



SARAH SILVA BRUM

**CATALISADORES DE ZIRCÔNIA SULFATADA
E COMPÓSITOS CARVÃO
ATIVADO/ZIRCÔNIA SULFATADA PARA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL E ETANOL**

**LAVRAS - MG
2010**

SARAH SILVA BRUM

**CATALISADORES DE ZIRCÔNIA SULFATADA E COMPÓSITOS
CARVÃO ATIVADO/ZIRCÔNIA SULFATADA PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL E ETANOL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de Doutora.

Orientador
Dr. Mário César Guerreiro

**LAVRAS - MG
2010**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Brum, Sarah Silva.

Catalisadores de zircônia sulfatada e compósitos carvão
ativado/zircônia sulfatada para produção de biodiesel e etanol /
Sarah Silva Brum. – Lavras : UFLA, 2010.

156 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2010.

Orientador: Mario César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Catálise ácida. 2. Sólidos ácidos. 3. Biocombustíveis. 4.
Hidrólise. 5. Materiais lignocelulósicos. I. Universidade Federal de
Lavras. II. Título.

CDD – 662.88

SARAH SILVA BRUM

**CATALISADORES DE ZIRCÔNIA SULFATADA E COMPÓSITOS
CARVÃO ATIVADO/ZIRCÔNIA SULFATADA PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL E ETANOL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica e Agroquímica para a obtenção do título de Doutora.

APROVADA em 21 de junho de 2010.

Dra. Maria Lúcia Bianchi	UFLA
Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira	UFLA
Dr. Pedro Castro Neto	UFLA
Dra. Maria Helena Araújo	UFMG

Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

**LAVRAS – MG
2010**

VOCÊ
É ALGO ASSIM
É TUDO PRA MIM
É COMO EU SONHAVA, BABY.
VOCÊ
É MAIS DO QUE SEI
É MAIS QUE PENSEI
É MAIS QUE ESPERAVA, BABY.

(Tim Maia)

VOCÊ, que chegou junto com este trabalho, que é o meu maior amor, que me ensinou o que é mais importante na vida e que me fez amar incondicionalmente... MEU BEM QUERER, MEU filhinho MURILO.

Ao meu amor, minha VIDA, meu marido Matheus, que esteve sempre ao meu lado, que é meu “porto seguro” e que me ensinou que tudo vai dar certo.

E a minha Nena, minha mãe Marília, que partiu antes de me ver realizando esse sonho... mas que, de onde está, guiou meus passos para que eu chegasse até aqui...Que foi e sempre será a representação do AMOR em forma de mãe e que sempre será tudo na minha vida.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por sempre me iluminar e por ter conseguido mais essa vitória na minha vida.

Ao meu filho, Murilo, meu amor, minha vida, por ser tão maravilhoso e por compreender, mesmo que tão pequenino, que “a mamãe tem que trabalhar”, por cada coisinha nova que aprendia e que tanto me alegrava, e por me ajudar, com seu sorriso e carinho, a ter forças para concluir esse trabalho.

Ao meu amor Matheus, pela nossa caminhada, sempre JUNTOS; por ser tão compreensivo e dedicado; por sempre me dar força e estar incansavelmente do meu lado; pela nossa “família” e pelos nossos dez anos juntos...Vida, conseguimos!

Ao meu Pai, por ter estado tão presente nesse momento da minha vida, por sempre se mostrar tão orgulhoso, por me incentivar e me ajudar a chegar até aqui, pelo seu carinho e sua dedicação, OBRIGADA!

Ao meu irmão Marcel, que é tudo para mim, por sempre me dar força e me ajudar em tudo que preciso; por ter me incentivado e acreditado em mim; por ter me ajudado a decidir ser “Química” e por guiar meus passos e me ajudar a chegar até aqui. Irmão, sem você eu não teria conseguido. MUITO OBRIGADA, TE AMO.

Ao meu irmão Christiano, meu amigo, meu companheiro, por ser assim tão especial, por sempre acreditar em mim e me incentivar, por poder contar com seu carinho e atenção, pelos seus conselhos, pelo seu GRANDE AMOR que me faz tão feliz e por demonstrar sempre isso. TE AMO MUITO!

A minha irmã Marília, minha mãe, minha amiga, pelo seu amor incondicional, pela sua dedicação, por se orgulhar tanto de mim e me dar força para cada dia querer sem melhor. Pelo nosso AMOR declarado e por SEMPRE, SEMPRE, em TODAS as etapas da minha vida, poder contar com você e por ter

me dado meu afilhadinho, meu BEBÊ, meu BERNARDO. OBRIGADA por tudo. TE AMO!

A minha irmã LILIZINHA, que eu AMO tanto, por ser minha “mamãezinha”, protetora, por ser tão corajosa. Pela nossa amizade, parceria, por sempre me encorajar e me ajudar nas horas que precisei, principalmente nessa última etapa. Seu apoio foi DETERMINANTE para que eu conseguisse concluir este trabalho. MUITO OBRIGADA!

Ao meu irmão CILDO, pela nossa amizade, pelo seu carinho por mim, por ter se tornado esse HOMEM maravilhoso, por cuidar do nosso pai e permitir, assim, que eu pudesse concluir este trabalho. TE AMO!

A minha querida irmã Susane, pela nossa amizade e seu carinho, pelo seu apoio, pelas nossas risadas, voltinhas, por toda nossa vida, sempre juntas. Te amo MUITO!

A DODÓ, minha sogra querida, minha manzinha, pelo seu verdadeiro amor e carinho, por me tratar como filha e estar presente em todos os momentos em que precisei. Seu apoio, principalmente nesses últimos meses, foi DETERMINANTE para que eu conseguisse acabar este trabalho. Muito OBRIGADA!

Ao meu sogro, Sr Juca, pelo amor e apoio sempre que precisamos, por ser tão acessível e carinhoso e por sempre estar do nosso lado. Muito Obrigada!

As minhas cunhadas queridas: Livia, por cuidar do meu pai e do Cildo com tanto amor e assim me permitir estar fora para continuar este trabalho; Camila, por me incentivar e pela admiração que sempre demonstrou por este trabalho. Cris, por ser essa “mãezona”, por me ajudar tanto com o **nosso** BEBÊ, por sempre me ouvir e me passar tanta tranquilidade. Cláudia, pelo seu amor, carinho, amizade, principalmente nesta última etapa deste trabalho, me ajudando e me acalmando.

Aos meus sobrinhos AMADOS, por serem tão carinhosos e maravilhosos, por alegrarem tanto a minha VIDA...

As minhas “FILHINHAS” Pri e Valéria, pela dedicação e parceria neste trabalho, por estarem sempre dispostas a me ajudar, por poder SEMPRE contar com VOCÊS, por acreditarem em mim e também me deixarem participar dessa etapa importante de suas vidas profissionais. Também pelas nossas “dancinhas comemorativas” a cada resultado (rsrsrsrs), pelo carinho e amizade... Amo vocês!!!

Ao meu orientador do coração, Guerreiro, meu grande e querido amigo e “MESTRE”, por todos os aprendizados, não só como química, mas como pessoa; por sua amizade e compreensão nos momentos em que mais precisei e por acreditar que eu conseguiria chegar até aqui. MUITO OBRIGADA!!!

Ao meu querido amigo e professor, Luiz, por sempre me incentivar e acreditar em mim, por ser esse exemplo de dedicação como pesquisador, que tanto nos inspira e nos faz ser melhor, pela nossa VERDADEIRA AMIZADE nessa trajetória E pela certeza de que sempre poderemos contar um com o outro.

A minha querida orientadora do coração, Malu, pela amizade, pelos conselhos e por sempre me acalmar.

A minha primeira e querida orientadora, Heloisa Carneiro, minha amiga do coração, com quem eu pude contar na hora mais difícil da minha vida e que incentivou em mim o amor pela pesquisa e sempre acreditou na realização deste sonho. OBRIGADA POR TUDO!!!!

Aos professores Jonas, Téo, Zuy e Matheus, pelas sugestões, ajudas e conselhos.

A minha querida amiga Estella, por poder contar SEMPRE com você, pelo carinho e amor com o Murilo e por cuidar tantas vezes dele para mim, por escutar todas as minhas reclamações (rsrsrs) e pela sua sincera amizade.

As minhas amigas Aline, Iara, Cíntia, Kele e Maraísa, pela amizade, pelas festas, pelas nossas horas de conversas e pelos conselhos.

A Amiga Marcele, pela nossa parceria, GRÁVIDAS juntas, por sempre me acalmar e por ter me dado “ESSE VICTOR”, melhor amigo do Murilo.

Ao Cleiton, pela ajuda nos trabalhos, parceria e amizade.

A todas as DOIDAS do LABORATÓRIO, Lilian, Elaine, Eliane, Roberta, Isabela, Fran, Aline Tirelle, Anelise e aos meninos Dede, Gui e José, pelas nossas festas, carinho, amizade e pelo ambiente agradável que vocês proporcionam.

Ao Joalis, por estar sempre disposto a nos ajudar e por sempre “quebrar todos os nossos galhos”.

Aos membros da banca examinadora, profa. Maria Helena Araújo, prof. Pedro Castro Neto, prof. Luiz Carlos de Oliveira e profa. Maria Lúcia Bianchi, pelas valiosas sugestões.

À Universidade Federal de Lavras e ao DQI por possibilitarem a realização deste trabalho.

Á Capes, pela concessão da bolsa de estudo.

MUITO OBRIGADA!!!!

RESUMO GERAL

No presente trabalho estudou-se a produção de zircônia sulfatada (SZr) e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada para serem utilizados como catalisadores em processos de produção de biocombustíveis. O carvão ativado empregado como suporte catalítico (CABC) foi produzido utilizando-se a borra de café, um resíduo da indústria de café solúvel, a partir de ativação química com carbonato de potássio. Para a preparação de SZr, utilizou-se uma rota sintética alternativa, livre de solventes e precipitação. Os compósitos foram produzidos por dois processos: no primeiro, o CABC foi impregnado com soluções de SZr e dois materiais foram produzidos, com e sem a etapa de calcinação (CABC/SZr-I e CABC/SZr-I SC) e no segundo, a SZr foi sintetizada sobre o CABC (CABC/SZr-S). Para isso, os sais precursores da SZr ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e $(NH_4)_2SO_4$) foram homogeneizados juntamente com o CABC e calcinados sob fluxo de N_2 . Os catalisadores produzidos foram caracterizados por adsorção/dessorção de N_2 (área BET), difratometria de raios X, análise termogravimétrica (TG-DTG), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A acidez foi medida por titulação. Observou-se pequena diminuição na área superficial dos compósitos em relação ao CABC, independente do processo de produção e do grau de impregnação. A zircônia (ZrO_2) apresentou uma área superficial muito baixa ($16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), entretanto, observou-se que a introdução dos grupos sulfatos é capaz de expandir o material, aumentando sua área para $65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Todos os materiais apresentaram estruturas cristalinas com fase predominantemente tetragonal. A fase tetragonal é bastante desejável e está relacionada com maior acidez para a zircônia sulfatada e, conseqüentemente, para os compósitos. Por meio das análises termogravimétricas, pode-se observar que a SZr e o compósito CABC/SZr-ISC continham altos teores de grupos sulfatos. Por outro lado, para os materiais preparados com a etapa de calcinação (CABC/SZr-I e CABC/SZr-S), baixos teores foram encontrados, sugerindo que os grupos sulfatos poderiam ser perdidos durante esse processo. A quantidade de grupos sulfatos e o teor de acidez dos materiais se apresentaram diretamente correlacionados. Dois tipos de grupos sulfatos estavam presentes na SZr (SO_3 e SO_4^{2-}), os quais apresentaram bandas em torno de 1.400 cm^{-1} e 1.200 cm^{-1} . No estudo da atividade catalítica da SZr e dos compósitos para a produção de biodiesel, a reação de esterificação de ácido láurico foi utilizada como modelo. A SZr e o CABC/SZr-I SC foram altamente ativos com conversões superiores a 90%. Contudo, a atividade do compósito se mostrou bastante dependente do tempo e da temperatura reacional. Os compósitos CABC/SZr-S e CABC/SZr-I foram inativos nas reações de esterificação devido à baixa acidez desses materiais, conseqüência do baixo teor

de sulfato. Um estudo sobre a produção de etanol de segunda geração também foi realizado. Para isso, atividade da SZr foi testada em reações de hidrólise dos resíduos agroindustriais: bagaço de cana-de-açúcar, torta de mamona e palha de feijão. A SZr apresentou excelente atividade catalítica nas reações de hidrólise, independente do resíduo utilizado. Os hidrolisados apresentaram altos teores de açúcares (24,7; 27,1 e 27,3 gL⁻¹) e baixos teores de furfural (0,16; 0,2 e 0,4 gL⁻¹) para bagaço, torta de mamona e palha de feijão, respectivamente, indicando que, além de ser altamente eficiente, a SZr pode ser mais seletiva, quando comparada aos ácido minerais diluídos.

Palavras-chave: Catálise ácida. Sólidos ácidos. Biocombustíveis. Hidrólise de materiais lignocelulósicos.

GENERAL ABSTRACT

In this work we studied the production of sulfated zirconia (SZr) and composites activated carbon/sulfated zirconia as catalysts in biofuels production processes. The activated carbon used as catalytic support (CABC) was produced from chemical activation with potassium carbonate based on spent coffee grounds, a residue of the coffee industry. For the synthesis of SZr was performed an alternative route free of solvent and precipitation. The composites were produced by two processes. The former CABC was impregnated with solutions of SZr, and two samples were produced with and without the calcination (CABC/SZr-I and CABC / SZr-I SC). For the second, the SZr was synthesized over the CABC (CABC/SZr-S). For this, the salts precursors of SZr ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and $(NH_4)_2SO_4$) were homogenized with the CABC and calcinated under N_2 flow. The catalysts were characterized by adsorption/desorption of N_2 (area BET), X-rays diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TG-DTG), infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The acidity was measured through titration. A small decrease in surface area of composites in relation to the CABC was observed, independent of the process and degree of impregnation. The SZr area of $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was high when compared to zirconia ($16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). All materials presented the crystalline structure with predominantly tetragonal phase. The tetragonal phase is highly desirable, and it is associated with a higher acidity for sulfated zirconia and consequently for the composites. The thermogravimetric analysis revealed that the SZr and the composite CABC/SZr SC contained high levels of sulfate groups. On the other hand, for materials prepared with calcination step (CABC/SZr-I and CABC/SZr-S) low levels were found, suggesting that the sulfate groups could be missing during this process. The amount of sulfate groups and the acidity of the materials presented directly correlated. Two types of sulfate groups were present in SZr (SO_3, SO_4^{2-}) which showed bands around 1400 cm^{-1} and 1200 cm^{-1} . In the study of catalytic activity of SZr and composites for biodiesel production, the esterification reaction of lauric acid was used as a model. The SZr and CABC/SZr-I SC were highly active with conversions above 90%. However, the activity of the composite was very dependent on time and temperature reaction. The composites CABC/SZr-S and CABC/SZr-I were inactive in the reactions of esterification, this was attributed to low acidity of these materials, a consequence of low sulfate contents. A study on the production of second generation ethanol was also performed. For this, SZr activity was tested in the hydrolysis of agro industrial residues: sugar cane bagasse, castor bean and bean straw. The SZr showed excellent catalytic activity in hydrolysis reactions, regardless of the residue used. The hydrolyzed samples showed high levels of sugars (24.7 ; 27.1 and 27.3 gL^{-1})

and low content of furfural (0.16, 0.2 and 0.4 gL⁻¹) for bagasse, castor bean and bean straw, respectively, indicating that besides being highly efficient, the SZr can be more selective when compared with diluted mineral acids.

Keywords: Acid catalysis. Solid acids. Biofuels. Hydrolysis of lignocellulosic materials.

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
B (mg g^{-1})	Capacidade de adsorção máxima
CABC	Carvão ativado da borra de café produzido com carbonato de potássio
CABP	Carvão ativado da borra de café produzido com ácido fosfórico
CAC	Carvão comercial
CABC/SZr-I	Compósito CABC/zircônia sulfatada obtido pelo método de impregnação
CABC/SZr-I5%	Compósito CABC/zircônia sulfatada obtido pelo método de impregnação com 5% de zircônia sulfatada
CABC/SZr-I20%	Compósito CABC/zircônia sulfatada obtido pelo método de impregnação com 20% de zircônia sulfatada
CABC/SZr-ISC	Compósito CABC/zircônia sulfatada obtido pelo método de impregnação sem a etapa de calcinação
CABC/SZr-S	Compósito CABC/zircônia sulfatada obtido pelo método de síntese sobre o carvão
CABC/SZr-S5%	Compósito CABC/zircônia sulfatada obtido pelo método de síntese sobre o carvão com 5% de zircônia sulfatada
CABC/SZr-S20%	Compósito CABC/zircônia sulfatada obtido pelo método de síntese sobre o carvão com 5% de zircônia sulfatada
Ceq (mg L^{-1})	Concentração de equilíbrio
CC	Celulose comercial
HPF	Holocelulose da palha de feijão
PF	Palha de feijão
q _{eq} (mg g^{-1})	Quantidade adsorvida
K _L (L mg^{-1})	Constante de Langmuir
SZr	Zircônia sulfatada
SZr DES	Zircônia sulfatada desativada
TM	Torta de mamona

SUMÁRIO

	CAPÍTULO 1 Introdução Geral.....	18
1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
2.1	O aquecimento global e as conferências sobre mudanças climáticas	21
2.2	Biomassa como fonte de energia.....	22
2.3	O Biodiesel.....	23
2.3.1	Constituição dos óleos vegetais e gorduras animais.....	23
2.3.1.1	Os óleos vegetais para a produção de biodiesel.....	24
2.3.2	Processo de transformação dos óleos vegetais.....	25
2.3.2.1	Esterificação.....	26
2.3.2.2	Transesterificação.....	27
2.3.2.2.1	Catálise básica homogênea.....	28
2.3.2.2.2	Catálise ácida	29
2.4	Etanol de segunda geração.....	31
2.4.1	Utilização de biomassa para produção de etanol de segunda geração.....	32
2.4.2	Resíduos agroindustriais para produção de etanol de segunda geração.....	34
2.4.2.1	O bagaço de cana-de-açúcar.....	34
2.4.2.2	O resíduo da colheita da mamona.....	35
2.4.2.3	Resíduo da colheita do feijão (palha de feijão).....	36
2.5	Constituição química dos materiais lignocelulósicos.....	37
2.6	Produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos.....	39
2.6.1	Estrutura dos materiais lignocelulósicos – pré-tratamento.....	40
2.6.2	Reatividade dos agrupamentos glicosídeos – Hidrólise da celulose.....	41
2.6.2.1	A hidrólise ácida.....	43
2.7	Novos catalisadores para produção de biocombustível..	46
2.7.1	Catalisadores sólidos ácidos.....	47
2.7.1.1	Zircônia sulfatada.....	48
2.7.1.2	Compósitos catalisadores.....	52
2.7.1.2.1	Carvão ativado.....	53
2.7.1.2.2	Borra de café.....	54
2.7.1.2.3	Compósito carvão ativado/ zircônia sulfatada.....	54

	REFERÊNCIAS.....	56
	CAPÍTULO 2 Síntese e caracterização de zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada.....	66
1	INTRODUÇÃO.....	68
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
2.1	Borra de café.....	70
2.2	Produção dos materiais.....	70
2.2.1	Produção do carvão ativado a partir da borra de café	70
2.2.1.1	Produção do carvão ativado a partir da borra de café, utilizando carbonato de potássio como agente ativante (CABC).....	70
2.2.1.2	Produção do carvão ativado a partir da borra de café, utilizando ácido fosfórico como agente ativante (CABP)	71
2.2.2	Síntese da zircônia sulfatada (SZr).....	71
2.2.3	Produção dos compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada	73
2.3	Caracterização dos carvões e dos catalisadores.....	74
2.3.1	Teste de adsorção de azul de metileno para os carvões produzidos.....	74
2.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	76
2.3.3	Adsorção/dessorção de N₂.....	76
2.3.4	Análise por difratometria de raios X	76
2.3.5	Análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG).....	77
2.3.6	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	77
2.3.7	Estudo da estabilidade da SZr por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).....	77
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
3.1	Teste de adsorção de azul de metileno.....	79
3.2	Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	82
3.3	Adsorção/dessorção de N₂.....	86
3.4	Análise por difratometria de raios-X.....	89
3.5	Análise termogravimétricas.....	92
3.6	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	95
3.7	Estudo da estabilidade da SZr.....	98
4	CONCLUSÃO.....	101
	REFERÊNCIAS	103
	CAPÍTULO 3 Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores.....	106

1	INTRODUÇÃO.....	108
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	110
2.1	Produção dos catalisadores.....	110
2.2	Teste de acidez	110
2.3	Esterificação de ácido graxo – ácido láurico	110
2.3.1	Síntese do padrão de éster metílico.....	111
2.3.2	Reação de esterificação de ácido láurico.....	111
2.3.2.1	Cinética de esterificação de ácido láurico.....	113
2.3.3	Reação de esterificação de óleo de soja/20% ácido láurico.....	113
2.4	Quantificação dos ésteres metílicos por cromatografia gasosa.....	113
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	115
3.1	Teste de acidez.....	115
3.2	Reação de esterificação de ácido graxo – ácido láurico ..	117
3.3	Reação de esterificação óleo de soja/20% ácido láurico..	123
4	CONCLUSÃO.....	125
	REFERÊNCIAS.....	126
	CAPÍTULO 4 Hidrólise de materiais lignocelulósicos utilizando um sólido ácido como catalisador.....	128
1	INTRODUÇÃO.....	130
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	132
2.1	Materiais lignocelulósicos	132
2.1.2	Holocelulose da palha de feijão.....	132
2.2	Síntese da zircônia sulfatada.....	133
2.2.1	Teste de acidez.....	133
2.3	Reações de hidrólise de materiais lignocelulósicos produção de etanol de segunda geração.....	133
2.3.1	Reação de hidrólise.....	133
2.3.2	Teste de fermentação.....	135
2.4	Caracterizações dos hidrolisados	135
2.4.1	Teores de sólidos solúveis (°Brix).....	135
2.4.2	Teor de açúcares redutores.....	135
2.4.3	Quantificação de compostos inibidores (furfurais).....	136
2.4.4	Etanol de segunda geração.....	136
2.4.5	Análise de TOC.....	137
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	138
3.1	Reações de hidrólise dos materiais lignocelulósicos	138
3.1.1	Concentração de SZr na hidrólise da celulose comercial	140
3.1.2	Efeito da temperatura da hidrólise no teor de sólidos solúveis.....	142

3.1.3	Estudo da estabilidade da SZr	144
3.2	Teste de açúcares redutores.....	146
3.3	Produção de etanol de segunda geração.....	149
3.4	Estudo da reutilização da SZr nas reações de hidrólise...	150
4	CONCLUSÕES.....	152
	REFERÊNCIAS.....	153

CAPÍTULO 1 Introdução Geral

1 INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, houve aumento no consumo de energia gerada a partir de combustíveis fósseis e diminuição da energia obtida a partir de biomassa. No final do século XX, cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo era originada da queima de combustíveis fósseis (GOLDEMBERG, 2009). Atualmente, a utilização desses combustíveis tem sido apontada como um dos maiores causadores das mudanças climáticas. Sua queima é responsável por cerca de 85% das emissões de gases de efeito estufa (GEE) e o acúmulo desses gases na atmosfera tem como consequência a elevação das temperaturas médias globais, acarretando ruptura dos sistemas naturais e mudanças nos regimes de chuva e nos níveis de precipitação.

Neste contexto, a utilização de biomassa como fonte de energia representa uma das melhores alternativas para substituir, no futuro, o petróleo. O Relatório Especial sobre os Cenários de Emissões do Painel para a Mudança Climática (IPCC) estima que o maior potencial em energia renovável, a médio prazo (2025), seja proveniente do desenvolvimento de biomassa (70 a 140 EJ), seguido pela energia solar (16-22 EJ) e a eólica (7-10 EJ).

Atualmente, o grande interesse é o de desenvolver biocombustíveis para o setor de transporte, visto que, hoje, no Brasil, o setor é responsável por 28,3% da demanda energética e responde por 42% das emissões de GEE (MANZONI, 2009). A substituição de derivados de petróleo por biocombustíveis é uma alternativa que pode ser feita em curto prazo.

Dentre as biomassas disponíveis para a produção de biocombustíveis, há grande interesse no uso de materiais lignocelulósicos na produção de etanol, também chamado de etanol de segunda geração, ou por fontes produtoras de

lipídeos usados para a produção de biodiesel (DABDOUB; BRONZEL; RAPIN, 2009).

Para a produção de biodiesel, o processo mais utilizado tem sido a catálise básica homogênea, utilizando metóxido de sódio. Apesar de esse catalisador diminuir drasticamente a produção de sabão durante o processo de produção, óleos refinados ainda devem ser utilizados, aumentando o custo desses combustíveis.

Na produção de etanol de segunda geração, as principais linhas estudadas têm sido a catálise enzimática e a catálise ácida, com ácidos minerais diluídos. Entretanto, custo e indisponibilidade de enzimas e problemas com temperatura e corrosão de equipamentos promovidos pelos ácidos minerais têm incentivado a busca por novos catalisadores. Nesse contexto, catalisadores à base de zircônia sulfatada têm despertado grande interesse por catalisarem inúmeras reações em ampla faixa de temperatura, serem altamente eficientes e apresentarem baixa toxicidade.

Dessa forma, este trabalho foi realizado com os objetivos gerais de (i) produzir zircônia sulfatada por uma rota sintética alternativa, utilizando um método seco; (ii) produzir carvão ativado derivado de um resíduo agroindustrial, a borra de café, e utilizá-lo como suporte catalítico para a produção de compostos catalisadores carvão ativado/zircônia sulfatada; (iii) caracterizar os materiais produzidos por diferentes técnicas; (iv) testar os catalisadores produzidos na esterificação de ácido láurico, como reação modelo para a produção de biodiesel e (v) testar a zircônia sulfatada em reações de hidrólise de resíduos agroindustriais para a produção de etanol de segunda geração.

O trabalho foi dividido em capítulos. No primeiro capítulo, apresenta-se o referencial teórico, abordando a utilização de biocombustíveis, biodiesel, hidrólise de materiais lignocelulósicos para a produção de etanol e a utilização de catalisadores ácidos sólidos com ênfase em zircônia sulfatada. No segundo

capítulo são mostrados os resultados da síntese e a caracterização dos catalisadores produzidos. Os testes catalíticos dos materiais produzidos em reações de esterificação e hidrólise dos materiais lignocelulósicos são apresentados nos capítulos 3 e 4, respectivamente.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O aquecimento global e as conferências sobre mudanças climáticas

Sem dúvida, as possíveis mudanças climáticas e o aumento da temperatura média da Terra têm preocupado governantes e pesquisadores em todo o mundo. Nos séculos XI e XII, um aumento de 0,5°C na temperatura média da Terra foi suficiente para permitir exploração agrícola na Groenlândia e vinhedos na Inglaterra. A previsão para 1990-2035 é a de que esse aumento seja de 1°C e que, até 2100, chegue a 2°C. Isso se nenhuma medida for tomada para reduzir a emissão de CO₂. Neste contexto, conferências entre vários países têm tentado estabelecer metas de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa.

As diversas conferências iniciadas em Toronto, no Canadá em 1988, na Suécia em 1990 e Brasil em 1992 deram origem a um tratado, assinado em Kyoto 1997, denominado Protocolo de Kyoto. Nesse tratado internacional, os países teriam compromissos mais rígidos para a redução da emissão dos gases que provocam o efeito estufa, os quais são considerados causadores do aquecimento global. O objetivo é reduzir a emissão de GEE em pelo menos 5,2% até 2012, com base na emissão de 1990. Os países que assumiram o compromisso, 55% das nações desenvolvidas, serão penalizados, caso a meta de redução não seja atingida.

Para não comprometer as economias dos países desenvolvidos, o Protocolo de Kyoto determina que, caso seja impossível atingir as metas estabelecidas de redução de CO₂, esses países poderão comprar créditos de carbono de outras nações que possuam projetos de desenvolvimento de tecnologias limpas. Isso quer dizer a fixação de um valor financeiro para cada

tonelada de carbono que deixa de ser lançada na atmosfera, configurando o que popularmente conhecemos como mercado de carbono.

Em dezembro de 2009, uma nova conferência ocorreu em Copenhague (15ª Conferência sobre Mudança Climática, COP-15), com o objetivo de conseguir um acordo climático para entrar em vigor depois que o Protocolo de Kyoto expirasse, além de melhorá-lo. Entretanto, nenhum acordo ficou estabelecido, prorrogando as decisões para a COP-16, que ocorrerá no México, entre 29 de novembro e 10 de dezembro de 2010 (KANNO, 2009).

2.2 Biomassa como fonte de energia

A biomassa representa uma das fontes de energia renovável com maior perspectiva para substituir, no futuro, o petróleo. Ela pode ser convertida em formas úteis de energia por diversos processos, que incluem a queima direta para geração de calor e eletricidade ou conversões termoquímicas e bioquímicas, para dar origem a biocombustíveis nas formas sólida (por exemplo, o carvão), líquida (biodiesel, bio-óleo, metanol e etanol) e gasosa (metano e hidrogênio) (SAXENA; ADHIKARI; GOYAL, 2009).

O recente interesse pela energia da biomassa tem dado ênfase em aplicações que produzem combustíveis líquidos para o setor de transportes.

A utilização desses biocombustíveis (biodiesel e bioetanol) no setor de transportes apresenta-se como umas das alternativas mais importantes para a diminuição de gases do efeito estufa. Por ser originado de um processo que utiliza biomassa, tem um balanço de massa de CO₂ nulo, ou seja, o CO₂ emitido para a atmosfera na queima de combustíveis derivado de biomassa é absorvido durante o crescimento da biomassa. Segundo estudos, com esse ciclo fechado estabelecido, o etanol produzido de cana-de-açúcar reduz em até 90% as

emissões líquidas de CO₂, enquanto, para o biodiesel, essa redução pode chegar até a 78% (dependendo do processo de preparação).

2.3 O Biodiesel

Biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ecologicamente correto, constituído de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. Pode ser obtido por meio da transesterificação de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático) ou por meio da esterificação de ácido graxos.

A definição para biodiesel adotada pela Resolução ANP 42/2004, de julho de 2004, que introduziu o biodiesel na matriz energética é: B100 – combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais.

