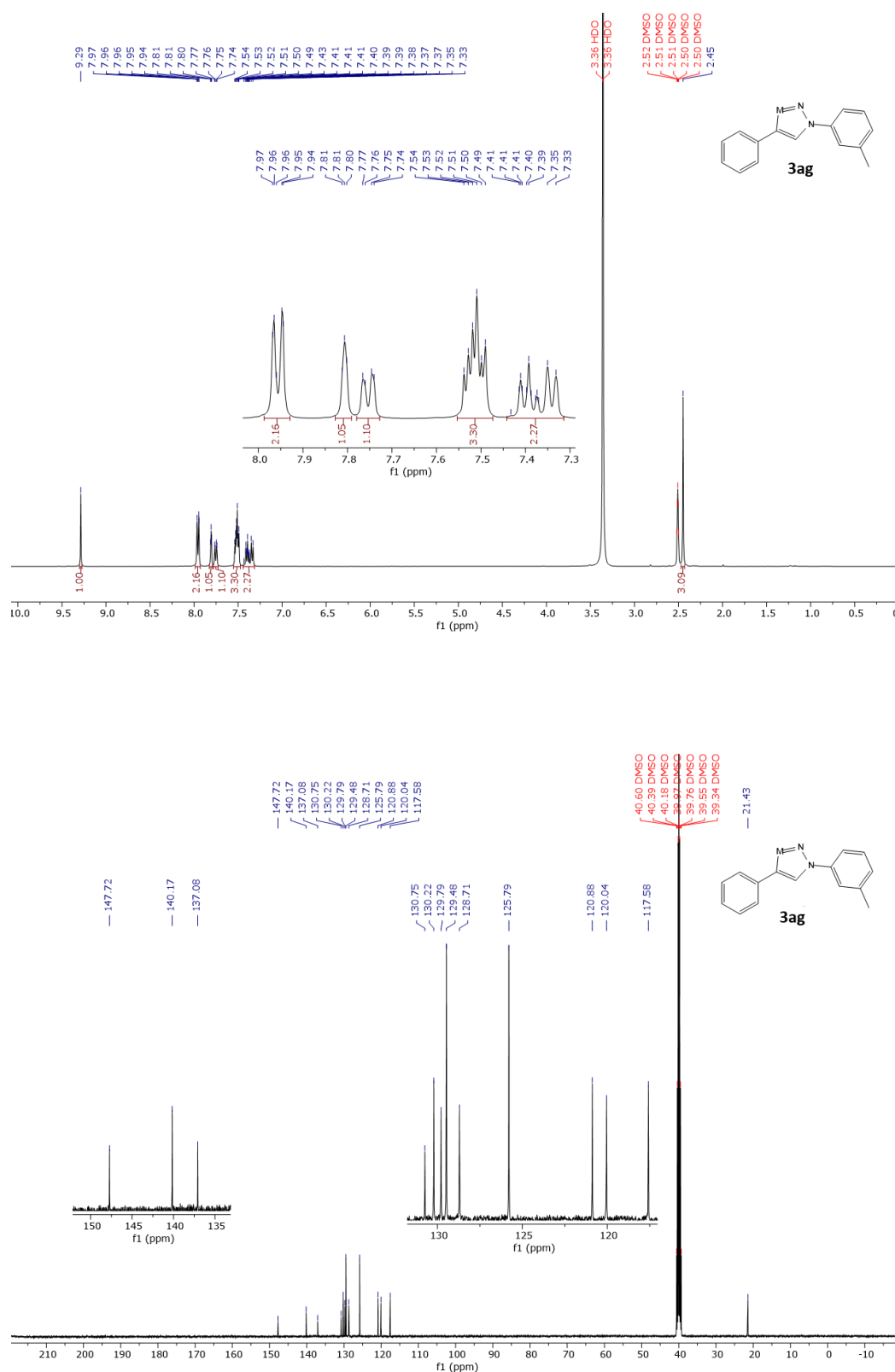
4-fenil-1-(*m*-tolil)-1*H*-1,2,3-triazol(3ag)

Figura 63. Espectros de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) e ¹³C (101 MHz, DMSO-d₆) do triazol **3ag**.

