



MAYARA DE SOUZA MIRANDA

**SACARIFICAÇÃO DA CELULOSE UTILIZANDO CARVÕES
FUNCIONALIZADOS**

**LAVRAS - MG
2017**

MAYARA DE SOUZA MIRANDA

**SACARIFICAÇÃO DA CELULOSE UTILIZANDO CARVÕES
FUNCIONALIZADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Maria Lúcia Bianchi
Orientadora

**LAVRAS - MG
2017**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Miranda, Mayara de Souza.

Sacarificação da celulose utilizando carvões funcionalizados /
Mayara de Souza Miranda. - 2017.

57 p. : il.

Orientador(a): Maria Lucia Bianchi.

.
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Hidrólise. 2. Catálise heterogênea. 3. Glicose. I. Bianchi,
Maria Lucia . . II. Título.

MAYARA DE SOUZA MIRANDA

**SACARIFICAÇÃO DA CELULOSE UTILIZANDO CARVÕES
FUNCIONALIZADOS
CELLULOSE SACCHARIFICATION USING FUNCTIONAL CHARCOALS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 10 de março de 2017.

Dr. Jonas Leal Neto

Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel UFOP

Dra. Maria Lúcia Bianchi
Orientadora

LAVRAS - MG
2017

Aos meus pais, Altamiro Pinto de Miranda e Maria Antônia de Souza Miranda, que me educaram com amor, se dedicaram à minha educação como ser humano, que fizeram de mim a pessoa que sou hoje; por me trazer paz e conforto em seus braços nos momentos mais difíceis e por acreditarem sempre que sou capaz.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, mantenedor da minha vida, fonte de todo o conhecimento e que me concedeu a graça de chegar até aqui. Faz-se presente em todos os momentos me sustentando e fortalecendo com o teu Espírito Santo.

Aos meus pais, Altamiro e Maria Antônia, que são minha base, meu porto seguro, minha vida, eu agradeço por todo amor, carinho, dedicação, paciência e por terem vivido e realizado junto comigo mais esse sonho.

À minha irmã, Maíra, pelo incentivo, apoio e amor.

Ao meu amado sobrinho Miguel, que enche a minha vida de alegria e amor.

A todos que estiveram presente na minha vida no decorrer desses dois anos, que me apoiaram, torceram por mim, me compreenderam e contribuíram para a realização deste trabalho; à minha amiga e psicóloga Mariana Terra pela amizade, carinho, conversas e cuidados; aos amigos do laboratório que me auxiliaram nas pesquisas e me deram forças nos momentos de dificuldades, em especial a Janaína, Stéfany, Pedro, Camila e Jackeline.

À professora orientadora Dra. Maria Lúcia Bianchi, pela amizade, paciência, conselhos, ensinamentos, dedicação, por sua orientação e direcionamentos, seu exemplo como pessoa e profissional.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Química e ao CAPQ, pela oportunidade e estrutura.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado; ao CNPq e a FAPEMIG.

Muito obrigada!

“A primeira fase do saber, é amar os nossos professores. ”

Erasmus de Rotterdam

RESUMO

A hidrólise ou sacarificação da biomassa celulósica produz a glicose (além de outros açúcares) que é fermentada para a obtenção do etanol de segunda geração. Um dos desafios desse processo é fazer a hidrólise com boa conversão de açúcares e bons rendimentos em glicose. Neste trabalho foram preparados catalisadores a partir de materiais carbonáceos, com o objetivo de utilizá-los em reações de hidrólise da celulose. Os precursores dos catalisadores foram a casca de café carbonizada (CCC) e o carvão ativado comercial (CAC). Ambos foram funcionalizados por meio do processo de sulfonação, obtendo-se então CCCS (casca de café carbonizada sulfonada) e o CACS (carvão ativado comercial sulfonado). Os materiais foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria (TG), Fluorescência de Raios-X (XRF), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Análise Elementar (CHNS-O). As caracterizações dos catalisadores indicaram que o processo de sulfonação foi mais eficiente para o carvão obtido da casca do café carbonizada (CCC) se comparado ao carvão ativado comercial (CAC). Posteriormente, foram conduzidas reações de hidrólise da celulose microcristalina (CMC), da celobiose (CB) e do bagaço de cana-de-açúcar (BC), utilizando os catalisadores preparados. Para avaliar os produtos das reações foram determinados os rendimentos em açúcares redutores totais (%ART), utilizando-se o método do DNS, e a quantidade de glicose, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). De maneira geral, maiores quantidades de glicose foram obtidas a partir da hidrólise da celobiose utilizando o catalisador CCCS (34338mg/L). Rendimento em glicose 24% superior à referência. Maiores % de ART e glicose foram obtidas para as reações de hidrólise da celulose microcristalina utilizando o CCCS como catalisador, 15,2% e 20492mg/L respectivamente, se comparadas às reações utilizando o bagaço de cana-de-açúcar. Já para o bagaço de cana-de-açúcar o catalisador CACS apresentou uma maior conversão em glicose em relação aos demais catalisadores. À vista disso, pôde-se constatar que o catalisador CCCS mostrou-se mais eficiente na reação de sacarificação da celulose e celobiose para obtenção da glicose.

Palavras-chave: Hidrólise. Catálise heterogênea. Glicose.

ABSTRACT

The hydrolysis or saccharification of cellulosic biomass produces glucose (besides other sugars), that undergo to fermentation to obtain a second-generation ethanol. One of the challenges of this assay is to process the hydrolysis into glucose with higher conversion rate of sugars and good yields. In this work, catalysts were prepared from carbonaceous materials, aiming of using them in cellulose hydrolysis reactions. Precursors of the catalysts were carbonized coffee husk (CCC) and commercial activated charcoal (CAC). Both precursors were functionalized by sulfonation process, obtaining CCCS (sulfonated carbonized coffee husk) and CACS (sulfonated commercial activated carbon). The materials were characterized by the following techniques: Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric analysis (TGA), X-ray Fluorescence (XRF) and Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (CHNS-O). Characterization results of the catalysts indicated that the sulfonation process has been more efficient for the carbon originated from the carbonized coffee husk (CCC) compared to the commercial activated charcoal (CAC). Afterwards, hydrolysis reactions of microcrystalline cellulose (CMC), cellobiose (CB) and sugarcane bagasse (BC) were conducted using the catalysts prepared. To evaluate reaction products, yields of total reducing sugars (% ART) were determined using the DNS method, and the amount of glucose by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). In general, higher amounts of glucose were obtained from the hydrolysis of cellobiose using the CCCS catalyst (34338mg/L). Glucose Yield was 24% higher than reference. Higher percentages of ART and glucose were obtained for hydrolysis reactions of microcrystalline cellulose using the CCCS as a catalyst, 15,2% e 20492mg/L respectively, when compared to reactions with sugarcane bagasse. About sugarcane bagasse, the CACS catalyst showed a higher conversion rate to glucose than the other catalyst. Therefore, CCCS catalyst proved to be more efficient in obtaining glucose from cellulose and cellobiose.

Keywords: Hydrolysis. Heterogeneous Catalysis. Glucose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Precursores primários na formação da lignina.....	20
Figura 2 - Estrutura de monossacarídeos que formam as hemiceluloses	22
Figura 3 - Estrutura da fração celulósica de materiais lignocelulósicos.....	23
Figura 4 - Hidrólise da celulose em glicose sobre catalisadores ácidos sólidos carbonáceos..	27
Figura 5 - Hidrólise da celulose.....	29
Figura 6 - Reator Parr 4560	34
Figura 7 - Micrografias do CAC com aumento de 100 (A) e 500 (B)	38
Figura 8 - Micrografias do CACS com aumento de 100 (C) e 500 (D)	39
Figura 9 - Micrografias do CCC com aumento de 100 (E) e 500 (F).....	39
Figura 10 - Micrografias do CCCS com aumento de 100 (G) e 500 (H)	39
Figura 11 - Curva de TG e DTA para CCC.....	40
Figura 12 - Curva de TG e DTA para CCCS	40
Figura 13 - Curva de TG e DTA para CAC	41
Figura 14 - Curva de TG e DTA para CACS	41
Figura 15 - FTIR do CCCS e CCC.....	44
Figura 16 - FTIR do CACS e CAC	45
Figura 17 - %ART com 0,1250g de cada catalisador.....	47
Figura 18 - %ART com 0,2500g de cada catalisador.....	47
Figura 19 - %ART com 0,5000g de cada catalisador.....	48
Figura 20 - Quantidade de glicose analisada por HPCL para celulose	49
Figura 21 - Quantidade de glicose analisada por HPCL para celobiose	50
Figura 22 - Quantidade de glicose analisada por HPCL para o bagaço de cana-de-açúcar	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - composição média da biomassa lignocelulósica	20
Tabela 2 - Quantidade de catalisador utilizado nas reações de hidrólise de CMC (celulose microcristalina), CB (celobiose) e BC (bagaço de cana-de-açúcar). 1 g de substrato, 50 mL de água, 200 °C, 90 min.	35
Tabela 4 - Eventos térmicos dos catalisadores	42
Tabela 5 - Proporção de elementos presentes nas amostras dos catalisadores	43
Tabela 6 - Composição elementar dos materiais	46

LISTA DE ABREVIATURAS

ABS	Absorbância
ANS	Ácido 3-amino-5-nitrossalicílico
ART	Açúcares Redutores Totais
BC	Bagaço de Cana-de-açúcar
CAC	Carvão Ativado Comercial
CACS	Carvão Ativado Comercial Sulfonado
CB	Celobiose
CC	Casca de Café
CCC	Casca de café carbonizada
CCCS	Casca de café carbonizada sulfonada
CMC	Celulose Microcristalina
DTA	Análise Térmica Diferencial
FTIR	Espectroscopia na Região de Infravermelho
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LOD	Limite de Detecção
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Análise Termogravimétrica
XRF	Fluorescência de Raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	Etanol de segunda geração	17
2.2	Material lignocelulósico	19
2.3	Catalisadores ácidos sólidos.....	24
2.3.1	Ácidos carbonáceos	26
2.4	Reações de hidrólise da Celulose.....	27
3	MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1	Material	30
3.2	Pré-tratamento físico do bagaço de cana-de-açúcar (BC)	30
3.3	Preparação dos catalisadores	31
3.3.1	Pirólise da casca do café.....	31
3.3.2	Sulfonação da casca de café carbonizada (CCC) e do carvão ativado comercial (CAC)	32
3.4	Avaliação dos catalisadores preparados.....	32
3.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
3.4.2	Análise Termogravimétrica (TG e DTA)	33
3.4.3	Fluorescência de Raios-X (XRF)	33
3.4.4	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	33
3.4.5	Análise Elementar (CHNS-O)	33
3.4.6	Reações de hidrólise	34
3.4.7	Determinação de açúcares redutores totais	35
3.4.8	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36

4.1	Rendimento dos catalisadores preparados.....	36
4.2	Caracterizações dos catalisadores.....	37
4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	37
4.2.2	Análise termogravimétrica (TG-DTA)	40
4.2.3	Fluorescência de Raios-X (XRF)	43
4.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	43
4.2.5	Análise Elementar (CHNS-O)	45
4.3	Reações de hidrólise da celulose, celobiose, bagaço de cana-de-açúcar e quantificação dos açúcares redutores totais (% ART).....	46
4.4	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	49
5	CONCLUSÕES.....	52
	REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial ainda é fortemente voltada para as fontes de carbono fóssil. A utilização de combustíveis fósseis é um dos principais fatores que influencia negativamente a qualidade e o equilíbrio do meio ambiente, motivo pelo qual a sua utilização deve ser condicionada, para se evitar índices de poluição nos grandes centros urbanos que ponham em risco o ecossistema da Terra.

Existe hoje uma preocupação emergente em diminuir a dependência desses combustíveis, como petróleo, o gás natural ou o carvão mineral, de forma a reduzir as emissões gasosas responsáveis pelas alterações climáticas. A iminente escassez das reservas de petróleo, principal fonte energética mundial, juntamente com as preocupações da sociedade com a preservação ambiental, são os principais motivos que conduzem a busca por novas estratégias para uma maior e melhor produção e consumo de materiais que sejam renováveis e sustentáveis. Assim, a procura por fontes de matérias-primas alternativas para obtenção de biocombustíveis, de insumos químicos e materiais tem-se intensificado (NIGAM; SINGH, 2011).

Agregado a isso, a grande atividade agrícola no país gera milhares de toneladas de resíduos agroindustriais que, se não descartados adequadamente, podem gerar inúmeros problemas ambientais. Assim sendo, a biomassa de origem vegetal, que não se destina à alimentação humana ou animal, é uma fonte em potencial de matéria-prima para transformação pela indústria química (NUNES et al., 2013).

Um exemplo seria seu uso na obtenção do etanol de segunda geração, tecnologia em crescimento, que faz uso de materiais lignocelulósicos, tais como excedente de bagaço e palha de cana-de-açúcar e outros resíduos agrícolas, para obtenção de biocombustíveis por meio de tratamentos químicos, termoquímicos ou rotas bioquímicas (SANTOS et al., 2012).

A hidrólise da biomassa celulósica produz a glicose que, logo após, é fermentada para a obtenção do etanol de segunda geração. No entanto, a estrutura da celulose limita a reação de hidrólise (conseguida com baixos rendimentos) devido à sua cristalinidade, tornando-a insolúvel em soluções alcalinas ou ácidas e em solventes orgânicos, dificultando o acesso aos sítios ativos (SILVA, 2010 e KARIMI et al., 2014).

Um dos desafios desse processo é fazer a hidrólise da celulose com boa conversão em açúcares e bons rendimentos em glicose, utilizando técnicas eficientes e viáveis ambiental e economicamente.

Alguns catalisadores ácidos sólidos têm sido utilizados em reações de hidrólise da celulose, mostrando resultados relevantes quando comparados a catalisadores em fase homogênea, como por exemplo, os ácidos minerais. Esses, apesar de exibirem preços razoáveis e boas atividades catalíticas têm a desvantagem de causar corrosão do reator, além de gerarem resíduos e utilizarem temperaturas de reação muito elevadas. Do ponto de vista da química verde os catalisadores ácidos sólidos possuem um potencial elevado para superar as limitações mencionadas. Em outras palavras, o uso dos catalisadores ácidos sólidos pode contribuir no desenvolvimento de processos mais eficientes, econômicos, simples e ambientalmente corretos de obtenção de glicose a partir de celulose (HUANG; FU, 2013).

Neste contexto, essa pesquisa foi desenvolvida com o objetivo de preparar, caracterizar e avaliar catalisadores, obtidos a partir de materiais carbonáceos sulfonados, em reações de hidrólise de celulose para obtenção de glicose.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Etanol de segunda geração

As últimas décadas presenciaram o crescente interesse nos biocombustíveis em países desenvolvidos e em desenvolvimento, como fontes alternativas de energia renovável devido à necessidade em substituir combustíveis fósseis. Assim estudos recentes avaliaram a sustentabilidade da sua produção.

Segundo a definição de FAO (IBEP, 2006), os biocombustíveis são combustíveis produzidos de forma direta ou indireta a partir de biomassa, tais como lenha, carvão vegetal, bioetanol, biodiesel, biogás (metano) ou biohidrogênio. Biomassa é todo material de origem biológica, exceto material incorporado em formações geológicas, tais como culturas energéticas, resíduos agrícolas, florestais e subprodutos, estrume ou biomassa microbiana.

É um fato conhecido que a dependência do mundo em combustíveis fósseis causou efeitos nocivos, acarretando a diminuição da reserva de petróleo bruto, diminuição da qualidade do ar, aumento da temperatura global e mudanças climáticas imprevisíveis. Com o empenho para promover a sustentabilidade e independência de combustíveis fósseis, o bioetanol é agora favorecido como a mistura ou substituto de gasolina (ADITIYA et al, 2016).

Os biocombustíveis comumente são agrupados em diferentes categorias conhecidas como biocombustíveis de primeira e segunda geração (IEA, 2008), dependendo da tecnologia de conversão da matéria-prima utilizada em sua produção.

O etanol de primeira geração, tecnologia fundamentada há mais de 30 anos no Brasil, é produzido a partir do cultivo de culturas bioenergéticas (isto é, matérias-primas alimentares). É feito principalmente de açúcar e amido. Já o etanol de segunda geração, tecnologia ainda emergente, é proveniente de matérias-primas não-alimentares, isto é, biomassa lignocelulósica, como matérias-primas de resíduos agrícolas, florestais e biomassa descartada do processamento de alimentos (SALANDINI et al, 2016).

Segundo Saladini e colaboradores (2016), o amplo desenvolvimento do biocombustível tem levantado questões relacionadas com a sustentabilidade da sua produção e uso tais como alimentos *versus* combustível, disponibilidade de terras, impactos ambientais, efeitos indiretos

de mudança de uso da terra. A maioria dos estudos disponíveis na literatura considera o etanol de primeira geração, no entanto, destacam a criticidade dos sistemas de produção do ponto de vista da sustentabilidade.

Após a avaliação emergente da produção de etanol a partir de trigo em uma província chinesa, Dong e colaboradores, (2008) destacaram a insustentabilidade do processo nesse contexto. Pereira e Ortega (2010) estudaram um sistema de grande escala para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar no Brasil e demonstraram baixa renovabilidade do sistema devido a grandes impactos ambientais e ao consumo de recursos naturais. Outro estudo de caso do etanol de cana-de-açúcar brasileiro foi avaliado por Agostinho e Siche (2014), cujos resultados também confirmaram baixo nível de renovabilidade do biocombustível. Diferentes pesquisas mostram resultados em que não é ecologicamente viável usar etanol (primeira geração) para substituir a gasolina, apesar da vantagem da redução da emissão de gases poluentes (LU et al, 2012).

A necessidade de recursos alternativos sustentáveis ocasionou empenho geral das partes interessadas e pesquisadores em biocombustíveis de segunda geração. Esses biocombustíveis avançados superaram a questão crítica da competição pela terra com a produção de alimentos.

O Brasil, um dos maiores produtores de cana-de-açúcar no mundo (uma das principais culturas da economia brasileira) e também um dos primeiros na produção açúcar e etanol, vem alcançando progressivamente o mercado externo em relação ao uso do biocombustível como alternativa energética (BRASIL, 2016). No entanto, o setor sucroenergético produz milhares de toneladas de resíduos lignocelulósicos de bagaço de cana, obtidos após o processo de moagem.

Segundo a União da Indústria de Cana de Açúcar (Unica, 2016), uma tonelada de cana produz em média 280 kg de bagaço e 234 kg de palha e pontas. A utilização total da cana-de-açúcar (incluindo bagaço e palha) por despolimerização, por meio de hidrólise, das frações de celulose e hemiceluloses, em açúcares fermentescíveis, pode aumentar a produção de etanol a partir de matéria-prima lignocelulósica que é essencial para estabelecer um futuro de energia sustentável (PEREIRA et al., 2012).

Quando os resíduos sucroenergéticos não são bem gerenciados, aumentam demasiadamente os riscos de problemas ao meio ambiente, todavia, quando bem utilizados, diminuem consideravelmente os custos de produção, melhoram a imagem da empresa e as perspectivas de negócios e, principalmente, diminuem os riscos de danos ambientais (NOGUEIRA; GUARCIA, 2013).

O etanol de segunda geração é uma alternativa que proporcionará um desenvolvimento econômico, social e ambiental. Pois, no Brasil a produção da cana-de-açúcar é elevada, e aproveitando este privilégio o país está investindo em novas tecnologias, para o que antes era considerado resíduo ou usado como fonte de energia para as caldeiras se torne uma nova fonte de energia limpa, reaproveitando o bagaço e a palha da cana-de-açúcar, para a produção do etanol de segunda geração. Porém essa tecnologia tem que ser mais elaborada, desenvolvida e pesquisada, pois a mesma tem um custo elevado, mas pode ser viável pelos benefícios quanto à sustentabilidade e quanto à matéria-prima que se tem em grande escala.

No caso do Brasil, o bagaço e palha de cana-de-açúcar (ambos resíduos da indústria da cana-de-açúcar) aparecem como matéria-prima potencial para a produção de etanol de segunda geração, com uma estimativa de 92 milhões de toneladas de geração anual para cada um (CONAB, 2015 e OLIVEIRA et al, 2013).

O investimento e desenvolvimento em novas tecnologias como estudos, processos, rotas e implantação de novas usinas demonstram que o etanol de segunda geração está perto de se consolidar e ser produzido em larga escala deixando de ser uma expectativa de longo prazo, tornando-se uma tecnologia acessível a preço concorrente (BARBOSA, 2016).

2.2 Material lignocelulósico

Os materiais lignocelulósicos são os compostos orgânicos mais abundantes na biosfera, correspondendo, aproximadamente, a 50% da biomassa no mundo. Eles são encontrados na biomassa vegetal, termo usualmente empregado para designar matéria orgânica produzida, tanto pelas espécies vegetais, como por seus resíduos (AGUIAR; FERRAZ, 2011).

A biomassa lignocelulósica compreende lignina, celulose, hemiceluloses, extrativos e cinzas. Os três primeiros componentes estão dispostos na parede celular formando uma rede complexa na qual a lignina e as hemiceluloses formam uma proteção física em torno da celulose (ROCHA et al., 2015).

A proporção relativa de todos estes componentes varia de espécie para espécie, depende da origem da biomassa, que sofre influência de vários fatores tais como idade, parte da planta de onde são extraídos, tipo de solo, temperatura, entre outros. E a mesma biomassa lignocelulósica pode diferir na composição entre os lotes colhidos em diferentes estações (VAN DYK e PLETSCHE 2012)

A Tabela 1 a seguir apresenta os valores médios aproximados dos constituintes.

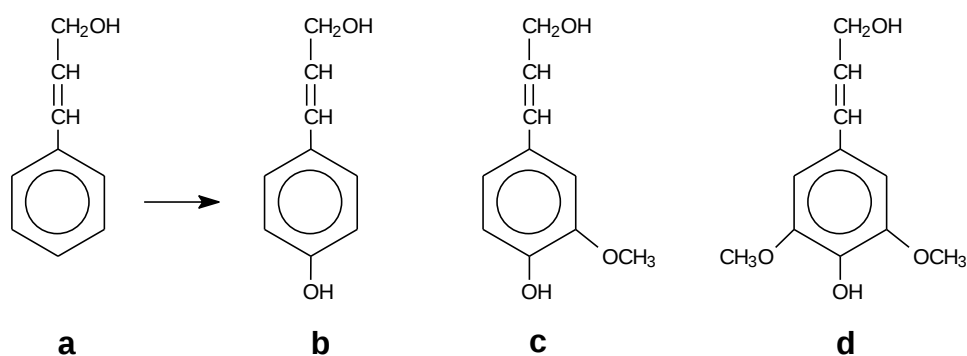
Tabela 1 - composição média da biomassa lignocelulósica

Constituintes	Valores
Celulose	35-45%
Hemicelulose	25-40%
Lignina	5-25%
Constituintes menores	Até 10%

Fonte: ZHANG et al (2015)

A macromolécula de lignina é de natureza heterogênea e contém uma variedade de grupos funcionais que têm um impacto sobre a sua reatividade. Diferente da celulose, a lignina não tem estrutura cristalina e é considerada um polímero amorfo, cuja estrutura principal, provém da polimerização desidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários: álcool *trans*-coniferílico (b), álcool *trans*-para-cumárico (c) e álcool *trans*-sinapílico (d), conforme Figura 1 (SATHITSUKSANO et al., 2014).

Figura 1 - Precursores primários na formação da lignina



Fonte: Fengel e Wegener (1989)

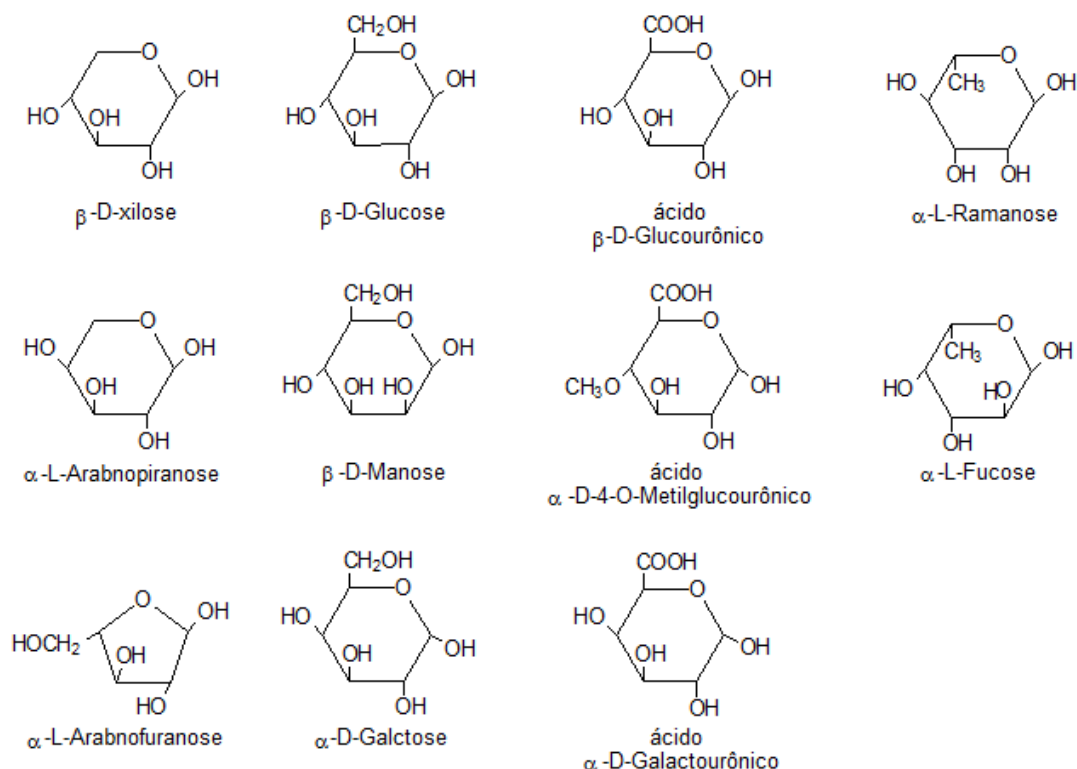
A lignina é considerada como um dos materiais mais resistentes na natureza. É um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. Na biomassa vegetal, a lignina está associada com a celulose e hemiceluloses, o que impede a

degradação desses materiais, isto é, a lignina confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose. Portanto, a lignina não deve ser considerada como uma substância química única, mas sim, como uma classe de materiais correlatos (DIBBLE et al., 2011).

Todos os procedimentos de extração de lignina conduzem a algum grau de modificação estrutural que, por consequência, afeta suas propriedades físicas. Industrialmente, a separação da lignina das fibrilas de celulose é realizada no mesmo processo da polpação, portanto, as características da lignina isolada dependem do processo de deslignificação empregado (SILVA et al, 2009).

As hemiceluloses são uma classe heterogênea de polímeros que fazem ligação química entre a celulose e a lignina apresentando pentoses (β -D-xilose, α -L-arabinose), hexoses (β -D-manose, β -D-glicose, α -D-galactose) e/ou ácidos urânicos (α -D-glucurônico, α -D-4-O metilgalacturônico e ácidos α -D-galacturônico). Outros açúcares, tais como α -L-ramnose e α -L-fucose podem também estar presentes em pequenas quantidades e os grupos hidroxila dos açúcares pode ser parcialmente substituídos por grupos acetila (ARVELA et al., 2011) (Figura 2).

Figura 2 - Estrutura de monossacarídeos que formam as hemiceluloses



Fonte: Fengel e Wegener (1989)

As hemiceluloses mais relevantes são xilanas e glucomananas, sendo xilanas a mais abundante. Xilanas são os principais componentes de hemiceluloses de paredes celulares secundárias que constituem cerca de 20-30% da biomassa de madeiras e plantas herbáceas. Em alguns tecidos de gramíneas e cereais, xilanas podem representar até 50% (GÍRIO et al., 2010). Ainda segundo o autor são responsáveis por diversas propriedades importantes obtidas durante o processamento dos materiais lignocelulósicos. Devido à ausência de cristalinidade, e sua baixa massa celular e configuração irregular, as hemiceluloses absorvem água facilmente. Este fato contribui para: reduzir o tempo e energia requerida no refino da pasta celulósica e aumentar a área específica ou de ligação das fibras. Durante o processo de polpação, as hemiceluloses, dependendo do procedimento utilizado, é completa ou parcialmente degradada junto com a matriz de lignina (SILVA et al, 2009). Esta é a principal razão que limita a exploração das características químicas e estruturais das hemiceluloses em trabalhos científicos e tecnológicos. Entretanto, a preparação e as propriedades de novos polímeros a partir de hemiceluloses é uma

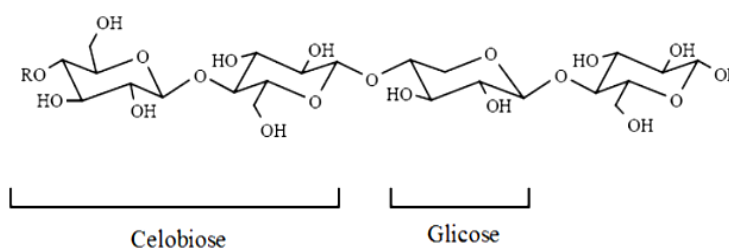
área de atuação que vem sendo explorada, e alguns trabalhos evidenciam sua potencialidade, como mostra a revisão de Hansen e colaboradores (2008).

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose), classificado como polissacarídeo ou carboidrato de característica fibrosa, que se localiza dentro das células das plantas. Extraída das árvores, é a base para fabricação de papel, sendo que as indústrias também a utilizam para a fabricação de certos tipos de plásticos, vernizes, filmes, seda artificial e diversos produtos químicos. A celulose possui elevado potencial para se tornar uma alternativa aos recursos fósseis para a produção sustentável de insumos químicos e combustíveis. (ONDA; OCHI E YANAGISAWA, 2008).

A estrutura da celulose se forma pela união de moléculas de D-glicose (uma hexose) por meio de ligações β -1,4-glicosídicas, com alto grau de polimerização e elevada massa molar, principalmente, em sua forma cristalina que confere a alta resistência ao rompimento de suas ligações por substâncias químicas (YAO-BING; FU, 2013).

As ligações glicosídicas β -1,4 dão à cadeia de celulose uma conformação linear, de forma a conferir força e flexibilidade às fibras (Figura 3).

Figura 3 - Estrutura da fração celulósica de materiais lignocelulósicos



A celobiose ou β -D-glicosil-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glicose, é um dissacarídeo constituído por duas moléculas de glicose conectadas por uma ligação β -1,4-glicosídica. É um produto da degradação da celulose e apresenta basicamente as mesmas propriedades químicas da maltose. Geralmente, a celobiose é mais suscetível a hidrólise em comparação com outros dissacarídeos, tais como sacarose ou maltose (DELIDOVICH; PALKOVITS, 2015).

Em diversos estudos, a celobiose vem sendo utilizada como substrato modelo para o estudo da hidrólise de ligações β -1,4-glicosídica. Por exemplo, Fukuhara e colaboradores (2011), relataram que um material de carbono sulfonado produzido por carbonização de

celulose supera Amberlyst 15¹ em termos de atividade e estabilidade para hidrólise da celobiose.

2.3 Catalisadores ácidos sólidos

A utilização de ácidos nas indústrias ampliou-se muito desde meados do século XIX, principalmente na catálise de reações químicas, com atuação em inúmeros processos essenciais, tais como craqueamento do petróleo, desidratação, isomerização, alquilação, desproporcionamento, etc. As reações catalisadas por ácidos, sejam sólidos ou líquidos, estão certamente dentre as mais importantes e as mais estudadas da química (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Ao longo de muito tempo, uma notável atenção tem sido dedicada a ácidos homogêneos e enzimas para hidrólise de celulose em glicose. O ácido sulfúrico (H_2SO_4), o ácido nítrico (HNO_3), o ácido perclórico (HClO_4), o ácido fosfórico (H_3PO_4), o ácido clorídrico (HCl), o ácido fluorídrico (HF) e o ácido fórmico (CH_2O_2) são conhecidos como tipos típicos de ácidos homogêneos. Apesar de apresentarem preços razoáveis, boas atividades catalíticas, suas aplicações práticas são difíceis devido a diversos problemas, incluindo a corrosão do reator, o tratamento de resíduos e a baixa reciclabilidade, bem como temperaturas severas de reação. Em contrapartida com os ácidos homogêneos, as enzimas são mais competitivas e seletivas para hidrolisar a celulose em glicose a uma temperatura de reação mais branda. Entretanto, a hidrólise enzimática da celulose é um processo que implica em grandes despesas, tornando-se de alto custo (EKLUND et al, 1990). Além disso é um procedimento lento, que levará tempo para se obter um rendimento satisfatório de glicose (HUANG; FU, 2013). Neste contexto, o desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos facilmente recuperáveis e recicláveis tem recebido particular interesse, a fim de desenvolver produtos químicos de alto valor agregado por sínteses que sejam viáveis economicamente e ambientalmente.

Na perspectiva da química verde e da industrialização, os catalisadores ácidos sólidos, tais como, resinas ácidas, os óxidos metálicos, as zeólitas, os heteropoliácidos, as sílicas funcionalizadas, os líquidos iônicos imobilizados, os metais suportados, os ácidos magnéticos

¹ Amberlyst 15 é um ácido sulfônico, resina polimérica fortemente ácida, macrorreticulada baseada em estireno divinilbenzeno reticulado. A sua estrutura contínua de poros abertos e uma excelente estabilidade física, química e térmica faz com que essa resina seja escolhida para muitas aplicações.

e materiais carbonáceos, podem ser excelentes escolhas para a hidrólise da celulose em glicose, pois estes possuem grande potencial para superar as limitações mencionadas acima. (HU et al, 2015). Isto é, os catalisadores ácidos sólidos podem abrir uma oportunidade para explorar processos mais eficientes, econômicos, simples e ecológicos para hidrólise da celulose em glicose (VILCOCQ et al, 2014). Assim, tem-se dedicado cada vez mais interesse na hidrólise de celulose para obtenção da glicose utilizando diferentes tipos de catalisadores ácidos sólidos.

Pesquisas realizadas utilizando-se diferentes tipos de catalisadores ácidos sólidos evidenciaram sua eficiência catalítica para hidrólise da celulose. Em 2008 Onda e colaboradores, elucidaram que as zeólitas H β e HZSM-5 com alta proporção de Si/Al de 75 e 45 respectivamente, mostraram elevadas atividades catalíticas para a produção de glicose em solução aquosa, aproximadamente 45% e 50%. Segundo Agirrezabal -Telleria e colaboradores (2014), as zeólitas têm sido utilizadas com sucesso para hidrólise de celulose nos últimos anos devido a acidez, termoestabilidades superiores e excelente forma de seletividade.

Zhang e colaboradores (2011) relataram sobre um catalisador de óxido de metal em nanoescala (Zn-Ca-Fe), que também exibiu uma boa atividade catalítica para a hidrólise de celulose. Quando esta reação de hidrólise foi conduzida em solução aquosa, a conversão de celulose e a seletividade de glicose foram até 42,6% e 69,2%, respectivamente.

Mariani e colaboradores (2013), investigaram a hidrólise da celulose utilizando diferentes catalisadores de cobre suportados: CuO/Si, CuO/SiT_i, CuO/SiZr e CuO/SiAl. Nesse trabalho foram analisadas as atividades catalíticas dos materiais que apresentaram alta seletividade em glicose. Outro estudo foi desenvolvido por Tajivid e colaboradores (2014), utilizando CuO/ZnO/Al₂O₃ como catalisador no processo de conversão da celulose. Os autores obtiveram uma eficiente transformação da celulose em produtos químicos com alto valor agregado. Além disso, foi possível evidenciar que diferentes composições dos catalisadores e mudanças nos parâmetros das reações têm grande influência no que se refere à atividade do catalisador, seletividade e rendimento dos produtos.

Os catalisadores sólidos de óxidos de metais suportados apresentam tanto sítios ácidos de Lewis quanto sítios ácidos de Brønsted, sendo essa uma característica importante que deve ser levada em consideração em relação à atividade do catalisador (ZACCHERIA et al. 2013)

Os ácidos carbonáceos, como um novo tipo de catalisadores ácidos sólidos, foram relatados pela primeira vez por Hara e colaboradores em 2004 e depois utilizados por Toda e colaboradores (2005) para a produção de biodiesel. Após o seu trabalho, um grande número de

catalisadores ácidos sólidos carbonáceos, que geralmente são preparados pela carbonização incompleta de matérias orgânicas naturais e subsequente a sulfonação dos carbonos amorfos resultantes na presença de ácido sulfúrico concentrado, ácido sulfúrico fumegante ou ácido clorossulfônico foram preparados para a hidrólise da celulose.

2.3.1 Ácidos carbonáceos

A introdução de grupos de ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) na superfície de um carbono altera o pH da sua superfície, modificando as características de adsorção e tornando estes carbonos pertinentes para a aplicação como catalisadores ácidos heterogêneos. Como resultado a inserção de grupos sulfônicos nestes materiais ganhou importância porque permitiu o desenvolvimento de uma nova classe de catalisador ácido sólido com boas propriedades, principalmente para reações de hidrólise e esterificação (KOBAYASHI et al, 2011).

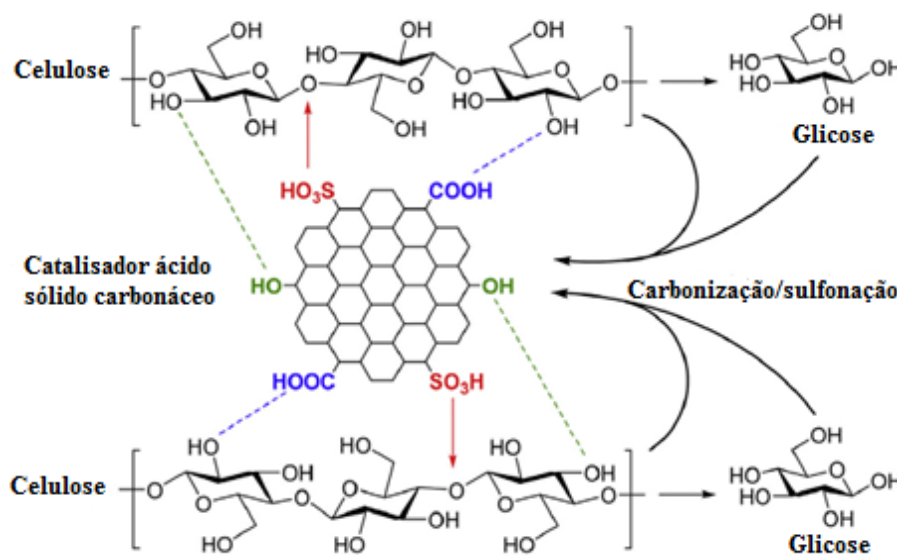
A etapa inicial para a preparação de carbonos sulfonados é a criação da matriz carbonácea, que é a base para incorporar os grupos ácidos sulfônicos. Este pode ser realizado a partir de três grupos de materiais diferentes, sendo o material carbonáceo tal como recebido, o material carbonizado a temperaturas mais brandas ou posterior obtenção de carbonos ativados a temperaturas mais elevadas (NAKAJIMA; HARA, 2012). O processo de sulfonação pode ser realizado utilizando qualquer composto que contém enxofre, sendo o ácido sulfúrico o agente mais comum. O principal objetivo da maioria dos estudos é a estabilidade dos grupos sulfônicos, permitindo a reutilização dos sólidos (FRAILE et al, 2015).

Dessa maneira, as principais variáveis analisadas na literatura são o tipo de matéria-prima acessível para a sulfonação, o agente sulfonante e sua concentração, a proporção entre o agente sulfonante e a matéria-prima, bem como a temperatura e atmosfera em que a sulfonação é realizada. Os resultados mais relevantes apontam que a sulfonação de materiais que não são carbonizados completamente, produziria uma quantidade maior de sítios ácidos termicamente estáveis. O agente mais comum descrito nas pesquisas é o ácido sulfúrico concentrado. A temperatura de sulfonação varia e tende a estar entre de 100-150 °C (FRAGA et al, 2016).

Em 2008 e 2014, Onda e colaboradores e Zhao e colaboradores, respectivamente, produziram um catalisador ácido sólido baseado em óxido de grafeno e um de carbono ativado, apresentando rendimentos de glicose de 40,5% e 49,9% em solução aquosa a 150 °C durante 24 h, respectivamente. Fraga e colaboradores (2016) preparam um catalisador ácido sólido a partir de resíduos da casca da palma pré carbonizada e posteriormente sulfonada. Os carbonos

sulfonados foram testados na reação de hidrólise da celobiose e os resultados relatados mostraram que o rendimento de glicose para celobiose foi de quase 100% em todos os testes. Em contraste com os catalisadores ácidos sólidos convencionais, tais como Amberlyst-15, Amberlist-36, H β , HZSM-5, dentre outros, os catalisadores ácidos sólidos carbonáceos possuem grupos carboxílicos (COOH) e grupos fenólicos (OH), assim como -SO₃H, que constata uma forte capacidade de adsorver a celulose pela formação de ligações de hidrogênio com grupos OH de celulose. Ou seja, no processo de hidrólise da celulose, dado que a celulose é adsorvida por grupos COOH e grupos OH fenólicos esta será prontamente hidrolisada por grupos -SO₃H (Figura 4) (HU et al, 2015).

Figura 4 - Hidrólise da celulose em glicose sobre catalisadores ácidos sólidos carbonáceos



Fonte: Hu et al (2015)

2.4 Reações de hidrólise da Celulose

Ao longo do tempo, muitos procedimentos foram apresentados para a hidrólise da celulose, no entanto, duas técnicas em sido amplamente empregadas para a obtenção de açúcares fermentescíveis. São elas a hidrólise ácida e a hidrólise enzimática. Para as duas rotas em questão, há diversas técnicas de operação; a escolha deve ser fundamentada mediante aos fatores mais relevantes, tais como, a matéria-prima que será utilizada, as enzimas empregadas no processo de fermentação dos açúcares liberados, além da questão econômica e ambiental.

Na hidrólise enzimática, a celulose é hidrolisada por meio das enzimas celulasas e não há a formação de subprodutos pertinente à especificidade das enzimas, resultando em alto rendimento de açúcares fermentescíveis. Segundo Felina e Shastri (2016), a produção comercial do etanol de segunda geração é limitada devido aos longos tempos de hidrólise e a necessidade de grandes quantidades de enzimas, que são caras. Portanto, a redução do consumo de enzima assim como o tempo de hidrólise é crucial. Métodos otimizados para esse processo vem sendo empregados em diversos estudos. Recentemente os autores utilizaram um modelo semi-mecanístico para desenvolver um estudo cinético da hidrólise da celulose, onde o efeito da desativação térmica das enzimas foi avaliado por parâmetros cinéticos. Os resultados mostraram a utilidade do controle ótimo da temperatura no aumento da concentração de glicose reduzindo o tempo do lote sem aumentar a quantidade de enzima utilizada (FELINA; SHASTRI, 2016).

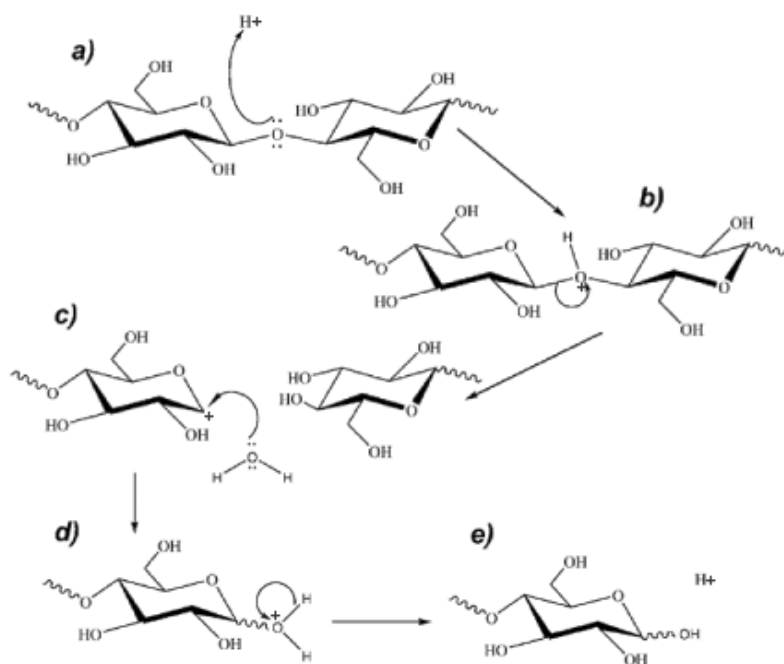
A hidrólise da celulose, na presença de catalisadores ácidos é de grande importância para a produção de monossacarídeos e sua utilização futura em biorrefinaria (NEGAHDAR et al, 2016). Em água pura, a hidrólise da celulose ocorre espontaneamente, porém, de forma extremamente lenta. Deve ser salientado que a hidrólise de precursores em glicose é o ponto de partida da biorrefinaria, o que é crucial para a cadeia de transformação seletiva em uma variedade de produtos químicos de alto valor, como por exemplo, etileno-glicol, sorbitol, o 5-hidroximetilfurfural, ácido láctico, ácido glucônico, ácido levulínico, propileno glicol e combustíveis de alta qualidade (HU et al, 2015)

Desse modo, a hidrólise consiste na quebra das moléculas de celulose em meio aquoso, por meio de adição de catalisadores ácidos. Nesse tipo de hidrólise, o catalisador utilizado age de maneira rápida no que diz respeito à conversão da celulose em hexoses, e por isso, a reação deve ser controlada para evitar reações paralelas indesejáveis. O tratamento com soluções ácidas necessita de quantidades adequadas de água para que sua eficiência seja elevada. Isto porque, o ácido em meio aquoso dissocia-se formando o íon hidroxônio, o qual é transportado para o interior da biomassa a fim de promover a quebra das ligações glicosídicas (HAMELINCK, 2005).

A hidrólise inicia com a protonação do oxigênio glicosídico (Figura 5a) com posterior quebra da ligação C₁–O. O carbocátion gerado na etapa b é estabilizado pela deslocalização do par de elétrons existente sobre o oxigênio do anel glicosídico, adjacente a C1. O ataque nucleofílico da água sobre C1 (Figura 5c) com regeneração do ácido (Figura 5d e 5e) encerra a

etapa de despolimerização (se esta ocorrer no interior da cadeia da celulose, gerando novos terminais) ou de produção de glicose (quando ocorre hidrólise diretamente nos terminais) (OGEDA; PETRI, 2010).

Figura 5 - Hidrólise da celulose



Fonte: Ogeda e Petri (2010)

Um número considerável de pesquisas vem sendo desenvolvidas a fim de aprimorar a hidrólise da celulose para uma maior e melhor seletividade de glicose. Dussán e colaboradores (2014) utilizaram o bagaço de cana-de-açúcar como substrato para a produção de etanol de segunda geração, em que foram investigadas as condições ótimas para a hidrólise ácida da fração celulósica. Assim, foram avaliados o efeito da temperatura, concentração do ácido e o tempo de reação sobre a eficiência de extração. A concentração do ácido sulfúrico (H_2SO_4) variou entre 2-6% (p/v), o tempo de reação de 10 – 30 min e temperatura entre 155 – 175 °C. A eficiência máxima de extração foi de 71% nas condições de 2% de ácido sulfúrico a 115 °C por 10 minutos de reação, sendo que os principais componentes (em g. L^{-1}) no hidrolisado foram 22,74 de glicose; 0,206 de 5-hidroximetilfurfural 0,145 de Furfural e não foi detectada formação de xilose, arabinose e ácido acético.

Um recente estudo foi realizado por Parveen e colaboradores (2017), no qual foi avaliado o efeito sinérgico dos grupos cloro e sulfônico na reação de hidrólise da celulose. A hidrólise da celulose catalisada por líquido iônico (IL) imobilizado em clorometil vinil benzeno (CMVB) em diferentes proporções IL / CMVB foi realizada utilizando-se água como solvente. A influência das variáveis do processo como a relação do catalisador IL / CMVB, temperatura e tempo foram investigadas em um reator em batelada. Verificou-se que o catalisador de IL / CMVB a 40% proporcionou a máxima % de ART e rendimento de glicose 58,5 e 47,9%, respectivamente, a 160°C em 6 h de tempo de reação, enquanto 0 e 100% de IL / CMVB produziram %ART e glicose 33,4 e 27,3 e 38,5 e 31,1 respectivamente. Estes resultados foram atribuídos ao efeito sinérgico dos grupos cloro e sulfônico para dissolver a celulose, rompendo as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares e clivando as ligações β -1, 4-glicosídicas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

As matérias-primas utilizadas nesta pesquisa foram celulose (microcristalina), celobiose, bagaço de cana-de-açúcar, casca de café e carvão ativado.

A celulose microcristalina (CMC), celobiose (CB) e o carvão ativado (CAC) foram obtidos comercialmente pela empresa Sigma-Aldrich. A casca do café (CC) foi doada pela Universidade Federal de Lavras e o bagaço de cana-de-açúcar (BC) pela Usina Biosev, situada no município de Lagoa da Prata, Minas Gerais, Brasil. Os materiais foram moídos em moinho de bolas.

Para a determinação dos açúcares redutores totais foi utilizado o método do DNS (ácido 3,5 dinitrossalicílico) desenvolvido por Miller (1959), com adequações.

3.2 Pré-tratamento físico do bagaço de cana-de-açúcar (BC)

O BC foi moído em moinho de bolas da marca Marconi. Após a moagem, o material foi classificado com relação à granulometria usando peneira de 40 e 60 mesh.

O processo de moagem do bagaço de cana-de-açúcar foi realizado apenas para diminuir o tamanho da fibra.

3.3 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados a partir da casca do café carbonizada e do carvão ativado comercial, os dois foram funcionalizados pelo processo de sulfonação.

3.3.1 Pirólise da casca do café

As cascas do café foram moídas, em moinho de bolas marca Marconi e passadas em peneiras, utilizando o material que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retido na peneira de 60 mesh.

Para a etapa de pirólise foram pesados 15 g do material e colocados em um tubo de quartzo que foi introduzido em um forno tubular. Durante o processo de carbonização utilizou-se fluxo contínuo de nitrogênio de 200 mL min⁻¹ com rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ desde a temperatura ambiente até a temperatura de 300°C, que foi mantida por 3 horas. No final do procedimento, o tubo de quartzo foi retirado do forno para arrefecimento rápido da amostra, obtendo-se, assim, a casca do café carbonizada (CCC).

Foi calculada a redução em massa da amostra a partir do material carbonizado (grau de *burn-off*) e o rendimento em massa do material obtido conforme as Equações 1 e 2.

Cálculo do Burn – Off BO

$$= \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \times 100 \quad (1)$$

Rendimento %

$$= \frac{M_{final}}{M_{inicial}} \times 100 \quad (2)$$

Em que: M_{inicial} = massa seca inicial do material (g) e M_{final} = massa seca final (após a carbonização) (g).

3.3.2 Sulfonação da casca de café carbonizada (CCC) e do carvão ativado comercial (CAC)

Para cada uma das reações de sulfonação foram utilizados 5 g de CCC ou CAC em balão de fundo redondo de 250 mL, 75 mL de ácido sulfúrico concentrado (agente sulfonante), 120°C e 5 h de reação.

Após a sulfonação, os carvões funcionalizados foram vertidos lentamente para um béquer contendo 100 mL de água deionizada, a diluição foi feita aos poucos devido à alta concentração de ácido, assim dilui-se até 1000 mL. Em seguida, os materiais foram filtrados utilizando-se funil de Buchner sob pressão reduzida e lavados. Esse tratamento foi repetido até que o filtrado se apresentasse límpido e com pH neutro. Os materiais sulfonados (CCCS e CACS) foram secos em estufa a 60°C por 12 horas. O rendimento do material sulfonado foi calculado por meio da Equação 2.

3.4 Avaliação dos catalisadores preparados

Os catalisadores (CCC, CCCS, CAC e CACS) foram caracterizados quanto à morfologia (MEV), estabilidade térmica (TG), identificação dos principais constituintes e suas proporções (FTIR e XRF). Também foram testados em reações de hidrólise da celulose, da celobiose e do bagaço de cana-de-açúcar para obtenção dos monossacarídeos. Os produtos das reações (o hidrolisado) da celulose e bagaço de cana-de-açúcar foram avaliados em relação aos teores de açúcares redutores totais (%ART).

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para investigar a morfologia dos catalisadores preparados foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório de Microscopia Eletrônica, do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP (Carl Zeiss SMT), à tensão de 25kV. As amostras sólidas foram fixadas com fita de carbono dupla face. As amostras de CCC e CCCS foram metalizadas com ouro.

3.4.2 Análise Termogravimétrica (TG e DTA)

A estabilidade térmica dos catalisadores foi monitorada por meio da variação da perda de massa em função da temperatura em um analisador termomecânico Shimadzu-DTG-60AH Simultâneos DTA-TG Apparatus localizado no Centro de Análise e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras. As análises foram realizadas sob atmosfera de gás nitrogênio, a uma vazão constante de 50 mL min⁻¹, utilizando-se aproximadamente 2 mg de amostra. As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de 50°C até a temperatura máxima de 1000°C, com taxa de aquecimento 20 °C min⁻¹.

3.4.3 Fluorescência de Raios-X (XRF)

As análises foram realizadas por meio de um equipamento da S1 TITAN LE (BRUKER), analisador portátil de XRF com excitação por tubo de raios-X de 50 kV, detector por Deriva de Silício (DDS).

3.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR dos catalisadores foram realizadas no Centro de Análise e Prospecção Química, no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras em equipamento IRAffinity-1 da Shimadzu, utilizando varredura de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, 32 sobreposições e resolução de 4 cm⁻¹. Foi utilizada a técnica de amostragem de preparação de pastilhas de KBr.

3.4.5 Análise Elementar (CHNS-O)

A quantificação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foi realizada por meio de um analisador simultâneo de elementos (Elementar vario EL cube). O teor de oxigênio foi determinado por diferença (teor de oxigênio igual a 100 menos a soma dos teores dos outros elementos). Foram utilizados 2 mg de cada amostra com três repetições.

3.4.6 Reações de hidrólise

As reações de hidrólise foram realizadas em sistema fechado, com agitação, em reator Parr 4560 (Figura 6).

Figura 6 - Reator Parr 4560



Os ensaios das hidrólises foram conduzidos em fase heterogênea utilizando-se as mesmas condições de temperatura e tempo, variando-se apenas a razão mássica entre substrato e catalisador. Para isso foi programada uma rampa de aquecimento, em que o reator foi aquecido em um intervalo de tempo de 30 minutos desde a temperatura ambiente 25° C até 200°C (taxa de aquecimento 5,8 °C min⁻¹), permanecendo nessa temperatura por 90 minutos.

Foi utilizado 1 g de amostra de cada substrato (CMC, CB e BC), 50 mL de água deionizada e diferentes proporções (em massa) dos catalisadores, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Quantidade de catalisador utilizado nas reações de hidrólise de CMC (celulose microcristalina), CB (celobiose) e BC (bagaço de cana-de-açúcar). 1 g de substrato, 50 mL de água, 200 °C, 90 min.

Catalisadores	Substratos		
	CMC	CB	BC
CAC, CCC, CACS, CCCS	0	0	0
(g)	0,500	*	0,500
	0,250	*	0,250
	0,125	0,125	0,125

*Não foi realizado

Os testes de hidrólise foram realizados em triplicatas para cada substrato e cada quantidade de catalisador. O hidrolisado foi filtrado e posteriormente analisado.

Os produtos das reações da hidrólise da celulose e bagaço de cana-de-açúcar foram quantificados com relação aos teores de açúcares redutores totais (% ART), pelo método do ácido dinitrossalicílico (DNS) e por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os hidrolisados da celobiose foram analisados somente por HPLC, uma vez que a celobiose já é um açúcar redutor.

3.4.7 Determinação de açúcares redutores totais

Os produtos das reações foram analisados em relação à porcentagem de açúcares redutores totais pelo método do ácido dinitrossalicílico (DNS), desenvolvido por Miller (1959), com adequações. Nos testes colorimétricos utilizou-se um espectrofotômetro da Biospectro.

Uma das técnicas utilizadas para a determinação de grupos redutores livres (de carboidratos) consiste em determinar a capacidade da amostra que contém o carboidrato de reduzir o ácido 3-5 dinitrosalicílico (DNS) a ácido 3-amino-5-nitrossalicílico (ANS). A quantidade do açúcar redutor presente na solução é diretamente proporcional à quantidade de ácido 3-5 dinitrosalicílico reduzido, que é então medido colorimetricamente. O ANS absorve radiação em comprimento de onda de 540 nm e, assim, pode ser quantificado.

Desse modo, foi construída a curva padrão da glicose, utilizando-se o ácido 3-5 dinitrosalicílico (DNS). A solução padrão de glicose 0,5 mg mL⁻¹ foi preparada e diferentes quantidades dessa solução foram utilizadas para gerar a curva padrão de glicose, medindo-se a absorbância da solução em várias concentrações. Em todos os testes utilizaram-se 0,4 mL de DNS e quantidades variadas de glicose e água. Nas reações contendo celulose, água e DNS, a

mistura foi colocada em ebulição por 5 minutos e resfriada sob jato d'água, adicionando-se, em seguida, 3 mL de água. Gerou-se uma curva padrão de μmol de glicose por absorbância e, a partir da equação da reta gerada, pôde-se calcular o teor de açúcares redutores totais nas amostras.

A curva padrão de glicose apresentou equação $\text{ABS} = 0,5902 [\text{glicose}] - 0,3630$ e $R^2 = 0,9913$.

Após as reações de hidrólise e determinação do teor de açúcares redutores totais (%ART), os experimentos foram avaliados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), para a quantificação de glicose nos produtos das reações

3.4.8 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Foram realizadas análises quantitativas de glicose por meio de HPLC, em um aparelho Shimadzu, com detector eletroquímico Antec, modelo Decade II. A coluna cromatográfica utilizada foi de troca iônica Carbowac PA1 e a análise foi conduzida em modo pulsado. Utilizou-se como eluente solução de NaOH 20 mmol L^{-1} , em um fluxo de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, com temperatura do forno de 44°C . Foi preparada curva padrão de glicose, seguindo os mesmos procedimentos para as análises, as quais permitiram a identificação quantitativa do açúcar por meio da correlação da área dos picos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Rendimento dos catalisadores preparados

Considerando que durante o processo de pirólise ocorre perda de voláteis, a casca do café carbonizada (CCC) apresentou um rendimento satisfatório nas condições em que foi preparada (Tabela 3). Em temperaturas de pirólise da ordem de 400°C ou 500°C os rendimentos variam entre 25% e 37% (LIN, 2006).

Tabela 3 - Rendimento dos catalisadores

	CCC	CAC	CCCS	CACS
Burn-off (%)	54,28	*	*	*
Carbonização (%)	45,72	*	*	*
Sulfonação (%)	*	*	99,00	88,53

* Não apresenta

Na Tabela 3 são mostrados os valores dos rendimentos dos catalisadores após a carbonização e processo de sulfonação. O carvão ativado comercial (CAC) não apresenta valor de rendimento, uma vez que o mesmo não foi produzido durante essa pesquisa e é um produto comercial.

O rendimento do sólido produzido (carvão), está relacionado com a temperatura de carbonização. Em temperaturas mais elevadas ocorre maior formação de produtos gasosos e uma diminuição na massa do carvão produzido, consequentemente em uma temperatura mais baixa a produção do carvão será maior (SYRED et al, 2006). Como o CCC foi preparado a uma temperatura relativamente branda (300 °C), a redução em massa (*grau de Burn-off*) do material foi de 54,28% e o seu rendimento de 45,72% (Tabela 3).

Os rendimentos dos carvões sulfonados, CCCS e CACS, foram de 99,00% e 88,53% respectivamente (Tabela 3), demonstrando que a perda do material após o processo de sulfonação foi relativamente pequena e pode ter ocorrido durante a filtração e lavagem dos materiais. Como observado, o CCCS apresentou um maior rendimento que o CACS que pode estar associado ao fato do CCCS ter aderido uma maior quantidade de grupos sulfônicos em sua estrutura.

4.2 Caracterizações dos catalisadores

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada em estudos sobre a morfologia de uma infinidade de materiais, incluindo os carvões. Nas Figuras 7, 8, 9 e 10 são mostradas as micrografias do carvão ativado comercial (CAC), carvão ativado comercial sulfonado (CACS), casca do café carbonizada (CCC) e da casca do café carbonizada sulfonada

(CCCS), respectivamente. As micrografias do CAC (Figura 7) permitem observar uma grande quantidade de canais presentes em suas estruturas, no entanto, ao comparar a Figura 7 com a Figura 8, nota-se que a sulfonação não ocasionou mudanças significativas. Ao analisar as micrografias das Figuras 9 e 10 constatam-se mudanças drásticas na estrutura morfológica entre o material precursor (CCC) e o material que passou pelo processo de sulfonação (CCCS). É possível verificar uma intensa diminuição das partículas no material da Figura 10.

As pequenas modificações na conformação do CACS podem ser justificadas pelo fato do CAC apresentar uma maior organização em sua estrutura o que ocasiona um aumento na uniformidade de seu material e dificulta a introdução dos grupos ácidos sulfônicos em sua superfície, diferentemente do material que foi preparado (CCC) que apresenta uma estrutura menos organizada e mais acessível para a sulfonação tanto na parte interna, quanto em sua superfície (LOU; ZONG E DUAN, 2008)

Figura 7 - Micrografias do CAC com aumento de 100 (A) e 500 (B)

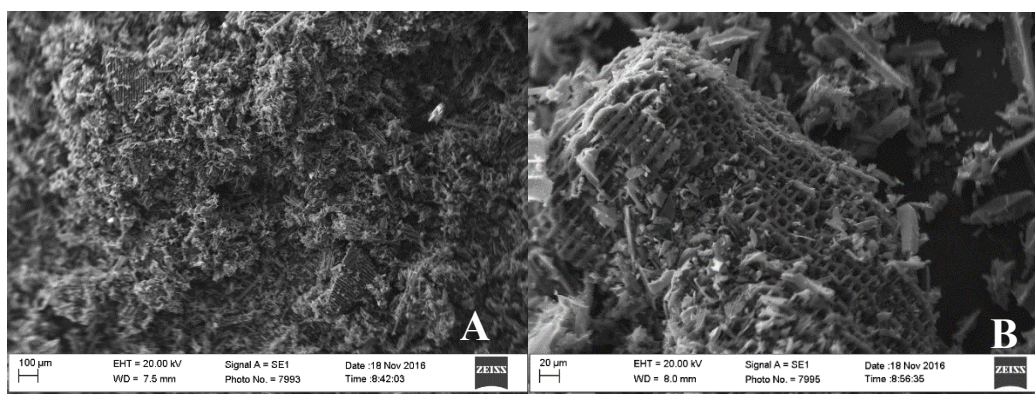


Figura 8 - Micrografias do CACS com aumento de 100 (C) e 500 (D)

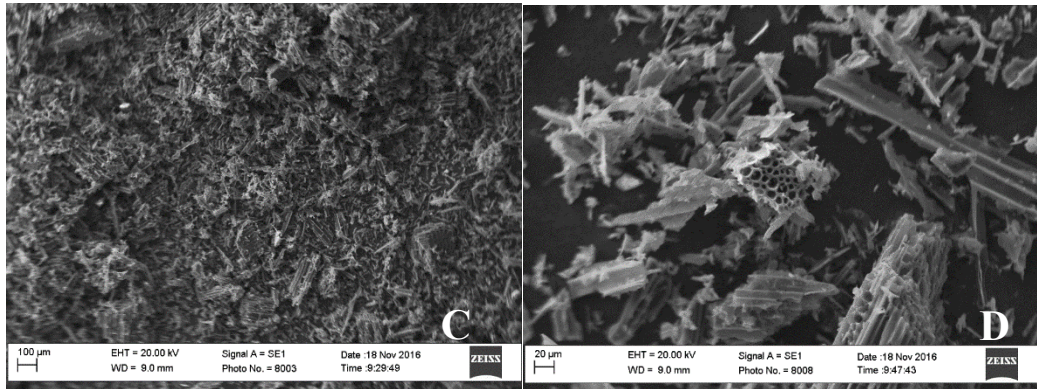


Figura 9 - Micrografias do CCC com aumento de 100 (E) e 500 (F)

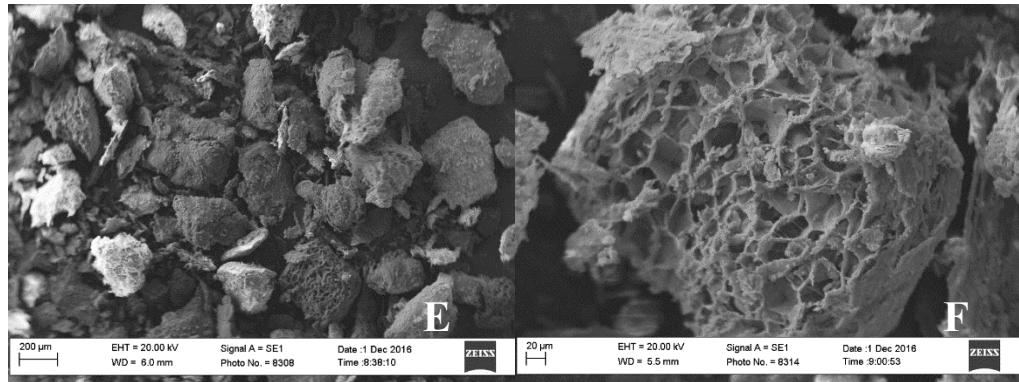
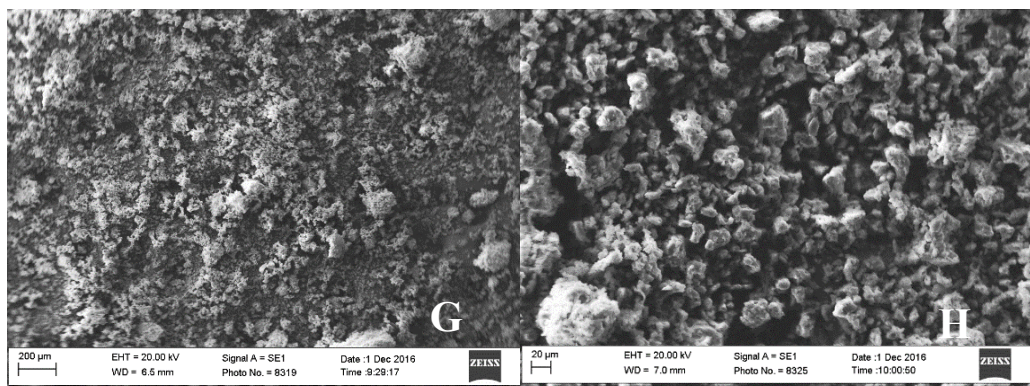


Figura 10 - Micrografias do CCCS com aumento de 100 (G) e 500 (H)



4.2.2 Análise termogravimétrica (TG-DTA)

Os catalisadores CCC, CCCS, CAC, CACS, foram submetidos à análise termogravimétrica e os resultados podem ser observados nas Figuras 11, 12, 13 e 14 respectivamente.

Figura 11 - Curva de TG e DTA para CCC

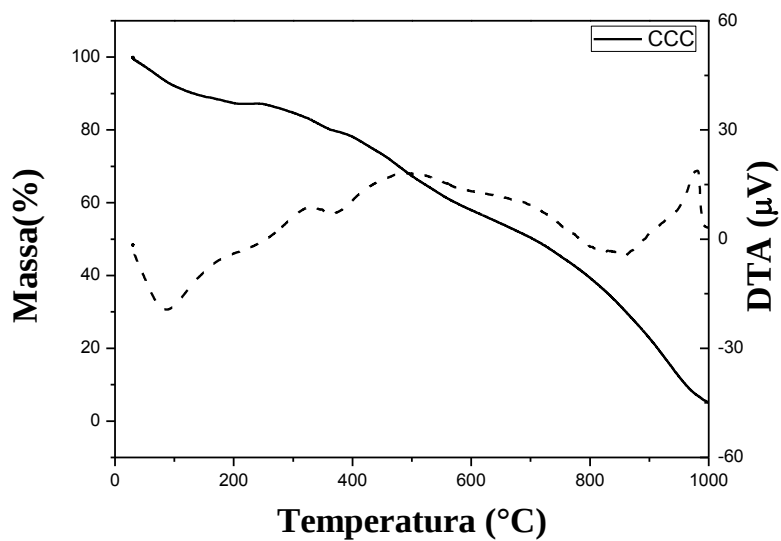


Figura 12 - Curva de TG e DTA para CCCS

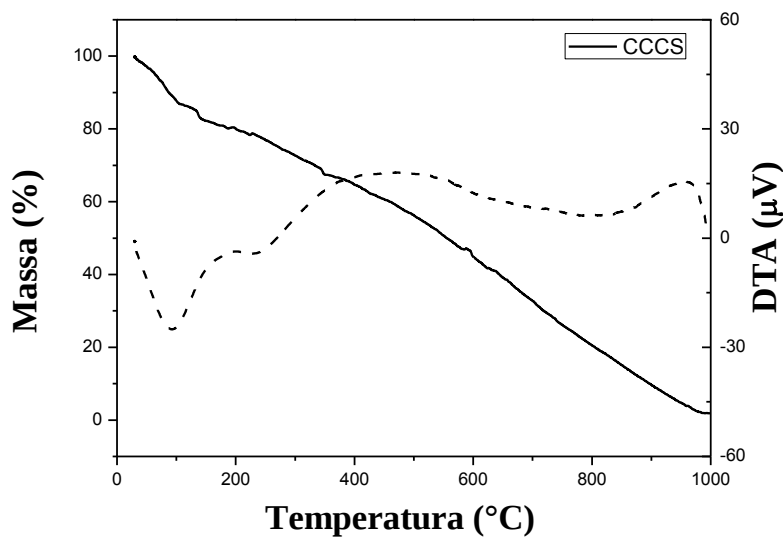


Figura 13 - Curva de TG e DTA para CAC

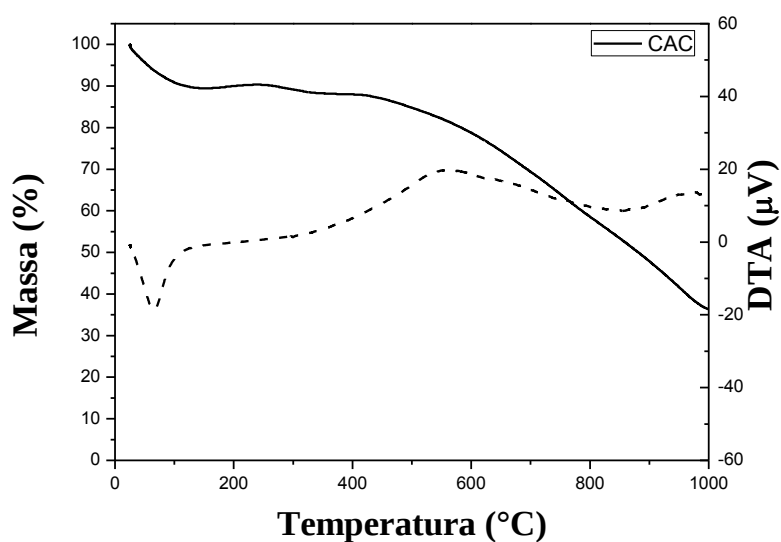
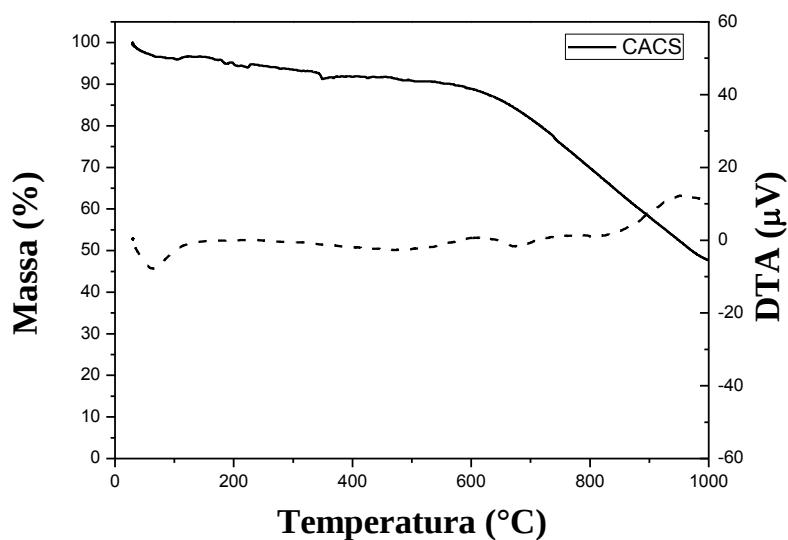


Figura 14 - Curva de TG e DTA para CACS



As análises termogravimétricas revelam perda de massa entre 28°C e 110 °C para os materiais mostrados nas Figuras (11, 12, 13, e 14), referente à perda de água (~ 10% de perda de massa). Na curva de CCCS (Figura 12) nota-se uma decomposição em aproximadamente 240°C, atribuída à decomposição térmica dos grupos sulfônicos. Segundo Fraga e colaboradores (2016), que desenvolveram uma pesquisa utilizando materiais carbonáceos ácidos, a decomposição dos grupos sulfônicos acontece numa temperatura próxima a 250°C.

Esperava-se que o mesmo evento fosse visualizado em CACS (Figura 14), entretanto não foi possível identificar a decomposição dos grupos sulfônicos. O CAC é um carvão ativado comercial e o CCC constitui a casca do café carbonizada, sem tratamento de ativação. Portanto, a superfície dos dois materiais (CAC e CCC) é diferente. Provavelmente o CAC sofreu tratamentos térmicos em temperaturas superiores à 300°C, possuindo poucos grupos funcionais superficiais. Como a carbonização da casca de café foi realizada a 300°C, esse material possui uma química de superfície mais rica. Segundo Fraga e colaboradores (2016), a temperatura de carbonização tem efeito na quantidade de grupos sulfônicos superficiais dos materiais. Eles demonstraram que um valor máximo desses grupos ocorre quando a temperatura de carbonização é de 300°C. Assim, a quantidade de grupos sulfônicos formadas em CCC deve ser maior que em CAC. (FRAGA et al, 2016).

Os catalisadores preparados a partir do resíduo da casca do café (Figura 11 e 12) apresentaram perda de massa em 572°C (CCC) e 465°C (CCCS). Já para os catalisadores a partir do carvão comercial (Figura 13 CAC e 14 CACS), a perda de massa ocorreu em 462°C para o CAC e 520°C para CACS.

A Tabela 4 apresenta um estudo das curvas de análise térmica diferencial (DTA), em que são mostrados os eventos térmicos, endotérmico (endo) e exotérmico (exo), para cada catalisador, nas temperaturas em que ocorrem, temperatura inicial (Ti), temperatura máxima (T_M) e temperatura final (Tf).

Tabela 4 - Eventos térmicos dos catalisadores

	CCC				CCCS			CAC			CACS		
Evento	Endo	Exo	Exo	Exo	Endo	Exo	Exo	Endo	Exo	Exo	Endo	Exo	Exo
o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Ti °C	28	255	382	857	30	251	865	26	346	887	30	544	871
T_M °C	85	326	486	978	91	393	957	64	553	953	64	610	948
Tf °C	164	364	594	991	153	552	994	126	737	989	107	669	994

Por meio dos dados obtidos (Tabela 4) das curvas de DTA nas Figuras (11, 12, 13 e 14) é possível observar claramente um comportamento endotérmico, para os quatro catalisadores, que está relacionado à perda de massa da água. Os comportamentos exotérmicos identificados são referentes a decomposição dos carvões (LEROY et al, 2010).

4.2.3 Fluorescência de Raios-X (XRF)

A Fluorescência de Raios-X (XRF - X-Ray Fluorencence) é uma técnica de ensaio não destrutiva que permite fazer uma análise qualitativa, isto é, fornece a identificação dos elementos presentes em uma amostra, assim como uma análise quantitativa na qual estabelece a proporção de cada elemento presente na amostra.

A análise de Fluorescência de raios-X foi utilizada para identificar a proporção dos elementos presentes nos catalisadores. Na Tabela 5 são apresentados os principais elementos detectados e suas respectivas proporções.

Tabela 5 - Proporção de elementos presentes nas amostras dos catalisadores

Amostras	S (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)	Fe (%)
CCC	0	0,1061	8,0420	2,722	0,0586
CCCS	1,3086	0,2032	0,0211	< LOD*	0,0065
CAC	0	0,0541	0,5548	0,9641	0,1285
CACS	0,1319	0	0,0229	0,0235	0,0447

* Abaixo do limite de detecção (<LOD)

Observa-se um elevado teor de potássio e cálcio para a CCC, que decai após o processo de sulfonação. Os teores de K e Ca também diminuem no CAC após a etapa de sulfonação. Os teores de Fe nos materiais também diminuem após o tratamento com ácido sulfúrico.

Ao avaliar o teor de enxofre encontrado na CCCS (~ 1,3%) e no CACS (~ 0,3%) constata-se que o processo de sulfonação foi mais eficiente para o CCCS que apresentou um valor bem superior ao do CACS.

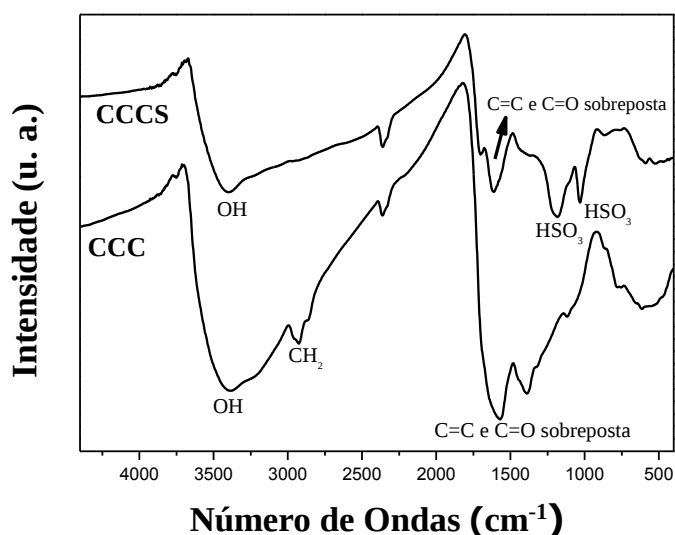
O aparecimento dos teores de cloro (Cl) nas amostras de CCC, CCCS e CAC pode estar relacionado a uma possível contaminação, uma vez que os carvões são capazes de adsorver impurezas químicas.

4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região de infravermelho foi utilizada para avaliar a presença de grupos funcionais na superfície dos materiais.

Na Figura 15, para a CCC, observam-se bandas nas regiões de 3385 cm^{-1} característica de OH; 2930 cm^{-1} atribuída ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico dos grupos CH_2 e 1567 cm^{-1} relacionada à ligação $\text{C}=\text{C}$ em compostos aromáticos, característica de materiais carbonizados, sobreposta à banda de $\text{C}=\text{O}$ (BARBOSA, 2013 e SANTOS et al, 2015). Após o processo de sulfonação, em CCCS (Figura 15), verificou-se o aparecimento de bandas a 1030 e 1185 cm^{-1} , atribuídas a grupos sulfônicos, confirmando que a reação de sulfonação procedeu com sucesso (BARBOSA, 2013 e SILVERSTEIN et al., 2006).

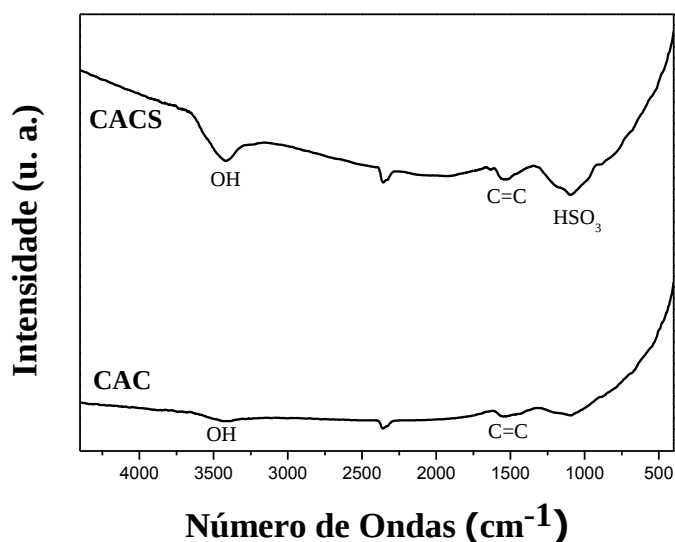
Figura 15 - FTIR do CCCS e CCC



A Figura 16 mostra uma banda em 3423 cm^{-1} nos espectros do CAC e CACS, referente a OH. A diminuição da intensidade das bandas dos grupos funcionais na Figura 16 comparada a Figura 15 pode ser justificada devido a temperatura de carbonização do carvão ativado comercial ser maior, o que faz com que os grupos funcionais das cadeias carbônicas sejam arrastados com maior facilidade. Pode-se levar em consideração também que a própria ativação do carvão comercial pode contribuir para este fato.

Nos espectros do CAC e CACS observa-se uma pequena banda em aproximadamente 1500 , referente às ligações $-\text{C}=\text{C}-$ de compostos aromáticos. Uma banda em 1095 cm^{-1} aparece no espectro do CACS e é referente ao grupo sulfônico.

Figura 16 - FTIR do CACS e CAC



Ao comparar os espectros obtidos para CCCS (Figura 15) e CACS (Figura 16), constata-se que a sulfonação apresentou-se mais eficiente para a CCCS, embora os carvões tenham sido sulfonados nas mesmas condições de reação. A concentração de grupos sulfônicos está relacionada à química de superfície, que é diferente para os materiais (CCC e CAC). Essa diferença é decorrente da matéria prima e processo de carbonização serem diferentes.

4.2.5 Análise Elementar (CHNS-O)

As porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio (obtido por diferença) dos catalisadores estudados são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição elementar dos materiais

Amostras	C* (%)	H* (%)	N* (%)	S* (%)	O# (%)
CCC	58,31	3,92	3,53	0,22	34,02
CCCS	52,77	3,10	3,40	5,13	35,49
CAC	89,24	1,14	1,04	0,01	8,58
CACS	86,63	1,15	1,09	0,87	10,25

*Média de 3 repetições, #obtido por diferença

Nota-se que o CCC apresentou menor teor de carbono (58,31%) e maior teor de oxigênio (34,02%) quando comparado com o CAC (86,63%) e (8,58%) respectivamente. Esse fato pode ser justificado devido a temperatura de carbonização do carvão ativado ser maior, uma vez que o CCC foi preparado a uma temperatura relativamente mais branda (300°C). Para carvões ativados em geral, o aumento no teor de carbono e a diminuição do teor de oxigênio e hidrogênio após o processo de pirólise e ativação ocorrem devido a liberação de compostos voláteis.

Conforme esperado, verifica-se que o CCCS apresentou maior teor de enxofre (5,13%) em relação ao CACS (0,87%), evidenciando que a reação de sulfonação foi mais eficaz para CCCS e confirmando os resultados apresentados nas caracterizações anteriores.

4.3 Reações de hidrólise da celulose, celobiose, bagaço de cana-de-açúcar e quantificação dos açúcares redutores totais (% ART)

As reações de hidrólise da celulose microcristalina (CMC), celobiose (CB) e do bagaço de cana-de-açúcar (BC) foram realizadas sempre nas mesmas condições de reação (1 g de material, 50 ml de água deionizada, 200 °C, 90 min), variando-se apenas a quantidade dos catalisadores utilizados (0,1250 g, 0,2500 g e 0,5000g). A quantidade de açúcares redutores totais presentes no hidrolisado, após cada reação de hidrólise, foi determinada pelo método do ácido dinitrossalicílico (DNS) apenas para a celulose e bagaço de cana-de-açúcar, uma vez que a celobiose é um açúcar redutor e o teste para ela torna-se inviável pois, será sempre positivo, sendo os produtos de suas reações analisados somente por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

Ao analisar as Figuras 17, 18 e 19 observa-se que o tipo de catalisador (CCC, CCS, CAC, CACS) tem maior influência na %ART que a quantidade de catalisador utilizada na reação.

Figura 17 - %ART com 0,1250g de cada catalisador

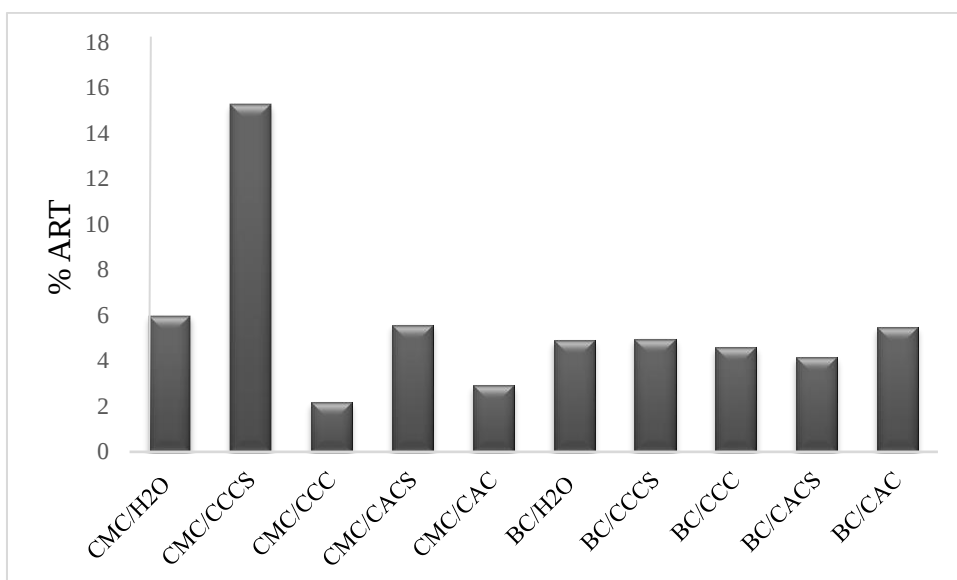


Figura 18 - %ART com 0,2500g de cada catalisador

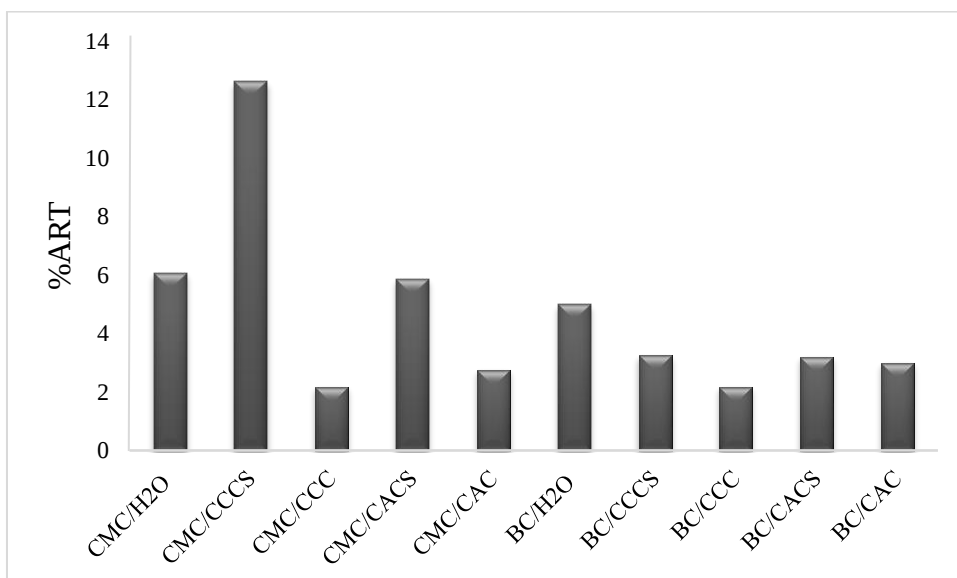
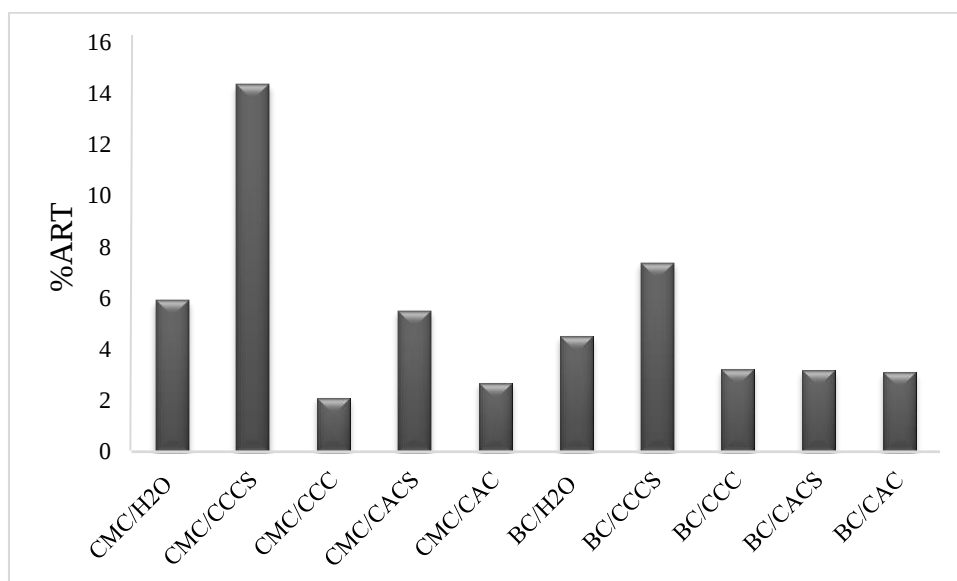


Figura 19 - %ART com 0,5000g de cada catalisador



Analisando-se as reações com os diferentes catalisadores, pode-se afirmar que os resultados mais relevantes (maiores % ART) foram obtidos da hidrólise de CMC com CCCS. Ao comparar com a referência (CMC/H₂O) observa-se que houve um aumento entre 10%, 7% e 9%, respectivamente, nas %ART. O teste realizado com seu precursor CCC apresentou rendimento inferior ao da referência (CMC/H₂O). Isso indica que o tratamento do material da CCC com o ácido sulfúrico concentrado foi essencial para se obter uma maior conversão da celulose em açúcares durante na hidrólise. Entretanto, ao avaliar os hidrolisados de CMC/CACS e CMC/CAC nota-se que ambos apresentaram resultados menores que o CMC/H₂O, ou seja, não houve diferença significativa nos valores de % de ART para a celulose ainda que o carvão ativado comercial tenha sido tratado com o ácido sulfúrico concentrado. Os resultados obtidos para as reações do BC mostram que os catalisadores não foram eficazes. Em quase todos os ensaios as %ART foram inferiores ao encontrado para a referência (BC/ H₂O).

Isso pode ser justificado pelo ao fato das ligações glicosídicas da celulose pura estarem mais disponíveis para a hidrólise. Além disso, a celulose é bastante hidrofílica favorecendo a hidrólise. Diferentemente, o bagaço apresenta em sua estrutura, além das hemiceluloses, a lignina, que deixa a fibra mais impermeável, dificultando o processo de hidrólise.

Por conseguinte, o bagaço fibroso e sem pré-tratamento apresenta uma menor disponibilidade das cadeias de açúcares, tornando-se mais difícil a obtenção de

monossacarídeos a partir da biomassa bruta, necessitando, assim, de um pré-tratamento químico.

4.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

As análises cromatográficas foram realizadas para quinze reações de hidrólise escolhidas. Desse modo, os ensaios selecionados foram aqueles conseguidos com a menor quantidade de catalisador (0,1250 g, Figura 17).

Nas Figuras 20, 21 e 22 apresentam-se os resultados de quantidade de glicose obtidas em cada reação.

Figura 20 - Quantidade de glicose analisada por HPCL para celulose

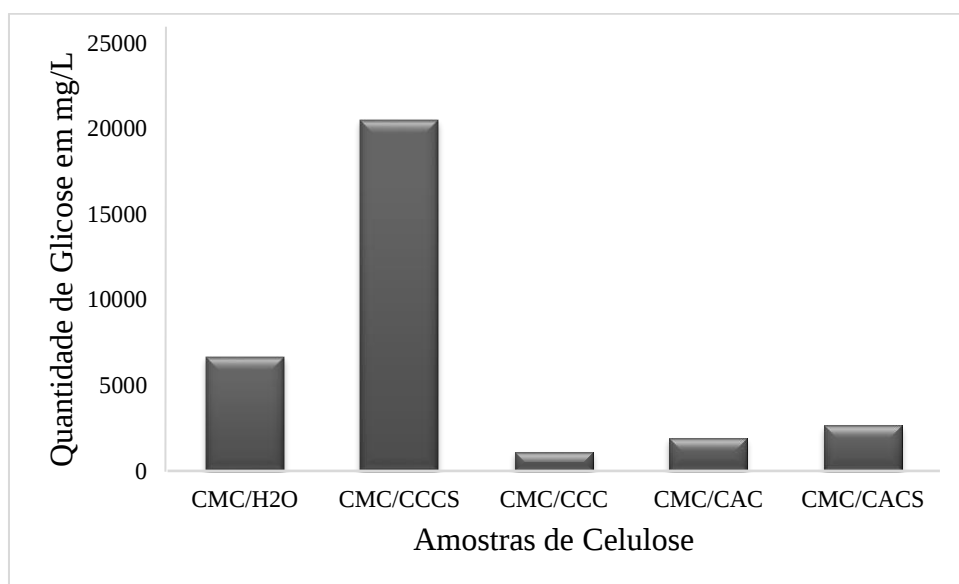


Figura 21 - Quantidade de glicose analisada por HPCL para celobiose

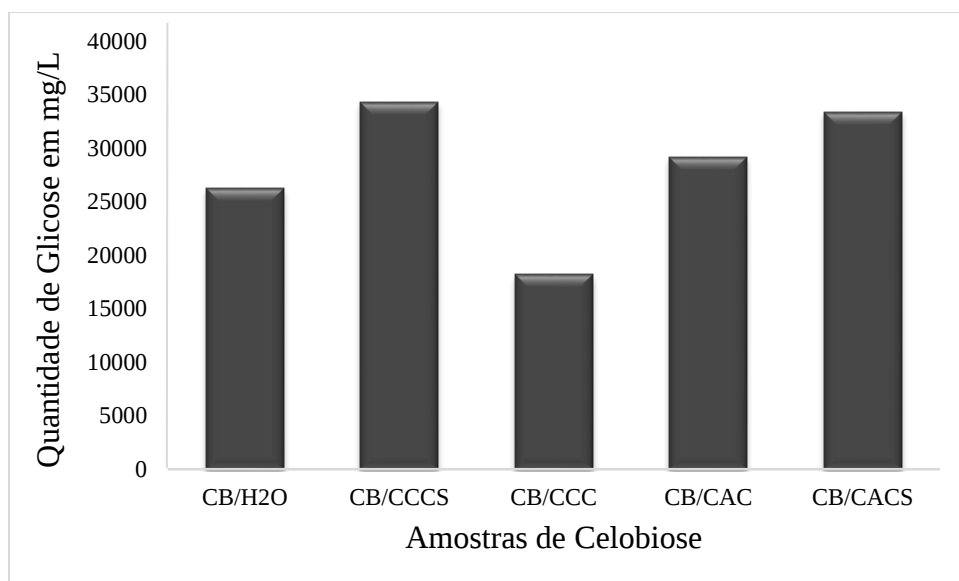
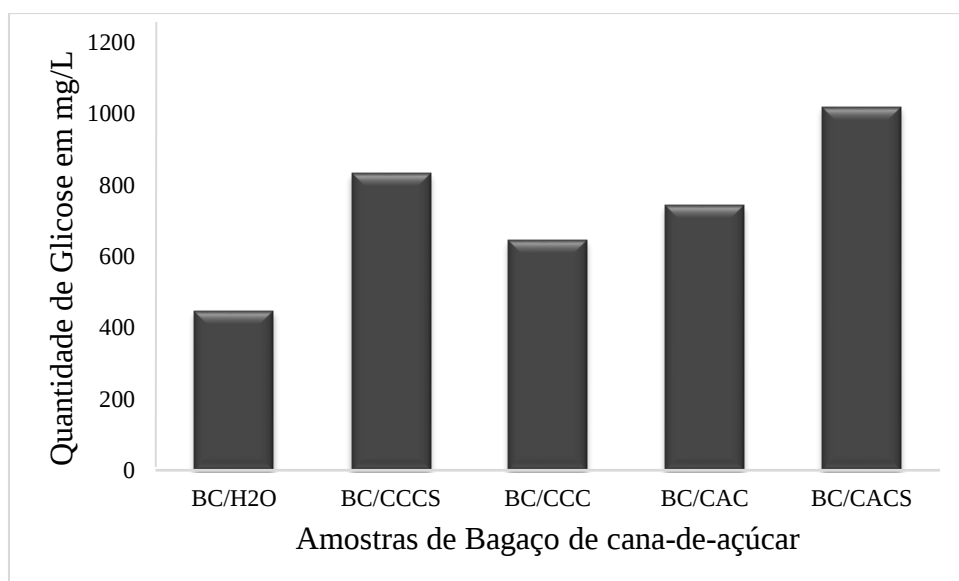


Figura 22 - Quantidade de glicose analisada por HPCL para o bagaço de cana-de-açúcar



De modo geral, ao analisar os produtos obtidos das reações de hidrólise (Figuras 20, 21 e 22) pode-se observar que foram atingidas maiores quantidades de glicose para a celobiose. Esses resultados já eram esperados uma vez que a celobiose é composta apenas por duas unidades de glicose e é considerada um produto da hidrólise incompleta da celulose, ou seja, a celobiose é mais suscetível à hidrólise. Ao avaliar os resultados das reações na Figura 21 nota-se que os ensaios CB/CCCS, CB/CAC e CB/CACS não apresentaram rendimentos de glicose

discrepantes, sendo estes catalisadores considerados favoráveis para as reações de hidrólise da celobiose.

Em contrapartida, nos resultados obtidos para os ensaios da celulose verifica-se que apenas o catalisador CCCS apresentou um valor positivo para a hidrólise. A quantidade de glicose obtida na reação CMC/CCCS (Figura 20) foi significativamente maior em relação aos outros testes. O fato do catalisador CCCS apresentar uma maior quantidade de grupos sulfônicos em sua composição favorece a hidrólise da celulose devido a interação das ligações de hidrogênio entre os grupos SO_3H presente no catalisador e os grupos OH presente na estrutura da celulose.

Para as reações de hidrólise realizadas com o bagaço de cana-de-açúcar a quantidade de glicose obtida em todos os testes (Figura 22) foi pequena quando comparada aos ensaios da celulose (Figura 20) e celobiose (Figura 21). Embora os catalisadores preparados e seus precursores não tenham mostrado vantagens para a obtenção de glicose a partir do bagaço bruto, comprovando a necessidade de um pré-tratamento no mesmo, foi possível observar que a reação BC/CACS apresentou uma maior seletividade em glicose em relação aos demais catalisadores (Figura 22).

5 CONCLUSÕES

Foram produzidos alguns catalisadores, a partir de carvão ativado comercial (CAC) e carvão de casca de café (CCC) para serem utilizados em reações de hidrólise de celulose. Os carvões não funcionalizados CAC e CCC não foram eficientes na conversão dos substratos em açúcares. Dentre os catalisadores funcionalizados com grupos sulfônicos, o CCCS foi o mais eficaz. Análises de fluorescência de raios-X mostraram que esse material possui dez vezes mais enxofre que o CACS. Por meio da análise elementar foi possível comprovar esse fato, o que justifica seu melhor desempenho.

As quantidades de glicose obtidas a partir das reações de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar com os respectivos catalisadores foram relativamente baixas. Isso porque, diferentemente da celulose microcristalina e da celobiose, o bagaço de cana-de-açúcar não tem a celulose disponível para reação, estando essa intimamente associada à lignina e às hemiceluloses, dificultando a ação dos agentes de hidrólise.

Esse trabalho mostrou o potencial catalítico da casca de café carbonizada sulfonada (CCCS) em reações de hidrólise de celulose. As vantagens desse catalisador incluem a matéria prima renovável e seu baixo custo (resíduo do beneficiamento do café). Contudo, ainda há a necessidade de desenvolver metodologias que visem melhorar o processo de sulfonação desse material, permitindo que uma quantidade maior de grupos sulfônicos seja introduzida em sua estrutura e, dessa forma, melhorar a eficiência das reações de hidrólise da celulose, aumentando a conversão do substrato e a seletividade em glicose.

REFERÊNCIAS

- ADITIYA, H. B. et al. Second-generation bioethanol production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66 p. 631–653, 2016.
- AGIRREZABAL-TELLERIA, I.; GANDARIAS, I.; ARIAS, P.L. Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review. **Catalysis Today**, v.234, p.42–58, 2014
- AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p.1729-1738, 2011.
- AGOSTINHO F, SICHE R. Hidden costs of a typical embodied energy analysis: Brazilian sugar cane ethanol as a case study. **Biomass-Bioenergy**, v 71, p 69–83, 2014.
- ARVELA, M. P.; SALMI, T.; HOLMBOM, B.; WILLFÖR, S.; MURZIN, D. Y. Synthesis of Sugars by Hydrolysis of Hemicelluloses, **A Review. Chem. Rev**, v. 111, p. 5638–5666, 2011.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: ED. UFV, 2013.
- BARBOSA, V. **O etanol de segunda geração está próximo?** Disponível em: <<http://exame.abril.com.br/mundo/o-etanol-de-segunda-geracao-esta-mais-proximo/>>. Acesso em: 15 dez. 2016.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. **Cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Acesso em: 14 dez. 2016.
- CONAB. Companhia nacional de abastecimento, 2015 (http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_02_23_17_34_53_boletim_cana_portugues_-_3o_lev_-_15-16.pdf). Acesso em 15 dez. 2016.
- DELIDOVICH, I.; PALKOVITS, R. Impacts of acidity and textural properties of oxidized carbon materials on their catalytic activity for hydrolysis of cellobiose, **Microporous and Mesoporous Materials** (2015). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.011>>.
- DIBBLE, D. C. et al. A facile method for the recovery of ionic liquid and lignin from biomass pretreatment. **Green Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 3255-3264, 2011. ISSN 1463-9262. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000296450100032 >.
- DONG X. et al. Energy and emergy evaluation of bioethanol production from wheat in Henan Province, China. **Energy Policy**, v 36, p.3882–92, 2008.
- DUSSÁN, K. J. et al. Dilute-acid Hydrolysis of Cellulose to Glucose from Sugarcane Bagasse, **Chemical Engineering Transactions**, v 38, p. 433-438, 2014.

EKLUND, R.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Optimization of temperature and enzyme concentration in the enzymatic saccharification of steam-pretreated willow. **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v. 12, p. 225-228, 1990.

FENGEL, D.; WENEGER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions, walter de gruyte**. New York: Publisher, p. 613, 1989.

FELINA, F.; SHASTRI, Y. Optimal control of enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Resource-Efficient Technologies**, v 2, p.96–104, 2016.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Introducing the International Bioenergy Platform (IBEP), Rome, 2006.

FRAGA, A. C. et al. Biomass derived solid acids as effective hydrolysis catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 248–257, 2016.

FRAILE, J. M. et al. Catalytic performance and deactivation of sulfonated hydrothermal carbon in the esterification of fatty acids: comparison with sulfonic solids of different nature, **J. Catal**, v. 324, p. 107–118, 2015.

FUKUHARA, K. et al. Structure and catalysis of cellulose-derived amorphous carbon bearing SO₃H groups. **ChemSusChem**, v.4, p. 778-784, 2011.

GÍRIO, F. M. et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4775–4800, 2010.

HAMELINCK, C. N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. P. C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-middle- and longterm. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 384-410, 2005.

HANSEN, N. M. L.; PLACKETT, D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: a review. **Biomacromolecules**, v.9, n. 6, p.1493-505, 2008.

HARA, M. et al. A carbon material as a strong protonic acid. **Chem. Int.** v.22, p.2955–2958, 2004.

HU, L. et al. Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 225–243, 2015.

HUANG, Y. B.; FU, Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid catalysts, *Green Chemistry*, v. 15, p. 1095 – 1111, 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), Energy technology perspective-Scenario and strategies to 2050, Paris, 2008.

KARIMI, M. et al. Ultrasound irradiation in the production of ethanol from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 40, p. 400-421, Aug. 2014.

KOBAYASHI, H. et al. Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis, **Appl. Catal. A**, V. 409–410, p. 13–20, 2011.

LEROY, V.; LEONI, E.; CANCELLIERI, D. Thermaldegradation of ligno-cellulosic fuels: biopolymers contribution. In: ELNASHAR, M.M (Ed). **Biopolymers**. Rijeka: Scyio, 2010. p. 303-318.

LIN, J. C. M. Development of a high yield and low cycle time biomass char production system. **Fuel Processing Technology**, v.87, p.487-495, 2006.

LOU, W.; ZONG, M.; DUAN, Z. Efficient production of biodiesel from high free fattyacid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts, **Bioresour. Technol.**, v. 99, p. 8752–8758, 2008.

LU, H. et al. Biofuel vs. biodiversity? Integrated emergy and economic cost-benefit evaluation of rice-ethanol production in Japan Energy v. 46, p. 442–50, 2012.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, New York, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

MARIANI, M.; ZACCHERIA, F.; PSARO, R.; RAVASIO, N. Some insight into the role of different copper species as acids in cellulose desconstruction. **Catalysis Communications**, v. 44. p.19-23, 2013.

MORENO, E. L; RAJAGOPAL, K. Desafio da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

NAKAJIMA, K.; HARA, M. Amorphous carbon with SO₃H groups as a solid bronsted acid catalyst, **Am. Chem. Soc. Catal**, v.2, p. 1296–1304, 2012.

NEGAHDAR, L.; DELIDOVICH I; PALKOVITS, R. Aqueous-phase hydrolysis of cellulose and hemicelluloses over molecular acidic catalysts: Insights into the kinetics and reaction mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.184, p. 285–298, 2016.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 1, p. 52-68, 2011.

NOGUEIRA, M. A. F. S.; GUARCIA, M. S. Gestão dos resíduos do setor industrial sucroenergético: estudo de caso de uma usina no município de Rio Brillhante, Mato Grosso do Sul. **REGET**, v. 17 n. 17, p. 3275 – 3283, 2013.

NUNES, R. M., GUARDA, E. A., SERRA, J. C. V., MARTINS, A. A. Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v.14, n.22, p. 113-238, 2013.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática da Biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p.1549-1558, 2010.

OLIVEIRA, A. C. et al. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. *ScientiaForestalis*, v.38, n.87, p.431-439, 2010.

OLIVEIRA, F.M.V. et al. Industrial-scale steam explosion pretreatment of sugarcane straw for enzymatic hydrolysis of cellulose for production of second generation ethanol and value-added products. **Bioresour. Technol**, v. 130, p. 168–173, 2013.

ONDA, A.; OCHI, T.; YANAGISAWA, K.; Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 10, p. 1033–1037, 2008.

PARVEEN, F., GUPTA, K.; UPADHYAYULA, S. Synergistic effect of chloro and sulphonic acid groups on the hydrolysis of microcrystalline cellulose under benign conditions, **Carbohydrate Polymers**, v. 159, p.146–151, 2017.

PEREIRA C. L. F.; ORTEGA E. Sustainability assessment of large-scale ethanol production from sugarcane. *J. Clean. Prod.* v 18, p. 77–82, 2010.

PEREIRA, F. da C. et al. Conversion of sugars present in rice hull hydrolysates into ethanol by *Spathaspora arborariae*, *Saccharomyces cerevisiae*, and their cofermentations. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 5, p. 4218-4225, 2012.

ROCHA, G.J.M. et al. Pilot scale steam explosion and diluted sulfuric acid pretreatments: comparative study aiming the sugarcane bagasse saccharification. **Ind. Crop.Prod**, v. 74, p. 810–816, 2015.

SALANDINI, F. et al. Guidelines for emergy evaluation of first, second and third generation Biofuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 221–227, 2016.

SANTOS, E. M. et al. New heterogeneous catalyst for the esterification of fatty acid produced by surface aromatization/sulfonation of oilseed cake. **Fuel**, v. 150, p. 408–414, 2015.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 1004-1010, 2012.

SATHITSUKSANO, N. et al. Lignin fate and characterization during ionic liquid biomass pretreatment for renewable chemicals and fuels production. **Green Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 1236-1247, 2014. ISSN 1463-9262. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000332039200033 >.

SILVA, N. L. C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose**. 2010. 109 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Quim. Nova**, v. 32, No. 3, p.661-671, 2009.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2006.

SYRED, C. et al. A clean, efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP). **Fuel**, London, v.85, p.1566-1578, 2006.

TODA, M. et al. Biodiesel made with sugar catalyst. **Nature**, v.438, p. 178, 2005.

TAJVIDI, K.; HAUSOUL, P. J. C.; PALKOVITS, R. Hydrogenolysis of cellulose over Cu-based catalysts - Analysis of the reaction network. **ChemSusChem**, v. 7, n. 5, p.1311-1317, 2014.

UNICA - União da Indústria de Cana de açúcar. Conquistas do setor sucroenergético na matriz energética brasileira. Disponível em: <http://www.unica.com.br/faq/>, acesso em 14 dez. de 2016.

VAN DYK J.S.; PLETSCHKE B.I. A review of lignocellulose bioconversion using enzymatic hydrolysis and synergistic cooperation between enzymes—factors affecting enzymes, conversion and synergy. **Biotechnology Advances**, v. 30 p.1458–1480, 2012.

VILCOCQ, L. et al. Hydrolysis of oligosaccharides over solid acid catalysts: a review. **ChemSusChem**, v.7, p. 1010 – 1019, 2014.

YAO-BING, H.; FU, Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1095–1111, 2013

ZACCHERIA, F. et al. Unravelling the properties of supported copper oxide: Can the particle size induce acidic behaviour? **Dalton Transactions**, v. 42, n. 5, p. 1319-1328, 2013.

ZHANG, F. et al. Hydrolysis of crystalline cellulose over Zn-CA-Fe oxide catalyst. **Petrochem.Technol**, v.40, p. 43–48, 2011.

ZHANG J. et al. Bioaugmentation with an acetate-type fermentation bacterium *Acetobacteroides hydrogenigenes* improves methane production from corn straw. **Bioresour Technol**, v. 179, p.306–313, 2015.

Zhao, X.C. et al. Graphene oxide for cellulose hydrolysis: how it works as a highly active catalyst?. **Chem. Commun**, v.50 p. 3439–3442, 2014.