2.3.1 Constituição dos óleos vegetais e gorduras animais

Os óleos vegetais e as gorduras animais são misturas complexas de triglicerídeos simples ou mistos, diglicerídeos e monoglicerídeos, na sua maioria. Os triglicerídeos são ésteres que contêm 3 moléculas de ácido graxo (ácido de cadeia carbônica longa) e 1 molécula de glicerol.

Os triglicerídeos simples contêm o mesmo ácido nas três posições e os mistos ácidos diferentes. Os óleos vegetais também possuem ácidos graxos livres (responsáveis pela acidez), fosfolípidos, carotenos, glicopídeos, esteróis, tocoferóis e traços de água.

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa. Podem ser saturados 12 a 24 átomos de carbono e são sólidos ou pastosos à temperatura

ambiente (gordura) ou insaturados, os quais são líquidos à temperatura ambiente (óleos) (SOLOMOS, 2002).

Os ácidos graxos, constituintes dos triglicerídeos mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora ácidos com menor ou maior número de átomos de carbono possam ser encontrados em vários óleos e gorduras. Os triglicerídeos, líquidos à temperatura ambiente, são considerados óleos, sendo constituídos, majoritariamente, por ácidos graxos insaturados e os sólidos ou pastosos, são chamados de gordura, havendo predominância de ácidos graxos saturados em sua composição (BAUMANN et al., 1988).

2.3.1.1 Os óleos vegetais para a produção de biodiesel

Teoricamente, todos os óleos vegetais enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos poderiam ser utilizados para a produção de biodiesel, tais como: óleos (refinados, semirrefinados, degomados, crus), óleos de frituras usados, inclusive gorduras natural ou artificialmente hidrogenadas, sebo bovino, banha, gordura de frango e óleos de peixes (ALBUQUERQUE, 2006).

A escolha da matéria-prima dependerá da sua competitividade técnica, econômica e sócio-econômica, bem como do teor de óleo e da produtividade por unidade de área, entre outros. Porém, outro fator de fundamental importância é relacionar a estrutura química e os teores de cada uma das substâncias presentes na matéria-prima com o processo de produção do biodiesel (RAMOS, 2006).

Atualmente, o custo da matéria-prima é responsável por 70% a 88% do preço final do biodiesel. Uma alternativa para esses altos custos seria a utilização de materiais-primas de baixa qualidade, como gorduras, óleos de frituras e óleos não refinados, os quais apresentam altos teores de ácidos graxos livres. No entanto, a utilização desses óleos não é adequada quando se utilizam

catalisadores básicos no processo de transesterificação (DABDOUB; BRONZEL; RAPIN, 2009).

2.3.2 Processo de transformação dos óleos vegetais

Existem diversos estudos sobre a utilização de óleos vegetais *in natura* como óleos combustíveis. No entanto, na maioria das vezes, o uso direto do óleo ou de misturas dos óleos foi considerado insatisfatório para o bom funcionamento e a conservação do motor. Os óleos vegetais apresentam alta viscosidade, impedindo sua utilização em motores diesel de última geração (menos poluentes), além da formação de substâncias tóxicas e de depósitos de carbono no processo de combustão. Eles apresentam também maior ponto de névoa, podendo sofrer solidificação. Por conterem ácidos graxos de cadeia carbônica insaturada, podem sofrer oxidações, levando à formação de compostos poliméricos e aumentando a temperatura de destilação e o nível de fumaça do motor. A produção da acroleína, substância extremamente tóxica e cancerígena, pela decomposição térmica do glicerol, é outra grande desvantagem do uso direto de óleos vegetais (MA; HANNA, 1999).

Logo, a alternativa seria a modificação desses óleos vegetais visando a sua similaridade com ao óleo diesel. Dentre os principais processos de transformação dos óleos vegetais estão a microemulsão, que é definida como uma dispersão termodinamicamente estável, opticamente isotrópica e límpida de óleo vegetal ou diesel e álcool (etanol, metanol ou butanol) e um surfactante e a pirólise, ou craqueamento térmico, que é a conversão do óleo pela aplicação de energia térmica na ausência de oxigênio. Contudo, ambos apresentaram características indesejáveis para o uso prolongado nos motores diesel (MCKENDRY, 2002).

Um processo de transformação dos óleos que vem sendo utilizado com sucesso é a reação de transesterificação dos óleos vegetais. Neste, um éster é transformado em outro por meio da troca de grupos alcóxidos. O éster formado a partir do óleo se assemelha ao diesel e é chamado de biodiesel (ésteres monoalquílicos de óleos vegetais). Da mesma forma, o biodiesel também pode ser produzido pela reação de esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo vegetal via catálise ácida. O que difere a escolha do método a ser empregado é a acidez do óleo utilizado (FROEHNER; LEITHOLD; LIMA JÚNIOR, 2007).

2.3.2.1 Esterificação

As reações de esterificação são exemplos clássicos de reações reversíveis. Os ésteres são formados a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcoxila (-OR). O método mais comum é a reação entre um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água (Figura 1).

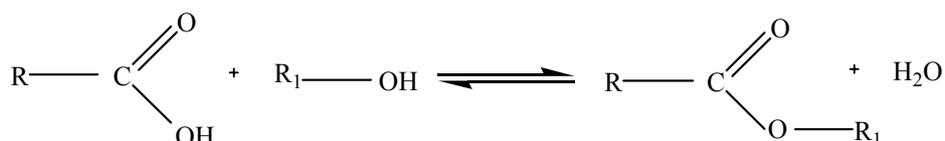


Figura 1 Representação estrutural de uma reação de esterificação

Com quantidades equimolares (1:1) de ácido e álcool, a reação entra em equilíbrio, quando 2/3 do ácido são consumidos. Variando a taxa ácido/álcool, isto é, trabalhando com excesso de um dos reagentes, é possível deslocar o

equilíbrio, aumentando o rendimento. Os principais fatores que influenciam positivamente a esterificação são o excesso de um dos reagentes e o uso de catalisadores. Estes aceleram a reação, permitindo atingir os limites da conversão, melhorando o rendimento. As reações também podem ser facilitadas por meio do aumento da temperatura do meio reacional, entretanto, a velocidade de formação do éster é dependente do ácido orgânico e álcool utilizado (BARCZA, 2010).

A esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois é uma importante reação em síntese orgânica. Os ésteres são obtidos e utilizados na síntese de medicamentos, conservantes de alimentos, solventes, perfumes, cosméticos e biodiesel (TAKAGAKI et al., 2006).

A produção de biodiesel ocorre pela esterificação de um ácido graxo livre com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido, doador de prótons, tais como ácido sulfúrico, ácido para-tolueno sulfônico, ácido fosfórico. Entretanto, estes catalisadores ácidos são tóxicos, corrosivos e difíceis de remover do meio da reação. Conseqüentemente, o desafio é de substituí-los por um catalisador sólido ácido, que é mais fácil de separar dos produtos e menos tóxico (GROSSI et al., 2010; ROPERO-VEGA et al., 2010).

2.3.2.2 Transesterificação

A transesterificação é uma reação entre um triglicerídeo (óleo ou gordura) com um álcool, na presença de um catalisador (básico, ácido ou enzimático), para gerar ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Na maioria das vezes, o álcool utilizado é o metanol (metanólise) e o etanol (etanólise) (SUAREZ et al., 2007). Um esquema da reação de transesterificação do triglicerídeo é apresentado na Figura 2.

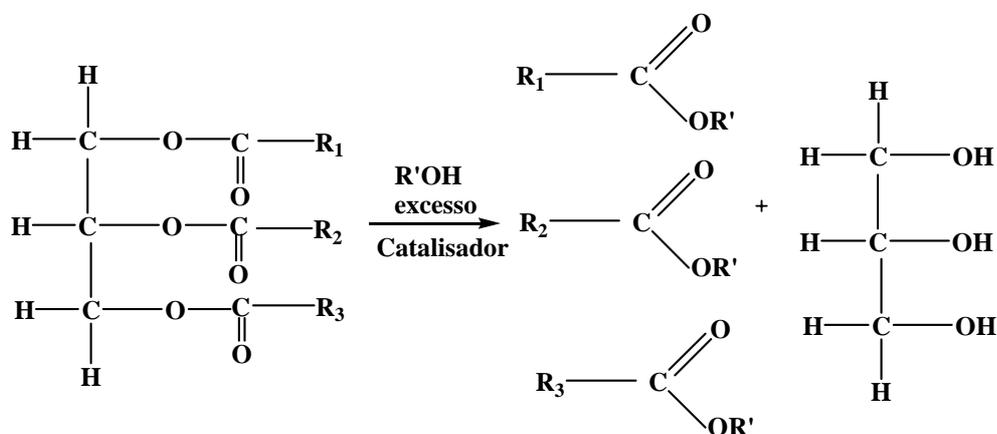


Figura 2 Representação esquemática da reação de transesterificação de triglicerídeos

2.3.2.2.1 Catálise básica homogênea

Atualmente, a catálise básica homogênea é o processo industrial mais utilizado em todo o mundo para a produção de biodiesel. Os catalisadores básicos apresentam elevadas conversões sob condições de reações moderadas e são mais fáceis de serem manipulados quando comparados aos ácidos minerais convencionais (HCl, H₂SO₄). O grande inconveniente da utilização desses catalisadores é a necessidade de óleos refinados (DABDOUB; BRONZEL; RAPIN, 2009).

A utilização de NaOH ou KOH exige que o óleo empregado tenha menos que 1% de acidez e todos os reagentes utilizados sejam anidros. Do contrário, parte do catalisador terá sido utilizada para neutralizar os ácidos graxos presentes no óleo. Consequentemente, a utilização desses catalisadores faz com que ocorra um aumento na formação de sabões, o que dificulta o

processo de purificação, devido ao aumento da solubilidade da glicerina e formação de emulsões (CARMO et al., 2009).

Aliado a isso, o outro grande inconveniente do processo de catálise alcalina é a geração de grandes quantidades de efluentes aquosos que são gerados devido aos processos de lavagens do biodiesel para a retirada do catalisador dissolvido, álcool e sabões (SUAREZ et al., 2007).

Atualmente, a maioria dos processos industriais utiliza metóxido de sódio, o qual pode ser obtido comercialmente em forma de soluções livre de água. O uso de metóxido de sódio aumenta a eficiência do processo e diminui a formação de sabão, quando comparado com a preparação *in situ* do alcoóxido, empregando-se a soda cáustica ou a potassa cáustica como catalisadores. Mas, mesmo nesse caso, óleos com alto grau de purificação ainda são exigidos (o que reflete nos custos da matéria prima) e grandes volumes de efluentes são gerados, em decorrência da lavagem do biodiesel.

É devido a esses fatores que, mesmo que no processo industrial utilize-se metóxido de sódio, existe uma grande busca por um processo ideal, o qual consiga transformar qualquer matéria-prima, independente de sua origem (animal, vegetal, residual ou não). A busca de um processo mais vantajoso, tanto econômica como ambientalmente, envolve a utilização de um catalisador ideal, o qual seja capaz de transesterificar triglicerídeos e esterificar ácido graxos simultaneamente e não seja solúvel no meio reacional, facilitando a sua recuperação e diminuindo os processos de purificação.

2.3.2.2.2 Catálise ácida

Uma alternativa para a formação de sabões no processo de produção de biodiesel é a catálise ácida. Os ácidos mais utilizados são os ácidos clorídricos, sulfúricos e sulfônicos. A reação apresenta altas conversões, no entanto, é mais

lenta que a catalisada por bases, requerendo maiores tempos e temperaturas de reação.

A grande vantagem da catálise ácida é que, além de proporcionar a transesterificação, ésteres monoalquílicos (biodiesel) podem ser obtidos por reações de esterificação dos ácidos graxos presentes nos óleos, possibilitando a utilização de matérias-primas com alta acidez e mais viáveis economicamente (MARCINIUK, 2007).

Os problemas de se empregar a catálise ácida homogênea são: a necessidade de reatores e equipamentos de elevado custo, fabricados com materiais especiais que sejam resistentes à corrosão e a geração de grandes quantidades de efluentes que precisam ser neutralizados.

Neste contexto, a catálise heterogênea utilizando sólidos ácidos tem sido indicada como uma das alternativas mais promissoras. A utilização desses catalisadores permitiria uma série de vantagens, tais como:

- a) diminuição do número de etapas de produção – transesterificação e esterificação simultânea;
- b) utilização de matérias-primas de baixo custo;
- c) facilidade na separação do glicerol (devido à ausência de sabões);
- d) processos contínuos;
- e) possibilidade de reutilização do catalisador.

Os catalisadores sólidos ácidos que têm sido estudados são resinas Amberlyst® 15 (LÓPEZ et al., 2005), Nafion (NI; MEUNIER, 2007) heteropoliácidos heterogêneos (CAETANO et al., 2008) e zircônias modificadas (GARCIA, 2006; LOPEZ et al., 2005, 2008) entre outros.

Dentre os catalisadores sólidos, a zircônia sulfatada tem recebido bastante atenção, devido à sua superacidez.

Alguns trabalhos têm mostrado que a zircônia sulfatada é extremamente eficiente, tanto em reações de esterificação de ácidos graxos quanto na transesterificação de triglicerídeos (GARCIA, 2006; JUAN; ZHANG; YARMO, 2007c; LOPEZ et al., 2008).

Garcia (2006) comparou o desempenho da zircônia sulfatada com um catalisador comercial à base de nióbio produzido pela Oxiteno (ácido niobídico suportado em grafite) na esterificação de ácido oleico com metanol e na transesterificação do óleo de soja. Tanto a zircônia sulfatada quanto o catalisador à base de nióbio converteram o ácido oleico em oleato de metila, porém, o catalisador comercial não foi ativo na transesterificação do óleo de soja.

Lopez et al. (2008) realizaram a transesterificação de triacetina com etanol utilizando zircônia modificada com sulfato, tungstênio e titânio. Eles observaram que, dentre os catalisadores testados, a zircônia sulfatada foi a que exibiu melhor desempenho nas reações, porém, ela apresentou significativa perda de sulfato (lixiviação), o que reduziu sua atividade em longo prazo.

2.4 Etanol de segunda geração

O etanol de segunda geração, também conhecido como bioálcool ou bioetanol, é um tipo de biocombustível que compreende todos os processos de obtenção de etanol cuja matéria-prima empregada seja a biomassa, como, por exemplo, a cana-de-açúcar, o milho e os materiais lignocelulósicos. O etanol obtido a partir do melaço da cana-de-açúcar tem sido chamado de etanol clássico ou de primeira geração e o obtido a partir da celulose e hemiceluloses, ou seja, de açúcares não fermentáveis, etanol de segunda geração.

O processo tradicional de produção de etanol obtido a partir do caldo da cana-de-açúcar, “etanol de primeira geração”, aproveita apenas 20% em peso da cana-de-açúcar. O Brasil poderia triplicar a produção de etanol apenas com o

aproveitamento do bagaço e da palha da cana-de-açúcar. Isso, sem contar com os demais resíduos agroindustriais provenientes de outras culturas, como café, feijão, milho e soja, entre outros, além do aproveitamento dos resíduos oriundos da cadeia produtiva do biodiesel.

Os materiais lignocelulósicos são constituídos por celulose, hemiceluloses e lignina, na sua maioria. A celulose é, provavelmente, o polímero natural mais abundante do mundo. Consiste em um polissacarídeo pertencente ao grupo dos carboidratos, que apresenta como unidade monomérica a β -D-glucose, unida por ligações glicosídicas do tipo 1-4, dando origem a um biopolímero linear (FENGEL; WEGENER, 1991). As hemiceluloses apresentam, além da glicose, uma variedade de outras unidades de açúcares com diferentes reatividades (GLASSER et al., 2000).

É possível quebrar as ligações glicosídicas por degradação hidrolítica (ácida ou básica), degradação por compostos oxidantes e degradação por microrganismos (LAI, 1996). Logo, a celulose e as hemiceluloses podem ser transformadas em açúcares simples, os quais podem ser processados nas usinas para se transformar em álcool.

2.4.1 Utilização de biomassa para produção de etanol de segunda geração

A possibilidade de utilizar biomassas oriundas dos resíduos agroindustriais para produzir etanol tem chamado a atenção de pesquisadores e indústrias em todo o mundo (LI et al., 2009; LIN; CHANG; HSU, 2009). Esses resíduos são matérias-primas renováveis, de baixo custo e sua utilização possibilita o aumento da renda do produtor sem aumentar o custo com a produção e a área plantada. Dessa forma, além de agregar valor a um resíduo, promove-se a redução do seu impacto ambiental.

O Brasil reúne condições para ser o principal receptor de recursos de investimento provenientes do mercado de carbono no segmento de produção e uso de bioenergia e apresenta diversas vantagens na utilização da biomassa para a produção de etanol, tais como:

- a) é um dos maiores potenciais de biomassas do planeta;
- b) possui grande área de expansão de agricultura voltada para energia;
- c) intensa radiação solar;
- d) diversidade de clima;
- e) exuberância da biodiversidade;
- f) água em abundância;
- g) pioneirismo na produção de biocombustível em larga escala.

Porém, o aproveitamento da biomassa exige nova tecnologia, ainda não resolvida, que é a hidrólise.

Atualmente, um dos grandes desafios é a busca por um catalisador que seja capaz de hidrolisar os materiais lignocelulósicos em condições reacionais menos rigorosas, do ponto de vista econômico. Segundo Rossel (2008), o domínio dessa tecnologia é estratégico para o Brasil, devido à sua cadeia consolidada de destilarias, às quais serão simplesmente acopladas as novas unidades para aproveitamento da biomassa.

O aproveitamento adequado dessa biomassa diminui o impacto ambiental causado pelo seu descarte, confere valor econômico ao resíduo - que deixa de ser resíduo e passa a ser matéria-prima -, aumenta a renda do produtor e promove o desenvolvimento das regiões onde sua disponibilidade é grande (ANNUNCIADO; SYDENSTRICKER; AMIGO, 2005).

2.4.2 Resíduos agroindustriais para produção de etanol de segunda geração

Resíduos agroindustriais são aqueles provenientes de atividades agrícolas, florestais, agro-industriais e pecuárias, e que não são utilizados posteriormente na própria exploração. Os resíduos agrícolas são fontes ricas de materiais lignocelulósicos que podem ser utilizados na geração de etanol de segunda geração.

2.4.2.1 O bagaço de cana-de-açúcar

A indústria da cana-de-açúcar bateu recorde histórico com a safra de 2009. De acordo com o terceiro levantamento feito em dezembro de 2009 (safra 2009/2010) pela Companhia Nacional de Abastecimento (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2010a), a expectativa do setor é a de moer entre 622,03 milhões de toneladas a 633,72 milhões de toneladas, neste ano. Isso significa um aumento de aproximadamente 10% em relação ao registrado em 2008. Desse montante, apenas um terço dará origem aos produtos etanol ou açúcar e o restante, ou seja, aproximadamente 422 milhões de toneladas, são resíduos, como bagaço, folhas e pontas da cana.

De cada tonelada de cana-de-açúcar, 250 quilos são de bagaço. Até a década de 1990, o bagaço era considerado um problema para a indústria canavieira. Hoje ele é utilizado na geração de energia, para garantir a autossuficiência energética das usinas.

Entretanto, esses resíduos poderiam ter um destino mais nobre e eficiente, sendo utilizados para a produção de etanol de segunda geração. Seria possível dobrar a quantidade de etanol produzido por tonelada de cana cortada, incluindo a fermentação das pentoses. Sem contar essas pentoses, estima-se um aumento de produtividade entre 60% e 70% (GONÇALVES, 2007).

2.4.2.2 O resíduo da colheita da mamona

Com o aumento da produção de biodiesel cresce também a preocupação com o volume de resíduos gerados por essa atividade. O processo de extração do óleo dessas oleaginosas gera um grande volume de resíduos (torta, farelo e casca) que, com a expansão da cadeia produtiva do biodiesel, necessitará de uma destinação correta e preferencialmente sustentável (ALMEIDA et al., 2006).

Hoje, as principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são as oleaginosas, como o algodão, o amendoim, o girassol, a mamona, o pinhão-manso e a soja (BIODIESELBR, 2009).

Dentre as culturas citadas, a mamoneira (*Ricinus communis*) é uma oleaginosa de destacada importância no Brasil e no mundo. O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de mamona, graças ao grande interesse e incentivo do governo na sua utilização como matéria-prima para a produção de biodiesel. Estima-se que a safra 2009/2010 será de aproximadamente 90 mil toneladas (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2009).

O processo de produção de biodiesel a partir da mamona gera, principalmente, dois tipos de resíduos, a casca e a torta. Na Figura 3 estão esquematizadas as etapas da cadeia produtiva e as porcentagens de resíduos gerados.

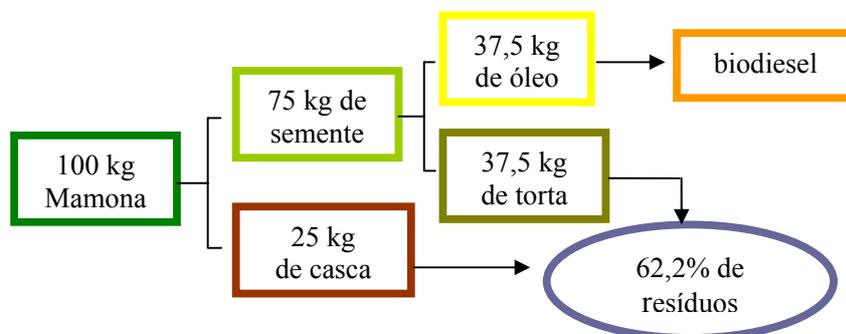


Figura 3 Esquema parcial das etapas da cadeia produtiva da mamona para a obtenção do óleo

Fonte: ALMEIDA et al., 2006

Com 100 kg de mamona obtêm-se 75 kg de semente e 25 kg de casca. Da semente extrai-se o óleo que corresponde a 50% e outros 50% são a torta, ou seja, 37,5 kg de óleo e outros 37,5 kg de torta. A casca e a torta de mamona, juntas, correspondem a 62,5% da massa da baga (IBGE, 2009).

A torta de mamona apresenta altos teores de amido, em torno de 48% (m:m) e um aproveitamento vantajoso para esse resíduo seria a produção de etanol. Segundo Melo et al. (2008), seria possível propor um modelo industrial no qual estejam integrados processos de extração de óleo de mamona, esterificação etílica com o álcool produzido a partir do resíduo da extração do óleo de mamona e destinação do resíduo sólido do processo de sacarificação química da torta de mamona para o fabrico de ração.

2.4.2.3 Resíduo da colheita do feijão (palha de feijão)

O cultivo do feijão é bastante difundido em todo o território brasileiro, sozinho ou consorciado com outras culturas. A produção total (incluindo as três

safras) de feijão em 2009 foi de, aproximadamente, 3,6 milhões de toneladas (grãos) e Minas Gerais se destaca como um dos maiores estados produtores brasileiros (CONAB, 2010 c).

É uma cultura anual e 60% da plantação são resíduos, ou seja, 5,25 milhões de toneladas, anualmente (CONAB, 2010 c), a qual é chamada de palha de feijão (PF). Esses resíduos são materiais lignocelulósicos, constituídos por 43,7% de celulose, 28% de hemiceluloses e 8,4% de lignina (BRUM et al., 2006). Atualmente, são utilizados como cobertura verde ou na alimentação de animais. Porém, os altos teores de celulose e baixos teores de lignina sugerem um grande potencial da PF para a produção de etanol de segunda geração.

2.5 Constituição química dos materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são constituídos, basicamente, pelos compostos estruturais ou celulares (celulose, lignina, polioses) e constituintes menores. Estes incluem compostos orgânicos, também chamados de extraíveis (ésteres álcoois, esteroides e outros) e inorgânicos ou compostos minerais (sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio, principalmente.). As proporções entre os constituintes dependem do material (SJÖSTRÖM, 1981).

A celulose é, provavelmente, o polímero natural mais abundante e amplamente utilizado no mundo, responsável pela formação da estrutura permanente da parede celular das plantas. É um polissacarídeo pertencente ao grupo dos carboidratos, que apresenta como unidade monomérica a β -D-glucose, unida por ligações glicosídicas do tipo 1-4, dando origem a um biopolímero linear (Figura 4).

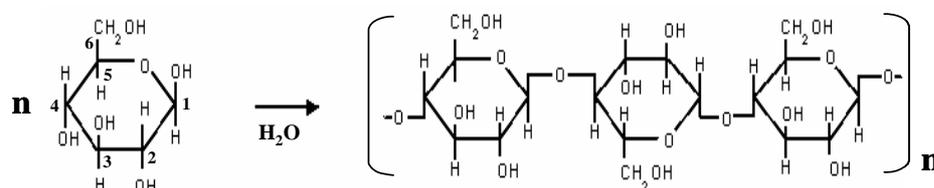


Figura 4 Formação da cadeia de celulose

O comprimento das cadeias de celulose pode variar de 1.000 a 15.000 unidades de glicose, dependendo da origem e do possível grau de degradação durante o processo de isolamento (FENGEL; WEGENER, 1991).

As cadeias de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, resultando em regiões cristalinas e amorfas (BRISTOW; KOLSETH, 1986). As regiões cristalinas apresentam um arranjo ordenado das cadeias moleculares que resultam em estruturas mais resistentes à hidrólise. Entre essas se encontram as regiões amorfas ou desordenadas, as quais são mais susceptíveis à hidrólise. Quanto maior a quantidade de regiões amorfas, mais acessível será a cadeia de celulose aos reagentes, facilitando o processo de degradação hidrolítica.

Uma das substâncias orgânicas macromoleculares naturais mais abundantes da terra é a lignina, ocupando cerca de 30% dos carbonos da biosfera (FENGEL; WEGENER, 1984). Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e, assim, conferindo rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais, além de participar do sistema de transporte interno de água, nutrientes e metabólitos (KOGA, 1988).

As ligninas são substâncias de estruturas complexas, macromoléculas tridimensionais fenilpropânicas formadas pela polimerização dos álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico.

Outro componente essencial na parede celular das plantas são as hemiceluloses, que estão intimamente ligadas à celulose, definindo propriedades à parede celular e desempenhando funções de regulação do crescimento e desenvolvimento das plantas (LIMA, 2002).

As hemiceluloses são polissacarídeos formados por diferentes unidades de açúcares pertencentes aos grupos das pentoses, hexoses, ácidos hexenurônicos e deoxiexoses.

As hemiceluloses, diferentemente da celulose, são formadas por cadeias moleculares curtas e bastante ramificadas, dando origem somente a arranjos amorfos e, portanto, menos resistentes ao ataque de reagentes químicos (BROWNING, 1963).

2.6 Produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos

O processo de produção de etanol de segunda geração consiste em, primeiramente, desestruturar o material lignocelulósico por um pré-tratamento (físico, químico ou físico-químico) no qual é possível eliminar a lignina e tornar a celulose mais acessível. Posteriormente, o resíduo tratado é submetido à hidrólise (geralmente ácida ou enzimática), gerando os açúcares. Em seguida, o hidrolisado obtido é submetido a um processo de fermentação, da mesma forma que é feito para o caldo de cana-de-açúcar. O etanol produzido é, então, destilado (LENIHAN et al., 2010; SAXENA ; ADHIKARI ; GOYAL, 2009)

2.6.1 Estrutura dos materiais lignocelulósicos – pré-tratamento

A parede celular dos materiais lignocelulósicos é formada por arranjos concêntricos divididos em camadas com diferente composição química e orientação dos elementos estruturais. Essas camadas recebem o nome de lamela média (LM), parede primária (PP) e parede secundária (PS) que, por sua vez, é subdividida em três camadas S1, S2 e S3 (Figura 5).

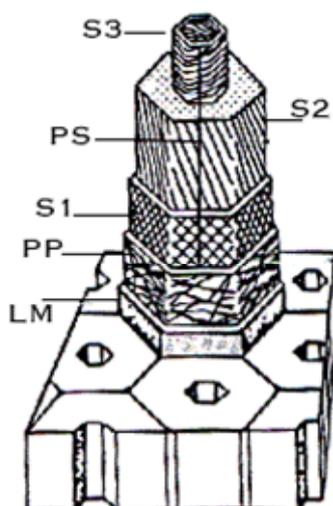


Figura 5 Diagrama da estrutura em camadas da parede de uma fibra

A LM é uma camada fina responsável por unir as fibras, composta, principalmente, de lignina. Em seguida, está a parede primária que contém, além de celulose, hemiceluloses, pectinas e proteínas. A parede secundária é a camada mais espessa, formada por 90% de celulose.

O etanol proveniente dos materiais lignocelulósicos é obtido principalmente da celulose e, como se pode observar na Figura 5, a maioria da celulose está na parte mais interna da fibra, recoberta pelas hemiceluloses e lignina. Logo, na maioria dos casos, são necessários, no processo de produção de etanol, os pré-tratamentos. Esses têm o objetivo de remover a lignina, separar as hemiceluloses (em alguns casos) e diminuir a cristalinidade da celulose para deixá-la mais exposta para a hidrólise.

Os processos de pré-tratamentos podem ser: físicos (picadores, moagem), físico-químicos (auto-hidrólise: descompressão com vapor, com amônia ou com CO₂), químicos (com ozônio, ácidos diluídos ou concentrados, alcalino) ou com solventes (MACEDO; NOGUEIRA, 2004).

A eficiência de cada processo depende do material lignocelulósico e do tipo de hidrólise utilizada para a quebra da celulose. Geralmente, na hidrólise ácida, são necessárias duas etapas com ácidos diluídos, mas, na hidrólise enzimática, o processo requer um pré-tratamento para extrair a hemicelulose e lignina, sem o qual a enzima não tem acesso à celulose e não pode agir.

2.6.2 Reatividade dos agrupamentos glicosídeos – Hidrólise da celulose

As reações de ligações glicosídicas podem ser divididas em degradação hidrolítica, degradação por compostos oxidantes e degradação por microrganismos.

Na degradação hidrolítica ocorre a quebra da ligação acetal da cadeia de celulose pela ação de um ácido ou uma base, como mostrado na Figura 6.