1-(2-clorofenil)-4-fenil-1H-1,2,3-triazol (3ah)

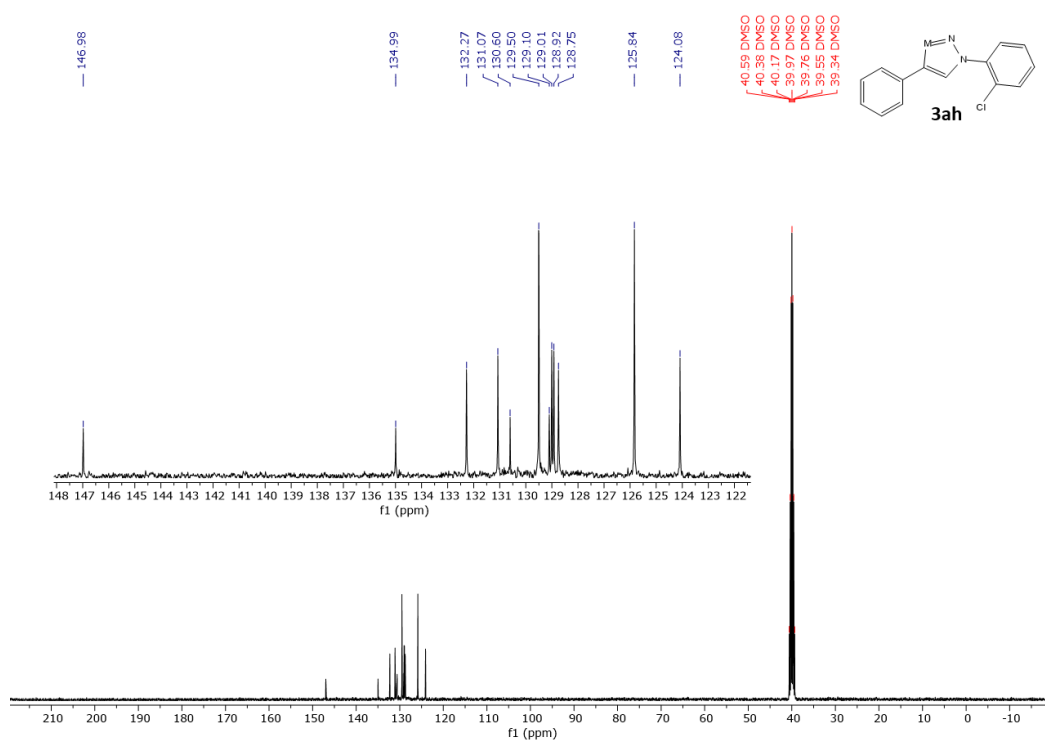
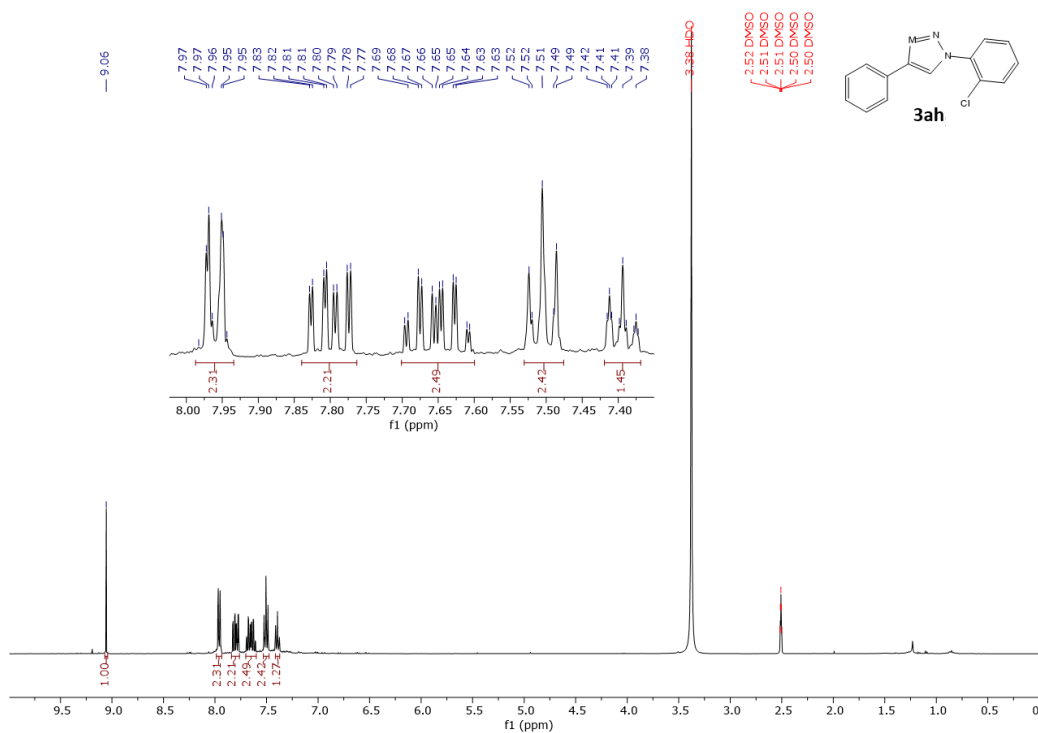