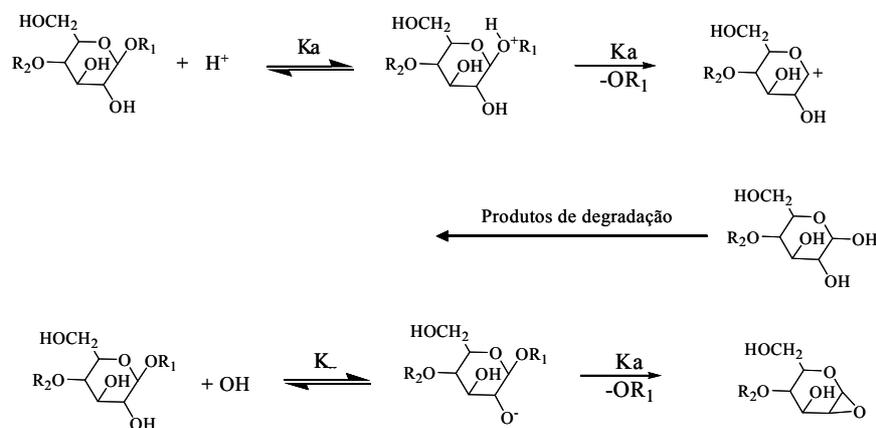


Figura 6 Mecanismo de hidrólise ácida e básica dos acoplamentos glicosídicos

Dependendo da base ou do ácido utilizado e de suas proporções, a celulose será totalmente degradada, caracterizando uma hidrólise homogênea em que o produto final é a D-glucose ou parcialmente degradada, na hidrólise heterogênea. Nesse caso, a celulose mantém sua estrutura fibrosa ocorrendo, primeiramente, o ataque e a quebra da celulose das regiões amorfas (10% a 12%) e, em seguida, a degradação das regiões cristalinas (KLOCK et al., 2005).

A degradação oxidativa consiste na introdução de grupos carbonilas e carboxilas em várias posições da glicose da cadeia de celulose. Após a introdução desses grupos, as ligações glicosídicas passam a estar mais suscetíveis à degradação em meio básico ou ácido. Logo, a degradação oxidativa consiste em uma oxidação seguida de uma degradação hidrolítica (KIGUCHI, 1996). Outro tipo de degradação que ocorre com a celulose é pela ação de microrganismos, por exemplo, por meio de uma enzima chamada celulase. A degradação enzimática se assemelha à hidrolítica, no entanto, devido ao fato de as moléculas das enzimas serem grandes, logo menos acessíveis, o ataque é mais

localizado, não ocorrendo grandes perdas de massa e grau de polimerização (ROWELL, 1990).

A hidrólise ácida e a enzimática são as duas vias que estão sendo estudadas para produzir álcool de celulose (SUN; CHENG, 2002).

2.6.2.1 A hidrólise ácida

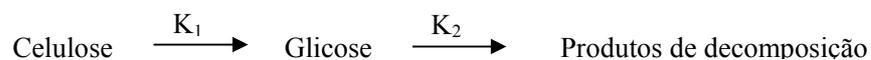
O processo de hidrólise ácida para a produção de etanol é muito antigo, existe há mais de 80 anos, e foi utilizado durante a Segunda Guerra. Esses processos têm suas raízes na antiga química da madeira, em especial na Alemanha e ainda hoje são empregados na Rússia. Entretanto, tais processos demandam modificações para se tornarem economicamente viáveis e competitivos, em preços, em relação aos derivados do petróleo.

Ácidos diluídos ou concentrados são capazes de quebrar a celulose e as hemiceluloses presentes na biomassa lignocelulósica para formar açúcares fermentáveis. Entre esses dois componentes, sem dúvida, a hemicelulose é mais facilmente hidrolisada. São, geralmente, mais reativas que a celulose, não só pela sua estrutura química, mas pela diferença na acessibilidade (GLASSER et al., 2000). As hemiceluloses não apresentam regiões cristalinas e por isso são mais acessíveis aos reagentes químicos.

A hidrólise ácida apresenta grandes vantagens frente à hidrólise enzimática. Uma delas é a capacidade que o ácido tem de penetrar através da lignina e hidrolisar a celulose e as hemiceluloses sem pré-tratamento do material lignocelulósico. Alguns estudos têm mostrado que, mesmo quando se utiliza a hidrólise enzimática, são necessários pré-tratamentos nos materiais com ácidos diluídos. A outra vantagem é que a velocidade de reação catalisada por ácidos é maior do que quando se utilizam enzimas. O único inconveniente é a rápida

degradação da glicose na presença desses ácidos (CHEUNG; ANDERSSON, 1996).

Os ácidos mais frequentemente utilizados são o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico, em concentrações que podem variar de 1% a 10%, utilizando-se temperaturas na faixa de 100° a 150°C. No entanto, nessas condições ocorrem baixas seletividades em hexoses, isto porque a velocidade de conversão da celulose ou hemiceluloses em monossacarídeos é mais lenta do que a velocidade de degradação desses monossacarídeos formados (LENIHAN et al., 2010). O modelo cinético para a hidrólise ácida da celulose foi proposto pela primeira vez por Saeman (1945). O modelo propôs que a hidrólise ácida da celulose envolve a produção de monômeros de glicose, os quais são convertidos em produtos de decomposição.



em que K_1 é a velocidade de conversão de celulose em glicose e K_2 a velocidade de decomposição da glicose, ambas consideradas de primeira ordem e irreversíveis.

Esse modelo também poderia ser utilizado para as hemiceluloses e, então, generalizado para:



Os principais produtos de decomposição formados são o furfural, um produto de degradação de pentoses; o hidroximetilfurfural (HMF), um produto de degradação de hexoses que, juntamente com o ácido acético (resultado da hidrólise dos grupos acetil dos açúcares), pode ser tóxico à fermentação, levando à baixa produção de etanol (ROMERO et al., 2007). Geralmente, a quantidade

desses inibidores formados na hidrólise ácida é diretamente ligada a altas temperaturas e concentrações dos ácidos (LENIHAN et al., 2010).

Para minimizar esses efeitos, os hidrolisados podem ser purificados antes do processo de fermentação. As etapas utilizadas geralmente envolvem os seguintes passos:

- a) a concentração por evaporação do hidrolisado para aumentar a concentração de açúcares. Nessa etapa, além de água, pequenas quantidades de inibidores (ácido acético, furfural e HMF), são eliminados;
- b) a desintoxicação por adsorção em carvão ativado para a retirada dos inibidores citados. Nessa etapa compostos fenólicos provenientes da lignina também são removidos;
- c) neutralização, para adequar o pH do hidrolisado à fermentação e assim eliminar os ácidos presentes em forma de sais. Um exemplo é a neutralização com CaCO_3 em hidrolisados com ácido sulfúrico, formando sulfato de cálcio, o qual pode ser eliminado por filtração;
- d) por último, a complementação com diversos nutrientes favoráveis à fermentação.

Atualmente, o principal problema de se utilizar a hidrólise ácida está ligado à necessidade de altas temperaturas e de equipamentos resistentes à corrosão, fazendo com que o custo desse processo ainda seja muito alto.

Logo, o grande desafio é o desenvolvimento de catalisadores ácidos que sejam mais específicos, eficientes e que minimizem os custos de produção do etanol de segunda geração.

2.7 Novos catalisadores para produção de biocombustível

De acordo com o exposto, tanto o processo de produção de biodiesel como o de produção de etanol de segunda geração necessitam de melhorias para se tornarem mais viáveis economicamente.

No caso do biodiesel, o processo convencional para a sua produção consiste na transesterificação de um óleo vegetal usando metanol na presença de um catalisador básico solúvel. Entretanto, catalisadores básicos não são recomendados para reações com óleos que apresentem alto teor de ácidos graxos livres (mais viáveis economicamente), devido à formação de sabão e à dificuldade de separação dos produtos. Nestas situações, a opção tecnológica mais adotada tem sido a redução do teor de acidez do óleo vegetal por esterificação homogênea catalisada por um ácido mineral líquido (SORIANO JÚNIOR; VENDITTI; ARGYROPOULOS, 2009), seguida da transesterificação alcalina. No entanto, a utilização de catalisadores sólidos ácidos possibilitaria a diminuição de uma etapa, proporcionando a esterificação e a transesterificação simultaneamente, além de facilitar a separação e a purificação dos produtos.

Da mesma forma, para a produção de etanol de segunda geração, dois processos têm sido desenvolvidos, a hidrólise ácida e a hidrólise enzimática, mas, como exposto anteriormente, a hidrólise com ácidos minerais necessita de altas temperaturas e equipamento resistente à corrosão, ao passo que as enzimas apresentam altos custos, longos tempos de reação (até sete dias) e indisponibilidade comercial.

Logo, torna-se clara a necessidade de tecnologias que, aplicadas a estes processos, proporcionem melhorias tanto na qualidade do produto final quanto no aumento do rendimento das reações envolvidas.

Muitos estudos têm sido direcionados para a busca por desenvolvimento de novos catalisadores sólidos ácidos que possam ser aplicados de maneira mais

eficiente que os ácidos minerais. O uso de catalisadores ácidos sólidos oferece significativas vantagens econômicas e ambientais, tanto para a produção de biodiesel como para a produção de etanol de segunda geração. Quando comparados aos catalisadores homogêneos eles geram menos efluentes, podem ser reutilizados, evita a corrosão dos reatores e são mais facilmente manipuláveis (CARMO et al., 2009).

2.7.1 Catalisadores sólidos ácidos

Sem dúvida, a catálise ácida é uma das mais importantes na indústria química, principalmente nas indústrias petroquímicas. Os ácidos catalisam inúmeras reações de extrema importância econômica, como craqueamento, desidratação, alquilação, isomerização, esterificação e transesterificação, entre outras (REDDY; PATIL, 2009). Porém, a maioria dos processos utilizados industrialmente emprega ácidos minerais líquidos, os quais geram grande quantidade de resíduos que não são facilmente recicláveis e terminam como resíduos líquidos com grandes quantidades de sais inorgânicos.

A utilização de catalisadores sólidos ácidos poderia proporcionar uma grande redução na quantidade de resíduos formados, pois estes são “verdadeiros” catalisadores e podem ser facilmente separados do meio reacional no final da reação, apresentando uma grande vantagem ambiental. Além disso, não são corrosivos como HF, H₂SO₄ e mais fáceis de manipular (SHELDON; ARENDS; HANEFELD, 2007).

Os processos ácidos-catalisados constituem os mais importantes da catálise heterogênea e, teoricamente, todas as reações catalisadas por ácidos líquidos poderiam ser catalisadas por ácidos sólidos.

Na acidez de sólidos, a visão protônica de Brønsted e a eletrônica de Lewis respondem a sistemas distintos. Um exemplo desses sólidos são os

óxidos, nos quais o grupo protônico é representado pelo H^+ ligado ao oxigênio (OH) na superfície e são chamados de sítios ácidos de Brønsted (BAS). Os grupos básicos de Brønsted são representados pelos íons oxigenados (O-) resultantes da desprotonação ou gerados pela desidratação de duas hidroxilas ($X-OH + X-OH \rightarrow X-O^- + H_2O$) (SHRIVER; ATIKNS, 2008).

A acidez de Lewis está associada aos sistemas não protônicos resultantes da interação com metais, principalmente os de transição que, com seus orbitais incompletos, são capazes de receber elétrons.

2.7.1.1 Zircônia sulfatada

Uma classe de catalisadores que tem despertado grandes interesses são os óxidos modificados com ânions que apresentam excelentes propriedades ácidas. Dentre esses, o sulfato de zircônio, ou zircônia sulfatada (SZr), vem sendo relatado como um excelente catalisador sólido ácido, por catalisar inúmeras reações em uma ampla faixa de temperatura. A SZr foi preparada e utilizada pela primeira vez por Holm e Bayle, em 1962, como catalisador em reações de isomerização de hidrocarbonetos. No final dos anos 1970, a SZr voltou a despertar interesse, quando Hino e Arata (1979) mostraram que o butano poderia ser transformado em isobutano em temperatura ambiente utilizando SZr. Atualmente, o grande interesse nesse catalisador é atribuído, além da sua alta eficiência, à sua baixa toxicidade ($DL_{50} = 3.500 \text{ mg.kg}^{-1}$), à facilidade de manipulação e por não ser carcinogênico (JUAN et al., 2007a). Conseqüentemente, SZr tem sido considerado como um catalisador ambientalmente correto, pertencente à classe dos catalisadores de “química verde”, ou seja, são altamente eficientes, com baixa toxicidade e facilmente manipuláveis (JUAN et al., 2007b).

O desempenho desses catalisadores está ligado à sua característica superácida, ou seja, sua força ácida é superior à do ácido sulfúrico puro. Esse parâmetro é determinado pelo método de Hammett, sendo, para o ácido sulfúrico, $H_0 = -11,9$ e, para o SZr, $H_0 \leq -16,4$.

Apesar da intensa pesquisa sobre a SZr, ainda hoje, sua estrutura é bastante controversa. Na literatura são apresentados diversos modelos estruturais para a SZr e para a formação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. A forte acidez desse sólido é gerada devido à introdução dos grupos sulfatos na superfície. Entretanto, os modelos propostos pelos autores divergem, principalmente, quanto à forma como os grupos sulfatos estão coordenados à superfície.

Arata e Hino (1990) propuseram a formação de um sulfato bidentado, em que os sítios ácidos de Lewis são formados devido ao caráter covalente do sulfato que torna o íon metálico Zr ávido por elétrons e que a formação dos sítios ácidos de Brønsted deve-se à interação da água com a superfície. Da mesma forma, Yamaguchi (1990) demonstrou um modelo com formação de um sulfato quelante bidentado coordenado ao zircônio com forte caráter covalente. Noda et al. (2007) também apoiaram a formação de uma estrutura bidentada para o sulfato, no entanto, correlacionaram essas espécies à estrutura cristalina do material. Eles demonstraram, por meio de espectroscopia Raman e análise termogravimétrica, que a acidez da zircônia sulfatada está ligada diretamente à fase cristalina e que essa fase é consequência da temperatura de calcinação. Segundo esses autores, sulfatos bidentados estão presentes na superfície da zircônia se esta se encontra em uma fase tetragonal. Caso contrário, quando a zircônia é amorfa, os grupos sulfatos estarão predominantemente no interior da estrutura.

De acordo com os modelos propostos por Bensitel et al. (1988) e Riemer et al. (1994), a estrutura da SZr apresenta apenas uma ligação S=O com a

formação de uma estrutura triplamente coordenada. A diferença entre esses modelos era que, para Riemer, espécies HSO_4^- estão presentes na superfície da zircônia. Muitos outros modelos também são apresentados na literatura, desde os pentacoordenados (WHITE, 1995) a modelos monocoordenados (ADEEVA et al., 1995; KUSTOV et al., 1994). Na Tabela 1 estão reunidos alguns desses modelos.

Apesar da grande divergência entre os modelos, há um consenso entre os autores que a estrutura da SZr e, conseqüentemente, sua acidez são extremamente afetadas pelo método de preparação, além dos precursores, o agente de sulfatação, o tempo e a temperatura de calcinação.

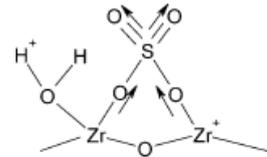
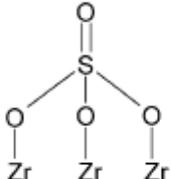
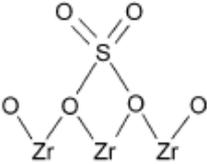
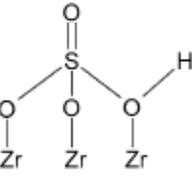
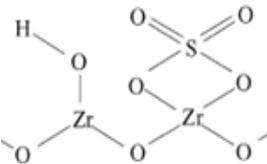
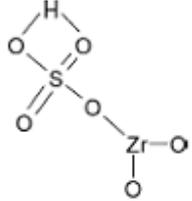
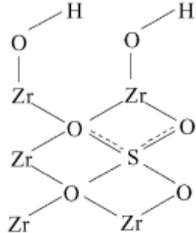
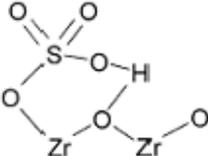
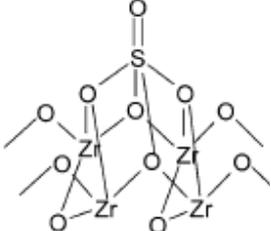
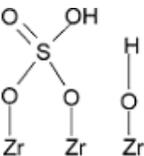
Apesar da atividade catalítica da SZr e as vantagens na sua utilização serem evidentes, seu grande inconveniente é a sua rápida desativação.

Diferentes causas foram relatadas, entre elas, as duas mais apontadas são as desativações pela formação de coque nos sítios ativos e por lixiviação de grupos sulfatos.

Garin et al. (1991) e Comelli, Vera e Parera (1995) relataram a perda da atividade da zircônia sulfatada em reações de isomerização, em que a principal causa foi a formação de coque em sua superfície. Nas reações de isomerização de n-butano, compostos de cadeia linear como butano e, principalmente, buteno podem sofrer desidrogenações para formar dienos, os quais, posteriormente, podem dar origem ao coque.

A redução da atividade da zircônia sulfatada também foi relatada em reações de esterificação e transesterificação por Garcia (2006), Suwannakarn et al. (2008) e Daddoub & Bronzel (2009). Os autores apontaram que a principal forma de desativação da zircônia sulfatada é a perda de seus grupos sulfatos.

Tabela 1 Modelos propostos para a superfície da zircônia sulfatada

Autores	Modelo de superfície	Autores	Modelo de superfície
Arata e Hino (1990)		Bensitel et al. (1988)	
Yamagushi et al. (1990)		Riemer et al. (1994)	
Noda et al. (2007) (Fase tetragonal desidratada)		Kustov et al. (1994)	
Noda et al. (2007) (Amorfa)		Adeeva et al. (1995)	
While et al. (1995)		Morterra et al. (1994)	

Suwannakan et al. (2008) avaliaram a desativação da SZr na presença de diferentes álcoois (metanol, etanol e butanol). Eles demonstraram por RMN que a desativação inclui, primeiramente, a remoção do íon sulfato da superfície do catalisador como ácido sulfúrico que, posteriormente, reage com o álcool para formar alquil-hidrogênio sulfato e dialquil sulfato.

Uma das alternativas para proteger os catalisadores de venenos e aumentar sua estabilidade é dispersá-lo sobre um suporte. O suporte catalítico, além de aumentar a atividade do catalisador pelo aumento da sua área superficial, adsorve, preferencialmente, o veneno, que desativaria o catalisador, devido à sua estrutura porosa. Além disso, o suporte pode ligar-se quimicamente com a fase ativa, aumentando a sua estabilidade.

Para tentar aumentar a estabilidade da SZr, alguns pesquisadores a impregnaram em suportes como sílicas e nanotubos de carbono (JUAN et al., 2007a; 2007b; JUAN; ZHANG; YARMO, 2007).

Eles observaram que, para todos os suportes utilizados, além de melhorar a atividade da zircônia sulfatada nas reações de esterificação e transesterificação, os compósitos formados não sofriam perda da atividade depois de seguidas reutilizações.

2.7.1.2 Compósitos catalisadores

Compósito é o termo utilizado para designar o resultado da combinação de dois ou mais materiais. A produção de compósitos pode ser realizada tanto para aumentar a atividade catalítica de um catalisador quanto para melhorar propriedades indesejáveis do mesmo.

Muitos catalisadores industriais consistem em metais ou compostos de metais suportados em matrizes apropriadas, com a função básica de manter a fase ativa em um estado altamente disperso. Entretanto, é bastante conhecido

que o papel do suporte não é somente este. Ele pode contribuir ativamente na atividade catalítica e pode reagir com os catalisadores durante o processo de preparação, afetando a atividade catalítica dos compósitos formados (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998).

Alguns estudos têm mostrado a utilização promissora de catalisadores suportados em materiais como carvão ativado (CA). O atrativo da utilização de CA como suporte é que, além de possuir grande área superficial, eles apresentam uma rica química superficial, dando características especiais aos compósitos formados.

2.7.1.2.1 Carvão ativado

Os carvões ativados (CA) são materiais carbonáceos reconhecidos por serem eficazes adsorventes, devido à sua porosidade altamente desenvolvida, grande área superficial (que pode chegar a $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e variada química de superfície (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998). Estas características únicas fazem do CA um material extremamente versátil, o qual pode ser utilizado na remoção de poluentes de fases gasosas ou líquidas, purificação e recuperação de produtos químicos, suporte catalíticos, entre outros.

Diversos tipos de matérias-primas podem ser utilizados na produção de CA, tais como madeira, turfa, caroços de fruta e ossos. No entanto, devido ao elevado custo de produção, esses materiais tendem a ser mais caros do que outros adsorventes. Logo, as pesquisas têm se direcionado para a busca de matérias-primas alternativas, tais como os resíduos agrícolas.

2.7.1.2.2 Borra de café

O mercado do café é um dos mais importantes do mundo e o Brasil é conhecido como o maior produtor mundial, com produção de 47,1 milhões de sacas de café beneficiado (CONAB, 2010 b). Da produção total, cerca de 4 milhões de sacas são destinadas à produção de café solúvel. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), café solúvel, ou extrato de café desidratado, é o produto resultante da desidratação do extrato aquoso de café (*Coffea arabica* e outras espécies do gênero *Coffea*) torrado e moído.

O rendimento da produção do café solúvel é de, aproximadamente, 4,1%, ou seja, a cada 4 milhões de sacas destinadas à produção de café solúvel, 3,96 milhões de sacas são resíduos, o qual são chamados de borra de café .

Atualmente, esse resíduo tem sido utilizado como fonte alternativa de energia para a própria indústria. Entretanto, a borra do café constitui um material nobre, possuindo grande homogeneidade e baixo teor de cinzas provenientes da remoção de extrativos durante o processo de produção. Essas características, associadas ao seu alto teor de lignina, devido ao processo de pré-pirólise, tornam esse material um excelente precursor para a produção de carvões ativados (CA).

2.7.1.2.3 Compósito carvão ativado/ zircônia sulfatada

O CA é um candidato atrativo como suporte para catalisadores, devido à sua tolerância à água, à grande área superficial, à capacidade de adsorção e, principalmente, à estabilidade química e térmica elevada. Outra vantagem é o aproveitamento de todos os tipos de resíduos lignocelulósicos como precursores desses carvões.

Na superfície dos CA estão presentes quantidades apreciáveis de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à

sua estrutura, e componentes inorgânicos (precursores das cinzas). Dentre os grupos presentes, os que apresentam oxigênio são os mais importantes da superfície de um carvão (GILES et al., 1960).

Os tipos de grupos presentes no carvão serão determinados pelo seu precursor e, principalmente, pelo processo de ativação. Esses grupos determinam características químicas ácidas e básicas, que serão de extrema importância no processo de produção de compósitos.

Dessa forma, a produção de compósitos zircônia sulfatada/carvão ativado se torna bastante interessante, na medida em que assim seria possível agregar as características da zircônia sulfatada, como a alta acidez à do carvão ativado, tais como elevada área superficial, estabilidade térmica, grupos superficiais que auxiliam nas reações e a estabilidade em uma ampla faixa de temperatura e pH (JUAN; ZHANG; YARMO, 2007).

REFERÊNCIAS

ADEEVA, V. et al. Acid sites in sulfated and metal-promoted zirconium dioxide catalysts. **Journal of Catalysis**, New York, v. 151, n. 2, p. 364-372, Feb. 1995.

AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução ANP nº 42, 14 de julho de 2004. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 9 dez. 2004. Seção 1. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Resolucao_42.pdf>. Acesso em: 15 set. 2008.

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. 2006. 100 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

ALMEIDA, C. H. T. et al. **Caracterização dos co-produtos do processamento do biodiesel de mamona para geração de energia térmica e elétrica**. 2006. 5 p. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-Produtos/CaracterizacaoCo-Produtos14.pdf>>. Acesso em: 25 maio 2010.

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 50, n. 11, p. 1340-1346, Nov. 2005.

ARATA, K.; HINO, M. Solid catalyst treated with anion: XVIII. Benzoylation of toluene with benzoyl chloride and benzoic anhydride catalysed by solid superacid of sulfate-supported alumina. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 59, n. 1, p. 197-204, Mar. 1990.

ASSIS, F. P.; NAUFEL, F.; ROCHA, G. M. Emprego do farelo de torta de mamona atóxica em rações para vacas leiteiras. **Boletim da Indústria Animal**, Nova Odessa, v. 20, n. 1, p. 39-45, 1962.

BARCZA, M. V. **Esterificação**. Disponível em:
<<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Esterificacao.pdf>.ProcessosUnitáriosOrgânicos>. Acesso em: 10 jan. 2010.

BAUMANN, H. et al. Natural fats and oils renewable raw materials for the chemical industry. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Weinheim, v. 27, n. 1, p. 41-62, Jan. 1988.

BENSITEL, M. et al. An infrared study of sulfated zirconia. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 19, n. 1/2, p. 147-156, Mar. 1988.

BIODIESEL BR. **Biodiesel**: combustível renovável e ambientalmente correto. Disponível em:
<http://cmapspublic.ihmc.us/rid=1202577522000_563744054_20213/Biodiesel_%20Combust%C3%ADvel%20renov%C3%A1vel%20e%20ambientalmente%20correto.pdf>. Acesso em: 5 maio 2010.

BRISTOW, J. A.; KOLSETH, E. P. **Paper, structure and properties**. New York: M. Dekker, 1986.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 574 p.

BRUM, S. S. et al. Caracterização química do resíduo da colheita de feijão (palha de feijão). In: CONGRESSO DOS PÓS-GRADUANDOS DA UFLA, 15., 2006, Lavras. **Anais...** Lavras: UFLA, 2006. CD-ROM.

CAETANO, C. S. et al. Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 9, n. 10, p. 1996-1999, June 2008.

CARMO, J. R. et al. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, London, v. 88, n. 3, p. 461-468, Mar. 2009.

CHEUNG, S. W.; ANDERSON, B. C. Ethanol production from wastewater solids. **Water Environment & Technology**, Alexandria, v. 8, n. 5, p. 55-60, May 1996.

COMELLI, R. A.; VERA, C. R.; PARERA, J. M. Influence of ZrO_2 crystalline structure and sulfate ion concentration on the catalytic activity of So_4^{2-} - ZrO_2 . **Journal of Catalysis**, New York, v. 151, n. 1, p. 96-101, Jan. 1995.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Destaque: 1°** levantamento de cana-de açúcar - Abril/2010. Brasília, 2010. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 10 maio 2010a.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Destaque: 2°** levantamento de café 2010 - maio 2010. Brasília, 2010. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 10 maio 2010b.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Destaque: 8°** levantamento de grãos 2009/10 - maio 2010. Brasília, 2010. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 10 maio 2010c.

DABDOUB, J. M.; BRONZEL, J. L.; RAPIN, M. R. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 776-792, maio 2009.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood and cellulosic chemistry**. New York: CRC, 1991.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JÚNIOR, L. F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, dez. 2007.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GARIN, F. et al. Conversion of butane over the solid superacid ZrO_2/SO_4^{2-} in the presence of hydrogen. **Journal of Catalysis**, New York, v. 131, n. 1, p. 199-203, Sept. 1991.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. **Journal of the Chemical Society**, London, v. 111, p. 3973-3993, 1960.

GLASSER, W. G. et al. Isolation options for non-cellulosic heteropolysaccharides (HetPS). **Cellulose**, Netherlands, v. 7, n. 3, p. 299-317, Sept. 2000.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 582-587, maio 2009.

GONÇALVES, A. **Etanol celulósico chega em até 10 anos**. 2007. Disponível em: <<http://terramagazine.terra.com.br/interna/0,OI1471510-EI6579,00.html>>. Acesso em: 10 nov. 2009.

GROSSI, C. V. et al. Sulfonated polystyrene: a catalyst with acid and superabsorbent properties for the esterification of fatty acids. **Fuel**, London, v. 89, n. 1, p. 257-259, Jan. 2010.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, n. 1, p. 10-18, Jan. 2009.

HINO, M.; ARATA, K. Activity of iron oxide treated with sulfate ion for dehydration of 2-propanol and ethanol and polymerization of vinyl ether. **Chemistry Letters**, Tokyo, v. 8, n. 5, p. 477-480, May 1979.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção agrícola 2009/2010**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 6 jan. 2010.

JUAN, J. C. et al. Supported zirconium sulfate on carbon nanotubes as water-tolerant solid acid catalyst. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 42, n. 7, p. 1278-1285, July 2007a.

JUAN, J. C. et al. Zirconium sulfate supported on activated carbon as catalyst for esterification of oleic acid by n-butanol under solvent-free conditions. **Catalysis Letters**, Basel, v. 117, n. 3/4, p. 153-158, Sept. 2007b.

JUAN, J. C.; ZHANG, J.; YARMO, M. A. Structure and reactivity of silica-supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent-free condition. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 332, n. 2, p. 209-215, Nov. 2007.

KANNO, M. Sem consenso em Copenhague, ambientalistas e líderes já falam na COP-16, no México. **Folha online**, São Paulo, dez. 2009. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/ambiente/ult10007u668669.shtml>>. Acesso em: 5 jun. 2010.

KIGUCHI, M. Surface modification and activation of wood. In: HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York. M. Dekker, 1996. p 197-228.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**: manual didático. 3. ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

KOGA, M. E. T. **Celulose e papel**. São Paulo: SENAI, 1988. v. 1.

KUSTOV, L. M. et al. Investigation of the acidic properties of ZrO₂ modified by SO₄²⁻ anions. **Journal of Catalysis**, New York, v. 150, n. 1, p. 143-149, Nov. 1994.

LAI, Y-Z. Reactivity and accessibility of cellulose, hemicelluloses, and lignins. In: HON, D. N. S.; SHIRAISHI, N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York. M. Dekker, 1996. p. 35-96.

LENIHAN, P. et al. Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 156, n. 2, p. 395-403, Jan. 2010.

LI, H. et al. Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic residues pretreated with phosphoric acid–acetone for bioethanol production. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, n. 13, p. 3245-3251, July 2009.

LIMA, D. U. **Interação molecular entre celulose e hemiceluloses e suas implicações biológicas e tecnológicas**. 2002. 101 p. Tese (Doutorado em Biologia Vegetal) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

LIN, J-H.; CHANG, Y-H.; HSU, Y-H. Degradation of cotton cellulose treated with hydrochloric acid either in water or in ethanol. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23, n. 6, p. 1548-1553, Aug. 2009.

LÓPEZ, D. E. et al. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 339, n. 1, p. 76-83, Apr. 2008.

LÓPEZ, D. E. et al. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 295, n. 2, p. 97-105, Nov. 2005.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 70, n. 1, p. 1-15, Oct. 1999.

MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H. **Avaliação da expansão da produção de etanol no Brasil**. Brasília: Cadernos do Núcleo de Assuntos Estratégicos, 2004. 73 p.

MANZONI, M. **Diretrizes para formulação de políticas públicas em mudanças climáticas no Brasil**. 2009. 94 p. Disponível em: <http://www.empresapeloclima.com.br/cms/arquivos/livro_laranja.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2010.

MARCINIUK, L. L. **Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais**. 2007. 87 p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, Essex, v. 83, n. 1, p. 47-54, May 2002.

MELO, W. C. et al. Produção de etanol a partir de torta de mamona (*Ricinus communis L.*) e avaliação da letalidade da torta hidrolisada para camundongos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1104-1106, ago. 2008.

MORTERRA, C. et al. Brosted acidity of a superacid sulfate-doped ZrO₂ system. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 98, n. 47, p. 12373, Nov. 1994.

NI, J.; MEUNIER, F. C. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. **Applied Catalysis**. A. General, Amsterdam, v. 333, n. 1, p. 122-130, Dec. 2007.

NODA, L. K. et al. Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO₂ prepared by two synthesis routes. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 44, n. 1, p. 101-107, May 2007.

RAMOS, L. P. **A qualidade da matéria-prima para a produção de biodiesel: parte 1**. 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/colunistas/ramos/qualidade-materia-prima-producao-biodiesel-1.htm>>. Acesso em: 5 fev. 2010.

REDDY, B. M.; PATIL, M. K. Organic syntheses and transformations catalyzed by sulfated zirconia. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n. 6, p. 2185-2208, May 2009.

RIEMER, T. et al. Superacid properties of sulfated zirconia as measured by raman and ¹H MAS NMR spectroscopy. **Journal of the Chemical Society. Chemical Communications**, London, n. 10, p. 1181-1182, 1994.

ROMERO, I. et al. Ethanolic fermentation of phosphoric acid hydrolysates from olive tree pruning. **Industrial Crops and Products**, Maryland Heights, v. 25, n. 2, p. 160-168, Feb. 2007.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, Elmsford, v. 36, n. 3, p. 159-175, 1998.

ROPERO-VEJA, J. L. et al. Sulfated titania [TiO₂/SO₄²⁻]: a very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 379, n. 1/2, p. 24-29, May 2010.

ROSSEL, C. **Etanol celulósico: palha e bagaço na linha de produção**. 2008. Disponível em: <<http://www.ecodebate.com.br/2008/07/14/etanol-de-celulose-palha-e-bagaco-na-linha-de-producao/>>. Acesso em: 5 dez. 2009.

ROWELL, R. M. Chemical modification of wood. In: HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. (Ed.). **Wood and cellulosic chemistry**. New York: M. Dekker, 1990. p. 703-756.

SAEMAN, J. F. Kinetics of wood saccharification - hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 37, n. 1, p. 43-52, Jan. 1945.

SAXENA, R. C.; ADHIKARI, D. K.; GOYAL, H. B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Golden, v. 13, n. 1, p. 167-178, Jan. 2009.

SHELDON, R. A.; ARENDS, I.; HANEFELD, U. **Green chemistry and catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 448 p.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Inorganic chemistry**. 4th. ed. Oxford: Bookman, 2008.

SJÖSTRÖM, E. **Wood polysaccharides, wood chemistry, fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981. 51 p.

SOLOMOS, T. W. **Química orgânica 2**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SORIANO JÚNIOR, U. N.; VENDITTI, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. **Fuel**, London, v. 88, n. 3, p. 560-565, Mar. 2009.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 667-676, maio 2007.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production. **Bioresource Technology**, Essex, v. 83, n. 1, p. 1-11, May 2002.

SUWANNAKARN, K. et al. Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. **Journal of Catalysis**, New York, v. 255, n. 2, p. 279-286, Apr. 2008.

TAKAGAKI, A. et al. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 116, n. 2, p. 157-161, Aug. 2006.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, Essex, v. 92, n. 3, p. 297-305, May 2004.

WHITE, R. L. Potential role of penta-coordinated sulfur in the acid site structure of sulfated zirconia. **Journal of Catalysis**, New York, v. 157, n. 2, p. 755-758, Dec. 1995.

YAMAGUCHI, T. Recent progress in solid superacid. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 61, n. 1, p. 1-25, May 1990.

CAPÍTULO 2

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZIRCÔNIA SULFATADA E COMPÓSITOS CARVÃO ATIVADO/ZIRCÔNIA SULFATADA

RESUMO

No processo de produção de biocombustíveis, a síntese de catalisadores mais ativos e robustos tem sido o principal desafio. Sendo assim, neste trabalho estuda-se a síntese e a caracterização de zircônia sulfatada e de compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada. A zircônia sulfatada foi produzida por um método seco, utilizando $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ como precursor. Para a produção do carvão ativado, a borra de café foi utilizada como precursor e dois agentes ativantes foram testados H_3PO_4 e K_2CO_3 . Os compósitos carvão ativado de borra de café/zircônia sulfatada (CABC/SZr) foram produzidos por dois métodos: síntese sobre o carvão (CABC/SZr-S) e impregnação com e sem etapa de calcinação (CABC/SZr-I e CABC/SZr-I SC), utilizando 5% e 20% de SZr. O carvão ativado produzido com K_2CO_3 (CABC) apresentou melhor desempenho na adsorção de azul de metileno, comparado ao que foi produzido com H_3PO_4 e foi escolhido para a produção dos compósitos. O CABC apresentou alta área específica, o que pode ser observado também para os compósitos, independente do método de preparo. O espectro na região do IV para o SZr mostrou uma banda em 1.408 cm^{-1} , que é um indicativo da presença de SO_3 e bandas entre 1.224 cm^{-1} e 999 cm^{-1} , características de um íon sulfato bidentado coordenado a um cátion metálico. A fase tetragonal foi predominante, tanto na SZr como para os compósitos. Altos teores de sulfato estão presentes na SZr. De maneira geral, não houve diferença entre os compósitos produzidos por ambos os métodos. Entretanto, com a análise termogravimétrica realizada nos compósitos preparados pelo método de impregnação com a etapa de calcinação (600°C sob fluxo de N_2), foi possível observar que esse processo leva a uma perda substancial de grupos sulfatos. Para testar a atividade dos catalisadores produzidos, reações de esterificação de ácido graxo e hidrólise de materiais lignocelulósicos foram realizadas e os resultados estão apresentados nos capítulos 3 e 4.

Palavras-chave: Zircônia sulfatada. carvão ativado. compósito. acidez.

ABSTRACT

In the process of biofuel production the synthesis of more active and robust catalysts has been the main challenge. Therefore, this work studies the synthesis and characterization of sulfated zirconia (SZr) and composite activated carbon of sulfated zirconia. The sulfated zirconia was produced through a dry method, using $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as precursor. For the activated carbon (CABC) production the spent coffee grounds was the precursor and two activating agents were tested, H_3PO_4 e K_2CO_3 . The CABC/SZr were produced through two methods: synthesis and impregnation, using 5 and 20% of SZr. The activating agent K_2CO_3 showed better performance for adsorption of methylene blue than H_3PO_4 , and, therefore, it was chosen for the composites. The CABC/SZr presented high specific area for both methods. The spectrum of FTIR for SZr showed a band in $1408.\text{cm}^{-1}$, indicating presence of SO_3 , and bands between 1224 cm^{-1} e 999 cm^{-1} typical of an ion sulfate bidentate coordinated to a metallic cation. The tetragonal phase was predominant for SZr and composites. The thermogravimetric analysis evidenced that high contents of sulfate are presents on SZr. In general, there was not differences between the composites produced by the two methods. However, with the thermogravimetric analysis for composites prepared by impregnation method calcinated (600° under N_2 flow) was possible observe a effective lost of sulfated groups. To test the activity of catalysts produced, fat acids reactions of esterification and hydrolysis of lignocellulosic materials were performed. The results are presented at chapters 3 and 4.

Keywords: Sulfated zircônia. activated carbon. Composites. Acidity.

1 INTRODUÇÃO

A busca por melhorias no processo de produção de biocombustíveis, biodiesel e etanol de segunda geração tem apontado para a síntese de novos catalisadores mais ativos e robustos como uma das principais alternativas.

No caso do biodiesel, o processo convencional para a sua produção consiste na transesterificação de um óleo vegetal usando metanol na presença de um catalisador básico solúvel. Entretanto, catalisadores básicos não são recomendados para reações com óleos que apresentem elevado teor de ácidos graxos livres (mais viáveis economicamente) devido à formação de sabão e à dificuldade de separação dos produtos (DABDOUB; BRONZEL, 2009). Da mesma forma, para a produção de etanol de segunda geração, dois processos têm sido desenvolvidos, a hidrólise ácida e a hidrólise enzimática. Entretanto, a hidrólise com ácidos minerais necessita de altas temperaturas e equipamento resistente à corrosão, ao passo que as enzimas apresentam altos custos, longos tempos de reação (até sete dias) e indisponibilidade comercial. Logo, se torna clara a necessidade de tecnologias que, aplicadas a estes processos, visem melhorias tanto na qualidade do produto final quanto no aumento do rendimento das reações envolvidas.

Nesse contexto, os catalisadores heterogêneos, principalmente sólidos ácidos, destacam-se por serem de fácil manipulação e menos tóxicos e corrosivos que os ácidos minerais diluídos, separáveis do meio reacional e reutilizáveis.

Desde que Hino e Arata (1979) mostraram que o butano poderia ser transformado em isobutano em temperatura ambiente utilizando zircônia sulfatada, grande atenção têm sido dada para esse catalisador (CHUAH et al., 1996, PEREIRA et al., 2008). Recentemente, alguns estudos têm mostrado que, por apresentar características superácidas, ela é capaz de catalisar inúmeras

reações de interesses industriais, tais como isomerização de hidrocarbonetos, craqueamento, alquilação e eterificação (GANAPATI; YADAV; NAIR, 1999; REDDY; PATIL, 2009; VARTULI et al., 1999).

Diversos métodos de preparação de zircônia sulfatada são relatados na literatura, utilizando-se diferentes precursores e agentes de sulfatação. Mas, há um consenso de que, para se obter maiores quantidades de sítios ácidos são necessárias temperaturas de calcinação em torno de 600° a 650°C. No entanto, nessas temperaturas, a zircônia sulfatada apresenta baixa área superficial.

A disponibilidade de sítios ácidos na zircônia sulfatada é dependente da superfície; quanto maior a área superficial dos catalisadores, teoricamente, maior sua atividade catalítica. Sendo assim, para melhorar as propriedades texturais da zircônia sulfatada, uma das opções seria dispersá-la em um suporte com alta área superficial.

Dessa forma, esse trabalho foi realizado com o objetivo de realizar a preparação e a caracterização da zircônia sulfatada e de compósitos catalisadores carvão ativado/zircônia sulfatada.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Borra de café

As amostras de borra de café utilizadas como precursor para a produção de carvão ativado foram adquiridas na Indústria Café Solúvel Brasília S.A., localizada no município de Varginha, MG. A granulometria das amostras utilizadas para a produção de carvão ativado era de 20 e 40 Mesh.

2.2 Produção dos materiais

Os materiais produzidos foram os carvões ativados, a zircônia sulfatada e os compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada.

2.2.1 Produção do carvão ativado a partir da borra de café

Os carvões ativados foram produzidos por meio da ativação química. Utilizou-se como precursor a borra de café e dois agentes ativantes foram testados, o carbonato de potássio e ácido fosfórico. Nos experimentos foi utilizado também um carvão comercial Merck (CAC), para fins de comparação.

2.2.1.1 Produção do carvão ativado a partir da borra de café, utilizando carbonato de potássio como agente ativante (CABC)

A borra de café foi impregnada com uma solução de K_2CO_3 , na proporção de 1:1 (m/m) e colocada em estufa, a $110^\circ C$, por 24 horas. O material impregnado foi submetido a um tratamento térmico em um forno tubular sob atmosfera inerte de N_2 , com fluxo de 180 mL min^{-1} e um aquecimento com

rampa de temperatura de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com temperatura inicial de 50°C , até a temperatura final de 800°C , permanecendo por 2 horas nesta temperatura.

Após a carbonização do material, o mesmo foi lavado com água quente (aproximadamente 80°C) para desobstrução dos poros formados. Em seguida, o carvão foi lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa, a 60°C .

2.2.1.2 Produção do carvão ativado a partir da borra de café, utilizando ácido fosfórico como agente ativante (CABP)

Para a ativação com ácido fosfórico, 6g de borra de café foram impregnados com 1,5 mL de H_3PO_4 (2,53 g) e colocados em estufa, a 110°C , por 24 horas. O material impregnado foi submetido a um tratamento térmico em um forno tubular sob atmosfera inerte de N_2 , com fluxo de 180 mL min^{-1} e aquecimento com rampa de temperatura de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com temperatura inicial de 50°C até a temperatura final de 450°C , na qual permaneceu por 3 horas.

Após a carbonização do material, o mesmo foi lavado com água quente (aproximadamente 80°C) para desobstrução dos poros formados. Em seguida, o carvão foi lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa, a 60°C .

2.2.2 Síntese da zircônia sulfatada (SZr)

A zircônia sulfatada (SZr) foi sintetizada por um método seco descrito por Sun et al. (2005), a partir de uma mistura de 10 g (31 mmol) de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e 24,6 g (186 mmol) de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (razão molar 1:6). Os sais foram homogeneizados, durante 20 minutos, em um almofariz de ágata. A mistura foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 18 horas e, em seguida, calcinada a 600°C , por 5 horas.

O esquema do processo de síntese as SZr é mostrado na Figura 1.

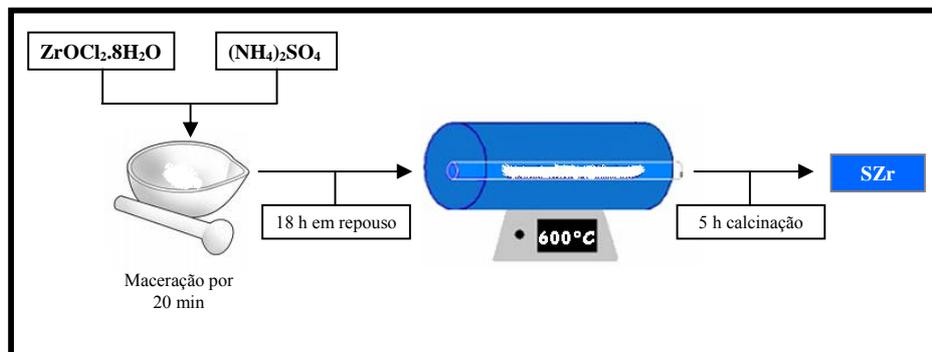


Figura 1 Esquema da síntese da zircônia sulfatada

2.2.3 Produção dos compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada

Para a produção dos compósitos foram utilizados dois processos, descritos a seguir.

Método de impregnação

1º- Nesse processo, os compósitos foram obtidos por um método de impregnação, no qual os carvões ativados produzidos a partir da borra de café foram impregnados com uma solução contendo 5% e 20% de SZr (em relação à massa de carvão ativado), por 24 horas, a $100^\circ C$. Após esse período, o carvão impregnado com as soluções de SZr foi calcinado a $600^\circ C$, por 5 horas, sob fluxo de nitrogênio. Estes materiais foram designados como **CABC/SZr-I5%** e **CABC/SZr-I20%**. Para verificar a influência da calcinação, um material foi produzido sem a etapa de calcinação a $600^\circ C$ e designado **CABC/SZr-I20%SC**.

O esquema do processo de produção do compósito CABC/SZr-I é mostrado na Figura 2.

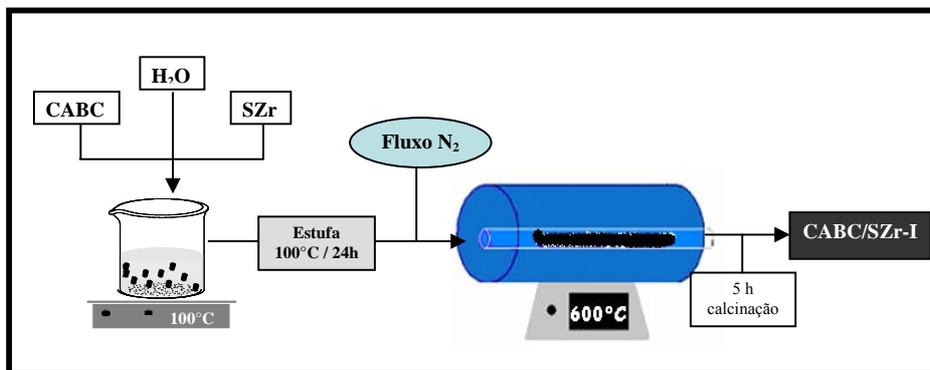


Figura 2 Esquema da síntese do composto CABC/SZr-I

Método de síntese da SZr sobre o CABC

2° - Para a produção desse composto, a zircônia sulfatada foi sintetizada juntamente com o carvão ativado da borra de café. Para isso, o CABC foi homogeneizado com o oxiclreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) e com o sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$), seguindo o mesmo procedimento do item 2.2.2. Dois compostos foram produzidos, com 5% e 20% de SZr em relação à massa de CABC. Utilizaram-se as proporções 3 g de CABC para 0,1234 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e 0,304 de $(NH_4)_2SO_4$ (**CABC/SZr-S5%**) e 0,4936 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e 1,216 de $(NH_4)_2SO_4$ (**CABC/SZr-S20%**).

O esquema do processo de síntese do composto CABC/SZr-S é mostrado na Figura 3.

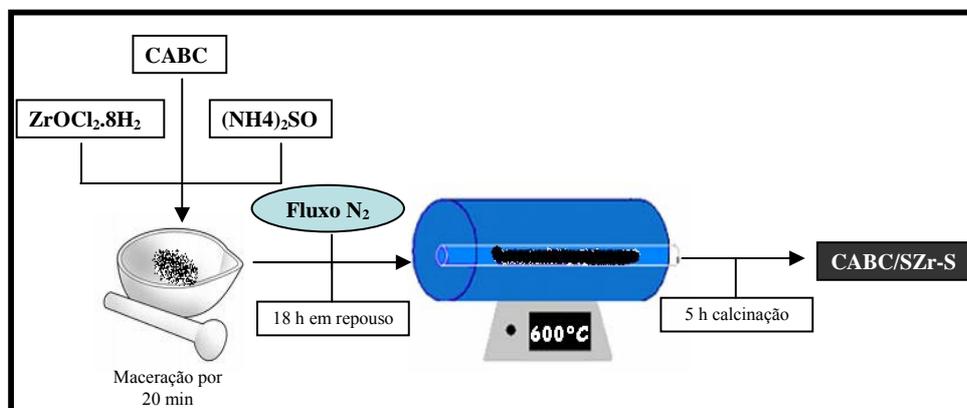


Figura 3 Esquema da síntese do composto CABC/SZr-S

2.3 Caracterização dos carvões e dos catalisadores

Os materiais produzidos foram caracterizados por diferentes técnicas.

2.3.1 Teste de adsorção de azul de metileno para os carvões produzidos

Os carvões produzidos utilizando os diferentes agentes ativantes foram testados quanto à sua capacidade de adsorção da molécula modelo azul de metileno (Figura 4).

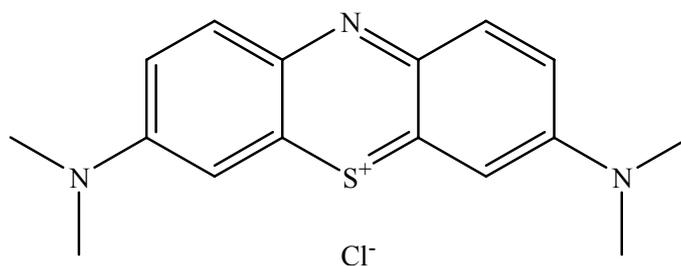


Figura 4 Representação estrutural da molécula azul de metileno

Para os ensaios de adsorção na fase líquida, foi utilizado como adsorbato o corante azul de metileno (AM) da Merck. Para os testes, 10 mg dos CABC foram colocados em contato com 10 ml de soluções de AM em várias concentrações (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg L⁻¹), por 24 horas, à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). A concentração remanescente do AM foi avaliada com um espectrofotômetro de UV/VIS (Biosystems SP-2000) no comprimento de onda de 645 nm. O mesmo procedimento foi realizado com o carvão ativado comercial (CAC) da marca Merck, a fim de comparar as adsorções máximas.

A quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g⁻¹) foi calculada utilizando-se a Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

em que C₀ e C_{eq} (mgL⁻¹) representam as concentrações do corante no início e após o equilíbrio de adsorção, V (L) o volume de amostra e m (g) a massa de adsorvente.

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção dos CABC, a isoterma de adsorção foi conduzida analisando-se os dados de adsorção por meio do modelo de Langmuir, pela Equação 2.

$$q_{eq} = b \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{Equação 2})$$

em que: q_{eq} (mgg^{-1}) é quantidade adsorvida, C_{eq} (mgL^{-1}) é a concentração de equilíbrio, b (mgg^{-1}) é a capacidade de adsorção máxima e K_L (Lmg^{-1}) é a constante de adsorção de Langmuir, ambos (b e K_L) podem ser determinados por meio de ajustes não lineares da isoterma de adsorção (MCBRIDE, 1994).

O carvão ativado que apresentou o melhor resultado, ou seja, maior capacidade de adsorção foi escolhida para a produção dos compósitos.

2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para se obter as micrografias, as amostras foram montadas em suportes de alumínio (*stubs*), com uma fita de carbono dupla face colocada sobre uma película de papel alumínio, coberta com ouro (evaporador BALZERS SCD 050) e observadas em um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP.

2.3.3 Adsorção/dessorção de N_2

A área superficial dos materiais foi obtida a partir das isotermas de adsorção física de N_2 (77 K), em um aparelho em um equipamento Autosorb-1, Quantachrome. A área superficial específica foi calculada pelo método BET.

2.3.4 Análise por difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro da Rigaku com variação angular de 20° - 80° (2θ), radiação de $CoK\alpha$ ($\lambda=1,78897$ Å) e velocidade de exposição 1° min^{-1} .

2.3.5 Análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um aparelho analisador termomecânico Shimadzu DTG 60-AH. As amostras foram aquecidas de 25° a 1.100°C, com uma taxa de aquecimento 10°C min⁻¹, utilizando um fluxo de ar de 30 mL min⁻¹.

2.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho (FITR) dos materiais foram obtidos em um espectrofotômetro Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 4.000 a 400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans, utilizando-se pastilhas de KBr na proporção 1mg de amostra para 99 mg de KBr.

As amostras também foram diluídas em KBr (1% g/g) e analisadas por reflectância difusa (DRIFTS).

2.3.7 Estudo da estabilidade da SZr por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

Uma quantidade da SZr obtida no item 2.2.2 foi estocada por 60 dias após seu preparo (SZ_{rDES}), para estudar sua desativação com o tempo e sua possível reativação por calcinação. Para a reativação, a SZ_{rDES} foi submetida a tratamento térmico com diferentes temperaturas (150°C, 300°C, 600°C), por 1 hora.

As amostras de SZr desativada (SZ_{rDES}) e reativadas nas diferentes temperaturas foram analisadas por DRIFTS, utilizando-se acessórios de refletância difusa acoplado a um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Digilab Excalibur, série FTS 3000). Utilizou-se uma

resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras e faixa espectral de 4.000 a 600 cm^{-1} . O sinal de referência (background) foi obtido nas mesmas condições por meio de um padrão de espalhamento difuso (PIKE). As amostras foram diluídas em KBr (matriz não absorvente) na proporção de 3:100 (amostra:KBr). Todos os dados apresentados foram obtidos pela equação Kubelka-Munk.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Teste de adsorção de azul de metileno

A molécula azul de metileno (AM) é frequentemente utilizada como modelo em estudos de caracterização de carvão ativado. A capacidade de adsorção AM pode ser relacionada com a área superficial do material e é um indicativo da capacidade de adsorção de moléculas relativamente grandes pelos adsorventes (BESTANI et al., 2008). Dessa forma, a adsorção de azul de metileno serviu como um parâmetro para a escolha do carvão a ser utilizado como suporte catalítico na síntese dos compósitos.

Os carvões ativados (CAs) produzidos por dois diferentes agentes ativante (H_3PO_4 e K_2CO_3) foram comparados quanto à capacidade de adsorção AM. As isotermas de adsorção são apresentadas na Figura 5, as quais relacionam a quantidade adsorvida do adsorbato (mg) por massa (g) do carvão (qe) com as concentrações restantes de AM nas soluções aquosas (Ceq).

Para todos os CAs, as isotermas podem ser classificadas como sendo do tipo I, frequentemente chamadas do tipo Langmuir. Essas isotermas exibem elevada adsorção em baixas concentrações, indicando alta afinidade adsorvente-adsorbato. O modelo de adsorção de Langmuir foi adotado para calcular a capacidade máxima de adsorção de AM e os parâmetros obtidos estão expostos na Tabela 1.

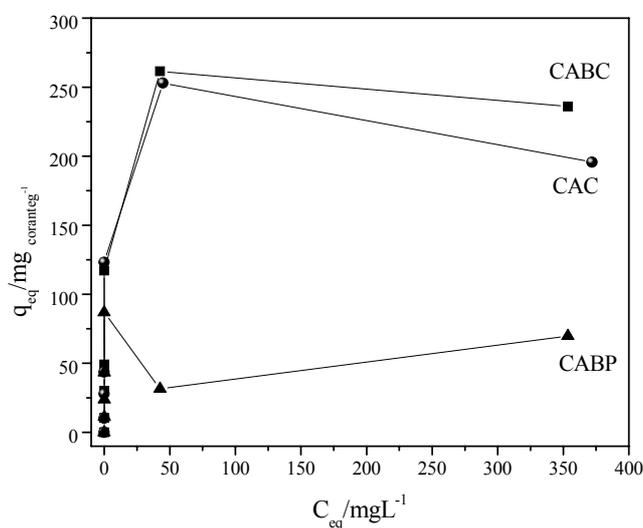


Figura 5 Isotermas de adsorção de azul e metileno para carvão comercial (CAC), carvão ativado da borra de café produzido com K_2CO_3 (CABC) e carvão ativado da borra de café produzido com H_3PO_4 (CABP)

Tabela 1 Parâmetros de Langmuir para adsorções de azul de metileno no carvão comercial (CAC), carvão ativado da borra de café produzido com K_2CO_3 (CABC) e carvão ativado da borra de café produzido com H_3PO_4 (CABP)

Parâmetros Langmuir	Azul de metileno		
	CABP (H_2PO_4)	CABC (K_2CO_3)	CAC
b (mg g^{-1})	58,5	251,4	227,2
K_L (L mg^{-1})	11,04	1,53	1,29
r^2	0,4651	0,9586	0,9316

O CA produzido com K_2CO_3 (CABC) obteve um excelente desempenho na adsorção de azul de metileno, com uma adsorção máxima de

251,4 mgg^{-1} . Em comparação com o CA comercial (227,2 mgg^{-1}), ele adsorveu cerca de 10% mais AM. Por outro lado, uma menor capacidade adsorptiva foi observada para o CA produzido com ácido fosfórico (CABP), 58,5 mgg^{-1} sendo aproximadamente quatro vezes menor do que o CABC. Apesar de discrepantes, as capacidades adsorptivas dos CAs de borra de café produzidos tanto com carbonato, como com ácido fosfórico estão dentro da faixa encontrada para a maioria dos CAs obtidos, utilizando resíduos agroindustriais como precursores. Pereira et al. (2008) encontrou uma adsorção máxima de 71 mgg^{-1} , utilizando CA produzido de casca de café. Couto (2009) utilizando CA de serragem de *Eucalyptus sp* obteve uma adsorção máxima de 81 mg g^{-1} . Já Hameed et. al. (2006) trabalhando com carvão ativado obtido a partir de bambu, obteve uma adsorção máxima de 454,2 mgg^{-1} .

Diversos fatores são responsáveis pela a eficiência na capacidade adsorptiva dos CAs, tais como área superficial, tamanho de poros, química superficial entre outros. Zuo et al. (2009) demonstraram que a adsorção de AM em CA produzidos com ácido fosfórico está relacionada principalmente com os grupos superficiais presente no CA e que esses grupos são consequência da atmosfera de ativação gerada pelos compostos voláteis no processo de pirólise. Já Reffas et al. (2010) obtiveram melhoras nas adsorções de AM de 90 para 180 mgg^{-1} , variando a relação de impregnação precursor:ácido fosfórico. Da mesma forma, Castro et. al (2009) mostrou que a adsorção de AM em CAs produzidos com carbonato de potássio é controlada tanto pela porosidade quanto pelos grupos superficiais presentes.

De maneira geral, segundo Arana e Mazzoco (2010), quando se utiliza ácido fosfórico no processo de ativação para a produção dos carvões, íons fosfatos são introduzidos, os quais são importantes nos processos de troca iônica. Além disso, a ativação com ácido fosfórico proporciona melhores propriedades físicas e químicas nos carvões, penetrando na estrutura botânica dos precursores,

quebrando e refazendo novas ligações, dando origem a um polímero termorresistente. Por outro lado, a utilização de sais de potássio como agente ativante produz CAs com elevadas áreas superficiais e porosidade altamente desenvolvida, características que, possivelmente, são responsáveis pela maior capacidade adsortiva desses carvões.

O resultado obtido utilizando carbonato de potássio foi extremamente importante, pois, por meio do aproveitamento de um resíduo agroindustrial, a borra de café, foi possível produzir um carvão ativado com capacidades adsortivas similares à de um carvão comercial. Apesar de não ser especificamente o objetivo deste trabalho, vale a pena comentar que grande parte dos custos de produção de carvão ativado está relacionada com a escolha do precursor e o Brasil apresenta um enorme mercado consumidor de carvão ativado. Atualmente, a produção brasileira é insuficiente para cobrir a demanda do país, que tem aumentado a cada ano, sendo necessário importar grandes quantidades de CA (CASTRO, 2009).

Sendo assim, devido ao seu melhor desempenho, o carvão ativado da borra de café produzido com K_2CO_3 (CABC) foi escolhido para a produção dos compósitos.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A transformação morfológica ocorrida na borra de café após sofrer o processo de carbonização e ativação para produção do carvão ativado pode ser facilmente observada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figura 6).

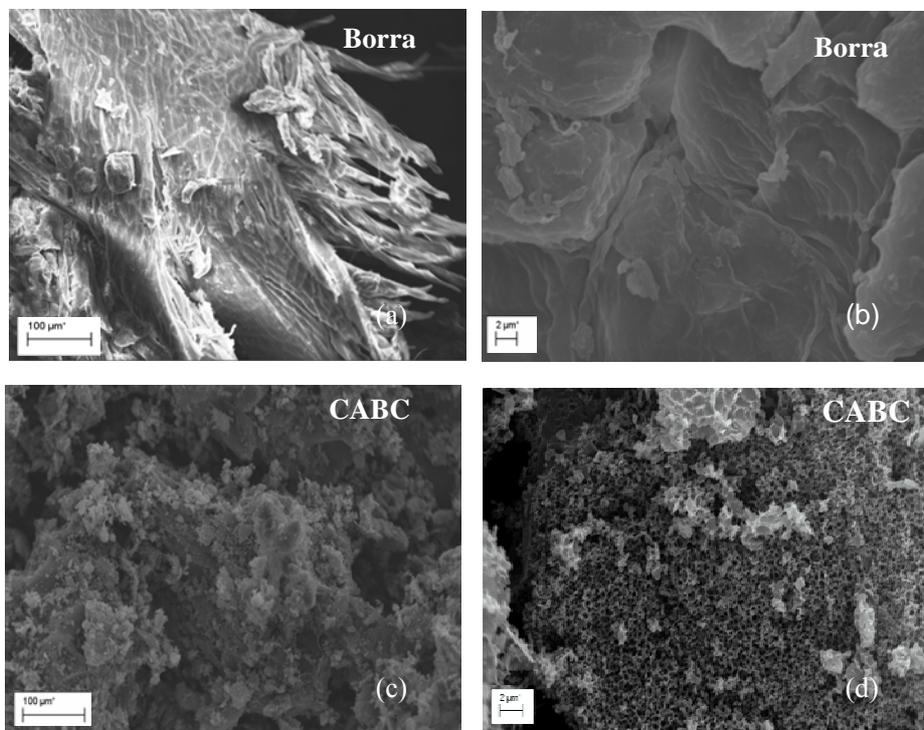


Figura 6 Micrografias da borra de café (borra) e carvão ativado da borra de café (CABC)

Apesar de já ter passado por um processo de pré-pirólise, ainda é possível observar uma estrutura fibrosa característica de materiais lignocelulósicos na borra de café (Figura 6a e 6b), a qual é ausente no carvão ativado (Figura 6c e 6d). Para a borra de café, uma superfície lisa, com poucas irregularidades pode ser vistas, ao contrário do carvão, em que é possível verificar com nitidez uma estrutura com alta porosidade, formada por uma série de canais. A função dos poros que podem ser visualizado por MEV não está diretamente ligada à adsorção, mas, sim, ao transporte das moléculas até a superfície dos microporos (BANDOSZ, 2006; GILES et al., 1960).

As mudanças causadas na morfologia da zircônia após a incorporação dos grupos sulfatos também puderam ser nitidamente observadas por meio da análise de suas micrografias (Figura 7)

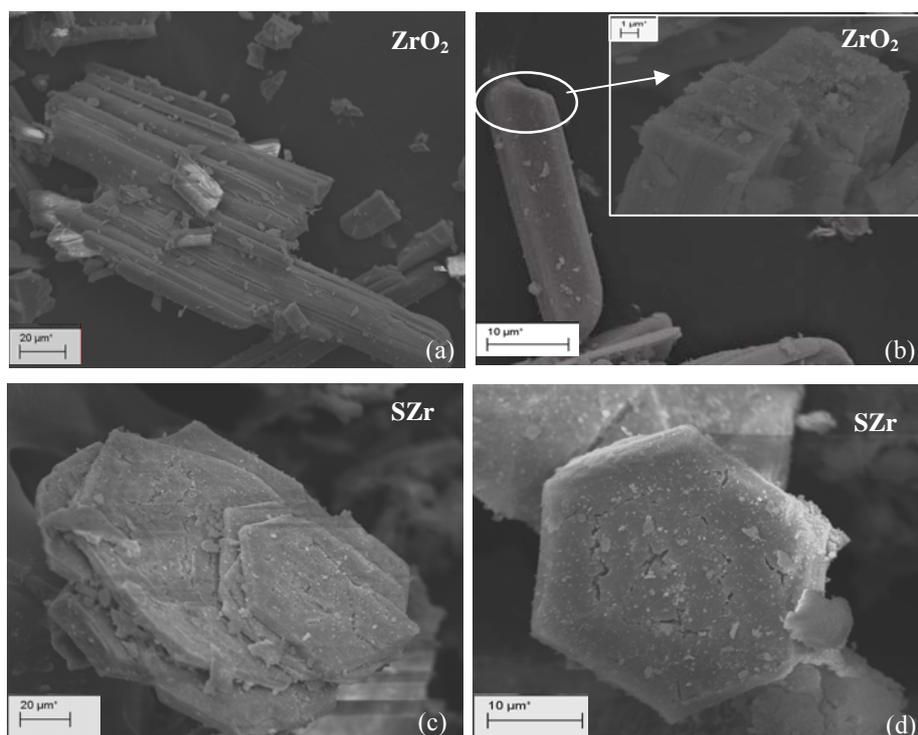


Figura 7 Micrografias da zircônia (ZrO₂) e zircônia sulfatada (SZr)

Grande modificação pode ser vista na estrutura da zircônia após o processo de incorporação dos grupos sulfatos. A zircônia pura apresenta uma estrutura em forma de filamentos (Figura 7 a e 7b), enquanto, para a zircônia sulfatada, uma forma hexagonal pode ser claramente observada (Figura 7c e 7d). Em seguida (Figura 8), são apresentadas as micrografias dos compósitos CABC/SZr.

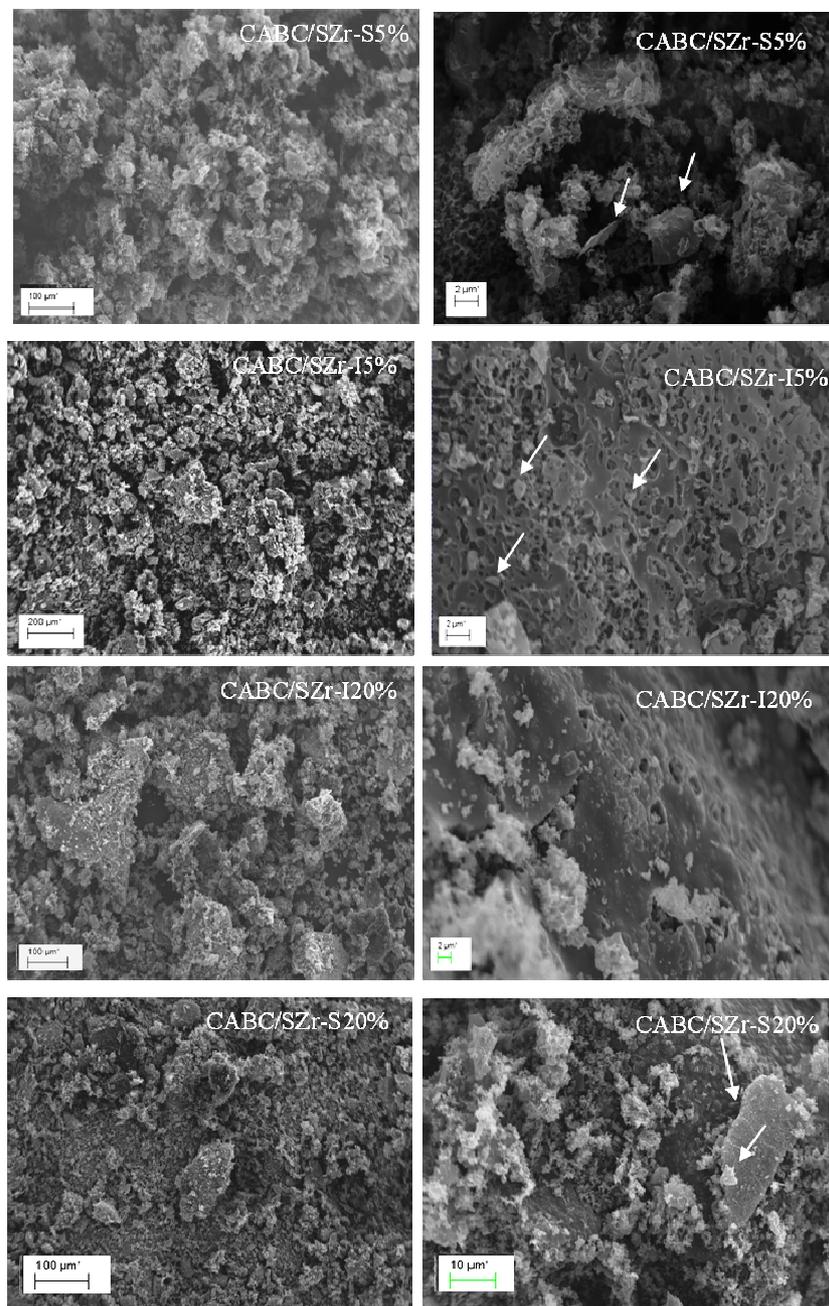


Figura 8 Micrografias dos compostos CABC/SZr produzidos pelo método síntese sobre o carvão (S5% e S20%) e impregnação (I5% e I20%)

Para os compósitos, poucas modificações puderam ser observadas, mesmo com o aumento de impregnação de 5% para 20%. Entretanto, no momento da análise, foi possível observar partículas com formas definidas que se assemelhavam com a estrutura da SZr e que, de certo modo, estavam uniformemente distribuídas por toda a superfície do carvão, porém, para afirmar que se trata de partículas de SZr seria necessária a análise com um sistema EDS.

3.3 Adsorção/dessorção de N₂

Na Figura 9 são mostradas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio à 77 K para a SZr e ZrO₂. A forma da isoterma de adsorção pode fornecer informações qualitativas preliminares sobre o mecanismo de adsorção e da estrutura porosa dos materiais.

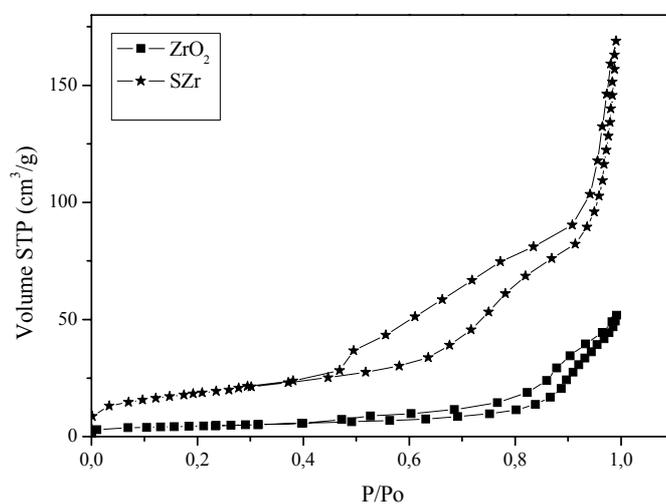


Figura 9 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para zircônia sulfatada (SZr) e zircônia (ZrO₂)

De acordo com a classificação de isoterma propostas por BET, o ZrO_2 apresenta uma isoterma do tipo II, que é característica de processos de adsorção em sólidos não porosos ou macroporos ($\Phi > 500 \text{ \AA}$), ocorrendo adsorção em multicamadas. Na isoterma da SZr, observa-se a ocorrência do fenômeno de histerese, que é a não sobreposição da curva de adsorção e dessorção, devido à diferença no processo de evaporação e condensação, típico de sólidos do tipo IV. Nesse tipo de isoterma, as maiores adsorções ocorreram em maiores pressões relativas, o que caracteriza a formação de sólidos mesoporosos.

Observa-se que a incorporação de sulfatos no óxido de zircônio resultou em um aumento de área de $16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Diversos valores de área superficiais para zircônia sulfatada são encontrados na literatura, variando de $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $189 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

O valor de área superficial encontrado neste trabalho foi menor que o relatado por Sun et al. (2005), de $165,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. No entanto, Garcia (2006), utilizando a mesma rota sintética, obteve valor de área bem menor para a zircônia sulfatada, $12,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mas extremamente ativa em reações de esterificação e transesterificação de óleos vegetais. No mesmo trabalho, Garcia (2006) relata que a zircônia sulfatada obtida por um método convencional (precipitação) obteve maior área ($89,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mas menor atividade. Da mesma forma, Du et al. (2008), sintetizando a zircônia sulfatada pelo método convencional, obtiveram um valor próximo ao encontrado nesse trabalho, $75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Na Figura 10 estão presentes as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o CABC e para os compósitos. Observa-se que todos os materiais apresentam isoterma do tipo I. Essa forma é típica de sólidos microporosos, ou seja, com tamanho de poro abaixo de 20 \AA . A área superficial do CABC foi de $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A incorporação de 5% de sulfato resultou em uma pequena diminuição de área, $840 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o CABC/SZr-I5% e $780 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o

CABC/SZr-S5%. O aumento da quantidade de SZr na superfície do carvão ativado não implicou em uma diminuição de área. Áreas semelhantes foram encontradas para os materiais com 20% de SZr. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

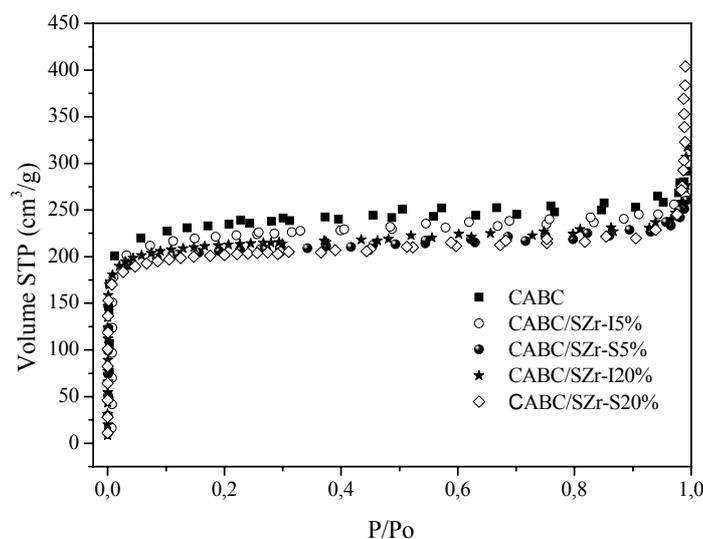


Figura 10 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para: carvão ativado da borra de café (CABC), CABC impregnado com 5% de SZr (CABC/SZr-I5%), CABC sintetizado com 5% de SZr (CABC/SZr-S5%), CABC impregnado com 20% de SZr (CABC/SZr-I20%) e CABC sintetizado com 20% de SZr (CABC/SZr-S20%)

Os resultados indicam que ambos os processos de produção dos compósitos (síntese sobre o carvão ou impregnação) foram capazes de produzir uma fase ativa altamente dispersa no material. Esses resultados foram extremamente satisfatórios, já que alta área superficial é uma propriedade bastante desejada para catalisadores.

Tabela 2 Valores de área superficial (BET) e volumes de poro para os catalisadores: zircônia (ZrO_2), zircônia sulfatada (SZr), carvão ativado da borra de café (CABC), CABC impregnado com 5% de SZr (CABC/SZr-I5%), CABC sintetizado com 5% de SZr (CABC/SZr-S5%), CABC impregnado com 20% de SZr (CABC/SZr-I20%) e CABC sintetizado com 20% de SZr (CABC/SZr-S20%)

Catalisador	Área ($m^2 g^{-1}$)	V _{Total} ($cm^3 g^{-1}$)	V _{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	V _{micro} ($cm^3 g^{-1}$)
ZrO ₂	16	-	-	-
SZr	65	-	-	-
CABC	900	0,41	0,04	0,37
CABC/SZr-I5%	840	0,39	0,03	0,36
CABC/SZr-S5%	780	0,37	0,05	0,32
CABC/SZr-I20%	822	0,38	0,06	0,32
CABC/SZr-S20%	775	0,37	0,07	0,31

3.4 Análise por difratometria de raios-X

A zircônia sulfatada pode ser cristalina ou amorfa. Quando cristalina, ela pode existir em três formas: tetragonal, monoclinica e cúbica.

Na Figura 11 estão presentes o difratograma de raios X da SZr e dos compósitos CABC/SZr.

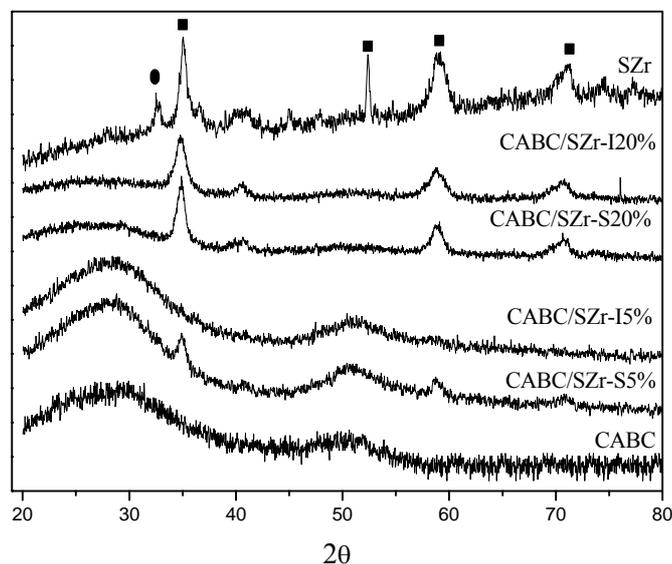


Figura 11 Difratomogramas de raios X da zircônia sulfatada (SZr), carvão ativado da borra de café (CABC), CABC impregnado com 20% de SZr (CABC/SZr-I20%), CABC sintetizado com 20% de SZr (CABC/SZr-S20%), CABC impregnado com 5% de SZr (CABC/SZr-I5%) e CABC sintetizado com 5% de SZr (CABC/SZr-S5%) (● fase monoclinica e ■ fase tetragonal)

Analisando-se o difratograma da SZr, observa-se a formação de um material com fase predominantemente tetragonal (AKKARI et al., 2007). A fase tetragonal é bastante desejável, já que um consenso é o de que a presença de uma maior quantidade de fase tetragonal implica em uma maior acidez para a zircônia sulfatada e, conseqüentemente, uma maior atividade catalítica (GARCIA, 2006; NODA et al., 2007; REDDY; PATIL, 2009; SUN et al., 2005)

Segundo Noda et al. (2007), a zircônia sulfatada amorfa apresenta a maioria dos grupos sulfatos no interior da estrutura, com um caráter iônico, formando sítios menos ácidos. Após a cristalização e a formação de fase tetragonal, o sulfato é deslocado para superfície, dando origem a duas ligações

S=O (com um caráter mais covalente), no caso da amostra desidratada, sendo responsável pela formação de sítios de Brønsted e de Lewis altamente ácidos. A fase tetragonal é uma fase metaestável e, dependendo da temperatura de calcinação (>650°C) do material, podem ocorrer perdas do sulfato que acarretam na formação da fase monoclinica, mais estável, mas, conseqüentemente, menos ácida. As estruturas propostas pelos autores são ilustradas na Figura 12.

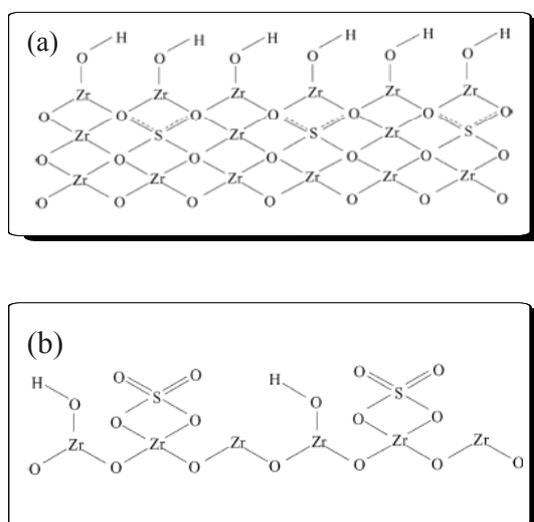


Figura 12 Estruturas propostas para a zircônia sulfatada (a) amorfa (b) fase tetragonal. Adaptado de (NODA et al., 2007)

Ainda na Figura 11, comparando os difratogramas da SZr, CABC, com os compósitos nota-se o aumento da cristalinidade com o aumento de SZr no material.

O compósito produzido pelo método de impregnação com 5% de SZr (CABC/SZr-15%) não apresentou difrações referentes a SZ, entretanto, para o

compósito produzido com a mesma quantidade de SZr, preparada pelo método a seco de síntese, duas difrações foram observadas em $2\Theta = 34,6$ e $59,3$.

Os difratogramas dos materiais preparados contendo 20% de SZr preparados pelo método de síntese a seco (CABC/SZr-S20%) e pelo método de impregnação (CABC/SZr-I20%) não apresentaram diferenças perceptíveis, contendo difrações em $2\Theta = 34,6$; $59,3$ e $71,6$, todas referentes a fase tetragonal.

A princípio, o método de síntese a seco apresenta a vantagem de ser mais rápido e simples quando comparado com o método de impregnação, no qual o material é produzido em duas etapas, a primeira com a produção da SZr e a segunda, a impregnação propriamente dita. No método de síntese a seco, a SZr é sintetizada diretamente no CABC, minimizando o tempo e o custo do preparo.

3.5 Análise termogravimétrica

As curvas de TG-DTG das amostras SZr, CABC e compósitos CABC/SZr podem ser observadas nas Figuras 12a – 12e

Para a SZr (Figura 12 a), quatro zonas de perda de massas podem ser observadas. Nas temperaturas entre 25° - 210°C , a perda de 10% de massa é relativa a processos de desidratação e desidroxilação, respectivamente. As perdas de massas referentes ao grupo sulfato (34%) são observadas entre as temperaturas 531° - 1.100°C . Três picos podem ser considerados nesta região, devido à decomposição de espécies SO_4^{2-} a SO_3 . O primeiro pouco intenso, referente à perda de 2%, centrado na curva de DTG em 531°C , provavelmente devido ao início da decomposição dos grupos sulfatos menos estáveis; o segundo, mais intenso, centrado em 697°C , responsável por 30,5% de redução de massa e o último, mais amplo e pouco acentuado (2,1%), centrado em torno de 905°C . Garcia (2006), utilizando a mesma rota sintética para a preparação da zircônia sulfatada, também encontrou altas perdas de massas referentes à

decomposição dos grupos sulfatos, 40,7%, em torno de 600° a 750°C. Ainda, Noda et al. (2007), estudando a preparação de zircônias sulfatadas por diferentes rotas sintéticas, obtiveram perdas em torno de 20% nas mesmas faixas de temperatura. Entretanto, menores valores foram encontrados por Sun et al. (2005), cerca de 7,7% de perda, referentes ao grupos sulfatos. Contudo, segundo o próprio autor, maiores perdas de massa relativas a grupos sulfatos podem ser relacionadas a maiores quantidades de sítios ácidos.

Correlacionando os resultados obtidos pelas análises termogravimétricas e por difratometria de raios X, é interessante observar que a calcinação da amostra a 600°C levou à formação de uma fase predominantemente tetragonal, temperatura limitante observada no termograma para a perda de sulfato. Possivelmente, processos de sínteses com temperaturas de calcinação maiores de 600°C levam à formação de fase monoclinica.

Foi possível verificar que ocorreu a formação dos compósitos, comparando os seus termogramas com o do carvão CABC puro, as quais apresentam um perfil diferente. Para o CABC (Figura 12b), verifica-se uma pequena perda de massa entre 25°C a 100°C (6 %) referente à água de hidratação. A perda de massa de 92% ocorreu entre 260°-550°C, com um pico na curva de DTG centrado em 471°C.

Os compósitos CABC-SZr-S20% e CABC-SZr-I20% (Figura 12c e 12d) obtiveram perdas de massas totais de aproximadamente 80% e 85%, respectivamente, ambas menores que a do CABC (98,2%), um indicativo da presença de SZr no material. Para esses materiais, o pico intenso centrado entre 503° e 506°C foi relacionado à perda de massa referente à decomposição do carvão. As perdas referentes aos grupos sulfatos foram atribuídas aos picos em torno de 596-577, entretanto, para os dois materiais, uma perda de apenas 1,8% e 3,4% foi observada, respectivamente.

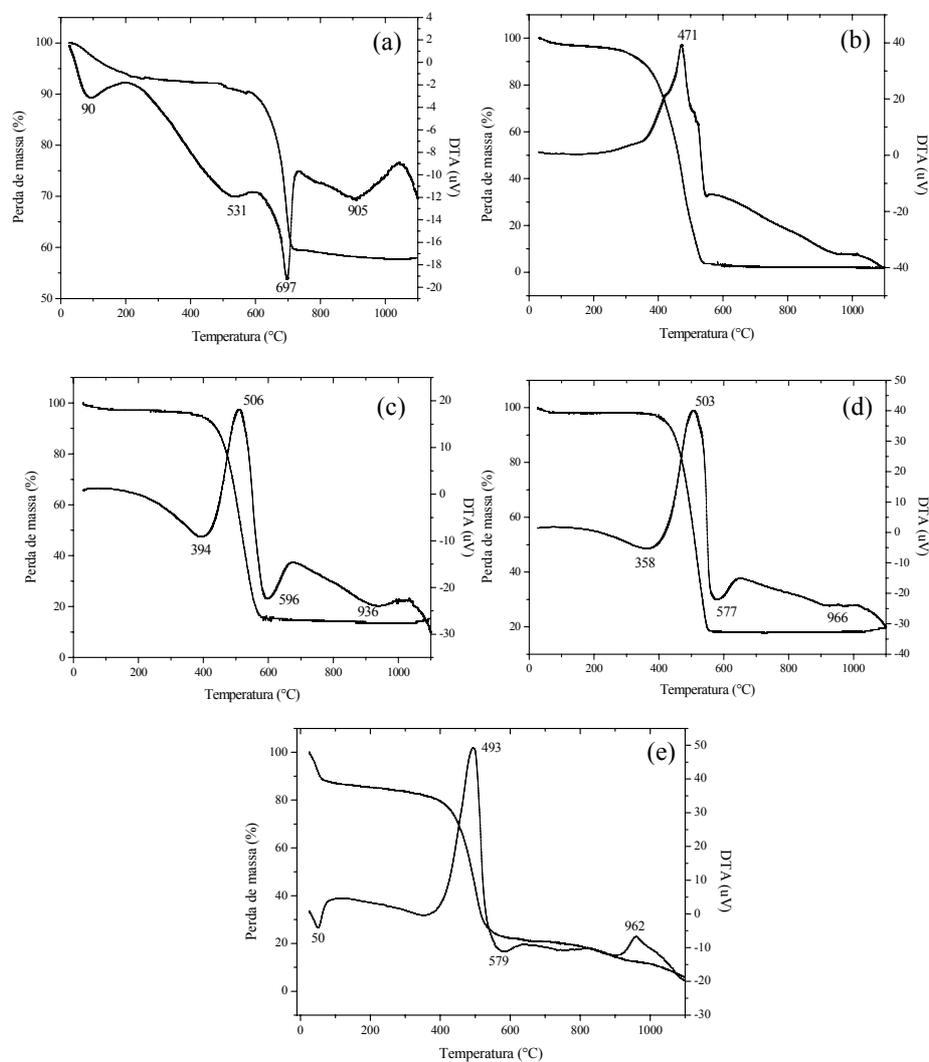


Figura 13 Curvas termogravimétricas das amostras (a) zircônia sulfatada (SZr), (b) carvão ativado da borra de café (CABC), (c) CABC impregnado com 20% de SZr (CABC/SZr-I20%), (d) CABC sintetizado com 20% de SZr (CABC/SZr-S20%) e (e) CABC impregnado com 20% de SZr sem calcinar (CABC/SZr-I20%SC)

Em contrapartida, para o compósito obtido sem a etapa de calcinação (CABC/SZr-I20%SC) (Figura 12e), maiores perdas referentes ao sulfato foram alcançadas, em torno de 579° e 962°C, totalizando 10,8%. Um ponto importante é que, do total, 6,4% da massa foram perdidos em torno de 962°C, provavelmente devido a uma maior estabilidade dos grupos sulfatos proporcionados pelo CABC.

Os compósitos, independente do processo de preparo, apresentaram perdas de massa referentes ao carvão e ao sulfato. No entanto, observa-se que a formação do compósito leva à perda de sulfatos em diferentes temperaturas, caracterizando a formação de um novo material com propriedades diferentes de seus precursores.

3.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Na Figura 14 estão presentes os espectros de FTIR da zircônia (ZrO_2) e da zircônia sulfatada (SZr).

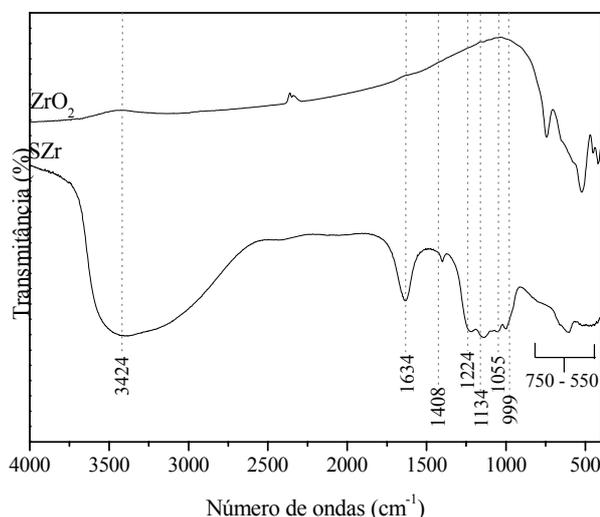


Figura 14 Espectro de infravermelho da zircônia (ZrO_2) e zircônia sulfatada (SZr)

Em ambos os espectros, SZr e ZrO_2 (Figura 13), pode se observar a presença de bandas na região de número de ondas baixos, entre 750 e 550 cm^{-1} , que são atribuídas à ligação Zr-O.

A confirmação da presença de sulfato da SZr pode ser observada pelo aparecimento de bandas entre 1.400 e 1.000 cm^{-1} , as quais são ausentes no espectro do óxido não sulfatado.

No espectro da SZr, as principais bandas encontradas foram em 1.408, 1.224 cm^{-1} , 1.134, 1.055 e 999 cm^{-1} . A banda presente em 1.408 cm^{-1} é um indicativo da presença de SO_3 e é relacionada ao sulfato com um caráter covalente (LI et al., 2005). Todas as outras bandas, 1.224, 1.134, 1.055 e 999 cm^{-1} , são características de um íon sulfato bidentado coordenado a um cátion metálico (GANAPATI; YADAV; NAIR, 1999; PEREIRA et al., 2008). Essa estrutura, provavelmente, é responsável pelo aumento da acidez de Lewis do

Zr⁴⁺, devido ao efeito indutivo enxofre-oxigênio (GANAPATI; YADAV; NAIR, 1999).

O espectro de FTIR da SZr também apresenta duas outras bandas, uma intensa e larga em torno 3.424 cm⁻¹, atribuída à hidratação da amostra e a outra em, aproximadamente, 1.635 cm⁻¹, que é relativa à deformação HOH, também atribuída à presença de água, no entanto, coordenada ao material.

Os espectros apresentados abaixo (Figura 15) são referentes aos compósitos CABC/SZr.

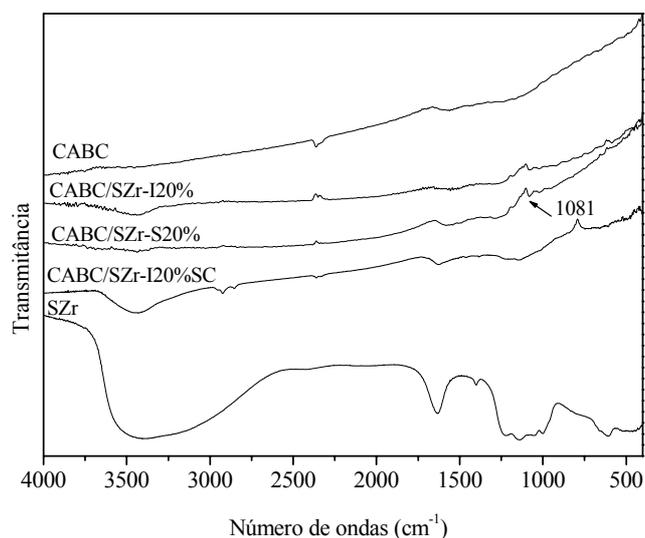


Figura 15 Espectro de infravermelho do carvão ativado da borra de café (CABC), CABC impregnado com 20% de SZr (CABC/SZr-I20%), CABC sintetizado com 20% de SZr (CABC/SZr-S20%), CABC impregnado com 20% de SZr sem calcinado (CABC/SZr-I20%SC) e zircônia sulfatada (SZr)

Observa-se uma pequena modificação para os compósitos na região de 1.300 a 1.000 cm^{-1} , uma banda de baixa intensidade, mas ausente no espectro do CABc pode ser observada em 1.081 cm^{-1} , caracterizando a presença de SZr.

A baixa intensidade dessas bandas e a ausência de bandas na região de 1.200 cm^{-1} no espectro do CABc/SZr é, provavelmente, devido à alta absorção do carvão ativado em todos os comprimentos de onda, o que dificulta a análise de compósitos produzidos com esse material a partir de FTIR.

3.7 Estudo da estabilidade da SZr

Na literatura, existem alguns relatos sobre a desativação da SZr em reação, no entanto, durante a execução dos experimentos, verificou-se que a SZr perdia sua atividade com o tempo. Sendo assim, foram feitos estudos sobre a possibilidade de reativação térmica do material.

Após 60 dias do preparo da SZr (SZr_{DES}), período no qual a desativação foi observada devido à diminuição da atividades em testes catalíticos, a SZr_{DES} foi submetida a tratamentos térmicos, durante 1 horas, em diferentes temperaturas (150°C, 300°C e 600°C). Os resultados da reativação da SZr_{DES} foram acompanhados por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) e os espectros são mostrados na Figura 16.

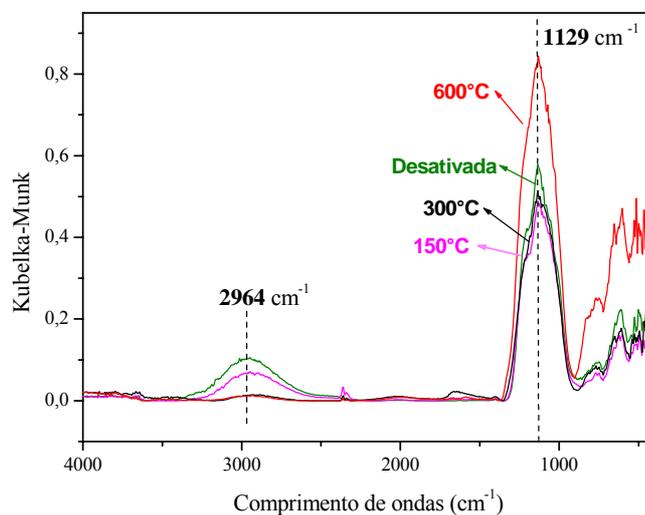


Figura 16 Espectros de DRIFTS para as amostras de SZr, desativada e reativada a 150°, 300° e 600°C

É possível observar claramente que o aumento da temperatura de reativação faz com que ocorra uma diminuição da banda em 2.964 cm⁻¹, que é referente à água e um aumento da banda em 1.129 cm⁻¹, que é referente ao íon sulfato coordenado ao cátion zircônio. Comparando-se os espectros da amostra desativada com os das amostras após o tratamento térmico, nota-se que o espectro da SZr reativada a 150°C é praticamente idêntico ao da amostra desativada. Observa-se também que a calcinação a 300°C é capaz somente de diminuir a quantidade de água coordenada ao material (diminuição da banda em 2.964 cm⁻¹), mas nenhuma diferença ocorre em relação à banda em 1.129 cm⁻¹. No entanto, o espectro da SZr calcinada a 600°C apresenta uma banda extremamente intensa em 1.129 cm⁻¹, quando comparado aos demais materiais, ou seja, à temperatura de 600°C é capaz reordenar o sulfato ao zircônio e, possivelmente, reativá-la.

Por meio desse resultado, observa-se que a desativação da zircônia sulfatada ocorre devido à coordenação da água ao zircônio e/ou ao oxigênio do grupo sulfato. A SZr não hidratada, quando em fase tetragonal, apresenta uma ordem de ligação sulfato-oxigênio em torno de 2. Com a hidratação, a ordem de ligação do sulfato-oxigênio passa a ser menos que dois (em torno de 1 e meio), devido ao efeito indutivo da molécula de água, diminuindo sua força ácida (Figura 17).

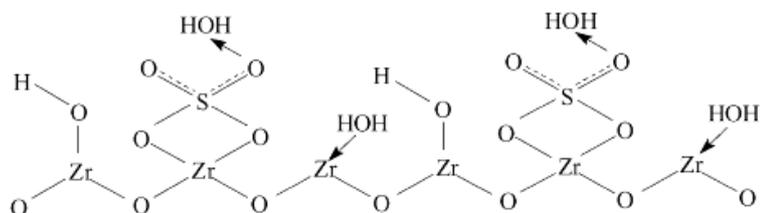


Figura 17 Estrutura proposta para a zircônia sulfatada em fase tetragonal e hidratada. Adaptado de (NODA et al., 2007)

4 CONCLUSÃO

A borra de café se mostrou um excelente precursor para a produção de carvão ativado utilizando como agente ativante o K_2CO_3 . O CABC apresentou uma textura microporosa com alta área superficial e capacidade de adsorção de azul de metileno.

Os compósitos também apresentaram alta área superficial, independente do método de preparação (impregnação ou síntese) e concentração de SZr, provavelmente devido à alta dispersão da SZr na superfície do CABC, fato que corrobora com a análise por MEV.

As análises de raios X mostraram que a fase tetragonal era predominante, tanto na SZr como nos compósitos. Fato extremamente importante, já que essa fase está ligada com a presença de sulfato na superfície da SZr e pode ser relacionada à alta acidez do material.

Por meio das análises termogravimétricas, verificou-se que 34% da composição da SZr deve-se à presença de sulfatos. Com base na porcentagem de impregnação da SZr no CABC (20%), o compósito CABC/SZr-ISC apresentou altos teores de grupos sulfatos, 10,8%. Por outro lado, para os materiais preparados com a etapa de calcinação, CABC/SZr-I e CABC/SZr-S, baixos teores foram encontrados (1,8% e 3,4%, respectivamente), sugerindo que os grupos sulfatos poderiam ser perdidos durante esse processo. Outro ponto importante revelado pelas análises termogravimétricas é que os grupos sulfatos presentes no CABC/SZr-ISC são mais estáveis. Para este material, os sulfatos são perdidos em temperaturas mais altas do que as observadas para a perda destes grupos na SZr.

As análises realizadas por espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho (DRIFTS) mostraram que a desativação SZr com o tempo

ocorre devido à coordenação da água ao zircônio e/ou ao oxigênio do grupo sulfato. Contudo, calcinação a 600°C, durante 1 hora, foi capaz de reativá-la.

REFERÊNCIAS

- AKKARI, R. et al. Synthesis and characterization of mesoporous silica-supported nano-crystalline sulfated zirconia catalysts prepared by a sol-gel process: Effect of the S/Zr molar ratio. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 328, n. 1, p. 43-51, Aug. 2007.
- ARANA, J. M. R. R.; MAZZOCO, R. R. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto black stone cherries prepared by chemical activation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 180, n. 1-3, p.656-661, April. 2010.
- ARATA, K.; HINO, M. Solid catalyst treated with anion: XVIII. Benzoylation of toluene with benzoyl chloride and benzoic anhydride catalysed by solid superacid of sulfate-supported alumina. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 59, n. 1, p. 197-204, Mar. 1990
- BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation**. New York: Elsevier, 2006. v. 7, 571 p.
- BESTANI, F. J. et al. Gallic acid degradation in aqueous solution of phenyl-urea herbicides in waters. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 138, n. 2, p. 278-287, 2008.
- CASTRO, C. S. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso**. 2009. 92 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.
- CHUAH, G. K. et al. Preparation conditions on the surface area of zircônia. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 145, n. 1/2, p. 267-284, Oct. 1996.
- COUTO, G. M. **Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados**. 2009. 89 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

DABDOUB, J. M.; BRONZEL, J. L.; RAPIN, M. R. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 776-792, maio 2009.

DU, Y. et al. Synthesis of sulfated silica-doped tin oxides and their high activities in transesterification. **Catalysis Letters**, Basel, v. 124, n. 1/2, p. 133-138, Aug. 2008.

GANAPATI, D. Y.; YADAV, G.; NAIR, J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 33, n. 1, p. 1-48, Dec. 1999.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. **Journal of the Chemical Society**, London, v. 111, p. 3973-3993, 1960.

HAMEED, B.H.; DIN, A.T.M.; AHMAD, A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.141, n.3, p. 819-825, March, 2007

HINO, M.; ARATA, K. Catalytic activity of iron oxide treated with sulfated ion for dehydration of 2-propanol and ethanol and polymerization of isobutyl vinyl ether. **Chemistry Letters**, Tokyo, v. 8, n. 5, p. 477-480, 1979.

LI, X. et al. **Oxidative Activation of *n*-Butane on Sulfated Zircônia**. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 127, n. 46, p. 16159-16166, Nov. 2005.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of solids**. New York: Oxford University, 1994.

NODA, L. K. et al. Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO₂ prepared by two synthesis routes. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 44, n. 1, p. 101-107, May 2007.

PEREIRA, A. L. C. et al. Effect of iron on the properties of sulfated zirconia. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 334, n. 1/2, p. 187-198, Jan. 2008.

PEREIRA, E. et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como ativante. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, Nov./dez. 2008.

REDDY, B. M.; PATIL, M. K. Organic syntheses and transformations catalyzed by sulfated zirconia. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n. 6, p. 2185-2208, May 2009.

REFFAS, A. et al. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 175, n. 1-3, p. 779-788, october. 2010

SUN, Y. et al. Solvent-free preparation of nanosized sulfated zirconia with brønsted acidic sites from a simple calcination. **Journal of physical chemistry. B**, Washington, v. 109, n. 7, p. 2567-2572, Feb. 2005.

VARTULI, J. C. et al. Characterization of the acid properties of tungsten/zirconia catalysts using adsorption microcalorimetry and n-pentane isomerization activity. **Journal of Catalysis**, New York, v. 187, n. 1, p. 131-138, Oct. 1999.

ZUO, S. et al. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. **Fuel Processing Technology**, v.90, n. 7/8, p.994-1001, April, 2009.

CAPÍTULO 3

ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS UTILIZANDO ZIRCÔNIA SULFATADA E COMPÓSITOS CARVÃO ATIVADO/ZIRCÔNIA SULFATADA COMO CATALISADORES

RESUMO

Catalisadores ácidos sólidos têm sido extensamente estudados para serem empregados em processos de produção de biodiesel. Por meio desses catalisadores, ésteres monoalquílicos podem ser obtidos tanto por reações de esterificação como por reações de transesterificação, permitindo, assim, que óleos com maiores teores de ácidos graxos livres. Neste trabalho, a zircônia sulfatada e os compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada produzidos pelo método de impregnação com e sem etapa de calcinação (CABC/SZr-I e CABC/SZr-I SC) e pelo método de síntese da SZr sobre o carvão (CABC/SZr-S) foram utilizados como catalisadores em reações de esterificação de ácidos graxos. As reações de esterificação foram realizadas a 70° e 100°C, variando-se o tempo e a concentração dos catalisadores. As quantidades utilizadas nos experimentos foram 0,5 g de ácido láurico, 4 g de metanol (5,06 mL) e 2%, 5% e 10% de catalisador (em relação à massa de ácido láurico). Um teste de esterificação de ácido láurico também foi desenvolvido em meio de óleo vegetal. Para isso, foi preparada uma solução de óleo de soja/20% ácido láurico e as reações desenvolvidas nas mesmas condições citadas anteriormente. A SZr se mostrou muita ativa nas reações de esterificação, conversões maiores que 90% foram obtidas após 2 horas de reação. A atividade do compósito CABC/SZr-I-SC foi de até 92%, contudo, esta mostrou-se diretamente relacionada com o tempo e a temperatura reacional. O CABC/SZr-I e o CABC/SZr-S foram pouco ativos nas reações de esterificação. Isso pode ser atribuído à baixa acidez por consequência da perda de sulfato durante o processo de produção, na etapa de calcinação.

Palavras-chave: Catálise ácida. Esterificação. Biodiesel.

ABSTRACT

Solid acid catalysts have been extensively studied to be employed in biodiesel production processes. Through these catalysts, monoalkylesters can be obtained by esterification and transesterification reactions, allowing the use of more economically available oils. The objective was to use sulfated zirconia (SZr) and activated carbon/sulfated zirconia composites produced by impregnation method with or without heating treatment step (CABC/SZr-I and CABC/SZr-I SC) and by the method of synthesis of SZr on the carbon (CABC/SZr-S) as catalysts in the esterification reactions of fatty acids. The esterification reactions were performed at 70 and 100°C, varying the reaction time and amount of catalysts. In a typical experiment 0.5 g of lauric acid, 4 g of methanol (5.06 mL) and 2, 5 and 10% catalyst (relative mass of lauric acid) were used. A esterification test of lauric acid was also performed using soybean vegetable oil media. For this, we prepared a solution of oil soybean oil/20% lauric acid and the reactions carried out under the same conditions mentioned above. The SZr presented very active in esterification reactions, conversions higher than 90% were obtained after 2 h of reaction. The activity of the composite CABC/SZr-I20% SC was up to 92%, however, this was directly related to time and temperature reactions. CABC/SZr-I and CABC/SZr-S were less active in esterification reactions, what could be attributed to its low acidity, due to loss of sulfate during the production process in heating treatment step.

Keywords: Acid catalysis. Esterification. Biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a catálise básica homogênea tem sido o processo industrial mais utilizado em todo mundo para a produção de biodiesel, entretanto, a utilização de catalisadores básicos exige que o óleo empregado seja refinado (menos que 1% de acidez) e todos os reagentes utilizados sejam anidros. Do contrário, parte do catalisador será utilizada para neutralizar os ácidos graxos presentes no óleo gerando grandes quantidades de sabões (SORIANO JÚNIOR; VENDITTI; ARGYROPOULOS, 2009). É devido a esses fatores que, mesmo com o processo industrial estabelecido, ainda existe uma grande procura por um processo ideal, o qual consiga transformar qualquer matéria-prima, independente de sua origem (animal, vegetal, residual ou não) (DABDOUB; BRONZEL; RAPIN, 2009).

Uma alternativa ao processo de produção de biodiesel é a catálise ácida. A grande vantagem da catálise ácida é que ésteres monoalquílicos (biodiesel) podem ser obtidos tanto por reações de esterificação dos ácidos graxos como por reações de transesterificação dos triglicerídeos, possibilitando a utilização de matérias-primas de baixa qualidade, as quais contêm grandes quantidades de ácidos graxos livres e, portanto, mais viáveis economicamente. Nesse contexto, os catalisadores heterogêneos, principalmente sólidos ácidos, destacam-se por serem menos corrosivos e, especialmente, por poderem ser reutilizados e utilizados em processos contínuos (CARMO et al., 2009).

Diversos catalisadores sólidos ácidos que têm sido estudados em reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de triglicerídeos, tais como os de titânia sulfatada (ROPERO-VEJA et al., 2010), poliestireno sulfonado (GROSSI et al., 2010), resinas Amberlyst® 15 (LÓPEZ et al., 2005), Nafion (NI; MEUNIER, 2007) heteropoliácidos heterogêneos (CAETANO et al., 2008) e zircônias modificadas (GARCIA, 2006; LÓPEZ et al., 2005, 2008), entre

outros. Dentre esses catalisadores, a zircônia sulfatada tem recebido bastante atenção, devido à sua superacidez e à elevada atividade em diversos tipos de reações de interesse industrial (REDDY; PATIL, 2009).

Nesta parte do trabalho, a zircônia sulfatada e os compósitos zircônia sulfatada/carvão ativado preparados foram utilizados como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação de ácido graxo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Produção dos catalisadores

Os catalisadores utilizados nas reações de esterificação de ácido láurico foram carvão ativado da borra de café (CABC), zircônia sulfatada (SZr), CABC/SZr- S20%, CABC/SZr-I20% e I20%SC obtidos nos itens 2.2.2 e 2.2.3, respectivamente.

O óxido de zircônio utilizado foi obtido por calcinação do oxiclreto de zircônio, a 600°C, por 5 horas.

2.2 Teste de acidez

A acidez dos catalisadores foi obtida por meio de titulação. Para isso, 100 mg do material foram deixados em contato com 0,020 L de NaOH 0,1 mol L⁻¹, por 3 horas, sob leve agitação. Após esse período, foram retiradas alíquotas da solução básica e estas foram tituladas com HCl 0,1 mol L⁻¹, para verificar a quantidade de NaOH que reagiu com o material. A acidez foi determinada em mmol de H⁺ por grama de material.

2.3 Esterificação de ácido graxo – ácido láurico

As reações de esterificação foram realizadas utilizando como ácido graxo, o ácido láurico e como o álcool, o metanol.

2.3.1 Síntese do padrão de éster metílico

O éster metílico de ácido láurico foi sintetizado via catálise ácida homogênea. A representação estrutural do ácido láurico é mostrada na Figura 1.

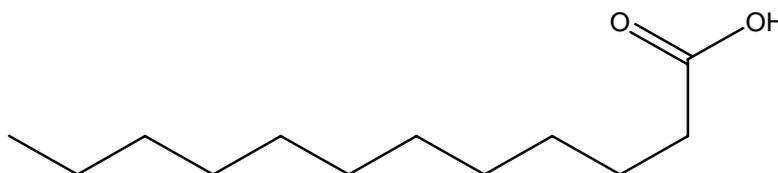


Figura 1 Representação estrutural do ácido láurico

Aproximadamente 20 mL de metanol, 20 g do ácido láurico e 2 g de ácido sulfúrico (10% em relação à massa de ácido láurico) foram adicionados a um balão equipado com condensador de refluxo. A mistura foi mantida sob agitação, na temperatura de refluxo do metanol, por 2 horas.

Para isolar o produto, foram adicionados, inicialmente, 50 mL de hexano. A fase orgânica foi lavada com água até o meio aquoso tornar-se neutro. A fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro, filtrada e submetida à evaporação do hexano. Posteriormente, os ésteres gerados foram destilados. Com o produto obtido, construiu-se uma curva analítica, a qual foi utilizada para quantificar as conversões do ácido láurico

2.3.2 Reação de esterificação de ácido láurico

As reações de esterificação foram realizadas em sistema fechado, de acordo com o esquema apresentado na Figura 2. Utilizaram-se tubos de vidro

com tampa de rosca, os quais foram colocados em um reator com agitação elíptica e controle de temperatura. As reações foram conduzidas a 70° e 100°C, sob agitação de 300 rpm, durante 24 horas. Para os ensaios, a proporção ácido graxo:metanol foi de 1:50 e diferentes concentrações de catalisador foram testadas. As quantidades utilizadas nos experimentos foram 0,5 g de ácido láurico, 4 g de metanol (5,06 mL) e 2%, 5% e 10% de catalisador (em relação à massa de ácido láurico).

Os catalisadores testados foram SZr, CABC/SZr- S20%, CABC/SZr- I20%, CABC e ZrO₂.

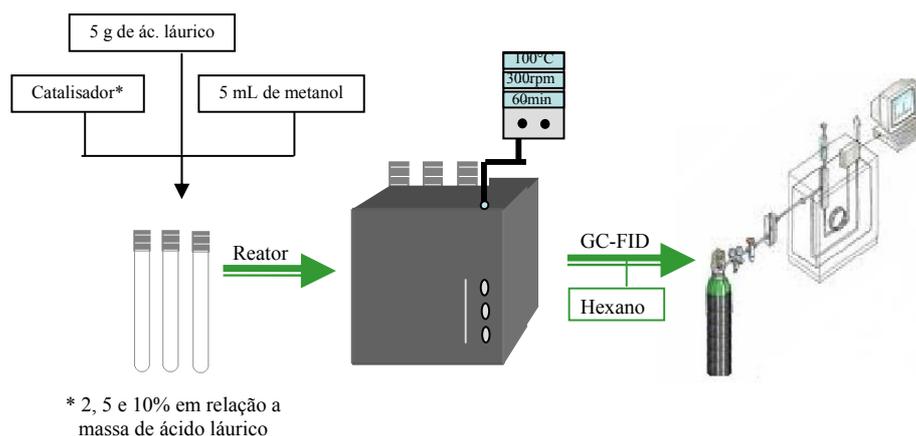


Figura 2 Esquema representativo da reação de esterificação de ácido láurico utilizando zircônia sulfatada (SZr), zircônia (ZrO₂), carvão ativado da borra de café (CABC), CABC impregnado com 20% de SZr (CABC/SZr-I20%), CABC sintetizado com 20% de SZr (CABC/SZr-S20%) e CABC impregnado com 20% de SZr- sem calcinar (CABC/SZr-I20%SC)

2.3.2.1 Cinética de esterificação de ácido láurico

A cinética de reação foi realizada para os catalisadores SZr e CABC/SZr-I20%SC, utilizando uma temperatura reacional de 100°C. As reações foram desenvolvidas da mesma forma citada no item 2.3.2, entretanto, alíquotas foram retiradas em 0,5, 1, 2, 3, 4 e 6 horas, diluídas em hexano e analisadas por cromatografia em fase gasosa.

2.3.3 Reação de esterificação de óleo de soja/20% ácido láurico

As reações de esterificação do óleo de soja/20% ácido láurico foram desenvolvidas como relatado no item 2.3.2.

Os ensaios foram realizados à temperatura de 100°C, nas seguintes proporções: 0,334 mL de metanol (8,25 mmol), 0,1837g de ácido láurico (0,9 mmol) e 0,92 g de óleo de soja comercial. Os catalisadores foram I20%SC (0,01837 g) e SZr (0,0037 g). Foi realizada uma cinética de reação, na qual alíquotas foram retiradas em 0,5, 1, 2, 3, 4 e 6 horas, diluídas em hexano e analisadas por cromatografia gasosa.

2.4 Quantificação dos ésteres metílicos por cromatografia gasosa

A porcentagem de conversão de ácido láurico em laureato de metila foi determinada por cromatografia em fase gasosa, utilizando uma curva analítica produzida com o padrão obtido no item 2.3.1. As análises foram realizadas utilizando um aparelho GC-2010 Shimadzu, equipado com um detector de ionizações de chama (FID), um injetor automático e uma coluna SP 2560 (100 m X 0,25 mm X 0,20 µm). A temperatura inicial do forno foi de 150°C, a qual permaneceu por 5 minutos. Em seguida, a temperatura foi elevada para 240°C,

com uma taxa de aquecimento de 15°C por minuto, permanecendo nessa temperatura por mais 5 minutos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Teste de acidez

Os resultados de acidez dos materiais são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Valores de acidez dos materiais: zircônia sulfatada (SZr), zircônia (ZrO_2), carvão ativado da borra de café (CABC), CABC impregnado com 20% de SZr (CABC/SZr-I20%), CABC sintetizado com 20% de SZr (CABC/SZr-S20%), CABC impregnado com 20% de SZr- sem calcinar (CABC/SZr-I20%SC) e nióbia

Materiais	Concentração de H^+ (mmol/g)	Grupos sulfatos* (%)
SZr	9,1	34,0
ZrO_2	1,5	-
CABC	2,1	-
CABC/SZr-S20%	1,4	1,8
CABC/SZr-I20%	2,5	3,4
CABC/SZr-I20%SC	4,5	10,4
Nióbia (CARVALHO, 2009)	1,6	-

* Dados obtidos por análise termogravimétrica, cap 2, item 3.5

A acidez dos materiais foi expressa em mmol de H^+ por grama de catalisador. É interessante observar que o valor de acidez da zircônia sulfatada é cerca de seis vezes maior do que a do óxido não sulfatado, justificando, assim, sua maior atividade catalítica. Tentando estabelecer um parâmetro para os

resultados de acidez obtidos, na Tabela 1 também está presente o valor encontrado na literatura para a nióbia (CARVALHO, 2009), um óxido reconhecido por suas características ácidas. Nota-se que o valor de acidez da nióbia é similar ao da zircônia, mas bastante inferior ao da zircônia sulfatada.

Um fato que chamou a atenção foi o de que o compósito obtido pelo método de síntese (CABC/SZr-S20%) diminuiu a acidez quando comparado com o carvão. Possivelmente, no processo de síntese da SZr sobre o carvão, parte dos reagente precursores da SZr, oxicloreto de zircônio e sulfato de amônio pode ter reagido com grupos superficiais do CABC, diminuindo, assim, sua acidez.

Para o compósito CABC/SZr-I20%, apenas um aumento de 0,4 mmol de H^+ também foi obtido. Por outro lado, o compósito I20%SC obteve uma acidez de 4,5%. Este resultado está de acordo com o esperado, ou seja, um aumento de aproximadamente 20% foi obtido na acidez do carvão, após a impregnação da SZr. A diferença entre esses materiais é, principalmente, a etapa de calcinação realizada sob N_2 , a qual não está presente na síntese do I20%SC e interferiu na quantidade de grupos sulfatos no material.

É interessante observar que a acidez do material está inteiramente ligada à porcentagem de grupos sulfatos presentes nos catalisadores (Figura 3)

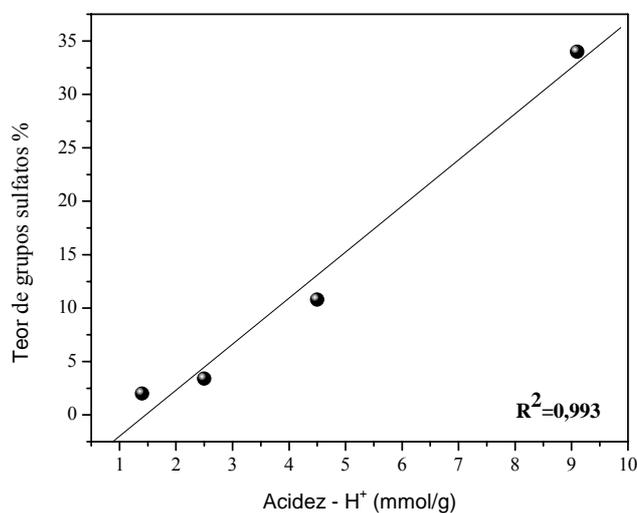


Figura 3 Correlação entre acidez e quantidades de grupos sulfatos presentes nos catalisadores

Existe forte relação entre as variáveis acidez e teor de sulfato, o que permite inferir que a baixa acidez encontrada para CABC/SZr-S20% e CABC/SZr-I20% está ligada à baixa quantidade de sulfatos em sua composição.

3.2 Reação de esterificação de ácido graxo – ácido láurico

Na Figura 4 são mostrados os resultados para os diferentes catalisadores na esterificação do ácido láurico. Os resultados apresentados foram obtidos das reações desenvolvidas a 70°C, por 24 horas, 2% e 10% de SZr e 10% para os demais materiais (em relação à massa de ácido láurico).

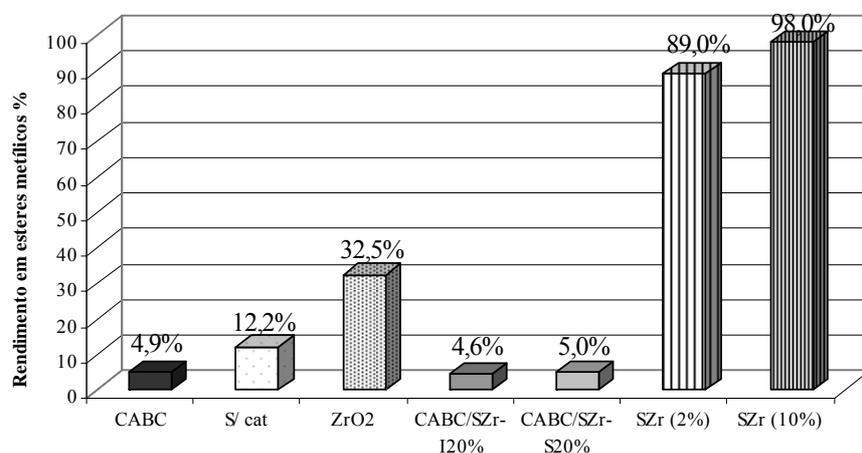


Figura 4 Rendimentos em ésteres metílicos obtidos nas reações de esterificação de ácido láurico sem catalisador (s/ cat) e para os catalisadores zircônia sulfatada (SZr), carvão ativado da borra de café (CABC), CABC impregnado com 20% de SZr (CABC/SZr-I20%), CABC sintetizado com 20% de SZr (CABC/SZr-S20%) e zircônia (ZrO₂), 70°C e 24 horas

O melhor resultado foi quando se utilizou SZr; 2% e 10% do catalisador levaram a altos rendimentos de laureato de metila, 89% e 98%, respectivamente. Para a reação desenvolvida utilizando a zircônia não sulfatada (ZrO₂), observa-se que a conversão foi de apenas 30%, mostrando que a sulfatação torna a zircônia mais ativa.

Observa-se que os compósitos CABC/SZr foram pouco ativos nas reações, com resultados comparáveis ao carvão puro (CABC). Esses resultados podem ser correlacionados com a baixa acidez apresentada por esses materiais (Tabela 1).

A partir desse resultado, suspeitou-se, então, que a inatividade dos compósitos poderia estar relacionada à perda de sulfatos durante a sua síntese, na etapa de calcinação com N₂ (que é utilizado na síntese dos compósitos para

que não ocorra a oxidação do carvão ativado). Dessa forma, para verificar o efeito da calcinação dos compósitos nas reações um material, foi produzido pelo método de impregnação, sem a etapa de calcinação e testado nas reações (CABC/SZr-I20% SC).

A reação realizada nas mesmas condições (Figura 4) teve uma conversão de 34%, entretanto, ainda baixa, quando comparada com os resultados obtidos utilizando 2% de SZr (quantidade de SZr presente em 10% do compósito) (Figura 5).

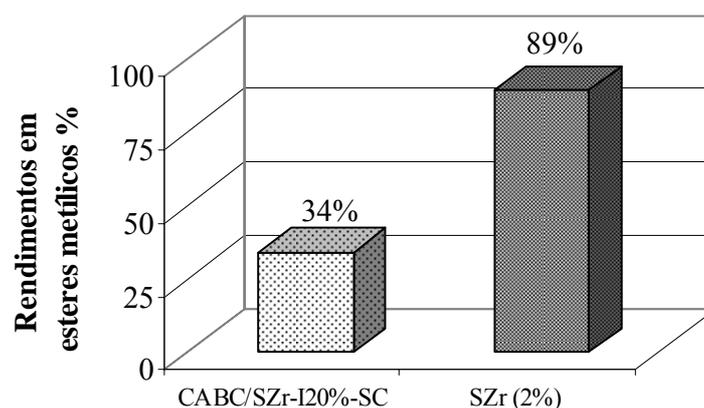


Figura 5 Rendimentos em ésteres metílicos, obtidas nas reações de esterificação de ácido láurico utilizando 10% de CABC/SZr-I20%SC (CABC impregnado com 20% de SZr sem calcinado) e 2% de SZr (zircônia sulfatada), a 70°C, durante 24 horas

Alguns autores (GARCIA, 2006; JUAN et al., 2007a; JUAN; ZHANG; YARMO, 2007) relataram que os melhores desempenho de catalisadores à base de SZr são encontrados em temperaturas entre 100°-135°C. Na esterificação do ácido oleico, utilizando zircônia sulfatada suportada em sílica ($ZrSO_4-SiO_2$),

Juan, Zhang e Yarmo (2007) alcançaram um máximo de conversão de 94%, entretanto, utilizando temperaturas entre 110°-120°C.

Sendo assim, um teste foi realizado, variando-se as concentrações dos catalisadores (2%, 5% e 10%) e aumentando a temperatura reacional de 70°C para 100°C (Figura 6).

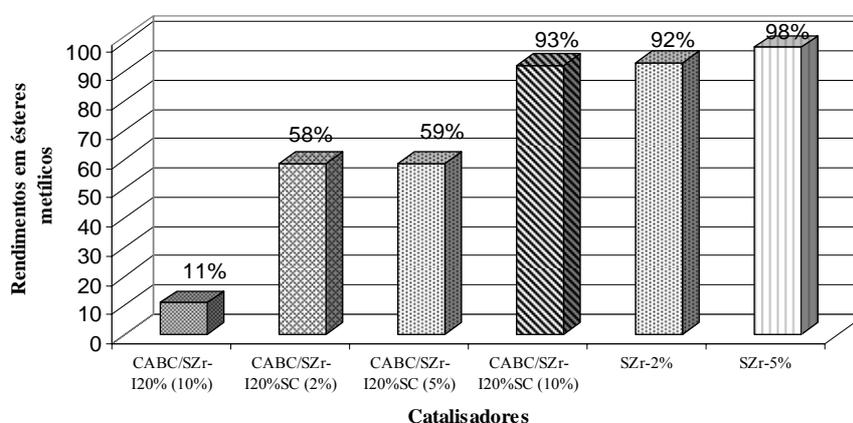


Figura 6 Rendimentos em ésteres metílicos obtidos nas reações de esterificação de ácido láurico utilizando 10% de CABC/SZr-I20% (CABC impregnado com 20% de SZr; 2%, 5% e 10% de CABC/SZr-I20%SC (CABC impregnado com 20% de SZr sem calcinado) 2% e 5% de SZr (zircônia sulfatada)

A atividade catalítica do compósito I20%SC foi intensificada com o aumento da temperatura de 70°C para 100°C. As concentrações de 2% e 5% levaram a conversões similares, em torno de 60%. Excelente resultado foi obtido com a utilização de 10% do I20%SC, com conversão de 93%. Ressalta-se que 10% de compósito representam 2% de SZr no meio reacional, sendo assim, baseado no resultado obtido utilizando 2% de SZr (93% de conversão), pode-se inferir que o compósito apresentou atividade catalítica similar à da SZr pura.

Esses resultados mostram que a atividade catalítica dos compósitos está ligada à temperatura reacional e à acidez e, conseqüentemente, à quantidade de grupos sulfatos presentes em sua composição.

Apesar de a dispersão da SZr não ter aumentado sua atividade catalítica, esse resultado é extremamente relevante, pois existem diversas vantagens que justificam a utilização de suportes catalíticos. Os suportes têm não só a função de aumentar atividade catalítica, mas também de proteger a fase ativa, adsorvendo componentes desativantes (envenenamento) preferencialmente e impedindo a perda de atividade do catalisador (CIOLA, 1981). Além disso, o suporte pode ligar-se quimicamente com a fase ativa, aumentando a sua estabilidade.

Observa-se que o compósito calcinado (I20%), mesmo com a temperatura reacional a 100°C, apresentou baixa conversão, confirmando que a inatividade desse material está ligada à perda de grupos sulfatos durante a etapa de calcinação.

O aumento da temperatura reacional também resultou em uma melhora da atividade da SZr. Contudo, a atividade da SZr já é bastante elevada na temperatura de 70°C e o ganho em ester é pequeno. Com o aumento da temperatura, a utilização de 2% de SZr passou de 89% para 93% de conversão.

Para se verificar a dependência da atividade dos catalisadores, SZr e I20%SC, com o tempo, as reações de esterificação foram realizadas variando-se o tempo de reação em 1, 2, 3, 4 e 6 horas. As cinéticas de reação obtidas são mostradas na Figura 7.

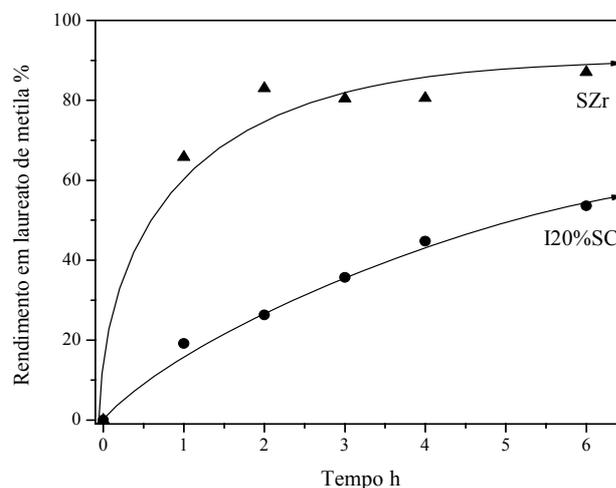


Figura 7 Cinética de esterificação do ácido láurico utilizando 10% de CABC/SZr-I20%SC (CABC impregnado com 20% de SZr sem calcinado) e 2% de SZr (zircônia sulfatada), a 100°C

A SZr atinge em torno de 90% de conversão em, aproximadamente, 2 horas. Para o I20%SC, um máximo de rendimento foi alcançado com 6 horas, sendo de 53%. Contudo, nota-se que, com 6 horas de reação, o equilíbrio não foi atingido e uma tendência crescente pode ser observada. Devido ao fato de o carvão ativado apresentar uma estrutura microporosa e partes dos sítios ativos estarem dentro desses poros, acredita-se que, para o I20%SC, longos tempos de reações são necessários, devido à acessibilidade e à difusão dos reagentes no catalisador.

Longos tempos de reação têm sido uma característica comum entre os catalisadores sólidos ácidos relatados na literatura. Díaz et al. (2001) utilizaram sílica mesoporosa funcionalizada com ácido sulfônico como catalisador e obtiveram boas conversões, em torno de 80%, somente depois de 8 horas de reação. Conversões máximas, próximas a 99%, foram alcançadas após 24 horas.

Ropero-Veja et al. (2010), trabalhando com titânia sulfatada obtida por diferentes rotas sintéticas, obtiveram em torno de 30% e 60% de conversão, após 2 horas de reação. Todavia, observaram que a conversão tinha uma tendência ascendente com o aumento do tempo reacional.

3.3 Reação de esterificação óleo de soja/20% ácido láurico

No processo de produção de biodiesel, ésteres monoalquílicos podem ser obtidos por meio de esterificação direta de ácidos graxos, ou por meio da esterificação e transesterificação simultânea de ácidos graxos e triglicerídeos em óleos vegetais. Atualmente, catalisadores ácidos têm sido utilizados em etapas de pré-esterificação de ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais, para que, posteriormente, os triglicerídeos possam ser convertidos em biodiesel por meio de catálise básica, sem que ocorra a formação de grandes quantidades de sabão.

Sendo assim, o comportamento dos catalisadores foi avaliado em relação à esterificação de ácidos graxos na presença de um óleo vegetal. O óleo de soja foi utilizado como matriz e a ele adicionado 20% (m/m) de ácido láurico. Os resultados são mostrados na Figura 8.

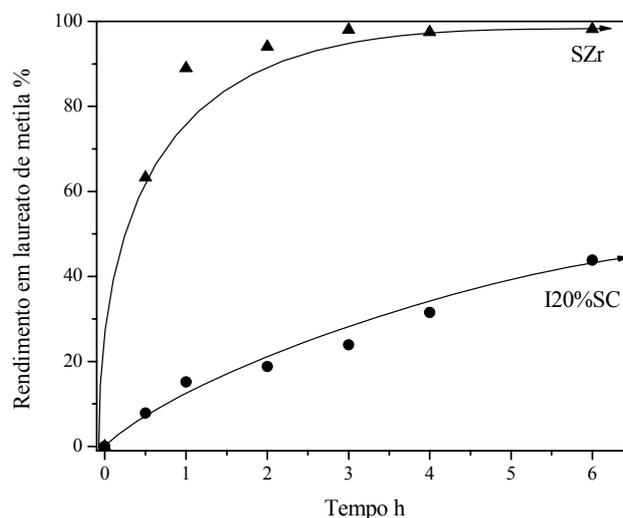


Figura 8 Cinética de esterificação da mistura óleo de soja/20% ácido láurico utilizando 10% de CABC/SZr-I20%SC (CABC impregnado com 20% de SZr sem calcinado) e 2% de SZr (zircônia sulfatada), a 100°C

Observa-se que, mesmo na presença de óleo, os catalisadores seguiram a mesma tendência. A SZr melhorou seu desempenho e o equilíbrio foi atingido entre 1 e 2 horas, com uma conversão de 94%, tendo um pequeno incremento até 97%-98%, após 3 horas. Como observado anteriormente, o I20%SC seguiu uma tendência crescente, atingindo, em 6 horas, 43% de rendimento em laureato de metila.

4 CONCLUSÃO

Na esterificação do ácido láurico, a zircônia sulfatada apresentou um excelente desempenho, mesmo com a utilização de temperaturas mais baixas. As melhores condições para SZr foi a utilização de 2%, temperatura reacional de 100°C e 2 horas de reação.

O compósito CABC/SZr-ISC apresentou elevada atividade, entretanto, bastante dependente do tempo reacional. Os compósitos preparados CABC/SZr-I e CABC/SZr-S não foram ativos nas reações de esterificação. A inatividade desses compósitos foi atribuída à baixa acidez, consequência da perda dos grupos sulfatos durante o processo de calcinação.

REFERÊNCIAS

- CAETANO, C. S. et al. Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 9, n. 10, p. 1996-1999, June 2008.
- CARMO, J. R. et al. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, London, v. 88, n. 3, p. 461-468, Mar. 2009.
- CARVALHO, K. T. G. **Síntese e modificação de óxidos de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação**: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais. 2009. 87 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.
- CIOLA, R. Catalisadores heterogêneos. In: CIOLA, R. (Ed.). **Fundamentos de catalise**. São Paulo: Moderna; Ed. Universidade de São Paulo, 1981. p. 15-28.
- DABDOUB, J. M.; BRONZEL, J. L.; RAPIN, M. R. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 776-792, maio 2009.
- DÍAZ, I. et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of MCM-41-type mesoporous silicas functionalized with sulfonic acid. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 205, n. 1/2, p. 19-30, Jan. 2001.
- GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- GROSSI, C. V. et al. Sulfonated polystyrene: a catalyst with acid and superabsorbent properties for the esterification of fatty acids. **Fuel**, London, v. 89, n. 1, p. 257-259, Jan. 2010.

JUAN, J. C. et al. Supported zirconium sulfate on carbon nanotubes as water-tolerant solid acid catalyst. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 42, n. 7, p. 1278-1285, July 2007a.

JUAN, J. C.; ZHANG, J.; YARMO, M. A. Structure and reactivity of silica-supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent-free condition. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 332, n. 2, p. 209-215, Nov. 2007.

LÓPEZ, D. E. et al. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 339, n. 1, p. 76-83, Apr. 2008.

LÓPEZ, D. E. et al. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 295, n. 2, p. 97-105, Nov. 2005.

NI, J.; MEUNIER, F. C. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 333, n. 1, p. 122-130, Dec. 2007.

REDDY, B. M.; PATIL, M. K. Organic syntheses and transformations catalyzed by sulfated zirconia. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n. 6, p. 2185-2208, May 2009.

ROPERO-VEJA, J. L. et al. Sulfated titania [TiO₂/SO₄²⁻]: a very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 379, n. 1/2, p. 24-29, May 2010.

SORIANO JÚNIOR, U. N.; VENDITTI, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. **Fuel**, London, v. 88, n. 3, p. 560-565, Mar. 2009.

CAPÍTULO 4

HIDRÓLISE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS UTILIZANDO UM SÓLIDO ÁCIDO COMO CATALISADOR

RESUMO

Atualmente, para a produção de etanol de segunda geração, dois processos têm sido desenvolvidos, a hidrólise ácida e a hidrólise enzimática. Entretanto, ambos necessitam de melhorias para se tornarem viáveis economicamente. O presente trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a utilização do sólido ácido, zircônia sulfatada (SZr) como catalisador em reações de hidrólise da celulose comercial, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos da colheita do feijão e torta de mamona. As reações de hidrólise foram realizadas em um reator com agitação orbital e controle de temperatura. As reações foram conduzidas a 120°C, 300 rpm, por 1 hora, variando-se a concentração de SZr entre 0,005 a 1 mmol de H⁺/mg de material lignocelulósico. As fermentações dos hidrolisados obtidos foram realizadas em tubos de ensaios, os quais foram mantidos a 28°C, durante 72 horas. Como agente fermentador foi utilizada a levedura *Saccharomyces cerevisiae* a uma concentração de 1gL⁻¹. Para verificar a ocorrência da fermentação, o teor de açúcares solúveis no hidrolisado foi analisado antes e após processo fermentativo. Estudos comparativos entre a SZr e HCl mostraram que a utilização de SZr pode ser até 70% mais eficiente na hidrólise da celulose comercial. Foi possível hidrolisar a celulose comercial, o bagaço de cana, a palha de feijão e a torta de mamona e produzir açúcares fermentáveis. Os teores de açúcares redutores encontrados foram 7,6 gL⁻¹; 24,7 gL⁻¹; 27,3 gL⁻¹ e 27,1 gL⁻¹ respectivamente. Para todos os materiais, os teores de furfurais totais foram baixos, variando de 0,06 a 0,4 gL⁻¹, sendo em torno de 8 vezes menores do que os relatados na literatura utilizando ácidos diluídos. Na produção do etanol, o melhor rendimento obtido foi para o bagaço de cana-de-açúcar, 4,24 gL⁻¹. Os resultados encontrados foram extremamente importantes e esse estudo apontou novos caminhos para a hidrólise, os quais possibilitariam a diminuição dos problemas causados pelos ácidos minerais diluídos.

Palavras-chave: sólido ácido. Hidrólise de materiais lignocelulósicos. Etanol de segunda geração.

ABSTRACT

Nowadays for the production of second generation ethanol two processes have been developed, acid hydrolysis and enzymatic hydrolysis. However, both need improvements to become economically viable. This study aimed to investigate solid acid sulfated zirconia (SZr) as catalyst in hydrolysis reactions of commercial cellulose, sugar cane bagasse, bean straw and castor bean seed cake. The hydrolysis reactions were performed in a reactor with orbital stirrer and temperature controller. The reactions were conducted at 120° C, 300 rpm for 1 h, varying the amount of SZr from 0.005 to 1 mmol H⁺/mg of lignocellulosic material. The fermentations were performed in test tubes, which were kept at 28° C for 72 h. *Saccharomyces cerevisiae* yeast was used as fermenting agent at a concentration of 1g L⁻¹. The content of soluble sugars in the hydrolyzate was analyzed before and after fermentation to verify the occurrence of the reaction. Comparative studies between SZr and HCl showed that the use of SZr can be up to 70% more efficient on hydrolysis of commercial cellulose. It was possible to hydrolyze commercial cellulose, bagasse, straw bean and castor bean seed cake and produce fermentable sugars. The levels of reducing sugars found were 7.6 gL⁻¹, 24.7 gL⁻¹, 27.3 gL⁻¹ and 27.1 gL⁻¹, respectively. The contents of total furfurals were low for all materials, ranging from 0.06 to 0.4g.L⁻¹, and about 8 times lower than those reported in the literature using diluted acids. In ethanol production the best yield was obtained for sugar cane bagasse, 4.24 gL⁻¹. The results were extremely important and this study found new ways to hydrolysis, which could decrease the problems caused by mineral acids.

Keywords: Solid acids. Hydrolysis of lignocellulosic materials. Second generation ethanol.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o país que mais avançou na tecnologia e na produção do etanol (clássico), seguido pelo EUA e, em menor escala, pela Argentina. Entretanto, o crescimento da demanda por etanol, aliado às preocupações com o avanço de fronteiras agrícolas e concorrência direta e indireta com a alimentação humana e animal tem apontado para a necessidade de novas tecnologias para a produção de etanol, o etanol de segunda geração, obtido a partir de materiais lignocelulósicos. A importância da produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos decorre da possibilidade de se utilizar matérias-primas de baixo custo, tais como resíduos agroindustriais, tornando-se possível aumentar a produção sem aumentar a área plantada.

Estima-se que, nos próximos anos, o mundo vai dispor de mais de 1 bilhão de tonelada de resíduos agroindustriais, os quais poderiam ser utilizados para a produção de etanol. No Brasil, somente com o aproveitamento do bagaço e da palha da cana-de-açúcar seria possível triplicar a quantidade de etanol produzido por tonelada de cana cortada, isso sem contar demais resíduos agroindustriais provenientes de outras culturas, como café, feijão, milho e soja, entre outros.

O processo de produção de etanol de segunda geração consiste, primeiramente, em hidrolisar os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) em monossacarídeos (açúcares fermentáveis) que serão convertidos por processos de fermentação, da mesma forma que é feita no processo clássico.

Contudo, a produção de etanol celulósico representa um desafio em termos de desenvolvimento de uma tecnologia comercialmente viável à conversão. Dois processos têm sido desenvolvidos, a hidrólise ácida e a hidrólise enzimática, entretanto, a hidrólise com ácidos minerais necessita de altas temperaturas e equipamento resistente à corrosão, ao passo que as enzimas

apresentam altos custos, longos tempos de reação (até sete dias) e indisponibilidade comercial (CANETTIERI et al., 2007; SAXENA; ADHIKARI; GOYAL, 2009). Logo, se torna claro que o aproveitamento da biomassa lignocelulósica exige nova tecnologia que viabilizem o processo de hidrólise para torná-lo mais competitivo.

Muitos estudos têm sido direcionados para o desenvolvimento de novos catalisadores sólidos ácidos que possam ser aplicados de maneira mais eficiente que os ácidos minerais. O uso de catalisadores sólidos ácidos oferece significativas vantagens econômicas e ambientais. Estes geram menos efluentes, podem ser reutilizados, diminuem problemas de corrosão dos reatores e são mais facilmente manipuláveis (REDDY; PATIL, 2009; ZANG; ZHAO, 2009). Nos últimos anos, vem crescendo o interesse pela utilização desses catalisadores na conversão de celulose em açúcares solúveis. Rinaldi, Palkovits e Schth (2008) relataram que a celulose poderia ser despolimerizada utilizando resinas ácidas na presença de líquidos iônicos, mas os principais produtos obtidos foram celuoligômeros, não fermentáveis. Por outro lado, Zhang e Zhao (2009) obtiveram bons resultados na degradação da celulose comercial utilizando zeólitas e líquidos iônicos, entretanto, altas temperaturas (180°C) foram necessárias.

Sendo assim, este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a utilização do sólido ácido, zircônia sulfatada como catalisador em reações de hidrólise da celulose comercial e dos resíduos agroindustriais, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos da colheita do feijão (palha de feijão) e um dos resíduos da cadeia produtiva do biodiesel, a torta de mamona.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais lignocelulósicos

As reações de hidrólise foram desenvolvidas utilizando-se celulose microcristalina (Merck), bagaço de cana-de-açúcar, palha de feijão e torta de mamona. Os materiais lignocelulósicos foram obtidos na Universidade Federal de Lavras. Os resíduos foram secos e moídos. Para as análises, foi utilizado o material que passou pela peneira de 40 Mesh e ficou retido na de 60 Mesh (granulometria entre 2,5 e 4,2 mm).

2.1.2 Holocelulose da palha de feijão

A holocelulose da palha de feijão foi obtida seguindo-se o procedimento descrito por Browning (1963): 30 g (com precisão de 0,1 mg) de palha de feijão previamente secos a 105°C foram colocados em um Erlenmeyer de 500 mL, juntamente com 30 mL de uma solução de clorito de sódio 30% (m/v) e 30 mL de uma solução de ácido acético (1:5, v/v). O Erlenmeyer foi tampado com outro de 125 mL invertido e o conjunto foi colocado em um banho termostaticado, a 70±5°C. A cada 45 minutos repetiu-se a adição de clorito de sódio e ácido acético, totalizando 5 vezes. A mistura foi resfriada até 5°C e filtrada em cadinho de vidro com placa porosa, previamente tarado. A holocelulose resultante foi lavada exaustivamente com água fria, metanol e, posteriormente, seca em estufa, a 105°C, até peso constante.

2.2 Síntese da zircônia sulfatada

A zircônia sulfatada utilizada nas reações de hidrólise foi obtida pelo mesmo procedimento descrito no item 2.2.2 do capítulo 2.

2.2.1 Teste de acidez

A acidez da SZr foi obtida por meio de titulação, de acordo com o item 2.2, cap. 3. O resultado de acidez foi utilizado para calcular a quantidade de SZr utilizada nos experimentos e serviu como parâmetro de comparação entre a SZr e o HCl.

2.3 Reações de hidrólise de materiais lignocelulósicos - produção de etanol de segunda geração

As reações de hidrólise foram desenvolvidas utilizando-se celulose microcristalina (Merck), bagaço de cana-de-açúcar, palha de feijão e torta de mamona.

2.3.1 Reação de hidrólise

As reações de hidrólise foram realizadas em sistema fechado. Foram utilizados tubos de vidro com tampa de rosca, os quais foram colocados em um reator com agitação elíptica e controle de temperatura. As reações foram conduzidas a 300 rpm, por 1 hora, variando-se a concentração de SZr entre 0,005 a 1 mmol de H⁺/mg de material lignocelulósico. Na Tabela 1 estão presentes as condições reacionais para cada experimento.

Tabela 1 Condições utilizadas nas reações de hidrólise

Exp.	Biomassa	Biomassa	Água	SZr (g)	HCl*	Temp.	**H ⁺
		(mg)	(mL)		(mL)	(°C)	(mmol)
1	Celulose	2	0,5	-	-	120	-
2	Celulose	2	0,5	0,11	-	120	1
3	Celulose	2	0,5	0,055	-	120	0,5
4	Celulose	2	0,5	0,022	-	120	0,025
5	Celulose	2	0,5	0,011	-	120	0,1
6	Celulose	2	0,5	0,11	-	80	1
7	Celulose	2	0,5	0,11	-	60	1
8	Celulose	2	0,5	-	0,5	120	1
9	Celulose	1000	6,0	0,167		120	0,005
10	HPF	2	0,5	-	-	120	1
11	HPF	2	0,5	0,11	-	120	1
12	HPF	2	0,5	-	0,5	120	1
13	HPF	2	0,5	0,11	-	80	1
14	Bagaço	2	0,5	0,11	-	120	1
15	Bagaço	2	0,5	0,11	-	80	1
16	Bagaço	1000	6,0	0,167	-	120	0,005
17	Torta	2	0,5	0,11	-	120	1
18	Torta	2	0,5	0,11	-	80	1
19	Torta	1000	6,0	0,167	-	120	0,005
20	Palha	2	0,5	0,11	-	120	1
21	Palha	2	0,5	0,11	-	80	1
22	Palha	1000	6,0	0,167	-	120	0,005

* a solução de HCl utilizada foi de 2 molL⁻¹** A quantidade de H⁺ em solução nas reações de hidrólise foi baseado no teste de acidez da SZr, no qual o material apresentou 0,009 molH⁺g⁻¹,HPF=holocelulose de palha de feijão.

2.3.2 Teste de fermentação

Para o teste de fermentação, foi utilizada como mosto a fração solúvel obtida das reações de hidrólise dos materiais. O pH do mosto foi corrigido para 3,0, utilizando NaOH ($0,1 \text{ molL}^{-1}$). As fermentações foram realizadas em tubos de ensaios, os quais foram mantidos, a 28°C , durante 72 horas. Como agente fermentador, foi utilizada a levedura *Saccharomyces cerevisiae* à concentração de 1gL^{-1} . Para verificar a ocorrência da fermentação, o teor de açúcares solúveis no hidrolisado foi medido antes e após processo o fermentativo.

2.4 Caracterizações dos hidrolisados

Os hidrolisados obtidos foram caracterizados quanto aos teores de sólidos solúveis, açúcares redutores e furfurais totais. Após a fermentação, quantificou-se também os teores de açúcares redutores e etanol.

2.4.1 Teores de sólidos solúveis (°Brix)

A determinação do teor de sólidos nos hidrolisados foi realizada em um refratômetro digital Atago, modelo PR-100 Palette, com ajuste automático de temperatura e os resultados expressos em °Brix, conforme metodologia da Association Of Analytical Chemistry - AOAC (2000).

2.4.2 Teor de açúcares redutores

Os teores de açúcares redutores dos hidrolisados foram obtidos de acordo com a técnica de Somogyi adaptada por Nelson (1944). As análises

foram realizadas em um espectrômetro UV/Vis no Shimadzu-UV-1601 PC. Para a construção da curva analítica, utilizou-se como padrão a glicose (Merck).

2.4.3 Quantificação de compostos inibidores (furfurais)

Para a determinação do teor total de furfurais, utilizou-se a metodologia oficial de análise (MOFA-F). Para o ensaio, 2,5 mL da amostra cujo grau alcoólico foi corrigido previamente para 50 °GL, por adição de etanol 95%, foram adicionados em um béquer, sob agitação constante, juntamente com 1 gota de anilina e 1 mL de ácido acético glacial. O béquer foi colocado em banho de água por 15 minutos (20°C). Após este período, as amostras foram condicionadas à temperatura ambiente. O teor de furfural nos hidrolisados foi obtido por espectroscopia UV/Vis no comprimento de onda 580 nm em um aparelho Shimadzu-UV-1601 PC.

2.4.4 Etanol de segunda geração

O etanol produzido por meio do processo fermentativo dos materiais lignocelulósicos utilizando SZr como catalisador foi quantificado por cromatografia gasosa. As análises foram realizadas utilizando um aparelho GC-2010 Shimadzu, equipado com um detector de ionizações de chama (FID), um injetor automático e uma coluna de 25 m x 0,25 mm x 0,25 µm de Carbowax 20M. A temperatura inicial do forno foi de 60°C, a qual permaneceu por 3 minutos. Em seguida, a temperatura foi elevada para 180°C, com taxa de aquecimento de 25°C por minuto, permanecendo nessa temperatura por mais 1 minuto.

Na Figura 1 está esquematizada a sequência dos experimentos realizados para a quantificação dos açúcares redutores e etanol de segunda geração.

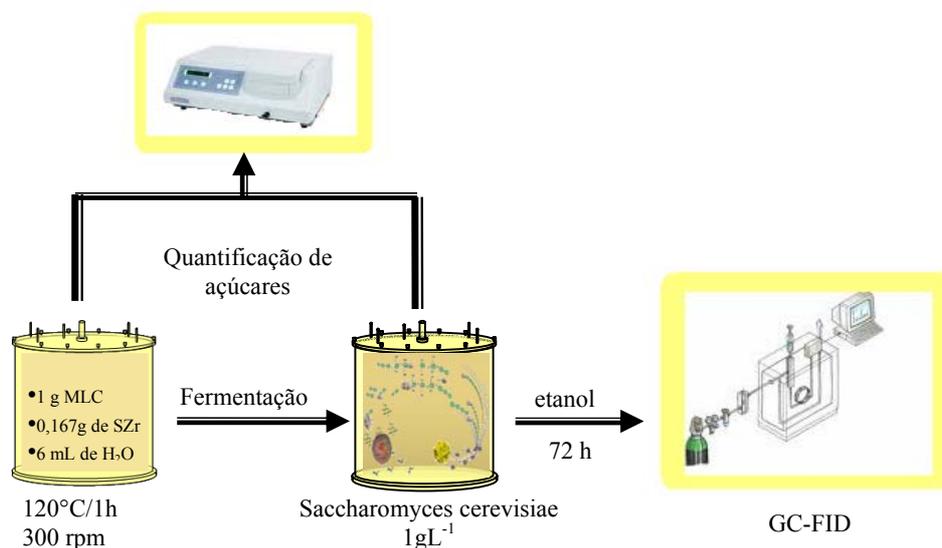


Figura 1 Representação esquemática da sequência de experimentos utilizados para a quantificação dos açúcares redutores e etanol de segunda geração

2.4.5 Análise de TOC

As análises do teor de carbono orgânico total foram realizadas em um aparelho TOC-VCPH Shimadzu, utilizando ar sintético. As amostras analisadas foram os hidrolisados do bagaço de cana-de-açúcar obtidos por diferentes temperaturas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Reações de hidrólise dos materiais lignocelulósicos

A determinação do teor de sólidos solúveis obtida em °Brix (refratometria) é uma técnica rápida, simples e rotineiramente utilizada para avaliar o teor de açúcares

A determinação do teor de sólidos solúveis obtida em °Brix (refratometria) é uma técnica rápida, simples e rotineiramente utilizada para avaliar o teor de açúcares presentes no mosto antes da fermentação. Sendo assim, essa técnica foi previamente utilizada para se ter uma ideia sobre a eficiência dos catalisadores nas reações de hidrólises dos materiais lignocelulósicos.