Figura 64. Espectros de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) e ¹³C (101 MHz, DMSO-d₆) do triazol **3ah**.

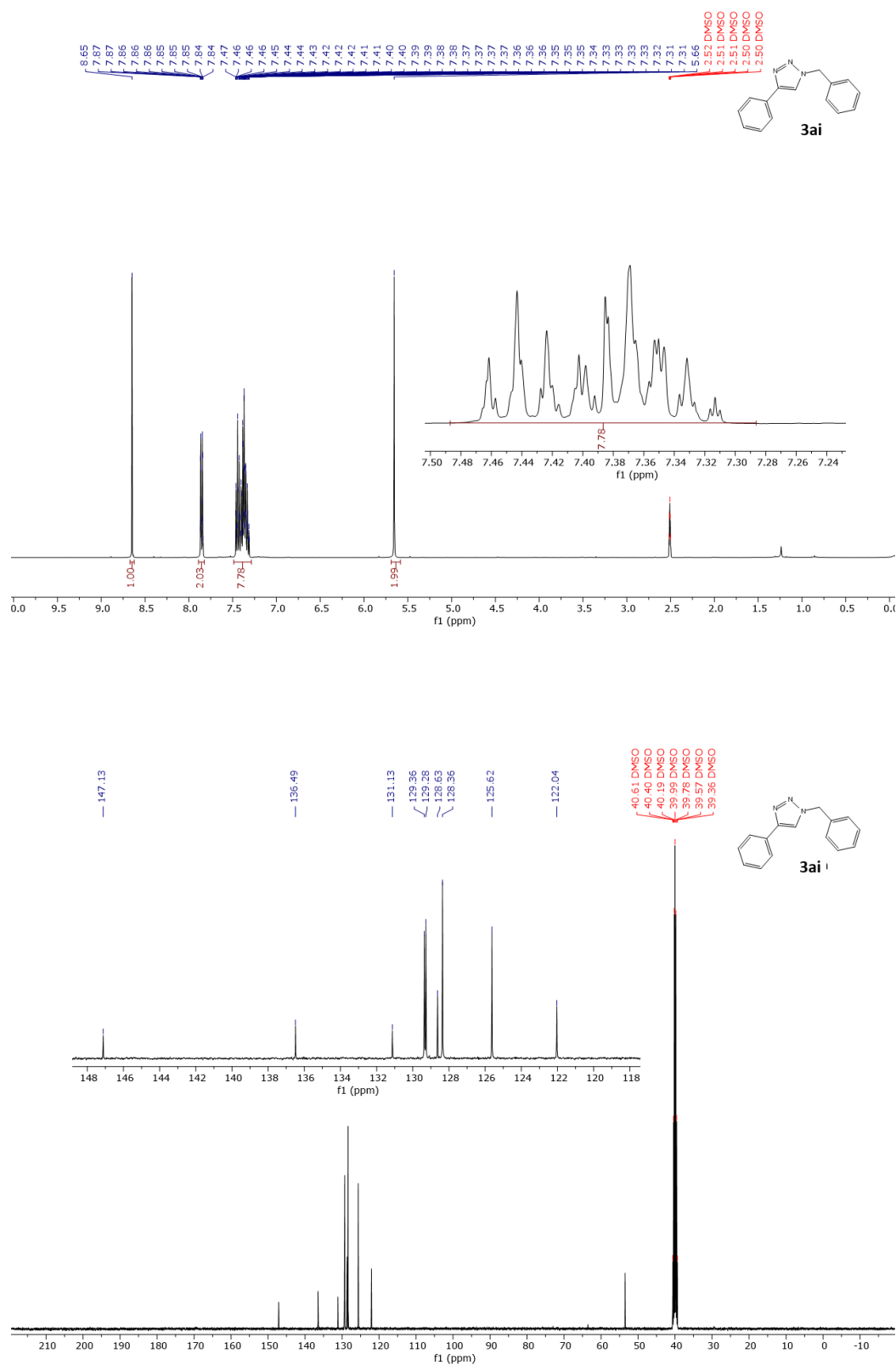


Figura 65. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d₆) e ^{13}C (101 MHz, DMSO-d₆) do triazol **3ai**.

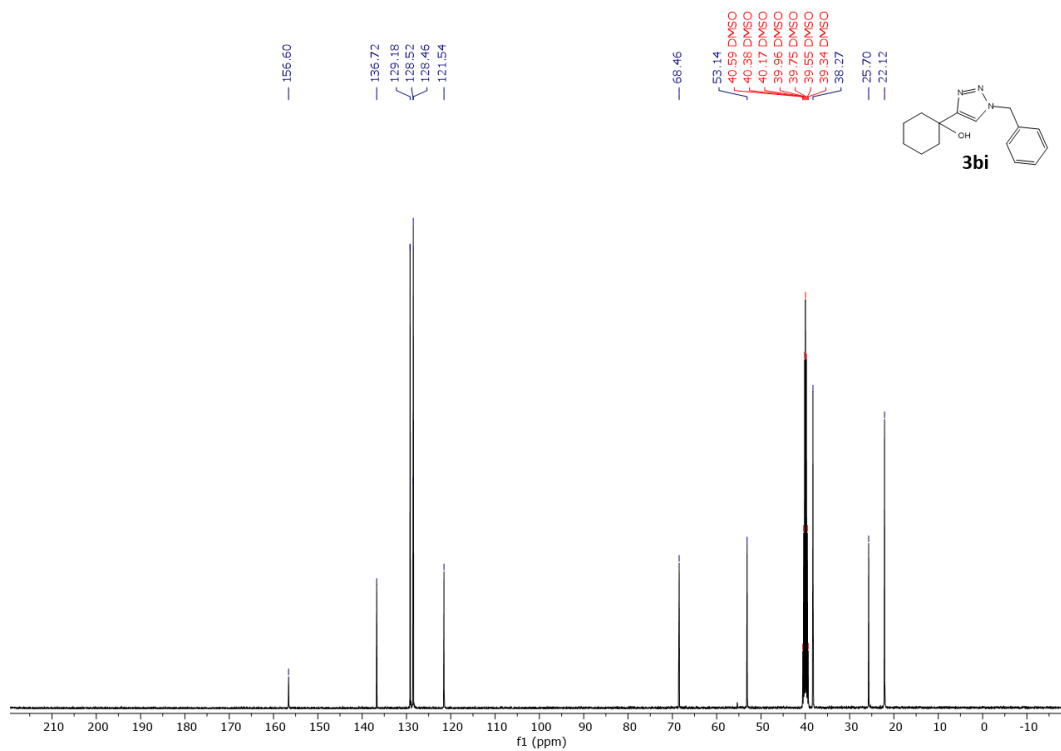
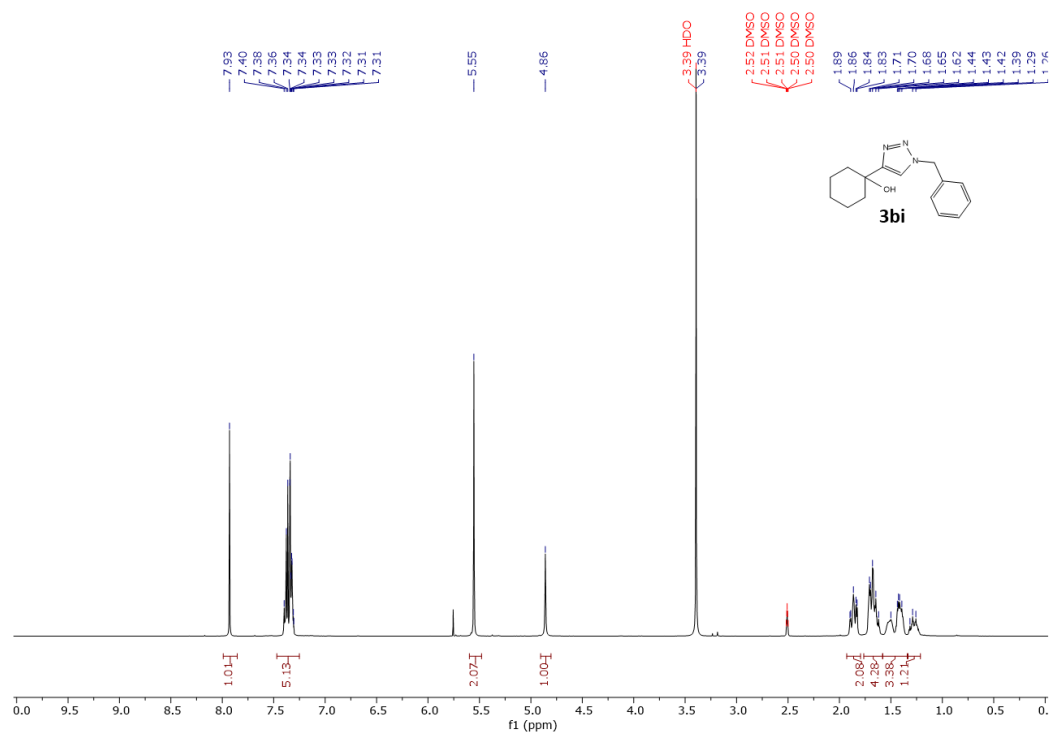
1-(1-benzil-1*H*-1,2,3-triazol-4-il)ciclohexan-1-ol (**3bi**)

Figura 66. Espectros de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) e ¹³C (101 MHz, DMSO-d₆) do triazol **3bi**.

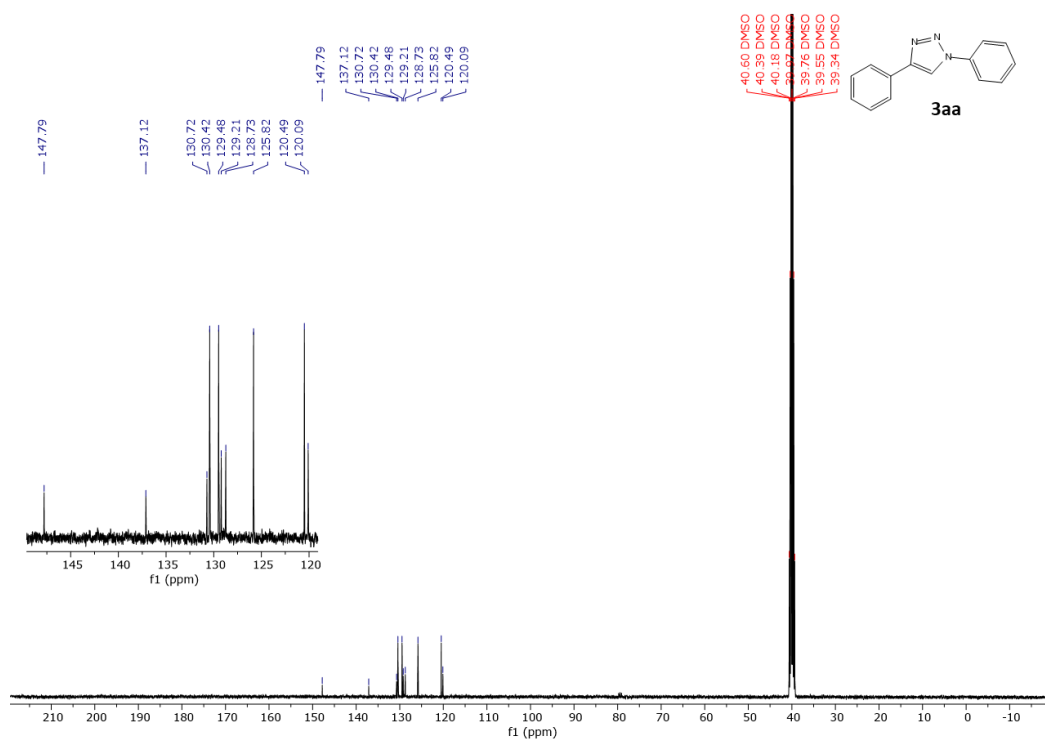
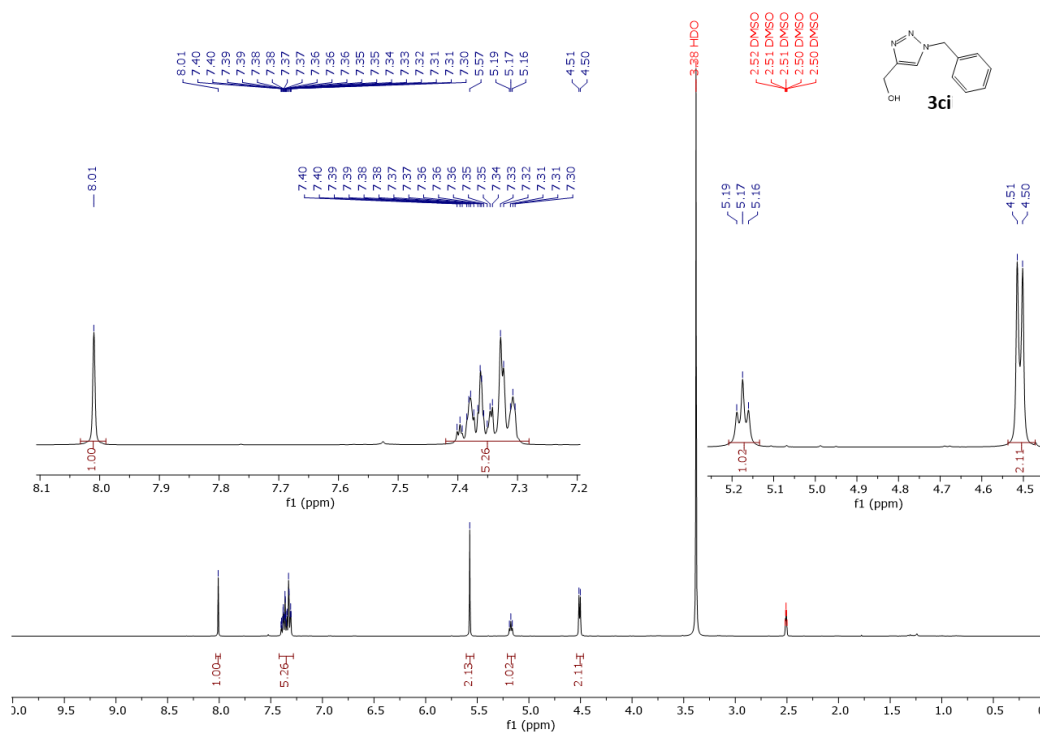
(1-benzil-1*H*-1,2,3-triazol-4-il)metanol (**3ci**)

Figura 67. Espectros de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) e ¹³C (101 MHz, DMSO-d₆) do triazol **3ci**.