Na Figura 2 observam-se os teores de sólidos solúveis em °Brix obtidos para a hidrólise da celulose comercial (CC) e da holocelulose da palha de feijão (HPF).

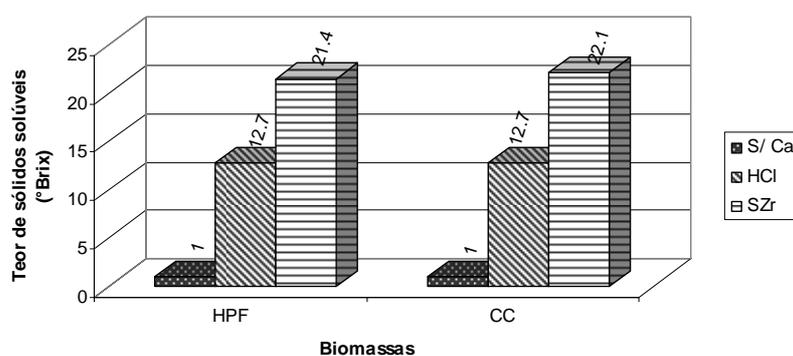


Figura 2 Teores de sólidos solúveis dos hidrolisados de celulose comercial (CC) e holocelulose da palha de feijão (HPF) sem catalisador (S/ Cat), na presença de zircônia sulfatada (SZr) ou ácido clorídrico (HCl) (Exp 10, 12,11, 1, 8 e 2; Tabela 1)

As reações de hidrólise sem a presença de catalisador apresentam teores de sólidos solúveis de, aproximadamente, 1%. Já com a utilização de HCl e SZr, os teores são bem mais altos. A hidrólise da celulose e da holocelulose, independente do catalisador utilizado, apresentou teores de sólidos solúveis semelhantes. Utilizando-se HCl, o teor foi de 12,7 % , enquanto, para a SZr, foi de 21,4% para a holocelulose e de 22,1% para a celulose. Pode-se se observar que a SZr foi até 70% mais eficiente que o HCl.

A zircônia sulfatada também foi testada na hidrólise de diferentes resíduos agroindustriais, tais como a palha de feijão, a torta de mamona e o bagaço e cana-de-açúcar e os valores de sólidos solúveis obtidos foram comparados aos obtidos na hidrólise da celulose comercial e a holocelulose da palha de feijão (Figura 3).

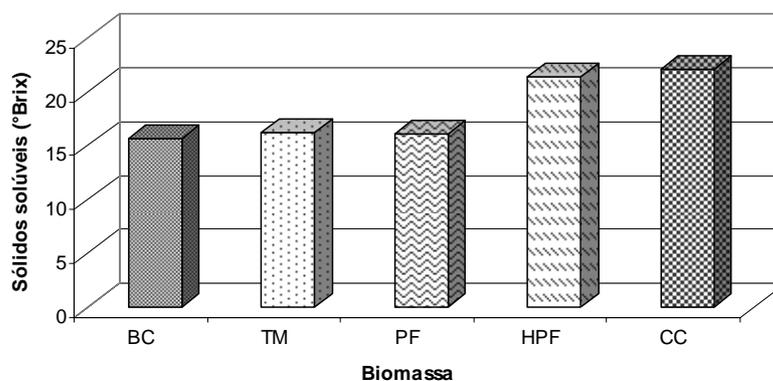


Figura 3 Teores de sólidos solúveis dos hidrolisados de bagaço de cana-de-açúcar (BC), torta de mamona (TM), palha de feijão (PF), holocelulose obtida da palha de feijão (HPF) e celulose comercial (CC) (Exp. 14, 17, 20, 11 e 2 – Tabela 1)

Foi possível hidrolisar os resíduos agroindustriais, torta de mamona, bagaço de cana-de-açúcar e palha de feijão, sem pré-tratamento. Não houve diferença quanto ao teor de sólido solúveis entre esses materiais, entretanto, eles foram em torno de 25% menores do que os obtidos para a holocelulose e a celulose.

Um resultado de destaque foi que a holocelulose da palha de feijão obteve aproximadamente o mesmo teor de sólidos solúveis que a celulose comercial. Ou seja, por meio do pré-tratamento de um resíduo agroindustrial como a palha de feijão é possível obter rendimentos (em relação a teores de sólidos solúveis) comparáveis ao de um material altamente purificado como a celulose comercial. Esse resultado chama a atenção para a possibilidade de se utilizar resíduos agroindustriais para a obtenção de etanol de segunda geração a partir da hidrólise desses materiais lignocelulósicos empregando-se SZr como catalisador.

Baseado nesses resultados, a SZr apresenta-se como uma alternativa aos ácidos minerais diluídos, como o HCl. No entanto, um fator muito importante nas reações de hidrólise é a análise dos componentes presentes no hidrolisado.

Apesar de o teor de sólidos solúveis obtidos em °Brix geralmente estar relacionado com a quantidade de açúcares totais presente nos hidrolisados, outras substâncias podem apresentar interferência no método. Esses compostos são geralmente ácidos orgânicos, tais como o ácido acético, que é resultado da hidrólise de grupos acetil dos açúcares.

3.1.1 Concentração de SZr na hidrólise da celulose comercial

A fim de verificar a quantidade ideal de H^+ nas reações de hidrólise utilizando SZr, foram realizados testes com celulose comercial variando a quantidade de H^+ de 0,005 a 1 mmol (Figura 4)

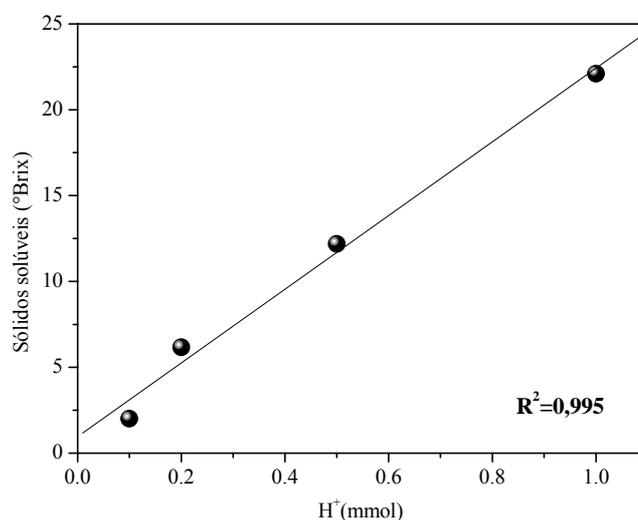


Figura 4 Teores de sólidos solúveis dos hidrolisados de celulose comercial utilizando diferentes quantidade de SZr. (Exp. 2, 3 ,4, 5 e 9 – Tabela 1)

Observa-se, pela Figura 4, que o modelo de linearidade proposto foi capaz de explicar totalmente a variação observada, o que também permite inferir que o teor de sólidos solúveis é diretamente proporcional à quantidade de H^+ no meio reacional.

Como mencionado anteriormente, a SZr apresenta dois tipos de sítios ácidos que são os sítios ácidos de Lewis, formados pelo Zr^{+4} , devido ao caráter covalente do sulfato que torna o íon metálico Zr ávido por elétrons e os sítios ácidos de Brönsted, que estão relacionados com os grupos OH que são formados devido à interação da água com a molécula de sulfato (ARATA; HINO, 1990; MORTERRA; CERRATO, 1999). Os sítios ácidos de Brönsted são os responsáveis pela liberação do próton H^+ na solução. Logo, pode-se dizer, então, que os teores de sólidos solúveis podem estar diretamente relacionados a acidez de Brösnted da SZr.

Outro resultado importante foi que quando se utilizou a SZr, a metade da quantidade de mol de H^+ (0,5 mmol) foi suficiente para se obter o mesmo resultado utilizando 1 mmol de HCl. Isso porque, quando se utilizam os sólidos ácidos, a acidez pode ser regenerada. Uma analogia interessante, e que conseguiu definir exatamente como funcionam esses catalisadores, foi dada por Sheldon et al. (1998). Segundo esses autores, as espécies ativas em catalisadores heterogêneos atuam como “guerreiros gregos” em um cavalo de Troia, porque pequenas quantidades dessas espécies são liberadas na solução e, então, são responsáveis pela sua atividade catalítica.

3.1.2 Efeito da temperatura da hidrólise no teor de sólidos solúveis

Para verificar o efeito da temperatura nas hidrólises, as reações foram realizadas a 60° e a 80° e os resultados obtidos comparados com a hidrólise a 120°C (Tabela 2).

Tabela 2 Efeito da temperatura de hidrólise de diferentes biomassas na produção de sólidos solúveis

Biomassas*	Temperatura de hidrólise (°C)	Teor de sólidos solúveis
Celulose	120	22,1
Celulose	80	23,6
Celulose	60	9,9
Holocelulose	120	21,4
Holocelulose	80	18,4
Bagaço de cana	120	14,4
Bagaço de cana	80	15,6
Torta de mamona	120	15,5
Torta de mamona	80	16,5
Palha de feijão	120	15,5
Palha de feijão	80	16,3

* Exp 2, 6, 7, 11, 13, 14, 15, 17, 18, 20, 21 (Tabela 1)

Para todos os materiais, a hidrólise utilizando-se 80° e 120°C apresentou resultados semelhantes. No entanto, a diminuição da temperatura para 60°C na hidrólise da celulose acarretou uma diminuição de 55% na produção de sólidos solúveis.

Como mencionado anteriormente no hidrolisado de biomassa, não só os açúcares podem estar presentes, mas também outros compostos, como ácido acético, ácido levulínico, ácido fórmico, furfural e hidroximetilfurfural, os quais podem ser tóxicos às leveduras no momento da fermentação. Segundo Lenihan et al. (2010), dois fatores podem ser controlados para evitar a formação desses compostos de degradação dos açúcares, a temperatura da hidrólise e a concentração dos ácidos.

Para obter um indicativo de quanto de açúcares e subprodutos estavam sendo formados nas diferentes temperaturas, foi realizada análise de carbono orgânico total (TOC) com o hidrolisado do bagaço de cana, obtidos a 80° e a 120°C.

Dois procedimentos foram adotados para as análises de TOC. No primeiro, a análise foi feita diretamente nos hidrolisados do bagaço (80° e 120°C) e, no segundo, os hidrolisados foram primeiramente evaporados com N₂ e, em seguida, o açúcar cristalizado obtido foi ressuspenso na mesma quantidade de água evaporada e, então, analisado. Com esse procedimento pode-se inferir quanto de compostos voláteis estavam presentes nos hidrolisados. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 Efeito da temperatura de hidrólise de diferentes biomassas na produção de sólidos solúveis

Hidrolisado	Temperatura hidrólise (°C)	Procedimento	TOC (mgL ⁻¹)
Bagaço de cana	80	-	103,5
Bagaço de cana	80	Evaporação N ₂	93,5
Bagaço de cana	120	-	202,4
Bagaço de cana	120	Evaporação N ₂	151,4

A hidrólise a 80°C produziu 9,8% de compostos voláteis, enquanto, a 120°C, foram 25,1% de compostos voláteis. Entretanto, a 120°C, a quantidade de açúcares produzidos ainda foi 38% maior. A maior quantidade de açúcares formada a 120°C pode ser atribuída à hidrólise da celulose do bagaço que necessita de maiores temperaturas para ser hidrolisada (LENIHAN et al., 2010). Maiores rendimentos de açúcares são desejáveis, entretanto, é importante avaliar se a quantidade de produtos de degradação presentes no hidrolisado não interfere na fermentação.

3.1.3 Estudo da estabilidade da SZr

De acordo com o estudo realizado por DRIFTS, a SZr desativa com o tempo, no entanto, é possível reativá-la por tratamento térmico. No capítulo 2 (item 3.7) estão presentes os resultados dos testes de estabilidade da SZr. Para verificar o comportamento da SZr antes e após a reativação nas reações de hidrólise da celulose, foram realizados testes com a SZr desativada (SZr após 25 e 60 dias do seu preparo -SZr_{DES}) e após sofrerem tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (Figura 5).

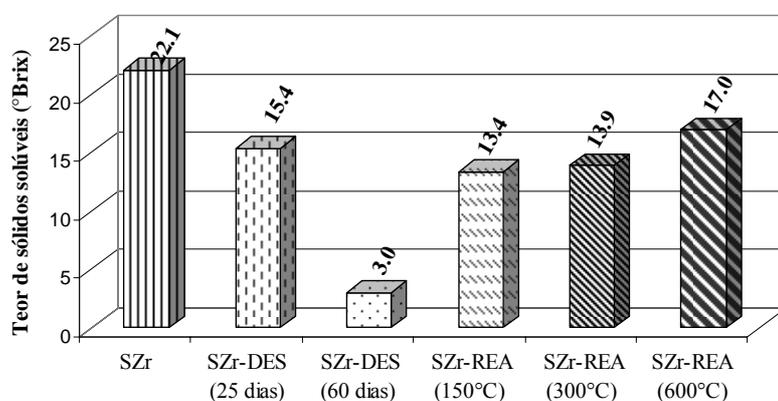


Figura 5 Teores de sólidos solúveis dos hidrolisados de celulose comercial obtidos a 120°C e 1 hora de reação utilizando a SZr, SZr, após 25 dias de seu preparo (SZr-DES 25dias), SZr após 60 dias de seu preparo (SZr-DES 60dias), SZr reativada a 150°C (SZr-REA 150°C), SZr reativada a 300°C (SZr-REA 300°C) e SZr reativada a 600°C (SZr-REA 600°C)

Observa-se que a SZr perde 30% de sua atividade após 24 dias e 86% após 60 dias. No entanto, o tratamento térmico realizado com a SZr-DES (60 dias) nas diferentes temperaturas foi capaz de reativá-las. Não houve diferença entre a reativação realizada a 150°C e a 300°C. A temperatura que obteve o melhor resultado foi a de 600°C.

Esses resultados estão de acordo com os obtidos pela análise do material por DRIFTS, no qual mostrou-se que somente a temperatura de 600°C é capaz de reordenar o grupo sulfato ao zircônio e, assim, aumentar a acidez do material. Porém, observa-se que a diferença no ganho de sólidos solúveis entre as temperaturas de reativação 150°C e 600°C é pequena para compensar um aumento de temperatura de 450°C. O ganho com a reativação a 150°C corresponde a 79% do valor obtido a 600°C, podendo ser mais atrativa economicamente.

3.2 Teste de açúcares redutores

Na literatura, são relatados diversos trabalhos de hidrólises de materiais lignocelulósicos com ácidos concentrados e diluídos. Os ácidos mais frequentemente utilizados são o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico, em concentrações que podem variar de 1% a 10%, utilizando temperaturas na faixa de 100 a 150°C. Para se estabelecer uma comparação entre resultados desse trabalho, utilizando SZr e os obtidos na literatura com ácidos minerais, optou-se por realizar os testes de fermentação nos hidrolisados obtidos de acordo com os parâmetros reacionais descritos por Melo et. al., 2008.

Os teores de açúcares redutores antes e após a fermentação dos hidrolisados dos materiais lignocelulósicos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 Teores de açúcares redutores dos hidrolisados dos materiais lignocelulósicos (celulose comercial, bagaço de cana, palha de feijão e torta de mamona), antes e após a fermentação e teores de furfurais totais

Hidrolisados*	Teores de açúcares antes da fermentação (gL ⁻¹)	Teores de açúcares após a fermentação (gL ⁻¹)	Teores de Furfural (gL ⁻¹)
Celulose	7,6	0,2	0,06
Bagaço	24,7	0,6	0,16
Palha	27,3	0,9	0,40
Torta	27,1	9,04	0,20

*(Exp. 9, 16, 19 e 22- Tabela 1)

Foi possível hidrolisar todos os materiais lignocelulósicos e, conseqüentemente, produzir açúcares empregando SZr como catalisador. Em

todos os casos também foi observada uma drástica diminuição do teor de açúcar após a fermentação, demonstrando a possibilidade de se utilizar SZr para produzir açúcares fermentáveis a partir de materiais lignocelulósicos.

Dentre os materiais estudados, a celulose comercial obteve o menor teor de açúcares. Este resultado pode estar relacionado com o grau de cristalinidade da celulose comercial. As regiões cristalinas são menos acessíveis à solvatação e aos reagentes, dificultando o processo de hidrólise. Além disso, nos resíduos estão presentes também as hemiceluloses, as quais não apresentam regiões cristalinas e, por isso, mais facilmente hidrolisadas.

Os materiais bagaço de cana-de-açúcar, palha de feijão e torta de mamona apresentaram teores similares de açúcares.

Melo et al. (2008), também trabalhando com a torta de mamona, nas mesmas condições reacionais, utilizando ácido sulfúrico, encontraram 28,3 gL⁻¹ de açúcares, valor muito próximo ao obtido por SZr. Segundo esses autores, a torta de mamona apresenta em torno de 48% de amido. Considerando um processo hidrolítico 100% eficiente, 100 g de torta poderiam gerar 53 g de glicose. Com base nesses dados, a eficiência do processo de hidrólise utilizando SZr foi de 31%. O desenvolvimento de sistemas integrados de produção de biodiesel e aproveitamento da torta de mamona para a produção de etanol é extremamente vantajosa, à medida que seria possível suprir a demanda desse insumo para a produção do biodiesel etílico.

O teor de açúcar encontrado para o bagaço de cana é compatível com resultados encontrados na literatura utilizando ácidos minerais e enzimas. Gaméz et al. (2006), utilizando ácido fosfórico e trabalhando com condições reacionais próximas à estudada neste trabalho (122°C, 4% de catalisador e 5 horas de reação), obtiveram 23,4 gL⁻¹ de açúcares. Resultado similar (23,5 gL⁻¹) também foi encontrado por Rodriguez-Chong et al. (2004) na hidrólise do bagaço com ácido nítrico.

Esse resultado é extremamente relevante e pode apontar novos caminhos para a hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço de cana-de-açúcar é, sem dúvida, o resíduo com maior potencial para a produção de etanol de segunda geração e qualquer tecnologia desenvolvida para a hidrólise de materiais lignocelulósicos deve ser adequada para o bagaço. Ele é abundante e está disponível nas usinas. Com o aproveitamento do bagaço seria possível aumentar em torno de 70% (sem contar com a fermentação das pentoses) a produção de etanol, isso sem aumentar a área plantada.

A palha de feijão também apresentou um resultado muito satisfatório e está de acordo com os resultados presentes na literatura para hidrólises de resíduos de agroindústrias (7 a 58 gL⁻¹ de açúcares) (AGUIAR; MENEZES, 2002; DEL CAMPO et al., 2006). A palha de feijão é o resíduo obtido da colheita do feijão e pode representar até 60% em massa do total da colheita. Com base em dados da safra de 2009 (CONAB), a quantidade desse resíduo pode chegar a 5,4 milhões de toneladas anualmente. Além de sua disponibilidade, neste trabalho, a palha de feijão foi escolhida por conter composição favorável à produção de etanol. Ela apresenta em torno de 43,7% de celulose, 28,0% de hemicelulose e baixos teores de lignina, 8,4% (BRUM et al., 2006).

Na Tabela 4 também estão presentes os teores de fufurais totais encontrados nos hidrolisados antes da fermentação. O fufurais totais são reconhecidos inibidores do processo fermentativo e são formados devido à decomposição das pentoses e hexoses nas reações de hidrólise.

As quantidades de fufurais encontradas foram ínfimas e representam em torno de 0,6% a 1,4% do teor de açúcar presente no hidrolisado. A presença desse teor, possivelmente, não interferiu no processo fermentativo.

Os teores obtidos utilizando SZr foram bem menores do que os valores relatados na literatura utilizando ácidos minerais em condições reacionais

próximas. As concentrações de furfurais totais no hidrolisado do bagaço de cana encontrado por Rodriguez-Chong et al. (2004) e Gaméz et al. (2006) foram de $1,32 \text{ gL}^{-1}$ e $1,2 \text{ gL}^{-1}$, respectivamente, ou seja, em torno de 8 vezes maior do que a com a utilização de SZr. Da mesma forma, o teor encontrado por Melo et al. (2007) na hidrólise da torta de mamona ($0,52 \text{ gL}^{-1}$) também foi mais alto do que o encontrado utilizando SZr, cerca de 2,5 vezes.

Esse resultados sugerem que o mecanismo de hidrólise por SZr possa ser mais seletivo, levando a altos rendimentos de açúcares e menor produção de inibidores, fato extremamente importante para a produção de etanol.

3.3 Produção de etanol de segunda geração

O etanol produzido durante o processo fermentativo foi quantificado por cromatografia em fase gasosa e os resultados são apresentados na Tabela 4. Entretanto, vale a pena ressaltar que a fermentação foi um teste rápido feito em tubos de ensaios com a intenção de verificar se os açúcares seriam passíveis de fermentação. Não se teve por objetivo a otimização do processo de produção de etanol.

Mesmo nas condições de fermentação realizadas, a celulose e o bagaço de cana-de-açúcar apresentaram bons resultados na conversão de etanol, 55% e 35%, respectivamente. Os demais materiais, palha de feijão e torta de mamona, apresentaram menores conversões, em torno de 10%. No entanto, esse ainda é apenas um teste. Pré-tratamentos, concentração do catalisador, tempo de reação nos processos de hidrólises, eliminação de inibidores e concentração de levedura no processo fermentativo são parâmetros que deverão ser avaliados para melhorar o desempenho da SZr.

Tabela 4 Teores de etanol produzidos após processo fermentativo dos hidrolisados dos materiais lignocelulósicos (celulose comercial, bagaço de cana, palha de feijão e torta de mamona)

Hidrolisados*	Etanol (gL ⁻¹)	
	Rendimento máximo**	Rendimento obtido
Celulose	4,9	1,98
Bagaço de cana	10,6	4,24
Palha de feijão	12,8	1,41
Torta de mamona	12,8	1,29

*(Exp. 9, 15, 18 e 21- Tabela 1),** Baseado nos teores de açúcares redutores obtidos.

3.4 Estudo da reutilização da SZr nas reações de hidrólise

A reutilização da SZr em reações consecutivas de hidrólise também foi avaliada. Os testes foram realizados para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar. Na Figura 6 observam-se os resultados obtidos para a utilização de SZr em quatros ciclos consecutivos.

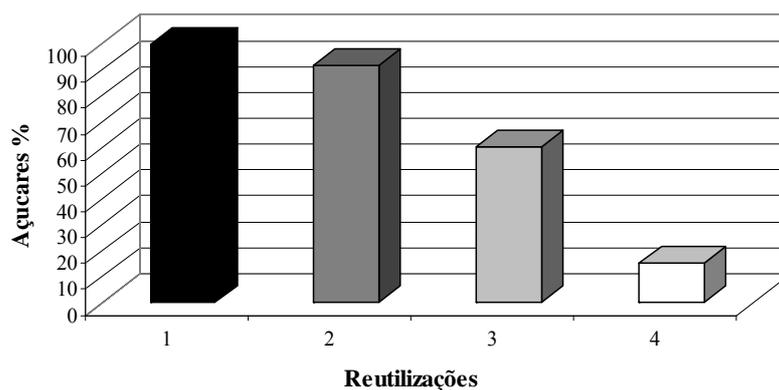


Figura 6 Reutilizações da SZr na hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar (Exp. 15-Tabela 1).

Neste estudo demonstrou-se que a SZr pode ser reutilizada diretamente, em ciclos consecutivos, sem nenhum tratamento ou ativação. Por outro lado, observa-se uma diminuição progressiva nos rendimentos após cada ciclo. Segundo Li et al. (2005), existem dois tipos de grupos sulfatos presentes na superfície da SZr e um deles pode ser removido em solução aquosa e responsáveis por parte da desativação. Esses grupos sulfatos estão localizados sobre um sítio ácido de Lewis (coordenadamente insaturado a Zr^{+4}) e apresentam caráter mais covalente. A presença desses grupos no material pode ser claramente identificada por FTIR, devido a uma banda característica em 1.404 cm^{-1} referente ao S=O. Em seu trabalho, o autor observou que a ausência desses grupos não influencia a acidez e a força dos sítios ácidos de Lewis, mas representam uma diminuição considerável na acidez de Brønsted. Em contrapartida, há consenso em torno do fato de que a SZr ativa quando submetida a temperaturas em torno de 450°C, possuindo não só sítios ácidos de Lewis, mas também de Brønsted (ADEEVA et al., 1995; DAS; CHAKRABARTY, 1998; KUSTOV et al., 1994; SUWANNAKARN et al., 1994).

4 CONCLUSÕES

Resultados promissores foram encontrados nas reações de hidrólises de materiais lignocelulósicos utilizando SZr como catalisador. Foi possível hidrolisar diferentes tipos de materiais lignocelulósicos, até mesmo sem pré-tratamentos, e produzir açúcares fermentáveis. Todos os resultados em teores de açúcares foram similares aos encontrados na literatura, utilizando ácidos minerais e enzimas como catalisadores. Em comparação com resultados da literatura, baixos teores de furfurais totais foram obtidos, indicando que o mecanismo de hidrólise por SZr pode ser mais seletivo. A SZr pode ser utilizada em vários ciclos nas reações de hidrólise, mas uma desativação progressiva foi observada. Esse estudo aponta novos caminhos para a hidrólise, a utilização de sólidos ácidos, os quais possibilitariam a diminuição dos problemas causados pelos ácidos minerais diluídos.

REFERÊNCIAS

ADEEVA, V. et al. Acid sites in sulfated and metal-promoted zirconium dioxide catalysts. **Journal of Catalysis**, New York, v. 151, n. 2, p. 364-372, Feb. 1995.

AGUIAR, C. L.; MENEZES, T. J. Conversão enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, Brasília, n. 26, maio/jun. 2002. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br>>. Acesso em: 10 mar. 2010.

ARATA, K.; HINO, M. Solid catalyst treated with anion: XVIII. Benzoylation of toluene with benzoyl chloride and benzoic anhydride catalysed by solid superacid of sulfate-supported alumina. **Applied Catalysis. A. General**, Amsterdam, v. 59, n. 1, p. 197-204, Mar. 1990.

ASSOCIATION OF ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis of the association on analytical chemistry**. 12th. ed. Washington: AOAC, 2000. 1015 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria nº 371, 18 setembro de 1974. Complementação de padrões de identidade e qualidade para destilados alcoólicos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 19 dez. 1974.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 574 p.

BRUM, S. S. et al. Caracterização química do resíduo da colheita de feijão (palha de feijão). In: CONGRESSO DOS PÓS-GRADUANDOS DA UFLA, 15., 2006, Lavras. **Anais...** Lavras: UFLA, 2006. CD-ROM.

CANETTIERI, E. V. et al. Optimization of acid hydrolysis from the hemicellulosic fraction of *Eucalyptus grandis* residue using response surface methodology. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, n. 2, p. 422-428, Jan. 2007.

DAS, D.; CHAKRABARTY, D. K. Activity and regenerability of sulfated zirconia superacid catalysts in isobutane/1-butene alkylation. **Energy and Fuels**, Washington, v. 12, n. 1, p. 109-114, Jan. 1998.

DEL CAMPO, I. et al. Diluted acid hydrolysis pretreatment of agri-food wastes for bioethanol production. Industrial. **Industrial Crops and Products**, Maryland Heights, v. 24, n. 3, p. 214-221, Nov. 2006.

GÁMEZ, S. et al. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 74, n. 1, p. 78-88, May 2006.

KUSTOV, L. M. et al. Investigation of the acidic properties of ZrO_2 modified by SO_4^{2-} anions. **Journal of Catalysis**, New York, v. 150, n. 1, p. 143-149, Nov. 1994.

LENIHAN, P. et al. Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 156, n. 2, p. 395-403, Jan. 2010.

LI, X. et al. **Oxidative Activation of *n*-Butane on Sulfated Zircônia**. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 127, n. 46, p. 16159-16166, Nov. 2005.

MELO, W. C. et al. Produção de etanol a partir de torta de mamona (*Ricinus communis L.*) e avaliação da letalidade da torta hidrolisada para camundongos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1104-1106, ago. 2008.

MORTERRA, C.; CERRATO, G. Titrating surface acidity of sulfated zirconia catalysts : is the adsorption of pyridine a suitable probe? **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 1, n. 11, p. 2825-2831, 1999.

NELSON, N. A. A photometric adaptation of somogy method for the determination of glucose. **The Journal of Biological Chemistry**, Baltimore, v. 135, n. 1, p. 136-175, May 1944.

REDDY, B. M.; PATIL, M. K. Organic syntheses and transformations catalyzed by sulfated zirconia. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n. 6, p. 2185-2208, May 2009.

RINALDI, R.; PALKOVITS, R.; SCHTH, F. Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Weinheim, v. 47, n. 42, p. 8047-8050, Oct. 2008.

RODRÍGUEZ-CHONG, A. et al. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 61, n. 2, p. 143-151, Feb. 2004.

SAXENA, R. C.; ADHIKARI, D. K.; GOYAL, H. B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Golden, v. 13, n. 1, p. 167-178, Jan. 2009.

SHELDON, R. A. et al. Heterogeneous catalysts for liquid-phase oxidations: philosophers' stones or trojan horses? **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 31, n. 8, p. 485-493, June 1998.

SUWANNAKARN, K. et al. Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. **Journal of Catalysis**, New York, v. 255, n. 2, p. 279-286, Apr. 2008.

ZHANG, Z.; ZHAO, K. Z. Solid acid and microwave-assisted hydrolysis of cellulose in ionic liquid. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 344, n. 15, p. 2069-2072, Oct. 2009.