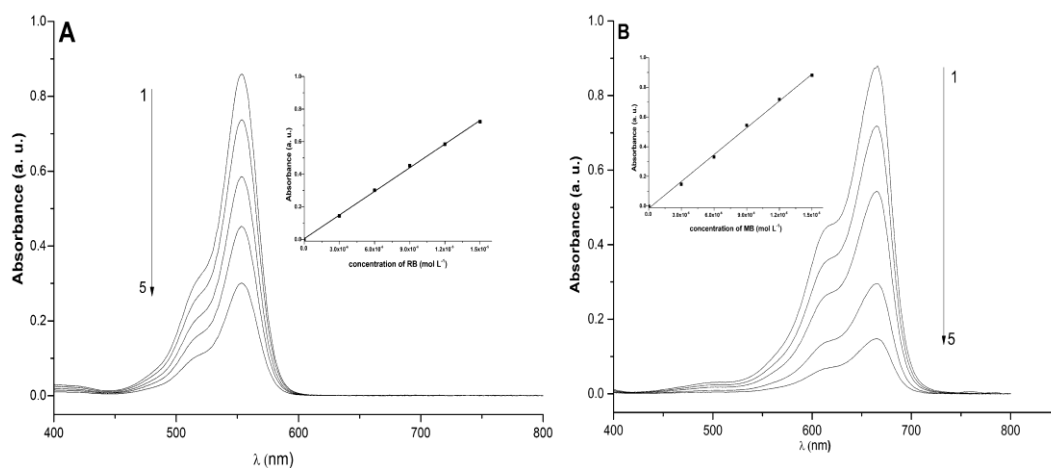



Figura 68. Curvas de calibração para a determinação da absorvidade molar com uma faixa de concentração de $3,0 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (1-5): (A) RB com λ_{max} de 553 nm e (B) MB com λ_{max} de 660 nm.

Anexo C

Permissões para uso de imagem e conteúdo de artigos

Artigo referente ao capítulo 3 da tese



Intensification of photocatalytic degradation of organic dyes and phenol by scale-up and numbering-up of meso- and microfluidic TiO₂ reactors for wastewater treatment

Author:
D.S. de Sá, L.E. Vasconcellos, J.R. de Souza, B.A. Marinkovic, T. Del Rosso, D. Fulvio, D. Maza, A. Massi, O. Pandolfi

Publication: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

Publisher: Elsevier

Date: 1 September 2018

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.


Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW

© 2020 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer-care@copyright.com

Artigo referente ao capítulo 4 da tese



Fabrication of Lignocellulose-Based Microreactors: Copper-Functionalized Bamboo for Continuous-Flow CuAAC Click Reactions

Author:
Druval Santos de Sá, Rodrigo de Andrade Bustamante, Carlos Eduardo Rodrigues Rocha, et al

Publication: ACS Sustainable Chemistry & Engineering

Publisher: American Chemical Society

Date: Feb 1, 2019

Copyright © 2019, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE


This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.


BACK

CLOSE WINDOW


© 2020 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer-care@copyright.com



Three-Dimensional Paper Microfluidic Devices Assembled Using the Principles of Origami
Author: Hong Liu, Richard M. Crooks
Publication: Journal of the American Chemical Society
Publisher: American Chemical Society
Date: Nov 1, 2011
Copyright © 2011, American Chemical Society



Anisotropic, Mesoporous Microfluidic Frameworks with Scalable, Aligned Cellulose Nanofibers
Author: Chao Jia, Feng Jiang, Piao Hu, et al
Publication: Applied Materials
Publisher: American Chemical Society
Date: Feb 1, 2018
Copyright © 2018, American Chemical Society



Hydrogel-Based Microreactors as a Functional Component of Microfluidic Systems
Author: Wei Zhan, Gi Hun Seong, Richard M. Crooks
Publication: Analytical Chemistry
Publisher: American Chemical Society
Date: Sep 1, 2002
Copyright © 2002, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

© 2020 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer@copyright.com

© 2020 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer@copyright.com

© 2020 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer@copyright.com

JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jan 19, 2020

This Agreement between Mr. DRUVAL DE SA ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	475281137638
License date	Jan 19, 2020
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Advanced Synthesis & Catalysis
Licensed Content Title	Supported Catalysis in Continuous-Flow Microreactors
Licensed Content Author	Willem Verboom, Jurriaan Huskens, Rajesh Munirathinam



Materials for Microfluidic Chip Fabrication
Author: Kangning Ren, Jianhua Zhou, Hongkai Wu
Publication: Accounts of Chemical Research
Publisher: American Chemical Society
Date: Nov 1, 2013
Copyright © 2013, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW