



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SACARIFICAÇÃO DA CELULOSE UTILIZANDO ALUMINOSSILICATO
MESOPOROSO MODIFICADO COM ZIRCÔNIA**

BRUNA EZEQUIELLE BERNARDES COSTA

Ilhéus
2017

BRUNA EZEQUIELLE BERNARDES COSTA

**SACARIFICAÇÃO DA CELULOSE UTILIZANDO ALUMINOSSILICATO
MESOPOROSO MODIFICADO COM ZIRCÔNIA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Santa Cruz, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Química. Área de Concentração: Recursos Naturais e Tecnologia. Linha de pesquisa: Biorrefinaria e conversão de energia

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rosenira Serpa da Cruz

Coorientador: Dr. Janclei Pereira Coutinho

Ilhéus

2017

C834 Costa, Bruna Ezequielle Bernardes.
Sacarificação da celulose utilizando aluminossilicato mesoporoso modificado com zircônia / Bruna Ezequielle Bernardes Costa. – Ilhéus, BA: UESC, 2017.
x, 71 f. : il.

Orientadora: Rosenira Serpa da Cruz.
Coorientador: Janclei Pereira Coutinho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Santa Cruz. Programa de Pós-Graduação em Química.

Referências: f. 63-71.

1. Catálise heterogênea. 2. Óxido de zircônio. 3. Hidrólise. 4. Silicato de alumínio. 5. Etanol. I. Título.

CDD 541.395

BRUNA EZEQUIELLE BERNARDES COSTA

SACARIFICAÇÃO DA CELULOSE UTILIZANDO
ALUMINOSSILICATO MESOPOROSO MODIFICADO COM
ZIRCÔNIA

Ilhéus-BA, Ilhéus, 17 de fevereiro de 2017.

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof(a). Dra. Rosenira Serpa da Cruz
Doutora em Química - UNICAMP
Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC
Orientador(a)



Prof(a). Dr. Fernando Cesário Rangel (UESC)
Doutor em Química - UnB
Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC



Prof(a). Dr. Mário César Guerreiro (UFLA)
Doutor em Ciências - UNICAMP
Universidade Federal de Lavras - UFLA

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que ajudaram na minha formação profissional e principalmente aquelas que fizeram parte e colaboraram para o meu trabalho. Agradecimento em especial à professora Rosenira por todo incentivo educacional durante esses 6 anos, entre iniciação e mestrado, o professor Ivon, professora Mirian, à todos os colegas de laboratório, que de alguma forma, colaboraram para realização deste trabalho. Não poderia esquecer os meus colegas de graduação e do mestrado, que sempre souberam conciliar a responsabilidade assumida no mestrado, com o bom humor característico das loucuras vividas, imprescindível na nossa vida profissional de agora em diante. À todos os laboratórios parceiros, LAPIMA, principalmente na pessoa do professor Paulo Neilson pelas análises térmicas; LPQA, principalmente nas pessoas dos professores Raildo e Janclei pelas análises de cromatografia líquidas; ao CETENE pela adsorção/dessorção de nitrogênio. À FAPESB pela concessão da bolsa. À todos os meus mestres pelos ensinamentos. Por último e não menos importante, um agradecimento especial aos meus pais, por todo apoio, fé e carinho. A meus irmãos, por todo incentivo, parceria e risos.

RESUMO

A demasiada disponibilidade de material residual agrícola, a crescente necessidade de energia no setor dos transportes e o benefício ambiental, devido à possível redução das emissões dos gases de efeito estufa, impulsionaram o desenvolvimento de bicomustíveis líquidos, entre eles o etanol de segunda geração. Ele é produzido pela hidrólise de materiais lignocelulósicos para a obtenção de açúcares que são posteriormente convertidos em álcool por fermentação e esse processo ocorre através das etapas de pré-tratamento da biomassa, a sacarificação da celulose, fermentação do hidrolisado e a destilação do álcool. Dessas etapas a que apresenta menor consolidação e, portanto maior campo de pesquisa, ainda é a sacarificação ou hidrólise da celulose. Diante disso, objetiva-se sacarificar a celulose utilizando SBA-15, AISBA-15 e AISBA-15-ZrO₂ como catalisadores heterogêneo e. A SBA-15 foi sintetizada a partir do Pluronic P123 como molde e do TEOS como precursor da sílica pelo método de cristal líquido (LCT). O alumínio foi inserido à rede da sílica por Síntese Direta na razão Si/Al igual a 10, gerando AISBA-15. A modificação da AISBA-15 com óxido de zircônio foi realizada pelo método físico. Os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX, TG/DTA, FTIR, teste de acidez, adsorção/dessorção de N₂, reação de esterificação, e foi submetido a avaliação catalítica por meio da reação de sacarificação da celulose, com condições reacionais: Razão água/celulose 10:1, 5% m/m de catalisador em relação à celulose microcristalina, 3 h de reação e temperatura de 160 °C. A SBA-15, AISBA-15 e AISBA-15-ZrO₂ apresentaram ordenamento dos poros hexagonal. O FTIR das amostras revelou a perda dos grupos hidroxila (OH) com a inserção do alumínio à rede e mais ainda com a modificação com óxido de zircônio. A AISBA-15-ZrO₂ apresentou maior acidez de Brønsted (2,11 ± 0,24), comparada aos outros dois materiais e maior conversão na reação de esterificação e estabilidade frente a lixiviação. O catalisador AISBA-15-ZrO₂ foi o mais ativo na reação de sacarificação da celulose microcristalina apresentando 58% de conversão, enquanto o SBA-15 e o AISBA-15 apresentam 39% e 25% respectivamente. A atividade catalítica foi proporcional a acidez e os resultados apresentados pelo catalisador é considerado satisfatório frente à outros estudos da literatura.

Palavras-chaves: Catálise heterogênea, Óxido de zircônio, Aluminosilicatos mesoporosos, Hidrólise da celulose, Etanol lignocelulósico.

ABSTRACT

The excessive availability of agricultural waste, the growing need for energy in the transport sector and the environmental benefit due to the possible reduction of emissions of greenhouse gases, have boosted the development of liquid biofuels, including second generation ethanol. It is produced by the hydrolysis of lignocellulosic materials to obtain sugars that are subsequently converted into alcohol by fermentation and this process occurs through the pretreatment stages of the biomass, cellulose saccharification, hydrolyzate fermentation and alcohol distillation. Of those stages that have less consolidation and, therefore, a larger field of research, is still saccharification or hydrolysis of cellulose. In view of this, the objective is to saccharify the cellulose using SBA-15, AISBA-15 and AISBA-15-ZrO₂ as heterogeneous catalysts and. SBA-15 was synthesized from Pluronic P123 as template and TEOS as precursor of silica by liquid crystal method (LCT). The aluminum was inserted into the silica network by Direct Synthesis in the Si / Al ratio of 10, generating AISBA-15. Modification of AISBA-15 with zirconium oxide was performed by the physical method. ABSTRACT: The results obtained in this work show the presence of N₂ desorption adsorption, esterification reaction, and catalytic evaluation by reaction of saccharification of cellulose, with reaction conditions: Water / cellulose ratio 10: 1.5% m / m of catalyst relative to microcrystalline cellulose, 3 h of reaction and temperature of 160 ° C. SBA-15, AISBA-15 and AISBA-15-ZrO₂ presented hexagonal pore arrangement. The FTIR of the samples revealed the loss of the hydroxyl groups (OH-) with the insertion of the aluminum to the network and even more with the modification with zirconium oxide. AISBA-15-ZrO₂ presented higher Brønsted acidity (2.11 ± 0.24), compared to the other two materials and higher conversion to the esterification reaction and stability to leaching. The AISBA-15-ZrO₂ catalyst was the most active in the saccharification reaction of microcrystalline cellulose with 58% conversion, while SBA-15 and AISBA-15 showed 39% and 25%, respectively. The catalytic activity was proportional to acidity and the results presented by the catalyst is considered satisfactory in comparison to other studies in the literature.

Keywords: Heterogeneous catalysis, Zirconium oxide, Mesoporous aluminosilicates, Cellulose hydrolysis, Lignocellulosic ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da biomassa lignocelulósica	18
Figura 2 – Estrutura da celulose	19
Figura 3 – Representação das ligações inter e intramoleculares nas cadeias de celulose	19
Figura 4 – Produtos derivados da hemicelulose	20
Figura 5 – Representação esquemática da produção de etanol celulósico.	21
Figura 6 – Esquema do pré-tratamento da celulose.....	22
Figura 7 – Formação dos componentes inibitórios.....	25
Figura 8 – Representação da ação catalítica do complexo enzimático sobre a celulose	26
Figura 9 – Proposta de mecanismo da hidrólise ácida da celulose.....	29
Figura 10 – Proposta de mecanismo para a ação de um sólido ácido na hidrólise da celulose	30
Figura 11 – Representação da peneira molecular mesoporosa AISBA-15 moldada pelo direcionador estrutural P-123	34
Figura 12 – Representação da estrutura da rede do suporte AISBA-15. *(A) Estrutura neutra da SBA-15 e (B) Geração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis após a introdução de Alumínio na rede SBA-15.	35
Figura 13 – Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) das amostras	46
Figura 14 – Padrão de Difração de Raios-X a baixo ângulo do suporte SBA-15	49
Figura 15 – Padrão de Difração de Raios-X a baixo ângulo do suporte AISBA-15	49
Figura 16 – Padrão de Difração de Raios-X a baixo ângulo do catalisador AISBA-15 modificado com ZrO ₂	50
Figura 17 – Análise térmica da SBA-15 por TG/DTA.....	51
Figura 18 – Análise térmica da AISBA-15 por TG/DTA.....	52
Figura 19 – Análise térmica da AISBA-15-ZrO ₂ por TG/DTA;	53
Figura 20 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	56
Figura 21 – Reação de esterificação do ácido oleico nos sítios ácidos de Brønsted presentes na rede do suporte AISBA-15	59
Figura 22 – Mecanismo proposto para a reação de hidrólise catalisada por ácido	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais métodos para o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos.....	22
Tabela 2 – Conversão em glicose obtida por catalisadores heterogêneos.....	30
Tabela 3 – Comparação das condições dos processos para hidrólise da celulose.....	33
Tabela 4 – Lista de reagentes para a síntese do silicato e dos aluminossilicatos puro e modificado e nos testes de reatividade	39
Tabela 5 – Valores para preparo de amostra para análise no espectrofotômetro	44
Tabela 6 – Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho da amostra do suporte AISBA-15.....	47
Tabela 7 – Densidade dos sítios ácidos de Brønsted.....	54
Tabela 8 – Eletronegatividade de Pauling para os heteroátomos individuais e os resultados numéricos de otimização DFT (Teoria da Densidade Funcional) em estruturas cristalobalitas modificadas com uma unidade de estrutura $X_1Si_3O_8$. O cálculo foi realizado após o relaxamento geométrico devido à inserção heteroátomo	55
Tabela 9 – Dados relativos às conversões em ésteres obtidas no ensaio catalítico.....	58
Tabela 10 – Teste de lixiviação	60
Tabela 11 – Valores de conversão da sacarificação da celulose	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

AlSBA-15	Aluminosilicato
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BNDS	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
COP	Conference of Parties
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier
HOMO	Orbital Molecular de Mais Alta Energia
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
KBr	Brometo de potássio
LUMO	Orbital Molecular de Mais Baixa Energia
P-123	(poli(etilenoglicol)-poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol))
Proálcool	Programa Nacional do Alcool
SBA-15	Santa Barbara Amorfo
SHF	Sacarificação Separada (ou sequencial) da Fermentação
SSCF	Sacarificação Simultânea co-fermentação
SSF	Sacarificação e Fermentação Simultâneas
TEOS	Tetraetilosilicato
USA	United States of America

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1. ETANOL (1º e 2º GERAÇÃO)	16
2.2. BIOMASSA (MATÉRIA PRIMA)	18
2.3. CELULOSE	19
2.4. HEMICELULOSES	20
2.5. OBTENÇÃO DO ETANOL LIGNOCELULÓSICO	21
2.6. PRÉ - TRATAMENTOS	22
2.7. HIDRÓLISE DA CELULOSE	24
2.8. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA	25
2.9. HIDRÓLISE ÁCIDA	27
2.10. CATALISADORES PARA HIDRÓLISE ÁCIDA	28
2.11. PROCESSOS PARA SACARIFICAÇÃO E FERMENTAÇÃO	31
2.12. PARTICULARIDADES DOS PROCESSOS ÁCIDOS	32
2.12.1. CONDIÇÕES REACIONAIS	32
2.13. CATALISADOR (SBA-15)	33
2.14. DESENVOLVIMENTO DE PATENTES EM ETANOL LIGNOCELULÓSICO NO BRASIL	36
3. OBJETIVOS	38
3.1. GERAL	38
3.2. ESPECÍFICOS	38
4. METODOLOGIA	39
4.1. MATERIAIS	39
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
4.2.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS	40
4.2.1.1. Síntese de SBA-15	40
4.2.1.2. Síntese de AISBA-15	40
4.2.1.3. Modificação da superfície do suporte com ZrO ₂	40
4.3. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS	41
4.3.1. ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	41

4.3.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	41
4.3.3.	ANÁLISE TÉRMICA	41
4.3.4.	TESTE DE ACIDEZ DE BRØNSTED	41
4.3.5.	ADSORÇÃO DESSORÇÃO DE N ₂	42
4.3.6.	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO COM METANOL.....	42
4.3.7.	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE – LIXIVIAÇÃO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	43
4.3.8.	AVALIAÇÃO CATALÍTICA - HIDRÓLISE DA CELULOSE	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO	46
5.1.1.	ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	46
5.1.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	48
5.1.3.	ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA.....	51
5.1.4.	TESTE DE ACIDEZ DE BRØNSTED-LOWRY	53
5.1.5.	ADSORÇÃO DESSORÇÃO DE N ₂	55
5.1.6.	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO COM METANOL.....	58
5.1.7.	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE – LIXIVIAÇÃO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	59
5.1.8.	AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO MATERIAL (HIDRÓLISE DA CELULOSE) .	60
6.	CONCLUSÕES	63
	REFERÊNCIAS	64

1. INTRODUÇÃO

A dependência do petróleo e de demais recursos fósseis levanta preocupações e questionamentos, por não serem considerados sustentáveis do ponto de vista econômico e ambiental. Aliado a esses efeitos, os impasses na política externa forçaram uma tomada de atitude em nível global para o desenvolvimento de pesquisas na área de energias limpas e renováveis. Em comparação a outros países, o Brasil possui uma matriz energética limpa. A participação das energias provenientes renováveis no total da energia primária ofertada internamente está entre uma das mais elevadas do mundo. Principalmente por meio do uso do etanol, oriundo da cana-de-açúcar (NI *et al.*, 2013; ARORA *et al.*, 2015). Em países como o Brasil e os Estados Unidos, este biocombustível tem sido produzido em grandes quantidades por fermentação de matérias-primas como cana-de-açúcar e milho, respectivamente. (KARATZOS *et al.*, 2017). O Brasil se destaca como produtor de etanol da cana-de-açúcar e desenvolve muitas pesquisas para o conhecimento da tecnologia envolvida na produção, isso devido aos projetos do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) e os massivos investimentos atuais em pesquisa na área (BEN, 2016; NOVA CANA, 2016).

Para a produção de etanol de segunda geração, existem quatro etapas fundamentais, são elas: pré-tratamento, hidrólise, fermentação e destilação. Um dos obstáculos para a consolidação da produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica está em determinar o melhor processo para obtenção dos monossacarídeos, ou seja, o melhor mecanismo para a sacarificação do material lignocelulósico, também conhecida como hidrólise (PAULOVA *et al.*, 2015; ZHUANG *et al.*, 2016). O processo de hidrólise escolhido deve ser economicamente viável, em termos de custo global, rendimento glicosídico e fermentabilidade do hidrolisado (ZHUANG *et al.*, 2016). Atualmente, a comunidade científica está voltada a desenvolver novas tecnologias para o aperfeiçoamento das técnicas de hidrólise da celulose, que são comumente conduzidas por rota ácida homogênea ou enzimática, no entanto, muitas pesquisas tem apontado os catalisadores sólidos ácidos heterogêneos como mais aplicáveis a esta reação, devido ao seu caráter heterogêneo.

Tanto para os processos que fazem uso da hidrólise homogênea com ácido diluído quanto para os que usam ácido concentrado, o catalisador homogêneo mais utilizado é o ácido sulfúrico, que atua na hidrólise como um ácido homogêneo de Brønsted. Essa rota de sacarificação da celulose obtém altos teores de conversão, porém é suscetível à formação de produtos de degradação por conta das condições reacionais requeridas. Além de todas as

desvantagens aliada a catalisadores homogêneos, estes agregam o difícil manuseio e alto poder de corrosão (CHEN & FU, 2016; XU *et al.*, 2015; TONG *et al.*, 2013).

O estudo com catalisadores heterogêneos vem recebendo destaque, já que possuem como vantagens: fácil separação do catalisador; possibilidade de regeneração e reutilização. Contudo, este tipo de catalisador necessita de condições reacionais mais severas e grande parte dos catalisadores apresenta possibilidade de lixiviação.

Catalisadores heterogêneos ácidos são preferenciais para essa reação, pois além de agregar todas as vantagens da catálise heterogênea eles são menos corrosivos e são de difícil desativação. Sendo assim, catalisadores ácidos ideais devem ter como características: i. alta estabilidade; ii. concentrações de média a alta de sítios ácidos; iii. processamento de moléculas mais volumosas. Sendo assim, a comunidade científica tem voltado sua atenção para a síntese e desenvolvimento de novos catalisadores, mais ativos e estáveis, a fim de tornar o processo de produção de etanol de segunda geração mais viável econômica e ambientalmente (PARVEEN *et al.*, 2016).

Com a demanda no processamento de moléculas que possuam diâmetro cinético mais volumoso (superior a 0,75 nm), o desenvolvimento de catalisadores com elevada área específica, ou com alta dispersão da área ativa, é uma necessidade imprescindível na melhoria do desempenho dos atuais processos industriais, principalmente para produção de biocombustível (KATHIRASER *et al.*, 2016). A descoberta de materiais mesoporosos altamente ordenados e alta área específica (BECK *et al.*, 1991; BECK *et al.*, 1992) introduziu novas perspectivas no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes (BESANÇON *et al.*, 2016).

Dentre os diversos sólidos aplicados na reação de sacarificação da celulose, o grupo das peneiras moleculares tem apresentado grande destaque, pois demonstram a capacidade de associar as propriedades químicas, espaciais e mecânicas necessárias (CHAUDHURI *et al.* 2016).

Dentre todos os tipos de peneiras moleculares desenvolvidas com diferentes surfactantes, tem se destacado uma rota de síntese, com copolímeros triblocos como agentes direcionadores de estrutura, responsáveis pelo arranjo estrutural hexagonal ordenado, que forma a família da SBA. A SBA-15 dentro desta família de materiais mesoporosos, vem recebendo maior atenção da comunidade científica em decorrência da sua estrutura mesoporosa unidirecional. Esta possui uma elevada área específica (600-1000 m²g⁻¹), diâmetros de poros variando de 5 a 30 nm, grande volume de poros, com uma faixa de

espessura de parede inorgânica amorfa de 3,1 - 6,4 nm, gerando assim uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica para o suporte (ZHAO *et al.*, 1998). Uma característica típica deste material, é que ele apresenta uma estrutura com arranjo hexagonal bidimensional, de poros simétricos retos e tamanho uniforme, conhecidos como mesoporos, que se encontram interconectados com poros não ordenados, que são os microporos (diâmetro de poros menor que 2 nm) na parede de sílica, o que possibilita o alojamento ou a difusão de grandes moléculas; conferindo a este material uma grande potencialidade como suporte catalítico, enfoque principal deste trabalho (WAN *et al.*, 2016).

Pretende-se promover a sacarificação da celulose para posterior transformação em etanol de segunda geração, por meio da catalise ácida heterogênea, empregando catalisadores do tipo AISBA-15 modificado com Zr.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. ETANOL a partir de fontes renováveis

A possibilidade de diversificar e garantir um fornecimento de energia em um mercado cada vez mais caro e volátil, além da colaboração ao avanço regional juntamente com a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa impulsionaram o desenvolvimento dos biocombustíveis de primeira e segunda geração (DIAS *et al.*, 2015).

O etanol de cana-de-açúcar se destaca comercialmente em relação aos demais de outras matérias-primas, pois possui balanço energético positivo (SOUZA, CARVALHO, & VALADARES, 2015; ROSO *et al.*, 2016). Seu processo de produção possui como principal vantagem a redução na emissão dos gases de efeito estufa; além disso, tem recebido apoio de políticas governamentais em vários países onde é produzido (ROSO *et al.*, 2016).

O Programa Nacional do Álcool (Proálcool) foi criado em 14 de novembro de 1975 tendo como principais objetivos economizar divisas, diminuir as importações de petróleo e garantir a ocupação da capacidade ociosa das usinas. Dessa maneira se deu o crescimento da produção de álcool etílico anidro em destilarias. Inicialmente o álcool etílico anidro foi produzido para ser acrescentado à gasolina e isso foi de 1975 a 1979. Mostrando-se bem sucedido, com o aumento significativo do preço do petróleo que havia saltado de US\$2,91 para US\$12,45 um aumento de 428%, o governo se viu forçado a subsidiar e investir no uso do etanol hidratado. Assim, os primeiros carros movidos totalmente a álcool etílico hidratado começaram a circular em 1979, após modificações técnicas nos motores.

Com a necessidade de redução imediata da emissão de gases de efeito estufa, produzido em grande escala pela queima de combustíveis fósseis, os biocombustíveis surgem como solução e assim, o álcool brasileiro volta à cena. O álcool produzido no Brasil contém 370% mais energia do que se gasta para a sua obtenção. Um bom custo benefício em comparação com o álcool produzido de milho, pelos USA, que produz em energia apenas 10% a mais do que gasta (BARROS, 2007). Os biocombustíveis liderados pelo biodiesel e o álcool passam a ser um importante passo para a mudança na matriz energética mundial.

Embora se apresente como uma alternativa promissora, como substituto dos derivados do petróleo, principalmente no setor de transporte, o etanol à base de açúcar ou milho ainda não é suficiente para substituir toda a demanda de combustíveis fósseis que é consumida atualmente, e essa problemática têm incentivado novas pesquisas para o uso potencial de

matéria-prima alternativas anteriormente consideradas como subproduto. Nesse cenário, destaca-se a biomassa lignocelulósica.

No ano de 2013, uma iniciativa uniu o Brasil e a Europa em prol do etanol de segunda geração, o PROETHANOL2G, projeto que tem foco na integração e desenvolvimento de tecnologias avançadas e eficazes para a produção de bioetanol, a partir das matérias-primas oriundas da biomassa residual dos dois representantes, os europeus com a palha de trigo e os brasileiros com o bagaço e palha da cana-de-açúcar (PROETHANOL2G, 2013).

Em 2015, a COP21, Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança Climática, buscou alcançar um novo acordo internacional sobre o clima, aplicável a todos os países, com o objetivo de manter o aquecimento global abaixo dos 2 °C. Nessa convenção o Brasil teve destaque por ser o país que mais se comprometeu com a redução da emissão de gases de efeito estufa. Em 2016, a COP 22 foi o "ponto de partida", com foco na definição do chamado "livro de regras", que estabeleceu como será a implementação das obrigações assumidas em Paris. Sendo importante ressaltar, também, o RenovaBio, programa que foi lançado oficialmente pelo Governo Federal em 2016, como um plano nacional de desenvolvimento do setor de biocombustíveis, que será realizado em parceria com o setor sucroenergético nacional. O objetivo é dobrar a produção brasileira de etanol, aumentando 20 bilhões de litros por safra, até 2030 (ONU, 2016).

Na safra 2015, a produção brasileira de etanol, foi de 30,0 bilhões de litros, e baseado nisso, no aumento da preocupação ambiental e do uso de carros flex foram feitas projeções de que para 2030 serão produzidos 90,6 bilhões de litros de etanol (NOVA CANA, 2016). No entanto, a estabilização da produção deste biocombustível é dependente de fatores econômicos e grandemente da consolidação de tecnologias adequadas. Apesar da produção do etanol sacarino brasileiro ter os seus processos industriais bem estabelecidos, o processamento de etanol de segunda geração ainda sofre com carências de tecnologias que permitam a aplicação em escala comercial, introduzindo efetivamente este recurso no mercado energético brasileiro (CHENG&ANDERSON, 2016). Pensando nisso o governo federal brasileiro tem criado por meio de órgãos de fomento, como o BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - e o FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos, programas de apoio à produção sucroenergética e sucroquímica no país. O objetivo geral destes investimentos é fortalecer o setor, diminuindo a volatilidade do mercado, a agressividade da produção de açúcar e a introdução definitiva do etanol de segunda geração na matriz energética nacional (SOUZA, CARVALHO, & VALADARES, 2015).

2.2. BIOMASSA (MATÉRIA PRIMA)

Para um entendimento da produção de etanol de segunda geração faz-se necessária uma compreensão da matéria-prima utilizada e de seus componentes. O bagaço da cana-de-açúcar é um material lignocelulósico não homogêneo, constituído por células esclerenquimáticas (fibras), células parenquimáticas (medula) e células epidérmicas (CHEN & FU, 2016). No entanto, os materiais lignocelulósicos são constituídos majoritariamente por celulose, hemiceluloses e lignina, Figura 1.

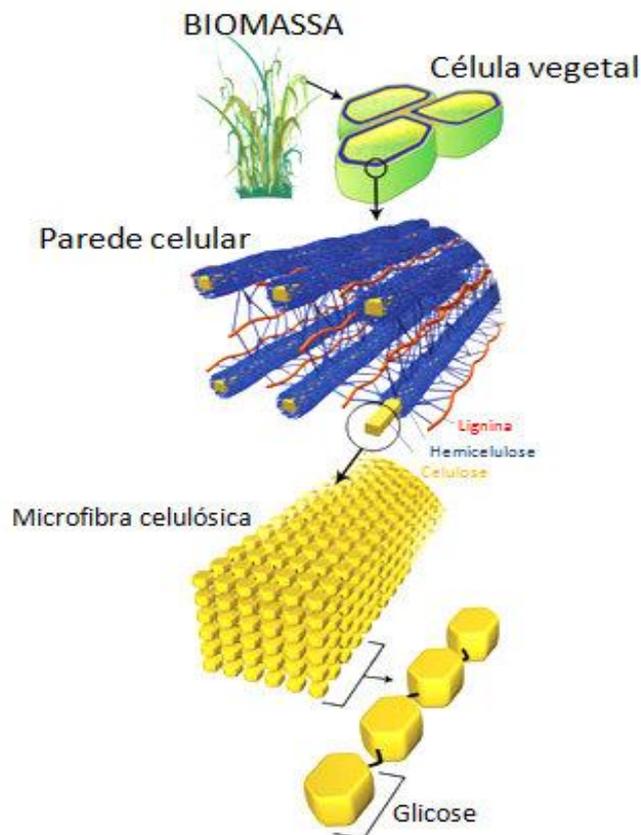


Figura 1 – Estrutura da biomassa lignocelulósica

Fonte: (SANTOS *et al.*, 2012)

Dentre os três componentes majoritários da biomassa lignocelulósica apenas a celulose e as hemiceluloses podem ser convertidas em açúcar, e por isso, apenas esses dois componentes serão tratados na presente revisão.

2.3. CELULOSE

A celulose é um polissacarídeo extraordinariamente estável, que apresenta como unidade monomérica a β -D-glucose, unidas por ligações glicosídicas (Figura 2), que não são facilmente acessíveis (SOUZA, CARVALHO, & VALADARES, 2015).

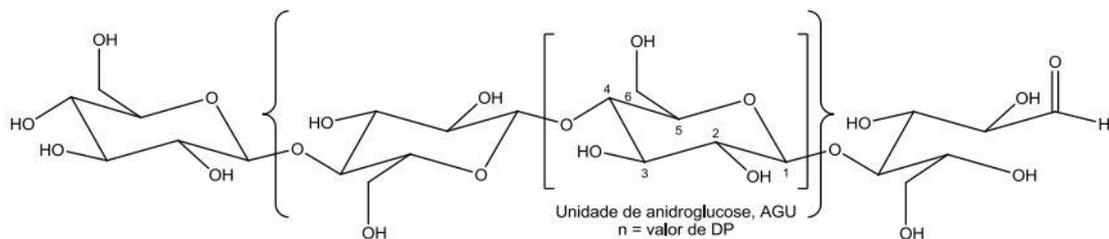


Figura 2 – Estrutura da celulose

Fonte: KLEMM, *et al.*, 2005

A estrutura da celulose permite formação de ligações de hidrogênio, como representado na Figura 3; isso torna a solubilidade da celulose em água termodinamicamente desfavorável devido a entropia do estado final (após a dissolução) ser menor que a entropia do estado inicial (antes da dissolução) (SULLIVAN; BALL, 2012).

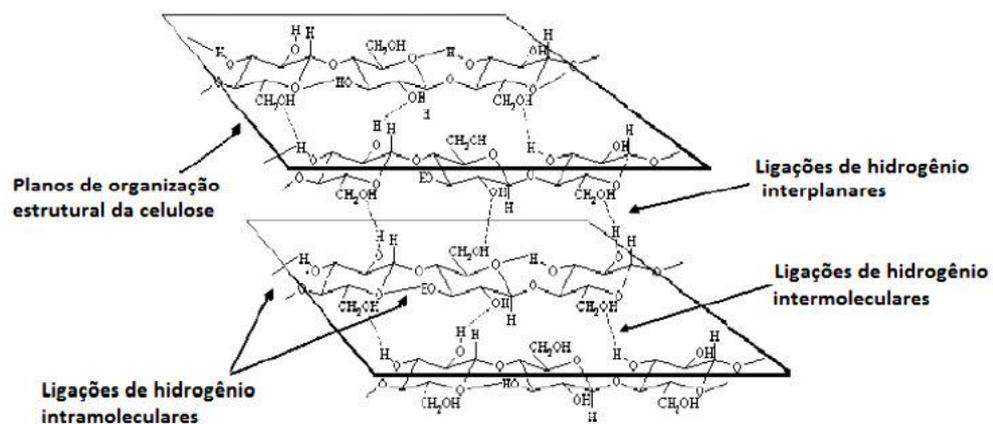


Figura 3 – Representação das ligações inter e intramoleculares nas cadeias de celulose

Fonte: OGEDA, 2011

A efetiva consolidação do uso dos materiais celulósicos para o processo de obtenção de etanol de segunda geração esbarra no inconveniente da estrutura cristalina da celulose, que é altamente resistente à hidrólise (CHOUDHARY, SINGH & NAIN, 2016).

2.4. HEMICELULOSES

As hemiceluloses apresentam, além da glicose, uma variedade de outras unidades de açúcares com diferentes reatividades, como as pentoses (xilose, ramnose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose), e os ácidos urónicos (RAMAN *et al.*, 2016). Uma cadeia de hemicelulose típica é ramificada e mais curta do que a celulose, inibindo a formação de cristais, fazendo com que as hemiceluloses sejam muito mais fácil de hidrolisar do que a celulose (RAVINDRAN & JAISWAL, 2016).

As hemiceluloses quando hidrolisadas em açúcares (principalmente as pentoses) podem, ao passar pelo processo de fermentação, gerar o etanol (KUHAD *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2013). Se as hemiceluloses forem pré-tratadas por explosão a vapor, será obtido furfural como produto principal, que forma resinas com fenol ou uréia, ou forma ácido maléico ao ser hidrolisado (Figura 4). Pode-se ainda produzir, por hidrogenação catalítica, xilitol a partir de xilose e manitol (RAVINDRAN & JAISWAL, 2016; SCHUCHARDT; RIBEIRO, 2001).

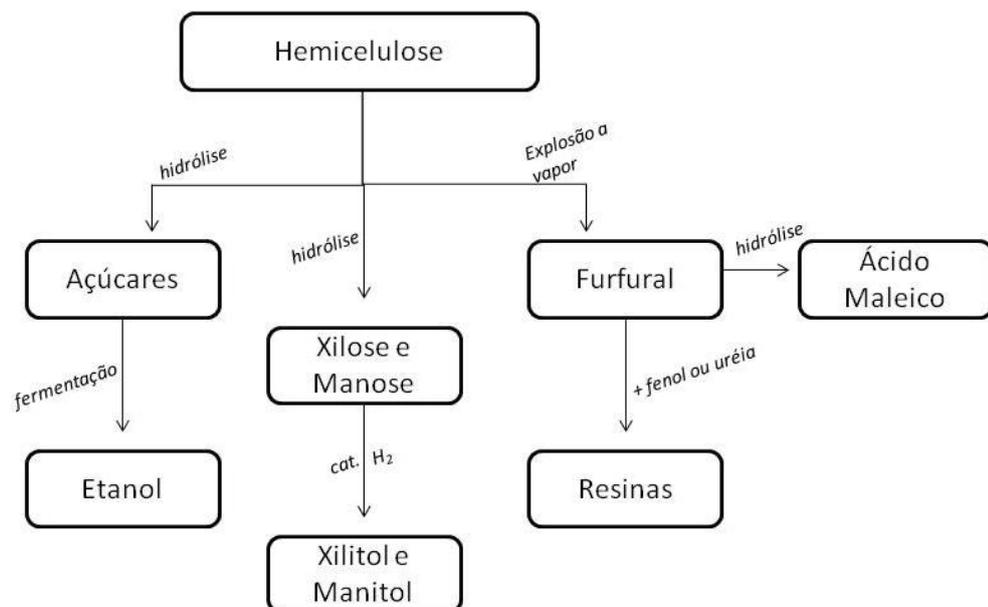


Figura 4 – Produtos derivados da hemicelulose
Fonte: SCHUCHARDT; RIBEIRO, 2001.

2.5. OBTENÇÃO DO ETANOL A PARTIR DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Para se obter o etanol lignocelulósico, são necessárias quatro etapas fundamentais, são elas: pré-tratamento, hidrólise, fermentação e destilação, Figura 5. O que se apresenta como um dos maiores dos obstáculos para a consolidação da produção de etanol a partir de biomassa lignocelulósica é determinar o melhor processo para obtenção dos monossacarídeos, ou seja, o melhor mecanismo para a sacarificação do material lignocelulósico, também conhecida como hidrólise (OROZCO *et al.*, 2013; RAVINDRAN & JAISWAL 2016).

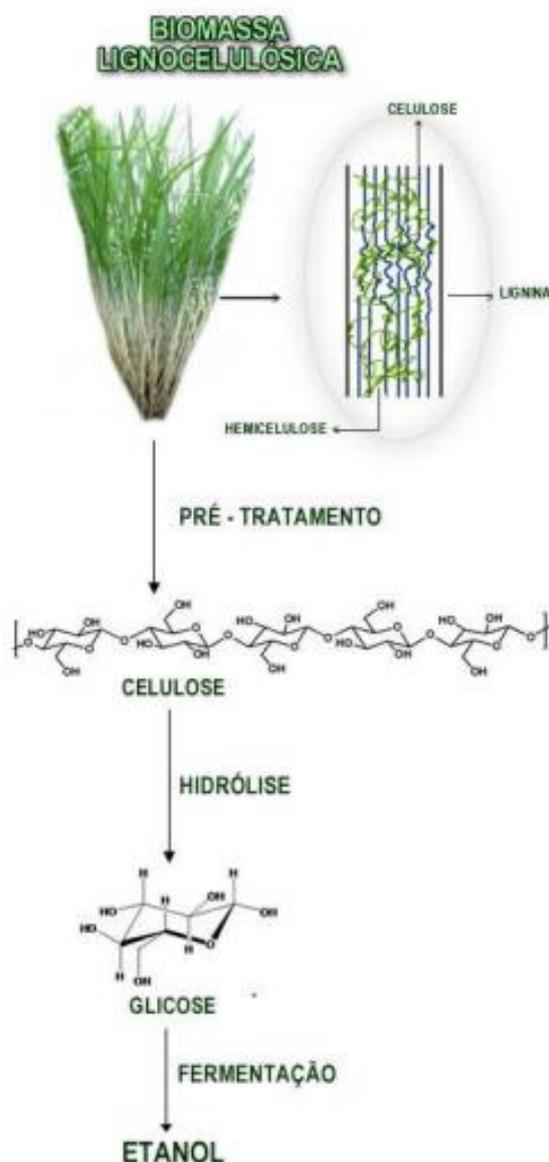


Figura 5 – Representação esquemática da produção de etanol celulósico.

Fonte: Santos *et al.*, (2012)

2.6. PRÉ - TRATAMENTOS

A proposta do pré-tratamento é a decomposição da lignina que protege a celulose, para destruir o arranjo da estrutura cristalina do material aumentando assim a sua área superficial, tornando os fragmentos de celulose mais suscetíveis aos sítios ativos do material utilizado para sacarificar, Figura 6 (SARKAR et al., 2012; FARACO & LIGUORI 2016). Para que ele seja efetivo é esperado que, resulte em uma elevada recuperação de todos os carboidratos; requeira uma baixa demanda energética; evite a formação de subprodutos; requeira baixo investimento e custo operacional (MOOD et al., 2013; CHEN & FU, 2016).

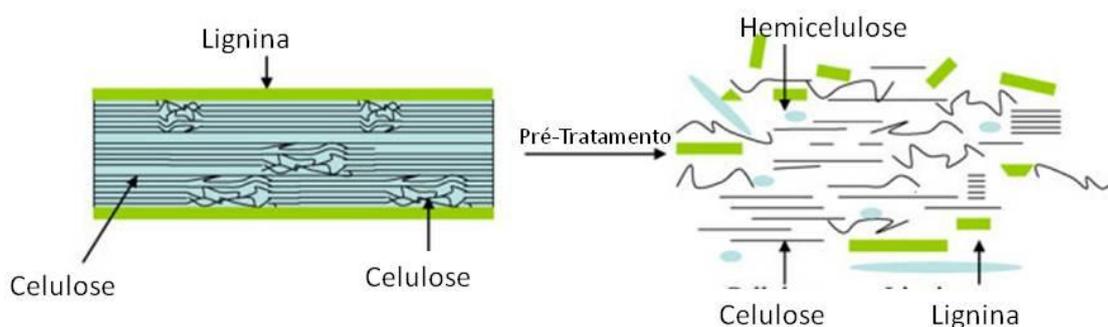


Figura 6 – Esquema do pré-tratamento da celulose
 FONTE: CABIAC et al, (2011)

Os principais métodos de pré-tratamento são físicos, químicos, físico-químicos e biológicos, na Tabela 1 apresentam-se de forma simplificada, alguns dos métodos de pré-tratamento mais utilizados e suas vantagens e desvantagens (FARACO & LIGUORI 2016; CHEN & FU, 2016; MOOD et al., 2013).

Tabela 1 - Principais métodos para o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos

(continua)

<i>Método</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
QUÍMICOS		
Ácido concentrado	<ul style="list-style-type: none"> • Alto rendimento de glicose • Pouca formação de inibidores • Realizado à temperatura ambiente 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo do ácido ou na recuperação do ácido utilizado • Equipamento caro devido a problemas de corrosão
Ácido diluído	<ul style="list-style-type: none"> • Menos problemas com corrosão quando comparado ao 	<ul style="list-style-type: none"> • Formação de produtos de degradação

<i>Método</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
	<ul style="list-style-type: none"> ácido concentrado • Método de duas etapas: bom rendimento de glicose e de açúcares de hemicelulose 	<ul style="list-style-type: none"> • Necessidade de reatores mais sofisticados para obtenção de altos rendimentos • Concentração baixa de açúcar no fluxo de saída
FÍSICOS		
Microondas	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo curto de processo <ul style="list-style-type: none"> • Alta seletividade e uniformidade • Menor consumo de energia 	<ul style="list-style-type: none"> • Ainda não é suficiente para aumentar a taxa de conversão de açúcar
Moagem – seca ou úmida	<ul style="list-style-type: none"> • Diminui o tamanho da partícula, aumentando a área superficial • Em alguns casos, reduz o DP e a cristalinidade 	<ul style="list-style-type: none"> • Não é suficiente para aumentar a taxa de conversão de açúcar • Não retira lignina
FRACIONAMENTO POR SOLVENTE		
Processo Organosolv	<ul style="list-style-type: none"> • Solubiliza ligninas e hemiceluloses (dependendo do solvente utilizado) • Aumento da digestibilidade da biomassa celulósica 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo dos solventes orgânicos, bem como na sua recuperação • Alto custo na recuperação de subprodutos
Fracionamento por Ácido fosfórico	<ul style="list-style-type: none"> • Resulta em fibras de celulose amorfas • Opera a baixa temperatura e pressão 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo na recuperação e purificação do ácido fosfórico, acetona e ácido acético
Líquidos Iônicos	<ul style="list-style-type: none"> • Reuso do líquido iônico após o processo • Substrato final com digestibilidade >90% 	<ul style="list-style-type: none"> • O líquido iônico deve ser completamente retirado antes da hidrólise pois interfere na atividade hidrolítica das enzimas • Alto custo dos líquidos iônicos
FÍSICO-QUÍMICOS		
Explosão a vapor (com/sem adição de ácido como catalisador)	<ul style="list-style-type: none"> • Ótimo para madeira macia (na presença de um catalisador ácido) • Altos rendimentos de glicose e açúcares de hemicelulose 	<ul style="list-style-type: none"> • Formação de produtos de degradação • Uma etapa adicional é necessária para a remoção da lignina
Expansão da fibra com amônia (AFEX)	<ul style="list-style-type: none"> • Pouco gasto de energia: pré-tratamento realizado a temperaturas de 60-140 °C • Baixa formação de inibidores 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo: grande quantidade de amônia necessária, recuperação da amônia • A fração da hemicelulose precisa ser hidrolisada por enzimas
Oxidação úmida alcalina	<ul style="list-style-type: none"> • Formação mínima de inibidores e remoção eficiente 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo de oxigênio e catalisador alcalino (Na₂CO₃)

<i>Método</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
	de lignina • Processo exotérmico: pouca energia necessária no processo	
BIOLÓGICOS		
Uso de fungos ou bactérias	<ul style="list-style-type: none"> • Remove quantidade considerável de lignina • Pré-tratamento brando (ótimo para materiais com alto conteúdo de carboidratos) 	<ul style="list-style-type: none"> • Maior tempo de residência • Bactérias/fungos consomem um pouco do carboidrato disponível – menor rendimento de açúcar

Fonte: *Elaboração própria*

Devido à heterogeneidade das matérias primas lignocelulósicas, não cabe escolher e enaltecer um único processo de pré-tratamento. A escolha dependerá, da natureza do material a ser tratado e da aplicação a qual será submetido o hidrolisado.

A escolha das condições utilizadas na etapa pré-tratamento interferem diretamente no rendimento de recuperação da celulose, hemicelulose e lignina, bem como na eficiência da sacarificação da celulose e de fermentação dos açúcares. Quando as reações são conduzidas sob condições mais drásticas, como elevadas temperaturas e prolongado tempo de reação, elevados níveis de decomposição dos carboidratos e de condensação da lignina são obtidos, diminuindo o rendimento de recuperação desses componentes e gerando produtos de degradação que atuam como inibidores em etapas posteriores a hidrólise (SULLIVAN; BALL, 2012; MOOD *et al.*, 2013; FARACO & LIGUORI 2016; CHEN & FU, 2016).

2.7. HIDRÓLISE DA CELULOSE

Para realizar o processo de hidrólise são necessárias tecnologias complexas e multifásicas, com a utilização de rotas ácidas ou enzimáticas para a separação dos açúcares. Durante esta etapa, a celulose e hemiceluloses são hidrolisados em monômeros livres, açúcares, que estão prontamente disponíveis para a fermentação para serem convertidos em etanol de segunda geração (CANTERO; DOLORES; COCERO, 2013; FAN *et al.*, 2013; Xu, *et al.*, 2015; PARVEEN, *et al.*, 2016).

As condições escolhidas para a hidrólise da celulose é uma etapa de grande importância, pois há uma variedade de produtos que são oriundos da hidrólise do material lignocelulósico, como apresentado na Figura 7.

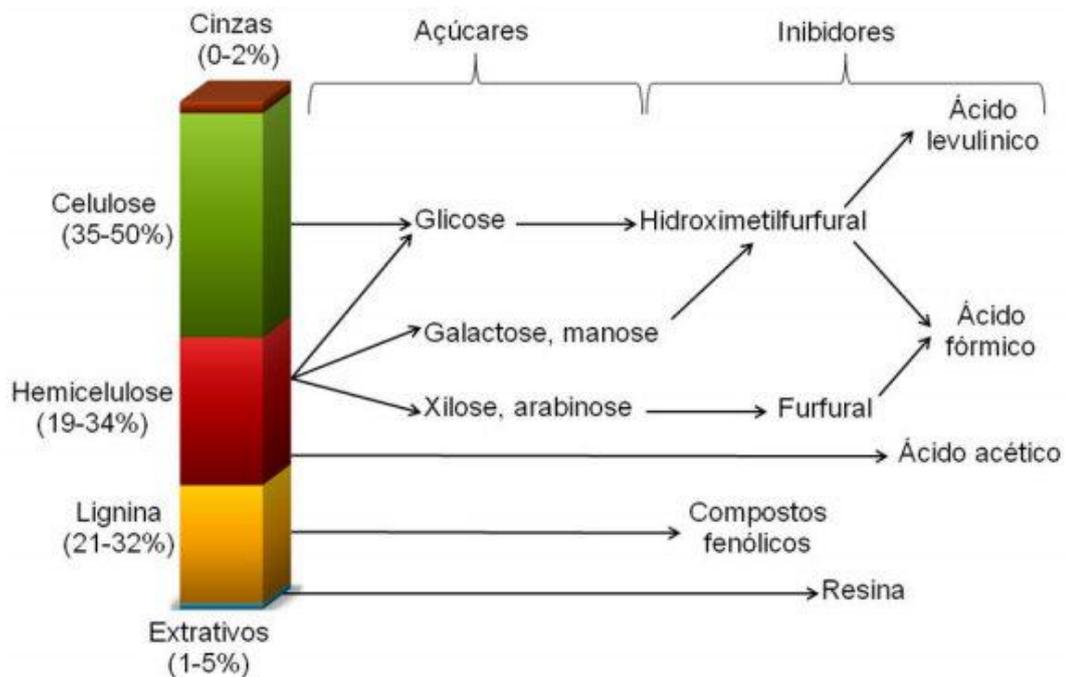


Figura 7 – Formação dos componentes inibitórios
Fonte: RABELO, 2010

A etapa de pré-tratamento libera muitos inibidores de reação, principalmente quando aplicadas condições drásticas com temperatura e ácidos. Os principais problemas para a etapa de fermentação são os dois inibidores gerados nessa etapa, o furfural derivado das hexoses e o 5-hidroximetilfurfural derivado das pentoses. Quando esses inibidores são degradados são formados o ácido fórmico e levulínico. A decomposição parcial da lignina leva à formação de compostos fenólicos como o ácido 4-hidroxibenzoico, vanilina, catecol e siringaldeído. Uma variedade de métodos tem sido estudada, métodos físicos, químicos e biológicos, para diminuir a formação desses compostos inibitórios (CANTERO; DOLORES; COCERO, 2013; HU, *et al.*, 2016; LI, *et al.*, 2015; YANG, *et al.*, 2015; JABASINGH, *et al.*, 2016).

2.8. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

A hidrólise enzimática de celulose é catalisada pela celulase, esse processo envolve basicamente adsorção das celulases na superfície de celulose, posterior quebra da celulose através da ação sinérgica das celulases e desorção da celulase do resíduo de celulose no sobrenadante. Um fator importante na determinação da taxa de hidrólise é a acessibilidade da

celulase nos sítios de adsorção sobre a estrutura cristalina da celulose (MONDENBACH; NOKES, 2013; XU, *et al.*, 2015; PARVEEN, *et al.*, 2016; HU, *et al.*, 2016; LI, *et al.*, 2015; YANG, *et al.*, 2015). Fundamental também é o pré-tratamento, pois ele ocorre a fim de se aumentar a área superficial acessível à adsorção de celulases (CABIAC *et al.*, 2011; PARVEEN, *et al.*, 2016).

A celulase trata-se, na realidade, de uma mistura de endoglucanases, exoglucanases e β -glucosidases que catalisam a reação de degradação da celulose para oligômeros seguindo o processo: (i) as endoglucanases atacam as cadeias da celulose para produzir polissacarídeos de menor comprimento – um processo de clivagem; (ii) as exoglucanases atacam os terminais não-redutores dessas cadeias mais curtas e removem a celobiose; (iii) as β -glucosidases hidrolisam a celobiose e outro oligômeros à glicose, representado na Figura 8 (ZHANG; FANG, 2012; PARVEEN, *et al.*, 2016; JABASINGH, *et al.*, 2016).

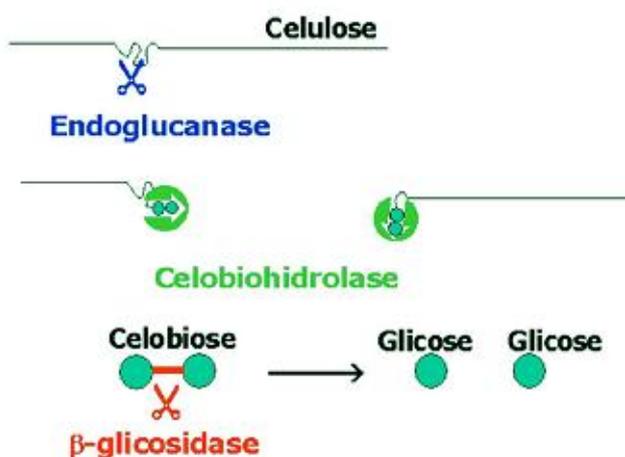


Figura 8 – Representação da ação catalítica do complexo enzimático sobre a celulose
Fonte: OGEDA; PETRI, 2010

Os processos catalisados por enzimas, tais como a celulase, são conhecidos por serem altamente seletivos à celulose em condições reacionais suaves, porém, sua utilização continua a ser bastante dispendiosa, além de ser sensível a alguns fatores como o pH, a temperatura e a presença de inibidores. As enzimas demoram de um a dois dias para quebrar as diversas moléculas de glicose que formam a celulose (SARKAR *et al.*, 2012; JEYA *et al.*, 2012). Nesse complexo enzimático, também se encontram as enzimas acessórias, como a xilanase que limpam a fibra e permitem que a enzima celulase atue mais diretamente na celulose, tornando o processo mais eficiente. As moléculas de glicose obtidas pela hidrólise da celulose

são fermentadas junto com o caldo ou melaço de cana pelas leveduras *Saccharomyces cerevisiae* processo de fermentação alcoólica já conhecido e utilizado.

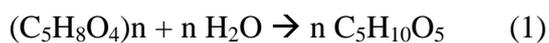
2.9. HIDRÓLISE ÁCIDA

A hidrólise ácida é uma antiga tecnologia para a conversão de biomassa celulósica para etanol de segunda geração. Este processo é realizado sob alta temperatura e pressão, e tem um tempo de reação no intervalo de alguns segundos ou minutos, o que facilita o processamento contínuo. O processo de hidrólise ácida pode se dar, tanto por ácido diluído, quanto por ácido concentrado, e atualmente vem ganhando espaço a hidrólise catalisada por sólidos ácidos (AMARASEKARA; WIREDU 2012; GUO *et al.*, 2012; XU, *et al.*, 2015; HU, *et al.*, 2016).

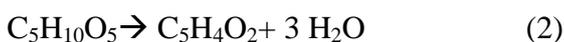
Os ácidos podem reagir com a celulose, levando a dilatação e assim a ruptura da ligação glicosídica. Em condições brandas, como à pressão atmosférica e baixa temperatura, a celulose dilata quando a concentração de ácido sulfúrico é superior a 50%, estudos referentes ao efeito da concentração do ácido na reação de hidrólise (BIAN *et al.*, 2013; XU, *et al.*, 2015; JABASINGH, *et al.*, 2016; HU, *et al.*, 2016; LI, *et al.*, 2015), mostraram que, à medida que a concentração é elevada sendo superior a 62% de ácido sulfúrico (ou 39% de ácido clorídrico), ocorrem alterações na celulose promovendo a sua solubilidade.

A hidrólise ácida ocorre em duas fases, para aproveitar as diferenças entre a hemicelulose e celulose. A primeira fase é realizada a uma temperatura baixa para maximizar o rendimento da hemicelulose, e a segunda fase a temperatura é elevada para a otimização da hidrólise da celulose. As reações podem ser descritas pelas equações:

1º reação

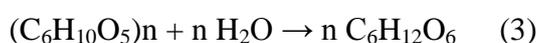


pentosonas pentoses



Pentoses furfural

2º reação



celulose hexoses

A hidrólise da celulose catalisada por ácido é uma reação complexa envolvendo fatores físicos e químicos, seguindo o mecanismo de clivagem das ligações glicosídicas β -1,4. Durante a hidrólise ácida, a xilose é rapidamente degradada a furfural e outros co-produtos de condensação, os quais são inibitórios à ação dos microrganismos (GIRISUTA *et al.*, 2013; JABASINGH, *et al.*, 2016; HU, *et al.*, 2016; LI, *et al.*, 2015).

A hidrólise por ácido diluído e concentrado esta associada a desvantagens como, o uso de ligas caras na construção de canos e trocadores de calor devido à natureza corrosiva do ácido, e os problemas de recuperação, como a separação do produto final da hidrólise. Esta é uma das maiores desvantagens deste método, já que a recuperação é um processo que demanda energia, além de ser uma etapa cara, por isso a tecnologia de catalisadores sólidos ácidos vem ganhando força, pois ela proporciona a fácil separação do catalisador com o produto final e essa fácil separação abre a possibilidade de recuperação e reutilização (LANZAFAME *et al.*, 2012; TONG *et al.*, 2013; LI, *et al.*, 2015).

2.10. CATALISADORES PARA HIDRÓLISE ÁCIDA

Tanto para os processos que fazem uso da hidrólise ácida diluída quanto para os que usam ácido concentrado, o catalisador homogêneo mais utilizado é o ácido sulfúrico que atua na hidrólise como um ácido homogêneo de Brønsted. Essa rota de sacarificação da celulose obtém altos teores de conversão, porém é suscetível à formação de produtos de degradação por conta das condições reacionais requeridas, além de estar associados a inconvenientes anteriormente citados (GEBOERS *et al.*, 2011; GROSSMANN, 2012).

Na Figura 9 está apresentado o mecanismo de ação dos catalisadores ácidos na hidrólise da celulose. A clivagem da ligação C-O-C da celulose pode seguir dois caminhos de protonação denominados de A-1 e A-2. O próton pode atacar o oxigênio glicosídico, que se encontra entre as duas unidades de glicose (A-1) ou o oxigênio cíclico (A-2) (XU, *et al.*, 2015; JABASINGH, *et al.*, 2016; HU, *et al.*, 2016; LI, *et al.*, 2015).

O mecanismo proposto envolve a rápida formação de um intermediário complexo com o oxigênio e o próton, seguido da divisão lenta de ligações glicosídicas pela adição de uma molécula de água.

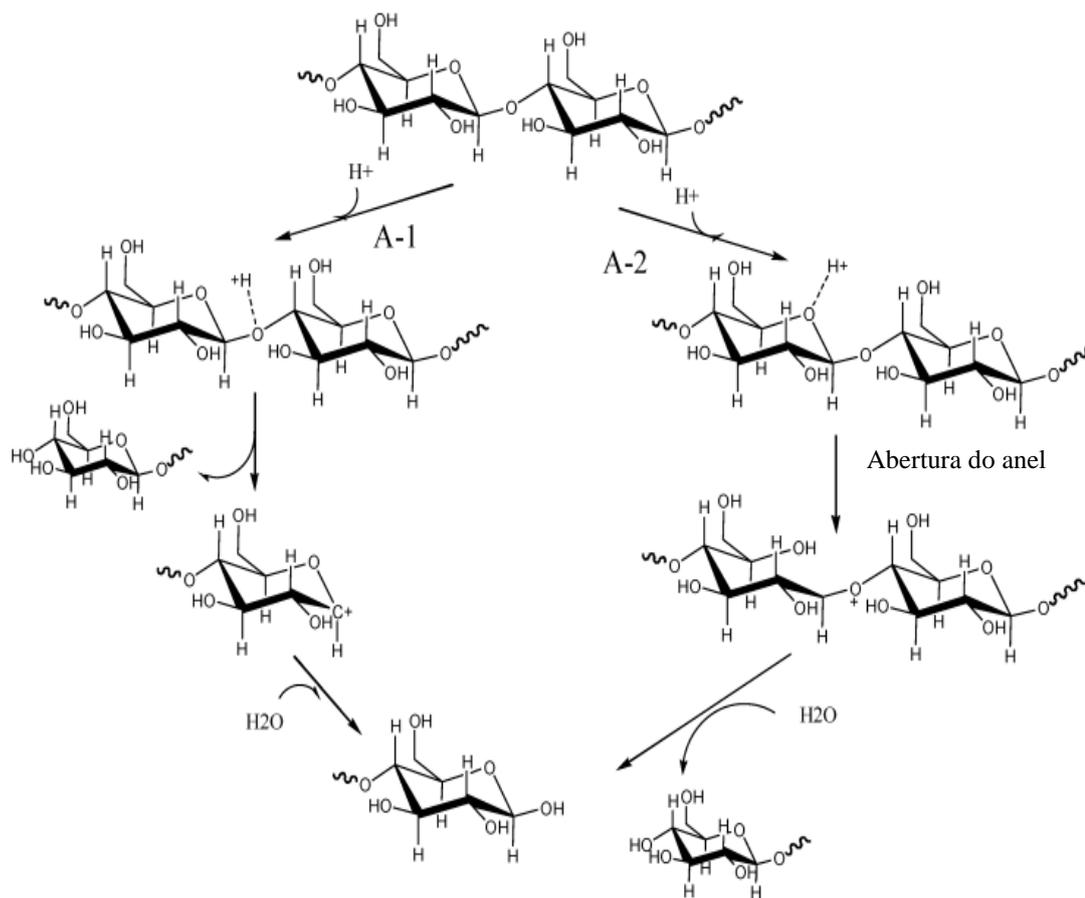


Figura 9 – Proposta de mecanismo da hidrólise ácida da celulose
 Fonte: HUBER, IBORRA, & CORMA, 2006

Sólidos ácidos, além de apresentarem vantagens devido ao caráter heterogêneo, podem ultrapassar muitos dos obstáculos relacionados aos catalisadores homogêneos. Um catalisador heterogêneo ácido é definido como um sólido que pode doar prótons ou receber elétrons durante as reações. Os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens como a possibilidade de reutilização, ocasionam baixo nível de comprometimento dos equipamentos industriais, apresentam menor geração de efluentes e o produto obtido não necessita de neutralização devido a fácil separação.

Ao comparar catalisadores heterogêneos que apresentam acidez de Brønsted e de Lewis os sólidos ácidos de Lewis promovem a despolimerização da celulose e permitem a redução da formação de oligômeros e polímeros solúveis (CHAMBON *et al.*, 2011). Os possíveis mecanismos para a ação dos catalisadores heterogêneos na sacarificação da celulose ainda estão em estudo e nesse cenário, hipóteses ainda estão sendo desenvolvidas, Figura 10.

Chambon *et al.* (2011) acreditam que na presença de um sólido ácido, a hidrólise pode prosseguir de uma forma significativa por duas vias, tanto pela clivagem das ligações C - O e C - C intra ciclo, e pela protólise das ligações glicosídicas. O mecanismo sugerido se baseia

na coordenação dos sítios ácidos às hidroxilas solúveis dos oligossacarídeos que contribuem para a protólise do oxigênio das ligações glicosídicas.

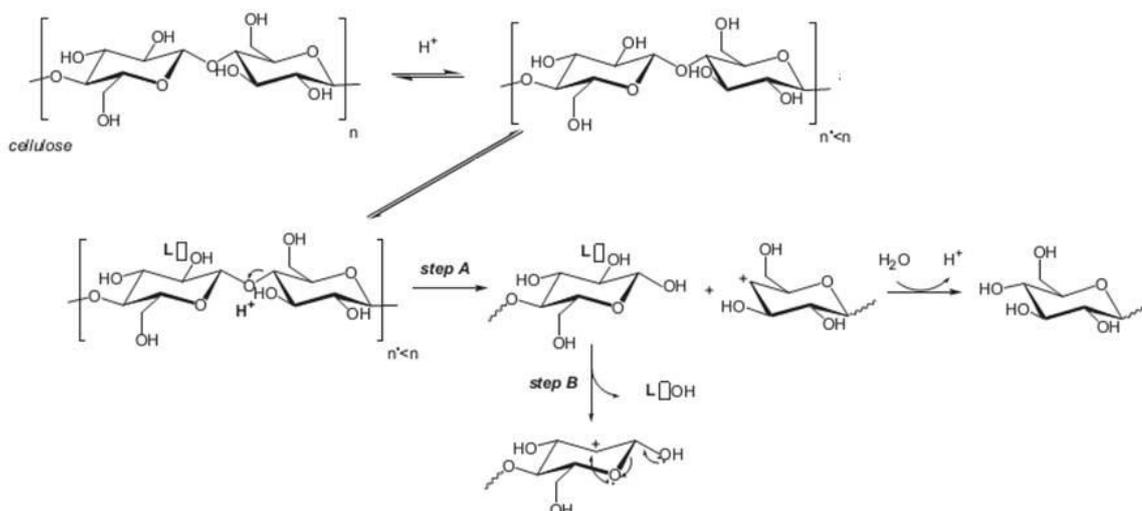


Figura 10 – Proposta de mecanismo para a ação de um sólido ácido na hidrólise da celulose
Fonte: CHAMBON *et al.*, 2011 adaptado

Nesse mesmo estudo, seguindo condições semelhantes, os ácidos de Brønsted não melhoraram a extensão da despolimerização. Porém diversos catalisadores sólidos que apresentam sítios ácidos de Lewis e de Brønsted foram avaliados para a hidrólise da celulose e apresentaram os resultados expostos na Tabela 2, que contém os catalisadores sólidos avaliados sob a mesma condição reacional.

Tabela 2 – Conversão em glicose obtida por catalisadores heterogêneos

Catalisador	Conversão em Glicose (%)	Referência
H – ZSM5	12	(GUO, et al., 2012)
AIW	45	(CHAMBON, et al., 2011)
Hidrotalcita ativada	40	(ZHANG; FANG, 2012)
FeCl ₃ /Silica	60	(ZHOU, et al., 2011)
Resinas Amberlyst-15	25	(GUO, et al., 2012)
Carvão Ativado sulfonado	62	(SUGANUMA, et al., 2008)
Carbono mesoporoso	34	(TONG, et al., 2013)
ZrW	42	(CHAMBON, et al., 2011)

Condições reacionais para sacarificação: Razão água/celulose 15:1, 10%_{m/m} de catalisador em relação à celulose, 3h de reação e temperatura de 150 °C.

Segundo SUGANUMA (2008), o carvão ativado sulfonado apresentou atividade catalítica de 62%, no entanto, com condições reacionais para sacarificação: Razão

água/celulose 15:1, 10% m/m de catalisador em relação à celulose, 3 h de reação e temperatura de 150 °C, condições mais severas do que a aplicada nesse artigo e não foi testado o efeito de lixiviação e reutilização, e já é de conhecimento da comunidade acadêmica a lixiviação apresentada por materiais sulfonados.

Já estudos feitos por TONG (2013) evidenciam baixa atividade do carbono mesoporoso ordenado, também não relatando o estudo da lixiviação e reutilização.

ZHOU (2011) estudou a atividade apresentada pela FeCl₃/Sílica e encontrou resultados equiparados aos encontrados por SUGANUMA (2008) com as mesmas condições reacionais e também não relatam estudos de lixiviação.

Como apresentam variadas vantagens, os catalisadores sólidos, tais como sólidos ácidos suportados, heteropoliácidos, zeólitas, materiais mesoporosos, entre outros estão sendo estudados e avaliados frente a reação de sacarificação da celulose (GUO, et al.; ZHANG; FANG 2012; TONG, et al., 2013)

Principalmente os materiais mesoporosos a base de sílica devido a sua versatilidade de modificação da rede e bons rendimentos em conversão de reações de superfície. Neste contexto, as peneiras moleculares mesoporosas do tipo SBA-15 apresentam-se como promissores suportes catalíticos para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos, com fases ativas e bem dispersas. Estas peneiras moleculares apresentam elevada área superficial, grande diâmetro de poros e consideráveis estabilidades térmica e hidrotérmica, além de apresentarem poros unidirecionais. Alguns trabalhos relatam a obtenção de catalisadores mesoporosos pela incorporação de óxidos ácidos, ou moléculas orgânicas básicas, na superfície dos materiais mesoporosos (KATHIRASER *et al.*, 2016; BECK *et al.*, 1991; BECK *et al.*, 1992; BESANÇON *et al.*, 2016; CHAUDHURI *et al.* 2016).

2.11. PROCESSOS PARA SACARIFICAÇÃO E FERMENTAÇÃO.

Como descrito anteriormente, após o pré-tratamento, os passos seguintes são a sacarificação e a fermentação, essas etapas podem ser realizadas separadamente ou simultaneamente. Em caso de aplicação de hidrólise enzimática, diferentes níveis de integração de processos são possíveis: sacarificação separada (ou sequencial) da fermentação (SHF), sacarificação simultânea e co-fermentação (SSCF), e sacarificação e fermentação simultâneas (SSF).

Quando é realizado o processo SHF, a hidrólise enzimática e a fermentação são realizadas em dois reatores diferentes. Neste processo, cada passo pode ser realizado em condições ótimas de pH e temperatura. Porém, o acúmulo de glicose e celobiose na etapa de hidrólise, inibe a atividade das celulases (CASTRO; PEREIRA JR, 2009). Em um processo de SSF, a sacarificação e a fermentação são executadas no mesmo reator, assim a glicose produzida pela ação das enzimas celulases é convertida diretamente em etanol por fermentação do microrganismo e esta conversão contínua de glicose em álcool minimiza a inibição do produto de hidrólise sobre a atividade da enzima.

Se comparados esses dois processos, a SSF é de produtividade total notavelmente superior a SHF, pois reduz a complexidade do processo à uma etapa – um reator, obtém maiores velocidades, maiores rendimentos e mais elevadas concentrações de produto além de minimizar a inibição da enzima pela remoção de açúcares do processo (MORALES-RODRIGUEZ *et al.*, 2011; OJEDA *et al.*, 2011). A SSCF é semelhante à SSF, e possui as mesmas vantagens de processamento, porém a primeira abre a possibilidade de fermentação de pentoses e hexoses.

2.12. PARTICULARIDADES DOS PROCESSOS ÁCIDOS

2.12.1. CONDIÇÕES REACIONAIS

De maneira geral, as condições reacionais de hidrólise e degradação da celulose, são fatores que contribuem para a seletividade da reação à formação de glicose. São nessas condições em que ocorre também uma série de processos que consistem, basicamente, em modificação estrutural da celulose (mudança de fase cristalina para amorfa, através do rompimento das ligações de hidrogênio) e solubilização de parte da celulose amorfa formada, viabilizando o acesso aos sítios reativos da molécula de celulose (SANTOS, 2010; CHAUDHURI *et al.* 2016).

No que tange as condições reacionais, outro ponto que é de grande influência para a reação é a condição favorável para a atuação do catalisador, tanto químico, quanto enzimático.

Na Tabela 3, encontram-se as condições reacionais e a conversão em glicose apresentada por catalisadores químicos e enzimáticos.

Tabela 3 – Comparação das condições dos processos para hidrólise da celulose

	T (°C)	Tempo	%Glicose	Referencia
Ácido diluído (H₂SO₄)	200-300	3 min	50 – 70	(MOE et al., 2012)
Ácido concentrado (H₂SO₄)	70-100	2 – 6 h	90	(MOE et al., 2012)
Sólido ácido	150-200	24 h	75	(GUO et al, 2012)
Enzima	60-90	24 h	75 – 95	(JEYA et al., 2012)

O uso de ácidos diluídos (como 1,0% ácido sulfúrico) exige condições severas, sua reação requer temperaturas muito mais altas que provocam a degradação da glicose a subprodutos como hidroximetilfurfural. Por outro lado, o uso de ácidos concentrados (como, por exemplo, 75% ácido sulfúrico) requer temperaturas mais moderadas para alcançar altas produtividades semelhantes às das enzimas celulase (CAI *et al.*, 2012). Porém, o meio reacional torna-se, nesse último caso, altamente corrosivo, efeito deletério aos equipamentos que aumenta o custo dessa rota de produção. Além de aumentar a concentração de produtos inibitórios de reação. Por isso, apesar de apresentarem vantagens reacionais em alguns aspectos, não são tecnologias prósperas e estão sujeitas a substituição pelo uso de catalisadores sólidos ácidos.

Os catalisadores ácidos heterogêneos apresentam condições reacionais interessantes, a temperatura na qual a reação é conduzida é relativamente maior para favorecer a solubilidade da celulose e assim facilitar a atividade catalítica do catalisador (CABIAC *et al.*, 2011; ONDA, OCHI; YANAGISAWA, 2008). Frente a estes, as enzimas apresentam vantagens, pois catalisam reações químicas específicas sem serem consumidas, não permite a formação de co-produtos, agem em condições muito suaves de temperatura e pH, sendo que cada enzima possui uma temperatura e um pH ótimos, onde sua atividade é máxima, ou seja, a velocidade da reação a qual está catalisando é máxima. No entanto, o uso de enzima é bastante dispendioso, pois elas são sensíveis a alguns fatores como o pH, a temperatura e a presença de inibidores. As enzimas demoram de um a dois dias para quebrar as diversas moléculas de glicose que formam a celulose (SARKAR *et al.*, 2012; JEYA *et al.*, 2012

2.13. CATALISADOR (SBA-15)

O material mesoporoso SBA-15 é um sólido inorgânico classificado como peneira molecular. A peneira molecular SBA-15 é constituída basicamente de sílica e pode ser sintetizada com o auxílio do direcionador estrutural P-123 (poli(etilenoglicol)-

poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol)) (KUMARAN *et al.*, 2006). Este copolímero tribloco $\text{EO}_{20}:\text{PO}_{70}:\text{EO}_{20}$ (P-123) é responsável pela formação do arranjo dos poros do material sintetizado. As cadeias do polímero de óxido de etileno, EO_{20} , são hidrofílicas, enquanto as cadeias do polímero de óxido de propileno PO_{70} são hidrofóbicas; isto conduz à formação de micelas cilíndricas, com as cadeias do polímero de óxido de etileno localizadas no lado externo das micelas, em meio ácido. Estas cadeias poliméricas originam, na peneira molecular, mesoporos e microporos conectados entre si, formando assim arranjos hexagonais uniformes e paredes espessas, a razão de sua maior estabilidade térmica e hidrotérmica (Figura 11) ((ALBUQUERQUE *et al.*, 2008; KATHIRASER *et al.*, 2016).

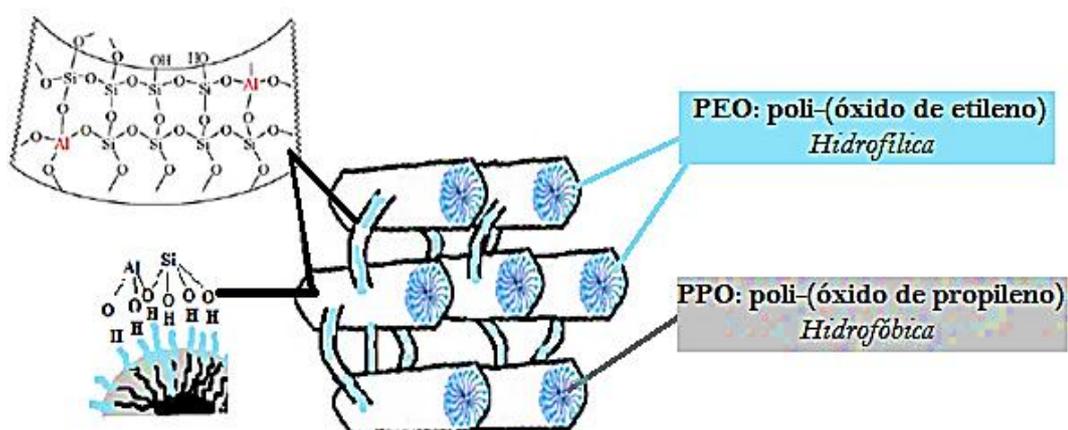


Figura 11 – Representação da peneira molecular mesoporosa AlSBA-15 moldada pelo direcionador estrutural P-123

Fonte: elaboração própria.

Embora tão promissor na área de catálise, como já se sabe o suporte SBA-15 sozinho não apresenta boa atividade catalítica para as reações de superfície, uma vez que não dispõe de acidez e/ou basicidade suficientes para protagonizar boas conversões (LI *et al.*, 2004). Sendo assim, a incorporação de íons metálicos em sua rede tem sido amplamente estudada, neste caso, íons de alumínio (utilizando como precursor o cloreto de alumínio), a fim de que houvesse a geração de sítios ativos ácidos na rede do suporte (Figura 12) (KUMARAN *et al.*, 2006).

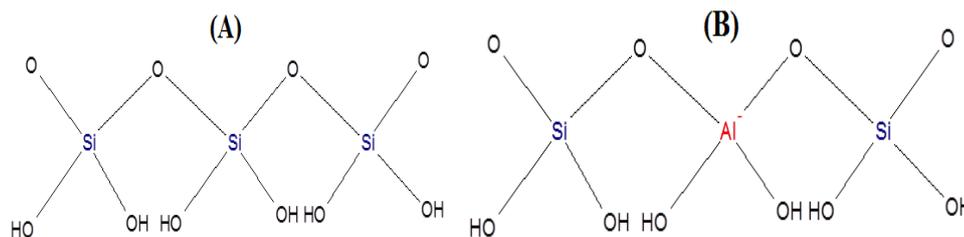


Figura 12 – Representação da estrutura da rede do suporte AlSBA-15. *(A) Estrutura neutra da SBA-15 e (B) Geração de sítios ácidos de Bronsted e de Lewis após a introdução de Alumínio na rede SBA-15.

Fonte: GALVÃO *et al.*, 2012, adaptado em Programa Chem Sketch.

Entre todos os metais já incorporados na estrutura de materiais mesoporosos, o alumínio presente nestas estruturas, tem se destacado devido ao seu significativo potencial para o uso em catalisadores ácidos em variados processos (PAULY *et al.*, 1999).

Segundo Li *et al.* (2004) em seu trabalho, a AlSBA-15 contém sítios ácidos de Brønsted bem como sítios ácidos de Lewis e estes sítios ácidos na estrutura aumentam à medida que a razão Al/ Si aumenta. Em contrapartida, de acordo com Moreno *et al.* (2009), a quantidade excessiva de sítios ácidos geradas pelo aumento drástico desta razão (Al/Si), tal como a diminuição significativa, pode comprometer ou mesmo destruir a rede onde o alumínio substitui o silício. Por isso neste trabalho, buscou-se uma razão Si/Al próxima da ideal para evitar o comprometimento da rede, assim, a razão empregada foi 10.

A justificativa segundo Li *et al.* (2004) é que a geração de sítios ácidos está associada ao desbalanceamento de cargas gerado pela substituição isomórfica de ânions de cargas diferentes (Si^{+4} por cátions Al^{+3} , gerando ânions AlO_4^-), logo, quanto maior o número de átomos de alumínio, mais balanceada com a maioria em alumínio estará a rede, e isto acarretará, ao contrário do que se imagina, na diminuição da força ácida acoplada com a destruição da rede por diminuição da quantidade de silício. Sendo assim, é interessante que a rede esteja desbalanceada (com uma quantidade de Silício maior que alumínio, razão Si/Al adequada).

Na rede de AlSBA-15, os sítios ácidos de Brønsted são gerados graças à presença de grupos hidroxila associados ao alumínio tetracordenado, o que faz com que o hidrogênio oriundo da hidroxila tenha uma acidez bastante pronunciada. E os sítios ácidos de Lewis são gerados devido à disponibilidade natural do alumínio de acomodar elétrons no seu orbital p vazio.

Dentre os diversos catalisadores, os óxidos metálicos são os mais estudados pelo fato de possuírem em sua estrutura um íon metálico (cátion) que atua como ácido de Lewis, e um íon de oxigênio (ânion) que atua como base de Brønsted. Entretanto, os óxidos metálicos apresentam problemas quanto à sua fácil carbonatação e sua lixiviação parcial no meio

reacional (ALBUQUERQUE *et al.*, 2008; BESANÇON *et al.*, 2016; CHAUDHURI *et al.* 2016).

O óxido de zircônio foi selecionado para o uso desse trabalho, afim de aproveitar as eficientes atividades catalíticas destes óxidos metálicos e ao mesmo tempo, resolvendo o impasse do processo de lixiviação dos óxidos no meio reacional, por isso depositou-se dióxido de zircônio (ZrO_2) na superfície dos poros do suporte ALSBA-15. A suficientemente forte interação entre o dióxido de zircônio e a sílica evita a lixiviação da fase ativa. Deste modo é possível obter um catalisador heterogêneo com sítios ácidos de Brønsted e Lewis, além de sítios básicos se Brønsted. Sendo importante ressaltar que nas bases de dados consultadas não foram encontrados trabalhos utilizando Al-SBA-15 como catalisador para sacarificação da celulose.

2.14. DESENVOLVIMENTO DE PATENTES EM ETANOL LIGNOCELULÓSICO NO BRASIL

Um indicador importante da produção intelectual de um país ou região específica é o depósito de patentes, com o objetivo básico de proteção da propriedade intelectual. A patente é uma fonte formal de informação, por meio da qual pode-se ter acesso a dados técnicos e jurídicos de invenções que, em alguns casos, não estão disponíveis em livros nem em artigos técnicos .

Desde as primeiras duas décadas da produção de etanol açucarado no Brasil, o país foi líder no depósito de patentes sobre o assunto, mesmo quando comparado com outros grandes países produtores de tecnologias como o Japão e Estados Unidos. O depósito de patentes no setor de “produção de etanol” no Brasil foi a linha de tecnologias que recebeu mais pedidos no país, representando mais de 1,7% dos pedidos de patentes feito por depositantes de todo o mundo e pouco menos de 0,6% em relação a média total de patentes depositadas em todos os bancos de patentes do mundo até 2005. (INPI, 2016)

Atualmente, o Brasil divide a liderança nos pedidos de patente sobre o tema “bioetanol” com os norte-americanos, sendo indispensável o desenvolvimento destas tecnologias para que o setor possa ser fortalecido. Entre os dez maiores depositantes no país, seis são organizações públicas e quatro são pessoas físicas, sendo a Cooperativa dos Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo (Coopersucar), a líder, com 41 pedidos. A maioria das tecnologias nacionais se refere a equipamentos e processos de plantio, colheita e preparo do

solo. No entanto, em relação à fermentação a partir de micro-organismos para obter o etanol, os norte-americanos respondem por 25% das solicitações de patentes contra 24% do Brasil e o Japão aparece logo depois com 15%. A grande importância do depósito de patentes na área de fermentação deve-se à aplicabilidade nos processos de segunda-geração de biocombustíveis. Observa-se, portanto, que o país ainda precisa investir bastante no desenvolvimento de tecnologias para não perder espaço no mercado ou acabar sendo limitado a utilizar tecnologias estrangeiras em seus processos (INPI, 2016; BALAT, 2011).

As principais linhas de patentes públicas disponibilizadas no banco de patentes do INPI desde 2005 até 2016 indicam o grande interesse da indústria nacional em consolidar tecnologias do bagaço da cana-de-açúcar (principal matéria-prima utilizada) a partir de novos mecanismos aplicados às características brasileiras. Os principais depositantes de patentes relacionados ao etanol lignocelulósico no Brasil são a Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A. e a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Cerca de 55% das patentes depositadas estão concentradas nos estudos biotecnológicos e desenvolvimento da etapa de fermentação por meio dos estudos com enzimas que possam sacarificar C5 e/ou C6. Cerca de 27% dedicam-se ao estudo do pré-tratamento, principalmente com uso de catalisadores mais brandos, ultrassom e microondas. Cerca de 8% dedicam-se ao uso de catalisadores na etapa de sacarificação da celulose, tendo como principais catalisadores: hidrotalcita ativada, $\text{FeCl}_3/\text{Silica}$, resinas amberlyst-15, carvão ativado sulfonado, carbono mesoporoso e ZrW e, 10% dedicam-se ao uso de catalisadores e ultrassom, unido as etapas de pré-tratamento e sacarificação do material lignocelulósico. (INPI, 2016; BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2016).

3. OBJETIVOS

3.1. GERAL

Sintetizar e caracterizar aluminossilicato mesoporoso modificado com óxido de zircônio (ALSBA-15-ZrO₂) e aplicar na reação de sacarificação da celulose.

3.2. ESPECÍFICOS

- Sintetizar ALSBA-15 com razão molar Si/Al = 10 e modificar com óxido de zircônio;
- Caracterizar os materiais sintetizados por diferentes técnicas (DRX, Análise Térmica, FTIR, Teste de Acidez, Adsorção dessorção de N₂, Esterificação e Lixiviação);
- Avaliar o catalisador na reação de hidrólise da celulose.

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS

A Tabela 4 apresenta a lista dos reagentes utilizados para a síntese dos silicato e aluminossilicatos mesoporosos, bem como nos testes de acidez e na avaliação catalítica dos materiais.

Tabela 4 – Lista de reagentes para a síntese do silicato e dos aluminossilicatos puro e modificado e nos testes de reatividade

REAGENTE	SIGLA OU FÓRMULA QUÍMICA	FABRICANTE
TETRAETILORTOSILICATO	TEOS	SIGMA-ALDRICH
PLURONIC P123	EO ₂₀ :PO ₇₀ :EO ₂₀	SIGMA-ALDRICH
ISOPROPÓXIDO DE ALUMÍNIO	Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃	MERCK
ÓXIDO DE ZIRCÔNIO	ZrO ₂	SIGMA-ALDRICH
ÁCIDO OLÉICO (99%)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	SIGMA-ALDRICH
ÁCIDO CLORÍDRICO (36,5%)	HCl	SIGMA-ALDRICH
ÁLCOOL METÍLICO (98%)	CH ₃ OH	SIGMA-ALDRICH
ÁLCOOL ETÍLICO (99,5%)	C ₂ H ₅ OH	VETEC
ÁLCOOL ISOPROPÍLICO (98%)	C ₃ H ₇ OH	SIGMA-ALDRICH
HIDRÓXIDO DE SÓDIO (98%)	NaOH	VETEC
CELULOSE MICROCRISTALINA	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	VETEC

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS

4.2.1.1. Síntese de SBA-15

Para a síntese de SBA-15 foi escolhida uma síntese verificada¹, onde a metodologia foi proposta por Meynen *et al.* (2009), utilizando-se os reagentes nas seguintes razões molares TEOS: 0,017 P123: 5,87 HCl: 194 H₂O: 208. Primeiro foram misturados à água destilada, o ácido clorídrico e o P123 em béquer de polipropileno a 45 °C sob agitação até a dissolução completa do surfactante. Em seguida, foi adicionado o TEOS e permanecendo, sob agitação, durante 7,5 h a 45 °C. Cessada a agitação, a mistura foi aquecida a 80 °C por 15,5 h. O material foi filtrado, lavado com água destilada e etanol e seco a 100 °C por 2 h em uma estufa. Por fim, o material foi calcinado em mufla a 550 °C durante 6 h em uma taxa de aquecimento de 1 °C/min. A amostra resultante desse procedimento foi nomeada SBA-15.

4.2.1.2. Síntese de AISBA-15

O procedimento experimental foi semelhante com o utilizado na síntese da SBA-15. No entanto, juntamente com o TEOS, foi acrescentado o isopropóxido de alumínio (iPrAl) como fonte de alumínio na razão molar Si/Al = 10. Para esta síntese foram utilizados os reagentes nas proporções molares de TEOS: 0,1 iPrAl: 0,017 P123: 5,87 HCl: 194 H₂O 208. A amostra resultante desse procedimento foi denominada Al-SBA-15.

4.2.1.3. Modificação da superfície do suporte com ZrO₂

Para a modificação do suporte com 10% (m/m) ZrO₂, realizou-se uma mistura física com o auxílio do grau de Ágata, onde continha cerca de 0,25 g de AISBA-15 e 0,025 g do

¹Síntese Verificada: um grupo de pesquisadores propõem uma nova rota de síntese que é enviada a 2 ou 3 grupos de pesquisa em diversas partes do mundo. A receita do material sintetizado é testada conforme descrito. Ao se obter o mesmo material que os proponentes, a rota testada recebe o nome de Síntese Verificada (VerifiedSyntheses). Geralmente é utilizada pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA – InternationalZeoliteAssociation).

óxido (ZrO_2). Em seguida, a mistura física previamente homogeneizada foi calcinada a princípio numa rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir $100\text{ }^\circ\text{C}$ permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, em seguida na mesma rampa aqueceu-se até $250\text{ }^\circ\text{C}$ permanecendo nesta temperatura por mais 30 min, na sequência aqueceu-se até $350\text{ }^\circ\text{C}$ permanecendo nesta temperatura por mais 30 min e por fim, aqueceu-se até os $500\text{ }^\circ\text{C}$ permanecendo nesta temperatura por 1 h em atmosfera de nitrogênio (HAN *et al.*, 2012). A amostra resultante desse procedimento foi denominada Al-SBA-15- ZrO_2 .

4.3. CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS

4.3.1. ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Para a identificação dos materiais sintetizados foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho, coletados em um espectrofotômetro da ThermoScientificNicolet, modelo iS10 por FTIR com a amostra diluída em KBr e prensada em forma de pastilha, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} em uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro da Bruker, modelo D8 Advance, empregando a radiação $\text{Cu-K}\alpha$ operando a 40 kV e 40 mA com filtro de níquel e velocidade de goniômetro de $0,5\text{ }^\circ/\text{min}$. Por se tratar de análises de amostras mesoporosas a faixa analisada foi em 2θ de $0,5^\circ$ a 10° (difração a ângulos baixos) para a obtenção dos difratogramas, utilizando o método do pó.

4.3.3. ANÁLISE TÉRMICA

As análises de TG-DTA foram realizadas em um equipamento da Shimadzu DTG - 60/60H. As amostras foram aquecidas à uma taxa de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até à temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em fluxo de ar, empregando porta-amostra de alumina.

4.3.4. TESTE DE ACIDEZ DE BRØNSTED

O teste de acidez do catalisador consiste na determinação por titulação do número de sítios ácidos de Brønsted. 100 mg do material foram deixados em contato com 20 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, por 3 h, sob leve agitação. Após esse período, foram retiradas alíquotas da solução básica que 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.

4.3.5. ADSORÇÃO DESSORÇÃO DE N₂

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas a 77 K, usando equipamento da Micromeritics, modelo ASAP® 2420. As amostras foram previamente tratadas a 200 °C, em seguida submetida a análise com fluxo de nitrogênio. O diâmetro médio de poros, bem como a distribuição do tamanho de poros foi calculado a partir da isoterma de adsorção de N₂, usando o método BJH (Barret, Joyner, Halenda) para as amostras. A área específica foi calculada usando a equação BET (Brunauer-Emmett-Teller) na região de baixa pressão ($p/p_0 = 0,200$).

4.3.6. REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO COM METANOL

A esterificação nesse trabalho foi utilizada como reação modelo devido principalmente às suas características como: necessidade de sítios ácidos, polaridade dos reagentes, necessidade de força ácida de média à forte e estabilidade em meio polar, é uma reação de grande importância para a indústria de biodiesel e o grupo BIOMA UESC tem ampla experiência com essa reação.

O catalisador sintetizado foi avaliado frente à reação de esterificação do ácido oléico com metanol em um reator Parr de 300 mL, empregando as seguintes condições reacionais: razão metanol: ácido oléico igual a 6:1, com 3% _{m/m} de catalisador em relação ao ácido oléico, em 3 h de reação à temperatura de 120 °C.

O monitoramento da reação foi feito através da determinação da acidez segundo o método ABNT NBR 14448 (titulação potenciométrica) em um titulador automático (Titrimo 798 MPT). Os produtos foram filtrados para a retirada do catalisador, lavados e secos. Em seguida, pesou-se 2,5 g da amostra em um erlenmeyer (125 mL), adicionou-se 25 mL do

solvente, que consiste na mistura álcool isopropílico: tolueno na proporção em volume de 1:1 e titulou-se com a solução de KOH (0,1 mol.L⁻¹). As titulações foram feitas em triplicata. Para título de comparação, realizou-se a titulação do branco sem a massa da amostra seguindo o mesmo procedimento. O cálculo do número de acidez foi baseado na Equação 1.

$$n^{\circ} \text{ de acidez} = \frac{(A-B) * M * 56,1}{W \left[\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right]} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

“A” é o volume (mL) de solução alcoólica de KOH

“B” é o volume (mL) de KOH correspondente a “A” para a titulação do branco.

“M” é a concentração (mol.L⁻¹) da solução alcoólica de KOH.

“W” é a massa da amostra (g).

A conversão em éster foi calculada com base na redução da acidez determinada como mostrada na Equação 2. Como controle, foi realizado um branco da reação de esterificação sem catalisador.

O cálculo da conversão do ácido oléico baseou-se na Equação 2:

$$\text{Conv. (\%)} = \frac{\text{acidez}_{\text{ácido oléico}} - \text{acidez}_{\text{amostra}}}{\text{acidez}_{\text{ácido oléico}}} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

4.3.7. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE – LIXIVIAÇÃO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

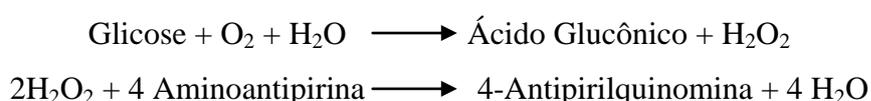
Para verificar a ocorrência ou não de lixiviação do metal para o meio reacional, foi preparada uma reação padrão e após 30 min, filtrou-se a quente, para a retirada do catalisador e à porção filtrada retornou para a reação. Este sistema foi colocado sob as mesmas condições reacionais por mais 2,5 h e, então foram retiradas alíquotas para análise da acidez.

4.3.8. AVALIAÇÃO CATALÍTICA - HIDRÓLISE DA CELULOSE

Os testes catalíticos foram conduzidos em um sistema fechado à 160 °C, com razão mássica de celulose:água de 1:10, percentual de catalisador de 5% e tempo de reação de 3 h.

Cada reação foi conduzida com e sem catalisador. Ao término dos testes catalíticos o produto reacional foi filtrado a vácuo e o sobrenadante (licor) obtido foi analisado quanto ao teor de glicose (mg L^{-1}) (ZHANG; FANG, 2012; ZHOU, et al., 2011)

A determinação de glicose foi feita a partir do Kit Glucox 500, fornecido pela empresa DolesLtda, que contem um tampão de enzimas e uma solução padrão de glicose. Ao adicionar-se glicose em uma solução tampão de fosfatos (reagente de cor) em pH 7,4, contendo Glicose Oxidase, Peroxidase, 4-Aminoantipirina e p-Hidroxibenzoato, processam-se as seguintes reações:



O produto formado pela oxidação de 4-Aminoantipirina é de coloração avermelhada e sua intensidade é diretamente proporcional à concentração de glicose em solução. Essa cor avermelhada, formada pela reação, é medida em espectrofotômetro com absorção máxima em 510 nm. (ZHANG; FANG, 2012; ZHOU, et al., 2011)

No procedimento, foram rotulados tubos de ensaio para o teste com o resultado das degradações feitas e para o padrão de glicose, seguindo a proporção:

Tabela 5 – Valores para preparo de amostra para análise no espectrofotômetro

	Branco	SBA-15	AlSBA-15	AlSBA-15-ZrO ₂	Padrão
Reagente de Cor	2,0 mL	2,0 mL	2,0 mL	2,0 mL	2,0 mL
Solução Padrão	-	-	-	-	20 µL
Amostra	-	20 µL	20 µL	20 µL	-

Após o preparo da amostra, foi feita a leitura das absorvâncias, usando um *espectrofotômetro Novaspec II*, Pharmacia Biotech, zerando o aparelho com o branco.

Os cálculos para relacionar os valores de amostra com o padrão, já estavam descritos no kit Glucox 500, e está representado pela equação 3:

$$\text{Glicose (mg/dL)} = \frac{\text{absorvância teste}}{\text{absorvância padrão}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Após os cálculos foi encontrada a quantidade de glicose das amostras analisadas em mg/dL. Para avaliar o catalisador frente à degradação da celulose foi preciso calcular o rendimento da sacarificação da celulose, que foi calculada a partir da concentração inicial da celulose.

Ao término dos testes catalíticos foram feitas quantificações também por HPLC, assim o produto reacional foi filtrado a vácuo e o sobrenadante (licor) obtido foi submetido à filtração em filtros de membrana com porosidade de 0,45 μ m (Millipore), para em seguida ser injetado em um Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) com detecção por índice de refração (RI); equipado com uma bomba modelo ProStar 210 (Varian), injetor manual modelo 80765 (HAMILTON) com loop de 20 μ l, detector de índice de refração modelo 356 LC. A coluna cromatográfica empregada para determinação dos produtos foi a de aço inox (250 mm x 4,6 mm d.i.; amino), operando nas seguintes condições: temperatura da coluna: 55°C; fase móvel (eluente): mistura de acetonitrila : água com fluxo de 0,7 mL/min. (ZHANG; FANG, 2012; ZHOU, et al., 2011)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO

5.1.1. ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As amostras dos materiais SBA-15, AISBA-15 e AISBA-15 modificado com 10% ZrO_2 foram caracterizadas por Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) com o intuito de identificar nestas as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes a presença dos grupos funcionais característicos do suporte e do óxido (ZrO_2), e comprovar a eficiência do processo de lavagem e extração para remoção do direcionador estrutural (Pluronic P123) evidenciada através da ausência de suas bandas no espectro de infravermelho nestas amostras.

Na Figura 13 é apresentado o espectro na região do infravermelho das amostras SBA-15, AISBA-15 na razão Si/Al=10 e AISBA-15 modificada com 10% ZrO_2 .

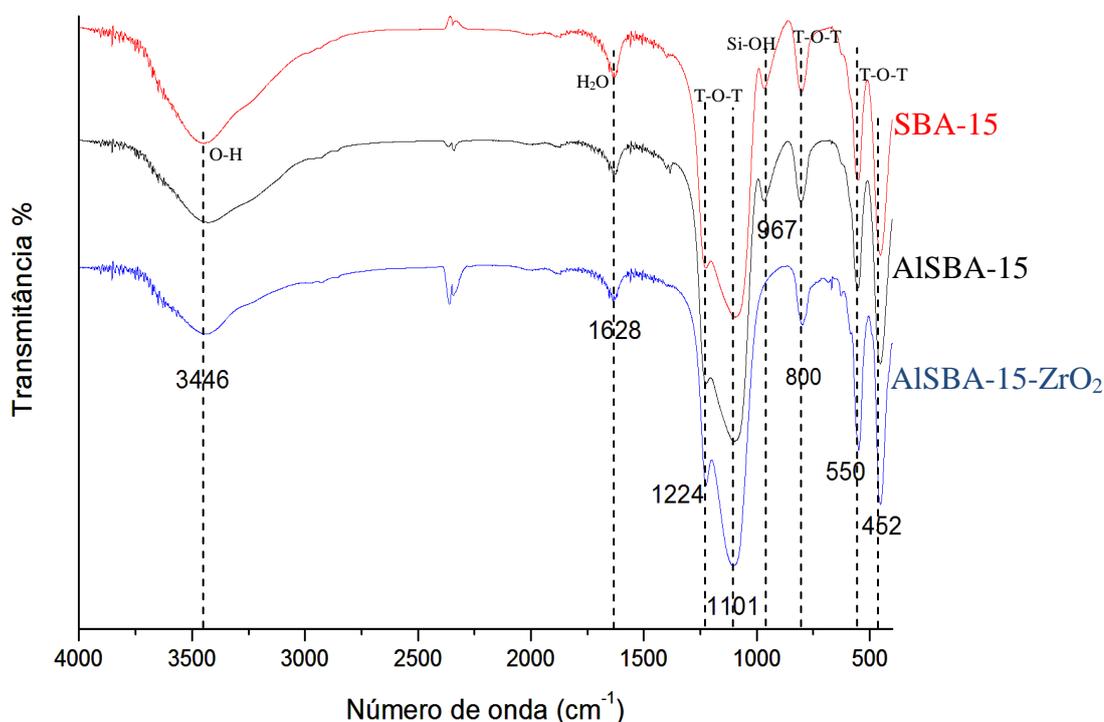


Figura 13 – Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) das amostras

De acordo com o espectro de infravermelho nas três amostras foram observadas:

Em 3400-3500 cm^{-1} presença de uma banda larga de vibração, referente a estiramentos dos grupos hidroxila internos e externos na estrutura mesoporosa, e também as moléculas de água da hidratação, que interagem com estes grupos hidroxila por ligações de hidrogênio (VINU *et al.*, 2005; COUTINHO *et al.*, 2006).

Em 1620-1630 cm^{-1} existe uma banda de vibração que é atribuída à água de hidratação (CHOI *et al.*, 1995; WANG *et al.*, 2006).

Foram observadas também outras bandas típicas referentes a estiramentos assimétricos da ligação T-O-T (T = Si, Al) em 1101 cm^{-1} com um ombro em 1224 cm^{-1} , em 800 cm^{-1} devido a estiramentos simétricos das ligações T-O-T (T = Si, Al) e em 450-470 cm^{-1} também oriunda das ligações T-O-T (T = Si, Al), fato bastante recorrente em silicatos e alumino silicatos (VINU *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2006).

Já a banda em torno de 950-970 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações Si-OH gerada pela presença de sítios defeituosos na estrutura, só foi observada em duas amostras (SBA-15 e AISBA-15). E o fato da mesma ter desaparecido na amostra com zircônia é um indicador que a zircônia foi incorporada ao material por interações do ZrO_2 com os grupos silanóis (Si-OH) presentes na parte externa e/ou interna do suporte AISBA-15 (JIANG *et al.*, 2006). Conforme mostrado na Tabela 6.

Sendo importante ressaltar que não foram observadas bandas referentes às vibrações das moléculas orgânicas do direcionador Pluronic P123, que geralmente se encontra em 2960-2870 cm^{-1} , que está relacionada ao estiramento entre a ligação C-H dos grupos CH_2 . Nem mesmo foram observadas bandas referentes às deformações da ligação $-(\text{CH}_2)_n$ da cadeia em 1460 cm^{-1} e da ligação C-O-C do direcionador Pluronic P123 em 1390 cm^{-1} , o que comprova que a extração do surfactante da amostra AISBA-15 foi eficiente, e isso proporcionou a total remoção das espécies direcionadoras PluronicP123 (CHEN *et al.*, 1997).

Tabela 6 – Dados relativos às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para o espectro de infravermelho da amostra do suporte AISBA-15

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3400-3500	Estiramento dos grupos hidroxilas internos e externos na estrutura mesoporosa, e as moléculas de água de hidratação.
1620-1630	Água interagindo com a superfície do suporte.
1213 – 1081	Estiramentos assimétricos da ligação T-O-T

	(T=Si, Al).
950-970	Vibrações Si-OH gerado pela presença de sítios defeituosos na estrutura.
800	Estiramentos simétricos das ligações T-O-T (T=Si, Al).
450-470	Deformações da ligação T-O-T (T=Si, Al)

5.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para identificação da estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos tipo SBA-15 proposta por Zhao et al. (1998 a, b), submeteu-se a técnica de difração de raios-X. Através dos padrões de Difração de Raios-X obtidos, verificou-se a presença de três picos principais de difração, referentes aos planos cristalinos, cujos índices de Miller são (100), (110) e (200). Neste trabalho, tanto o SBA-15 quanto os materiais sintetizados com a presença do alumínio e do alumio e zircônio apresentaram as mesmas características com relação à presença dos picos característicos desses tipos de materiais. Vários autores (PAULINO, 2011; COUTINHO, 2006; DHAR *et al.*, 2005; KUMARAN *et al.*, 2006) mencionam que mesmo após a impregnação de algum metal, não há alteração da estrutura.

Na estrutura atômica deste material as paredes são compostas de T-O (T=Si e Al) ordenadas de tal forma que constroem um conjunto de mesoporos conectados com microporos. Através desta técnica é possível identificar se estes mesoporos estão ordenados de maneira hexagonal.

É possível identificar de três a cinco picos correspondentes aos planos (100), (110), (200), (210) e (300), característicos de estruturas hexagonais de materiais mesoporosos do tipo SBA-15, como na Figura 14 (ZHAO *et al.*, 1998).

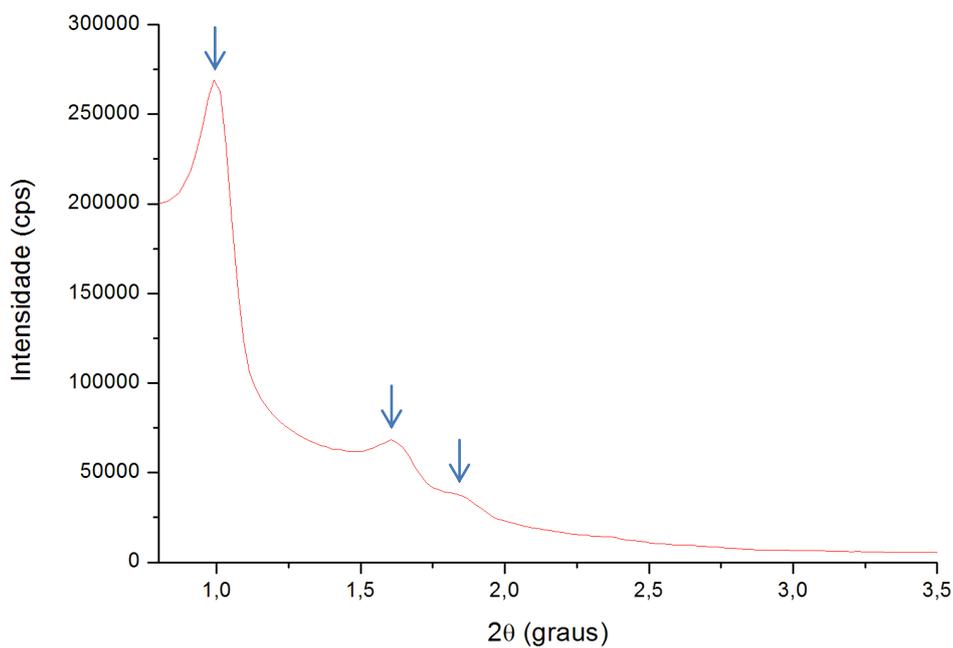


Figura 14 – Padrão de Difração de Raios-X a baixo ângulo do suporte SBA-15

De acordo com o padrão de Difração de Raios-X da amostra referente ao suporte AISBA-15 na Figura 15, foi possível comprovar que a incorporação de alumínio (Al) na razão Si/Al = 10 durante a síntese, não destruiu a estrutura deste suporte (ZHAO et.al, 1998).

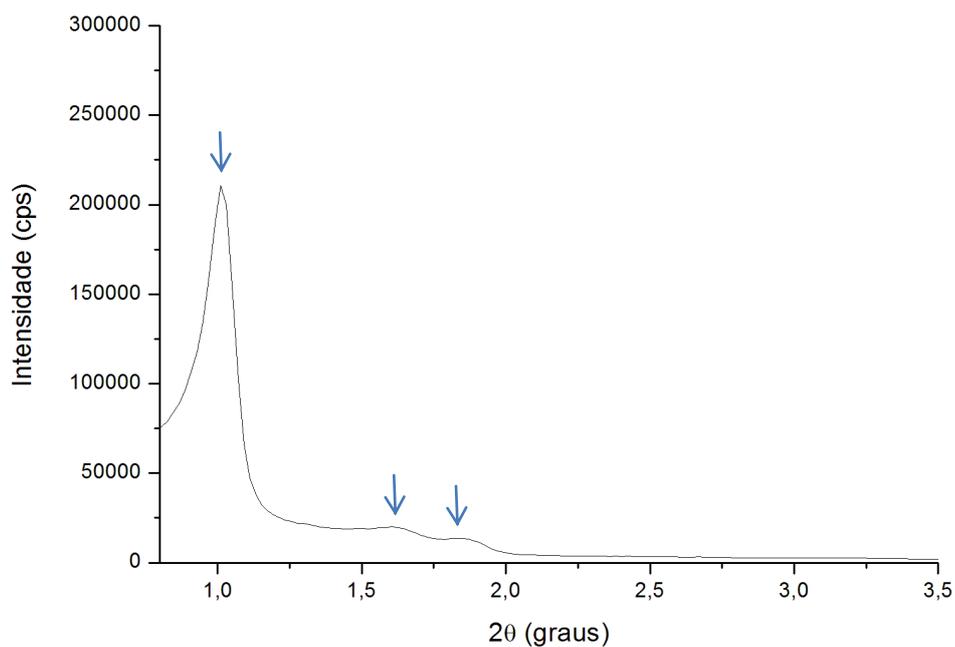


Figura 15 – Padrão de Difração de Raios-X a baixo ângulo do suporte AISBA-15

O catalisador de óxido de zircônio (ZrO_2) suportado em AISBA-15 foi analisado também por esta técnica, à fim de que fosse possível identificar se, com a adição deste óxido na superfície do suporte, a estrutura mesoporosa hexagonal ordenada do suporte havia se mantido.

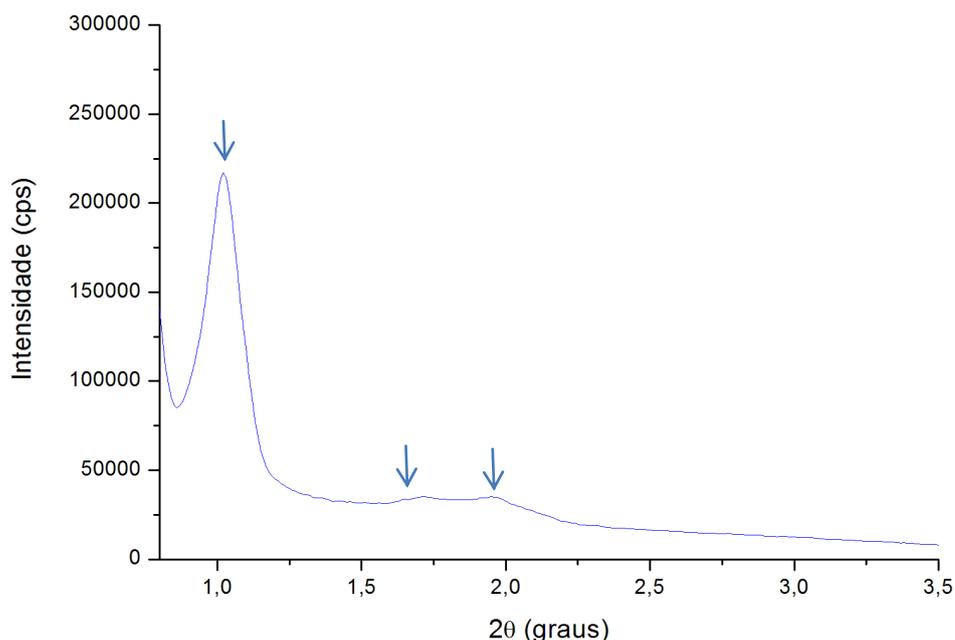


Figura 16 – Padrão de Difração de Raios-X a baixo ângulo do catalisador AISBA-15 modificado com ZrO_2 .

Com base nos resultados do padrão de difração de raios-X do catalisador AISBA-15 modificado com 10% de ZrO_2 , foi possível identificar, ainda que com uma menor intensidade, os mesmos três picos de difração referentes aos planos com os índices de Miller em (100), (110) e (200). Esta é uma evidência de que mesmo após a modificação da superfície do suporte AISBA-15, o ordenamento de sua estrutura mesoporosa não foi comprometido e além disso, as paredes de sílica não foram afetadas. Quanto à redução da intensidade dos picos de difração, sabe-se que geralmente a impregnação de óxidos metálicos nos poros de materiais mesoporosos do tipo SBA-15, podem promover naturalmente certa redução no ordenamento da estrutura devido à interação forte destes óxidos com a sílica presente nas paredes internas de seus poros (ZHAO *et al.*, 1998). Entretanto, o grau de contração da estrutura hexagonal do suporte, resultado da interação Zr-O-Si nas paredes internas dos poros, não acarretou na destruição do seu ordenamento.

5.1.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA

As curvas termogravimétricas para os materiais mesoporosos SBA-15, AISBA-15 não calcinado são apresentados nas Figuras 17 e 18.

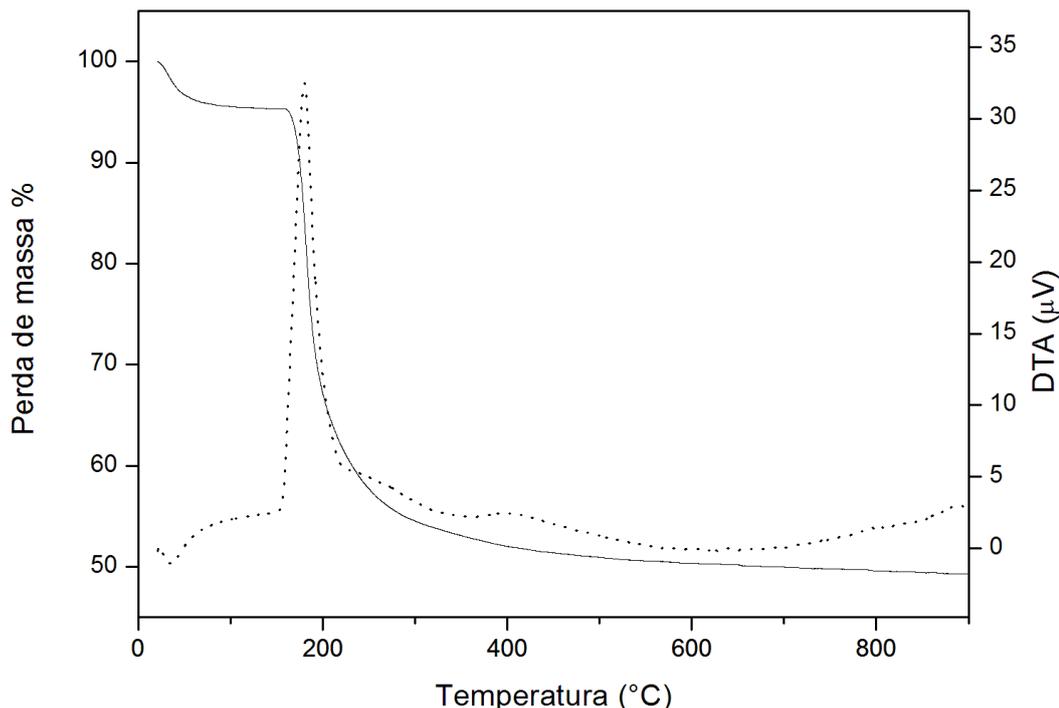


Figura 17 – Análise térmica da SBA-15 por TG/DTA.

Após análise térmica (Figura 17), observam-se duas perdas significativas:

- Na primeira faixa da perda, que compreende 25-100°C, ocorre dessorção de água fisiossorida (fisicamente adsorvida) nos poros do material;
- Na segunda faixa de 187 a 381°C, ocorre a decomposição de cadeias alquílicas presentes nos poros da peneira molecular relacionados à saída de moléculas do agente direcionador (P123).

Para a obtenção de materiais mesoporosos de alta qualidade, a etapa de calcinação é fundamental, pois nela é removido todo o direcionador da estrutura. A termogravimetria é a técnica utilizada para determinar as melhores condições de calcinação, objetivando a remoção da totalidade do material orgânico.

No gráfico de DTA a visualização das perdas de massa é facilitada, na qual se pode observar que a temperatura a partir de 500°C em diante é adequada para calcinar a SBA- 15,

pois o gráfico começa a seguir uma linearidade e a não sofrer mais nenhuma alteração significativa até atingir 900°C.

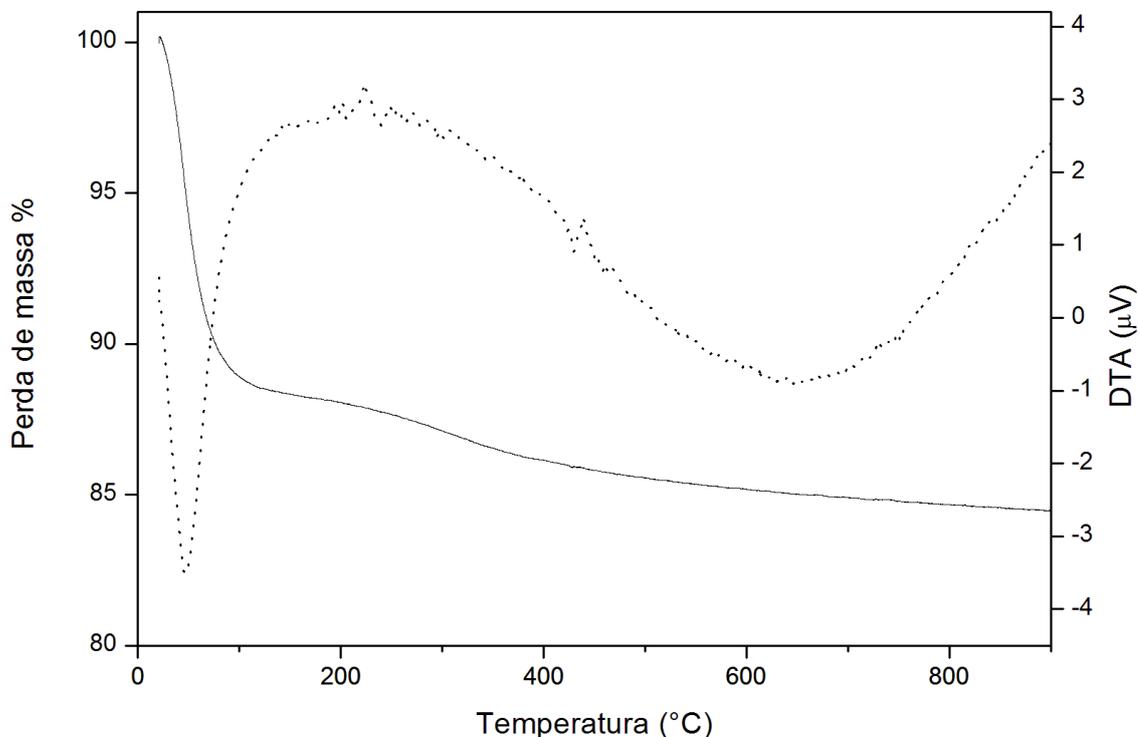


Figura 18 – Análise térmica da AISBA-15 por TG/DTA.

De acordo com a Figura 18, observam-se duas perdas significativas:

- Na primeira faixa da perda, que compreende de 30-130°C, ocorre dessorção de água fisiossorvida (fisicamente adsorvida) nos poros do material;
- Na segunda faixa de 230-400 °C ocorre à remoção das moléculas direcionadoras (P123) e;
- Na terceira faixa, que compreende 450 e 650 °C, observa-se uma pequena queda gradativa, referente a remoção residual do P123 e liberação de água intersticial, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis.

Após a análise térmica, TG e DTA, ter determinado a temperatura ideal para a calcinação, pegou-se uma porção de AISBA-15, fez-se a calcinação e em seguida levou-se uma porção dessa amostra calcinada para modificação com o óxido Zircônio.

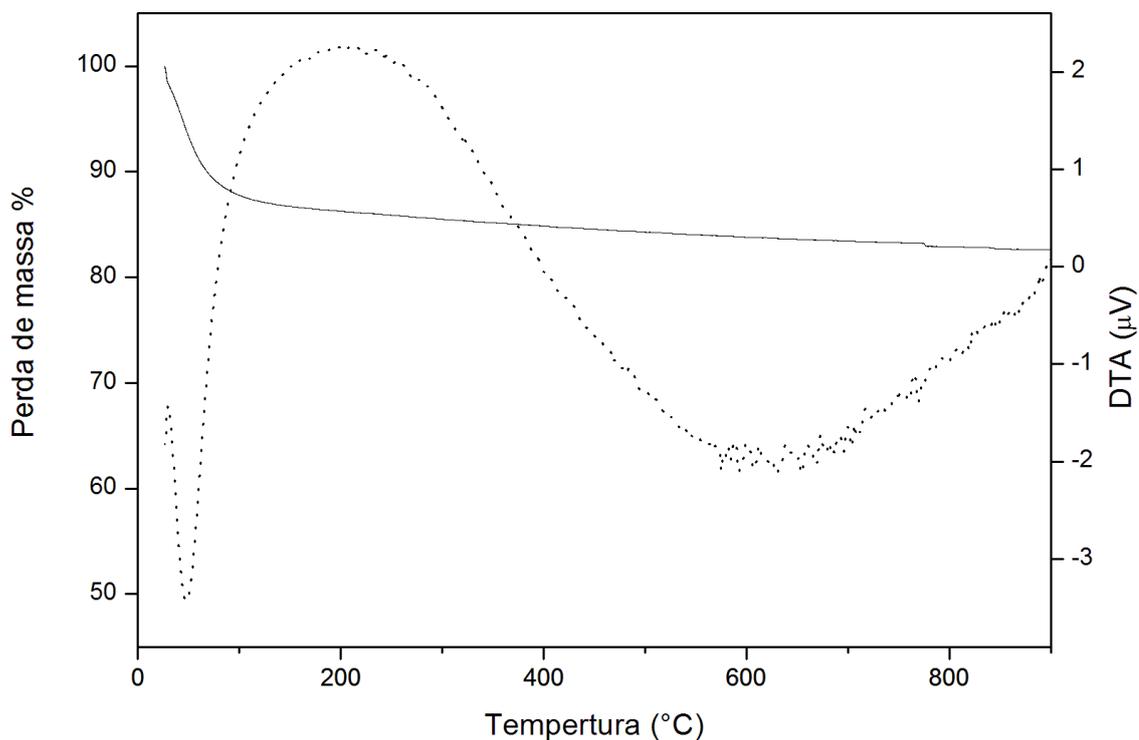


Figura 19 – Análise térmica da AISBA-15-ZrO₂ por TG/DTA;

De acordo com a Figura 19, a primeira perda de massa até 100°C é atribuída a remoção da água contida no catalisador, uma vez que o mesmo já foi calcinado e tratado, logo já houve a remoção do agente direcionador. Já a curva observada na derivada pode corresponder à decomposição de espécies orgânicas formados durante o processo da reação dentro dos poros.

5.1.4. TESTE DE ACIDEZ DE BRØNSTED-LOWRY

A acidez dos materiais foram medidas por interação ácido-base. No caso da acidez de Brønsted-Lowry, o sólido ácido é capaz de doar ou transferir pelo menos parcialmente, um próton, que se torna associado com ânions superficiais. Os resultados de densidade de sítios ácidos obtidos frente ao teste de acidez para os materiais estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 – Densidade dos sítios ácidos de Bronsted

Amostras	Sítios ácidos (mmol/g)
Suporte SBA-15	1,29 ± 0,25
Suporte AISBA-15	1,81 ± 0,14
Catalisador AISBA-15 modificado com 10% ZrO ₂	2,11 ± 0,23

Medidas feitas em triplicata

Sabe-se que os sítios ácidos de Brønsted-Lowry são os maiores responsáveis pelo efeito catalítico nesse tipo de reação devido à velocidade da reação para esses sítios serem mais rápidas do que a velocidade da mesma reação para sítios ácidos de Lewis. A inserção de metais da rede tem como principal objetivo levar a esse aumento de acidez de Brønsted e também acidez de Lewis nesse material. Uma vez que este procedimento causa vacâncias na rede do material, o que aumenta a acidez de Lewis – sendo importante ressaltar que, os óxidos de metais com altos graus de oxidação caracterizam-se por apresentarem uma forte ligação covalente M–O. Com base nisso, uma vez ligados, dois átomos tendem a equilibrar suas eletronegatividades até um valor médio, não levando em consideração suas tendências quando separados, assim esses materiais que deveriam apresentar pouca ou nenhuma acidez, por apresentarem tendência de se associarem mais uma vez passam a apresentar uma forte acidez de Lewis, atraindo hidroxilas a ligarem-se covalentemente aos metais da rede, deslocando sua carga, liberando o cátion hidrogênio, gerando, desde mediana até forte acidez de Brønsted-Lowry. Outra característica importante, é que o material já apresenta hidroxilas superficiais e, portanto, uma leve acidez de Brønsted-Lowry (KOEKKOEK *et al.*, 2012; MASCANHEAS *et al.*, 2011; LEYDIER *et al.*, 2011; BATAMACK *et al.*, 1994).

Os resultados mostrados na Tabela 7 mostram um aumento significativo da acidez de Brønsted-Lowry com a inserção do alumínio, no entanto com a incorporação do zircônio não é possível observar o mesmo comportamento. Com o zircônio espera-se um aumento da força ácida, ou seja, aumento da acidez de Lewis e não apenas da acidez de Brønsted-Lowry. Conforme o esperado, uma vez que com a incorporação do óxido de zircônio à superfície do catalisador, acarreta em uma forte ligação entre o Zr-O-Si o que contribuiu para a geração de carga negativa no silício do grupo silanol, aumentando ainda mais a possibilidade de protonação do hidrogênio ligado a este grupo. Além disso, a presença do alumínio (Al) na rede foi também outro fator determinante para contribuir com esta acidez, pois com o aparecimento de uma carga negativa no alumínio presente na rede, advinda de sua quarta ligação, faz com que o hidrogênio ligado ao grupo –OH (hidroxila) associado à ele torne-se

muito mais ácido (H^+). (KOEKKOEK *et al.*, 2012; MASCANHEAS *et al.*, 2011; LEYDIER *et al.*, 2011). Porém, ainda é necessário fazer o TPD- NH_3 dos materiais para comprovar as hipóteses levantadas nessas discussões.

Acredita-se que para obter um aumento ainda mais significativo da acidez deste catalisador, seria necessário aumentar também as taxas de impregnação do suporte com ZrO_2 , uma vez que deste modo, mais sítios ácidos de Brønsted seriam gerados e conseqüentemente melhor seria o desempenho deste catalisador nas reações.

Em seus estudos SZCZODROWSKI *et al.*, (2009), relatam que amostras de SBA-15 trocadas com Al são as que apresentaram resultados mais significativos no que diz respeito a melhoria em suas atividades, devido a substituições isomórfica de átomos de silício por Al eletropositivo nas estruturas tetraédricas localizadas próximas a superfície do material, sendo acompanhada por efeitos permanentes de carga negativa gerando forte acidez de Brønsted.

SENA (2012) constatou que as espécies Si_4O_8 trocadas com Al apresentaram menor energia LUMO (energia do orbital molecular mais baixo desocupado), além de Si e Al apresentarem eletronegatividade de Pauling e comprimento de ligação semelhante, conforme apresentado na Tabela 8. A energia LUMO mede o caráter eletro-receptor, ou seja, quanto menor a energia LUMO menor será a resistência para aceitar elétrons ou doar prótons (SENA, F. C., 2012 *apud* ARROIO *et al.*, 2010).

Tabela 8 – Eletronegatividade de Pauling para os heteroátomos individuais e os resultados numéricos de otimização DFT (Teoria da Densidade Funcional) em estruturas cristalobalitas modificadas com uma unidade de estrutura $X_1Si_3O_8$. O cálculo foi realizado após o relaxamento geométrico devido à inserção heteroátomo

Heteroátomo (X)	Comprimento de ligação X-O (pm)	Eletronegatividade	Nível de Energia LUMO (eV)
Si	160,5	1,90	-1,4455
Al	178	1,61	-2,6606
Zr	179,9	1,33	-1,5115

Fonte: SENA, F. C., 2012 *apud* ARROIO *et al.*, 2010, Adaptado.

5.1.5. ADSORÇÃO DESSORÇÃO DE N_2

A caracterização textural dos sólidos foi avaliada a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e revelou texturas iguais entre os sólidos. As isotermas apresentadas na Figura 20, indicam que todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV, segundo a classificação feita por Brunauer, Emmett e Teller em 1938 (autores da teoria que explica a adsorção de uma molécula de gás numa superfície sólida), é um tipo de isoterma que ocorre a pressões baixas e são normalmente encontradas em sólidos mesoporosos e formam monocamadas do material adsorvido nas estruturas desses materiais, com histerese do tipo I

que são também características de materiais mesoporosos com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais com poros de tamanhos uniformes. O volume total de poros calculado pelo método t-plot confirmam estas observações.

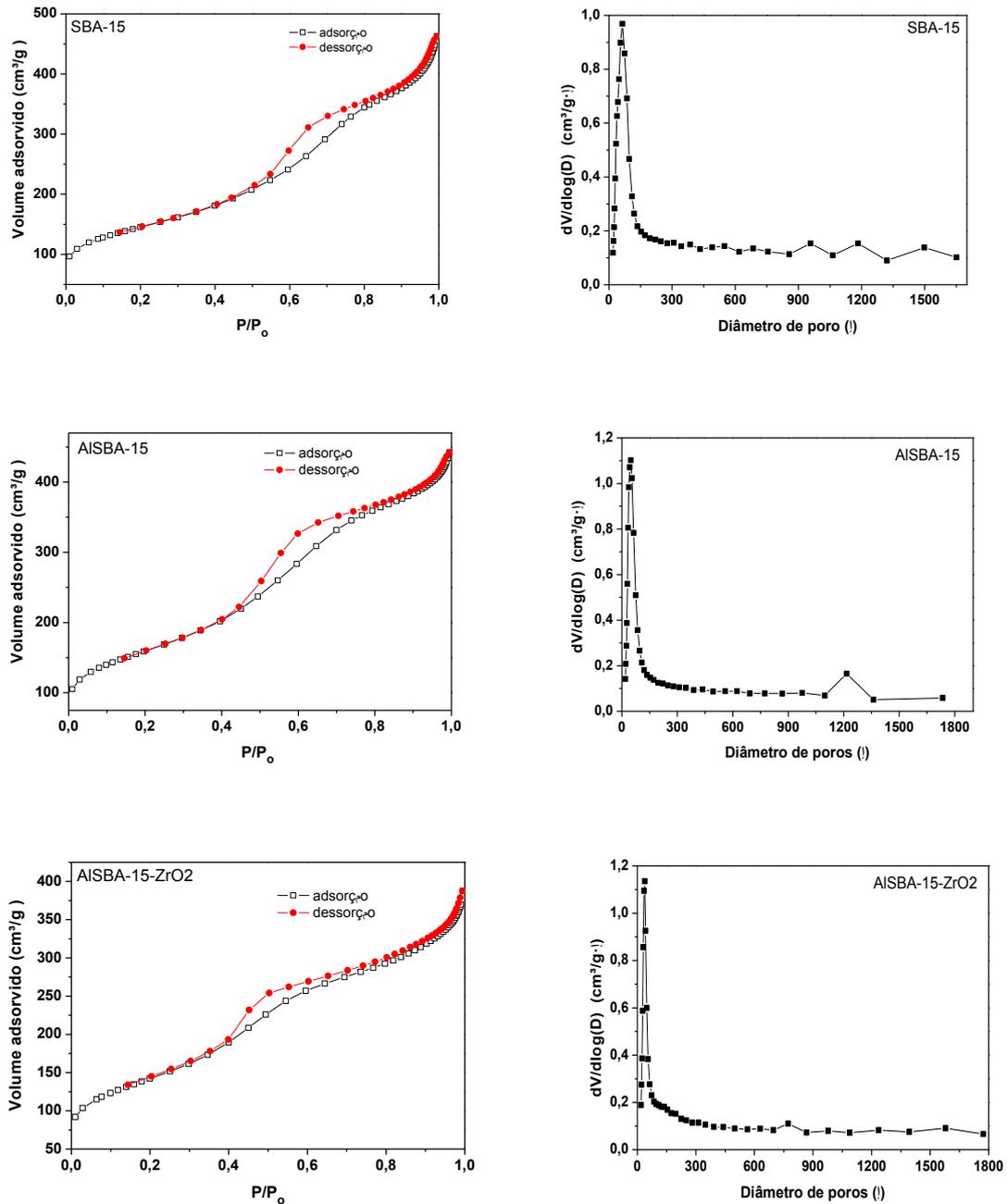


Figura 20 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂

A Tabela 9 apresenta as propriedades texturais e o parâmetro de rede obtido a partir do difratograma de raio X. De acordo com os resultados porosidade fica evidenciada a formação de material com mesoporosidade.

Tabela 9 – Área específica, diâmetro e volume médio de poros e volume total de poros dos materiais sintetizados

Material	Área específica BET (m^2g^{-1})	Volume total de poros (cm^3g^{-1})	Diâmetro médio de poro BJH (nm)	Parâmetro de estrutura porosa (nm)	Espessura da parede (nm)
SBA-15	513	0,65	4,63	10,3	5,66
AlSBA-15	565	0,67	5,25	10,6	5,36
AlSBA-15-ZrO₂	507	0,56	4,39	10,9	6,25

Os dados podem ser analisados em duas etapas, a primeira com a inserção do alumínio à mesoestrutura e a segundo com a impregnação do óxido de zircônio ao AlSBA-15. Os dados demonstraram que a inserção do alumínio à SBA-15 provocou aumento do parâmetro de rede, como sugerido pelos difratogramas de raios-X, espessura da parede, área superficial, diâmetro médio de poros e volume poroso. Este resultado é possivelmente relacionado com o alongamento do SBA-15, devido à substituição de átomos de silício por átomos de alumínio. Esta modificação pode levar ao aumento da área superficial e do volume de poros do AlSBA-15 em comparação com SBA-15. (LIANG et al., 2013; CABRERA-MUNGUÍA et al. 2016.)

Também de acordo com os dados da tabela a incorporação do zircônio à AlSBA-15 provocou aumento do parâmetro de rede, como sugerido pelos difratogramas de raios-X, e da espessura da parede. Além disso, causou diminuição da área superficial e diminuição do diâmetro médio de poros e do volume poroso, devido ao óxido de zircônio depositado na superfície dos poros do material, causando o bloqueio local dos canais porosos, dificultando a difusão do N₂ até os sítios ativos presentes no interior dos poros. Essa dificuldade de acesso de gás aos sítios de adsorção reduz os valores de área específica do material. O diâmetro médio de poros foi estimado através das curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH. (XING et al., 2017; EL-NAHHAL et al., 2016; ISSA et al., 2017; TRENDAFILOVA et al., 2017.) A presença da camada de óxido de zircônio é observada também no teste de acidez, ela quem explica o maior acidez da amostra de ZrAlSBA-15 em relação à amostra AlSBA-15, conforme os dados apresentados na Tabela 8.

5.1.6. REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO COM METANOL

Os resultados obtidos frente às reações de esterificação do ácido oléico, estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Dados relativos às conversões em ésteres obtidas no ensaio catalítico

Amostras	Esterificação (%)
SBA-15	55,5 ± 2,9
AlSBA-15	68,2 ± 3,4
AlSBA-15 modificada com ZrO ₂	79,8 ± 3,6

**Condições reacionais para esterificação: Razão metanol/ácido oléico 6:1, 3%_{m/m} de catalisador em relação ao ácido oléico, 3h de reação e temperatura de 120 °C. As reações foram conduzidas em triplicata.*

A partir da análise dos resultados mostrados na Tabela 9, foi possível comprovar o aumento da acidez, já que esta é uma reação catalisada em superfície e portanto é diretamente proporcional a acidez.

Como se pôde observar, umas das maiores taxas de conversão em produto (éster) na reação de esterificação, foi identificada quando utilizou-se o catalisador com acidez mais acentuada, o AlSBA-15 modificado com 10% ZrO₂.

A proposta de mecanismo para esta reação se inicia, como mostra a Figura 21 com a protonação do hidrogênio presente na hidroxila (Al–OH) ligada ao alumínio contido na rede, sendo este conhecido como sítio ácido de Brønsted.

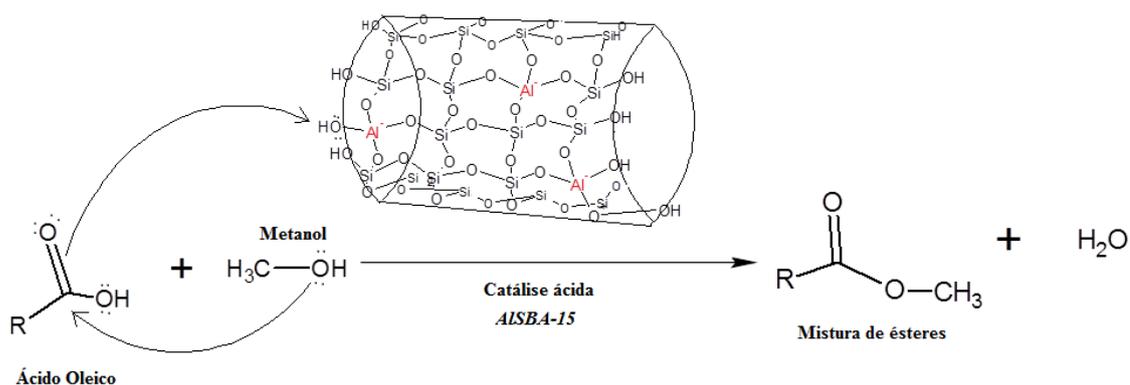


Figura 21 – Reação de esterificação do ácido oleico nos sítios ácidos de Brønsted presentes na rede do suporte AISBA-15

Fonte: Elaboração própria.

A partir da análise de resultados de testes catalíticos registrados na literatura, realizados com o suporte AISBA-15 em reações de esterificação, entende-se que para alcançar maiores taxas de conversão em éster utilizando este suporte, se comparada com as taxas alcançadas nesta pesquisa, seria necessário que houvesse uma melhor distribuição dos sítios ácidos de Brønsted na rede, uma vez que o aumento da atividade catalítica é favorecido pelo aumento da quantidade de sítios ácidos superficiais.

Com a inserção do óxido metálico (ZrO_2) na rede de silício e alumínio, sítios ácidos de Brønsted e de Lewis foram gerados, o que resultou numa considerável elevação da acidez do catalisador se comparado à AISBA-15, motivo pelo qual houve um aumento nas taxas de conversão em éster.

5.1.7. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE – LIXIVIAÇÃO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A estabilidade frente à lixiviação das espécies ativas para o meio reacional é um dos principais desafios na área da catálise heterogênea, principalmente em fase líquida, reação que favorece o arraste das espécies ativas para o meio reacional, o que caracteriza-se como contribuição da catálise homogênea, levando à rápida desativação do catalisador. Tal estudo merece destaque, uma vez que, essas características são muitas vezes negligenciadas pela maioria dos trabalhos.

Os resultados obtidos frente à reação de lixiviação para os materiais estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Teste de lixiviação

Tempo (min.)	SBA-15(%)	AlSBA-15(%)	AlSBA-15-ZrO₂(%)
30 (retirada do material)	18,1± 3,2	24,8± 3,8	38,6± 3,5
60	19,0± 3,6	25,4± 3,2	39,4± 3,9
120	19,4± 4,1	25,6± 4,5	39,8± 4,3
180	20,1± 2,9	26,5± 4,2	41,1± 3,8

**Condições reacionais para esterificação: Razão metanol/ácido oléico 6:1, 3% m/m de catalisador em relação ao ácido oléico, 3 h de reação e temperatura de 120 °C. As reações foram conduzidas em triplicata.*

De acordo com os resultados obtidos frente ao teste de lixiviação é possível afirmar que os materiais são estáveis nas condições reacionais avaliadas, uma vez que após a retirada do material a conversão em éster cessa.

5.1.8. AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO MATERIAL (HIDRÓLISE DA CELULOSE)

Antes de submeter os materiais à reação de hidrólise heterogênea, foram feitos vários testes homogêneos para a reação de degradação. Foi realizada uma hidrólise ácida com um catalisador homogêneo, H₂SO₄, para analisar se a matéria prima estava em condições favoráveis à reação.

O rendimento da reação foi calculado em relação à concentração inicial de celulose utilizada na reação.

A reação de degradação foi feita com a SBA-15, AlSBA-15 e AlSBA-15 modificada com ZrO₂, e a determinação de glicose foi feita a partir do Kit Glucos 500, fornecido pela empresa Doles Ltda, que contém um tampão de enzimas e uma solução padrão de glicose.

Os resultados obtidos frente à reação de sacarificação da celulose microcristalina para os materiais estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de conversão da sacarificação da celulose por método colorimétrico

Material	Concentração final de Glicose (g/L)	Conversão (%)
SBA-15	7,94	28
AlSBA-15	10,77	38
AlSBA-15 modificada com ZrO₂	12,76	45

O mecanismo proposto para a reação pode ser visto na Figura 22.

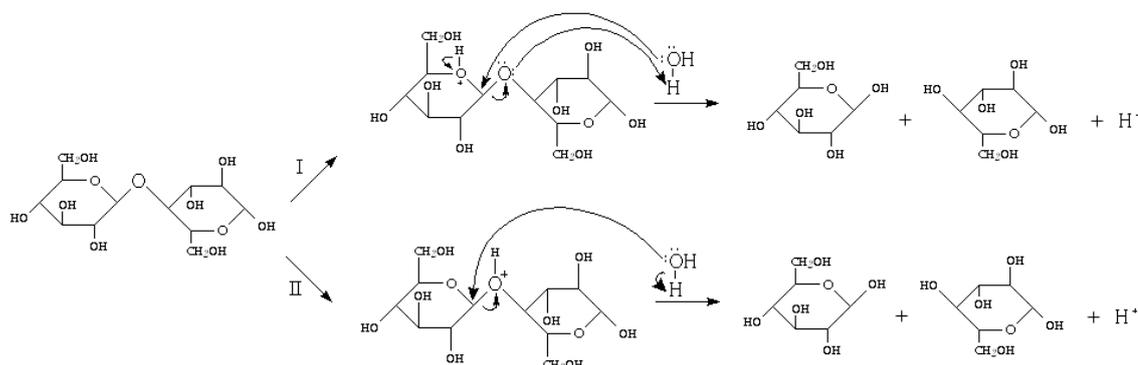


Figura 22 – Mecanismo proposto para a reação de hidrólise catalisada por ácido

Assim foi feita a reação de hidrólise heterogênea da celulose microcristalina para os catalisadores em estudo e submetida à quantificação da glicose por HPLC, os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores de conversão da sacarificação da celulose por HPLC

Material	Conversão (%)
Sem catalisador	8
SBA-15	25
AlSBA-15	39
AlSBA-15 modificada com ZrO ₂	58

*Condições reacionais: Razão água/celulose 10:1, 5%_{m/m} de catalisador em relação à celulose microcristalina, 3h de reação e temperatura de 160 °C. As reações foram conduzidas em triplicata.

Os resultados obtidos mostram que o material é muito promissor uma vez que conseguiu apresentar conversão significativa para a celulose microcristalina, quando comparado aos trabalhos da literatura apresentados na Tabela 3 (GUO, et al.; ZHANG; FANG 2012; TONG, et al., 2013). Estes resultados indicam dependência direta com a acidez do material, isso se deve principalmente ao aumento da força ácida, com a maior predominância dos forte sítios ácidos de Brønsted e exposição dos sítios, já que se trata de um material mesoporoso. (BESANÇON *et al.*, 2016; CHAUDHURI *et al.* 2016).

Observa-se assim que a reação de degradação da celulose faz parte do ao alto número de reações que ocorrem na superfície de catalisadores sólidos, levando a dependência direta da acidez, pois é a natureza ácida da superfície que determina o curso das reações (SENA, F. C., 2012 *apud* HINO et al., 1979).

Essa característica é comum em óxidos estequiométricos, que tem a atividade catalítica diretamente proporcional à acidez, logo a atividade catalítica será tanto maior quanto maior a acidez de sua superfície.

Em comparação com óxidos ácidos, o óxido de silício ou sílica (SiO_4) é o constituinte responsável pela formação estrutural da SBA-15. Uma rede de tetraedros de óxido de silício juntamente com grupos silanóis (Si-OH), dispersos na superfície, que compõem a formação da SBA-15, sendo os silanóis responsáveis pela baixa acidez de Lewis apresentada por esses materiais (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

A fraca reatividade da superfície da sílica é atribuída a sua capacidade de formar apenas ligações de hidrogênio em moléculas gasosas ou, dificilmente, em soluções aquosas, quando ionizadas. Por isso muitos estudos tem se voltado para a incorporação de heteroátomos, pois os mesmos levam a melhoria da reatividade desse tipo de sólido (SZCZODROWSKI *et al.*, 2009; DRAGOI *et al.*, 2009).

Segundo ZENG *et al.*, (2005), relata em seu trabalho, a incorporação de Al e outros metais de transição nas paredes da sílica amorfa é obrigatória para a formação de sítios cataliticamente ativos em peneiras moleculares mesoporosas, bem como, a inserção da zircônia que levou ao aumento da acidez, o que atribui maior atividade catalítica ao material.

Afim de determinar um catalisador ideal para a hidrólise heterogênea da celulose microcristalina, diversos estudos já foram conduzidos, mas empregam condições reacionais severas, com até 100% de catalisador para obter boas conversões, e as condições empregadas no presente estudo são brandas comparadas as empregadas na literatura. Além disso, vale destacar que muitos autores pulverizaram a celulose microcristalina em moinho de bolas orbital, com a finalidade de reduzir a cristalinidade desta, tornando-a mais amorfa facilitando a sua hidrólise, estratégia que não foi empregada neste estudo. (GUO, *et al.*; ZHANG; FANG 2012; TONG, *et al.*, 2013)

Assim, verificou-se que o emprego dos catalisadores heterogêneos na obtenção de açúcares fermentescíveis apresenta viabilidade e aplicabilidade tecnológica, porém exige uma série de otimização quanto a matérias primas e processo reacional.

6. CONCLUSÕES

A escolha da rota de sacarificação é de fundamental importância no processo de produção do etanol de segunda geração, uma vez que é nesta etapa que ocorre efetivamente a produção de açúcares fermentescíveis, os quais serão convertidos a etanol.

A síntese do material foi bem sucedida e obtidos os materiais SBA-15, AISBA-15 e AISBA-15ZrO₂ pelo método de formação de Molde de Cristal Líquido por Síntese Direta.

Os resultados de adsorção e dessorção de N₂ mostraram que a síntese dos catalisadores foram efetivas na obtenção de mesoporos na estrutura. A difração de raios X a baixo ângulo é concordante com os resultados da análise das isotermas de adsorção, mostrando ordenamento hexagonal dos mesoporos.

A síntese dos materiais foi bem sucedida, as análises de DRX mostraram ordenamento hexagonal dos poros, os resultados apresentados pela adsorção e dessorção de N₂ confirmam a mesoporosidade e reforça ordenamento. O FTIR das amostras confirmaram as estruturas e a impregnação do zircônio e total retirada das micelas concordando com o TG.

A AISBA-15-ZrO₂ apresentou maior força ácida comparada à SBA-15 e a AISBA-15, isso foi confirmado pelo teste de esterificação.

O catalisador mais ativo na reação catalítica de hidrólise da celulose foi a AISBA-15-ZrO₂ conforme o esperado de acordo com os resultados do teste de esterificação, e mostra-se promissor, porém exige uma série de otimização do processo reacional. Entretanto é importante ressaltar que as condições reacionais avaliadas são consideradas brandas. Sendo assim o material é promissor, mas ainda não apresenta conversões equiparadas ao catalisador homogêneo, mas o teor do metal inserido pode ser aumentado, bem como pode ser inserido na rede um ácido com maior força ácida, pode-se também desenvolver uma otimização das condições reacionais a fim de encontrar condições que favoreçam o aumento da conversão. Bem como estudar a estabilidade frente aos testes de lixiviação e reutilização para sacarificação da celulose.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- Caracterizar os materiais por TDP-NH₃, MEV, MET;
- Caracterizar o licor obtido, bem como os ésteres após teste de lixiviação por ICP-OES
- Submeter a glicose obtida (licor) ao processo de fermentação, afim de observar se há formação de inibidor para fermentação.
- Otimizar as condições da reação de sacarificação da celulose com água, por meio de otimização multivariada (Fatores: razão molar água/celulose, temperatura, tempo e quantidade de catalisador – planejamento fracionário 2⁴⁻¹).

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, M. C. G. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biocombustíveis**. Fortaleza-CE. Programa de Pós-Graduação em Química. UFC, Tese de Doutorado, p. 129, 2008.
- ARANTES, V.,; SADDLER, J. N. **Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis**. *Biotechnology for biofuels*, 3, 4 2010.
- ARORA R., BEHERA S., KUMAR S., **Bioprospecting thermophilic/ thermotolerant microbes for production of lignocellulosic ethanol: A future perspective**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 51, Issuenu, Pages 699-717, 2015.
- ARROIO, A., HONÓRIO, K. M., SILVA, A. B. F., **Propriedades Químico-Quânticas Empregadas em Estudos das Relações Estrutura-Atividade**. *Química Nova*, vol. 33, No. 3, 694- 699, 2010.
- BALAT, M. **Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review**. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(2), 858–875.
- BARROS, R. **Energia para um novo mundo**. Rio de Janeiro: Monte Castelo Idéias, p.160, 2007.
- BEN - **Balanco energético nacional**. Brasília: Ministério de Minas e Energia - MME, 2013.
- BESANÇON, M.; L. MICHELIN, L.; JOSIEN, L.; VIDAL, L.; ASSAKER, K.; BONNE, M.; LEBEAU, B.; BLINB, J.;. **Influence of the porous texture of SBA-15 mesoporous silica on the anatase formation in TiO₂-SiO₂ nanocomposites**. *New Journal of Chemistry*, V. 40, 4386-4397, 2016.
- CABIAC, A., et al. **Cellulose reactivity and glycosidic bond cleavage in aqueous phase by catalytic and non catalytic transformations**. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 402, 1–10.
- CABRERA-MUNGUÍA, Denis A. et al. Heterogeneous acid conversion of a tricaprylin-palmitic acid mixture over Al-SBA-15 catalysts: Reaction study for biodiesel synthesis. *Catalysis Today*, 2016.
- CASPETA, L. et al. **Enzymatic hydrolysis at high-solids loadings for the conversion of agave bagasse to fuel ethanol**. *Applied Energy*, 2014, 113, 277–286.
- CASTRO, A. M. de; PEREIRA JR., Nei. **Produção, propriedades e aplicação de celuloses na hidrólise de resíduos agroindustriais**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS – CGEE. **Química verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília – DF, 2010.

CHAMBON, F. et al. **Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid.** Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 105, 171–181.

CHAUDHURI, H.; DASHA, S.; SARKAR, A.; **SBA-15 functionalised with high loading of amino or carboxylate groups as selective adsorbent for enhanced removal of toxic dyes from aqueous solution.** New Journal of Chemistry, V. 40, 3622-3634, 2016.

CHE S., SAKAMOTO Y., TERASAKI O., TATSUMI T. **The structure and morphology control of mesoporous silica under acidic conditions.** Microporous and Mesoporous Materials, v.85, p.207 – 218, 2005.

CHEN, H., FU, X., **Industrial technologies for bioethanol production from lignocellulosic biomass.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, V. 57, 468–478, 2016.

CHENG, L.; ANDERSON, L.; **Financial sustainability for a lignocellulosicbiorefinery under carbon constraints and price downside risk.** Applied Energy, V.177, 98–107, 2016.

CHOUDHARY, J.; SINGH, S.; NAIN, L.; **Thermotolerant fermenting yeasts for simultaneous saccharification fermentation of lignocellulosic biomass.** Electronic Journal of Biotechnology, V. 21, 82–92, 2016.

CHUNDAWAT, S. P. S. et al. **Deconstruction of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals.** Annual review of chemical and biomolecular engineering, 2011, 2, 121–45.

CHUNHUA W., FANPENG S., XIAOFANG Y., JINGQI G., QIUBIN K. **Synthesis of bifunctional catalysts Al-SBA-15-NH₂ with high aluminum content and the catalytic application for different one-pot-reactions.** Applied Surface Science, v.258, p.6846-6852, 2012.

CLARK, J. H.; LUQUE, R.; MATHARU, A. S. **Green chemistry, biofuels, and biorefinery.** Annual review of chemical and biomolecular engineering, 2012, 3, 183–207.

CORIOLOANO, A. C. F.; BARBOSA, G. F. S.; ALBERTO, C. K. D.; DELGADO, R. C. O. B.; CASTROC, K. K. V.; ARAUJO; A. S.; **Catalytic processing of atmospheric residue of petroleum over AISBA-15 nanomaterials with different acidity,** Petroleum Science and Technology, V. 34, 627-632, 2016.

COUGHLAN, M. P. **Enzymic hydrolysis of cellulose: An overview.** Bioresource Technology, 1992, 39, 107–115.

DIAS, E. F.; SCHLINDWEIN, M. M.; SILVA, L. F.; RUVIARO, C. F.; **A situação da cadeia produtiva do etanol no Brasil em Mato Grosso do Sul a partir da crise mundial 2008.** Revista desenvolvimento socioeconômico em debate. V. 1, 1, 2015.

DRAGOI, B., DUMITRIU, E., GUIMON, C., AUROUX, A., **Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation.** Microporous and Mesoporous Materials, vol. 121, pag. 7–17, 2009.

EL-NAHHAL, Issa M. et al. Synthesis and Structural characterization of ZnO and CuO nanoparticles supported mesoporous silica SBA-15. **Chemical Physics Letters**, 2016.

FAN, G. et al. **Hydrolysis of cellulose catalyzed by sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium bromide**. Fuel Processing Technology, 2013, 116, 142–148.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa 1989.

GE, X., et al. **Eastern gamagrass as an alternative cellulosic feedstock for bioethanol production**. Process Biochemistry, 2012, 47, 335–339.

GEBOERS, J. A. et al. **Chemocatalytic conversion of cellulose: opportunities, advances and pitfalls**. Catalysis Science & Technology, 2011, 1, 714.

GIORDANO, P. C.; BECCARIA, A. J.; GOICOECHEA, H. C. **Significant factors selection in the chemical and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic residues by a genetic algorithm analysis and comparison with the standard Plackett-Burman methodology**. Bioresource technology, 2011, 102(22), 10602–10.

GIRISUTA, B. ET AL. **A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid**. Chemical Engineering Journal, 2013, 217, 61–70.

GOLDEMBERG, J. **Biomassa e Energia**. Química Nova, 2009, 3, 582-587.

GROSSMANN, I. E. **Energy Optimization of Bioethanol Production Via Hydrolysis of Switchgrass**, 2012, 58(5), 1538–1549.

GUO, F., et al. **Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels**. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(5), 672–690.

HEINONEN, J. et al. **Ethanol production from wood via concentrated acid hydrolysis, chromatographic separation, and fermentation**. Journal of Chemical Technology

HINO, M., ARATA, K., Solid Catalyst Treated With Anion .3. **Reaction of Butane to Isobutane Catalyzed by Iron-Oxide Treated With Sulfate Ion, Solid Superacid Catalyst**. Chem. Lett., (1979) 1259. Apud por SILVA., F. B. E., Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. **Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering**. Chemical reviews, 2006, 106(9), 4044–98. INPI. Disponível em: < <https://gru.inpi.gov.br/pePI/jsp/patentes/PatenteSearchBasico.jsp>> acessado em 23 de maio 2016.

ISSA, M. et al. Synthesis and structural characterization of ZnO and CuO nanoparticles supported mesoporous silica SBA-15. **Chemical Physics Letters**, v. 667, p. 165-171, 2017.

JEYA, M. et al. **Saccharification of woody biomass using glycoside hydrolases from *Stereum hirsutum***. *Bioresource technology*, 2012, 117, 310–6.

JIANG, Q. et al. **Fabrication of photoluminescent ZnO/SBA-15 through directly dispersing zinc nitrate into the as-prepared mesoporous silica occluded with template**. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, p. 1536-1542, 2006.

JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. **Aluminum doped SBA-15 silica as acid catalyst for the methanolysis of sunflower oil**. *Applied Catalysis Environmental*, v. 105, p. 199–205, 2011.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; KATHIRASER, Y.; ASHOKA, J.; KAWI, S.; **Synthesis and evaluation of highly dispersed SBA-15 supported Ni–Fe bimetallic catalysts for steam reforming of biomass derived tar reaction**. *Catalysis Science & Technology*, V. 6, 4327-4336, 2016.

KLEMM, D. et al. **Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material**. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2005, 22, 3358-3393.

KOBAYASHI, H. et al. **Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis**. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 409-410, 13–20.

KOEKKOEK, A. J. J.; VEEN, J. A. R.; GERRTISEN, P. B.; GILTAY, P.; MAGUSIN, KUHAD, R. C. et al. **Bioethanol production from pentose sugars: Current status and future prospects**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(9), 4950–4962.

KUMAR, S.; GUPTA, R. B. **Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose in Subcritical and Supercritical Water in a Continuous Flow Reactor**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(23), 9321–9329.

KUMARAN G. M., GARG S., SONI K., KUMAR M., SHARMA L.D., DHAR G M., RAMA K.S. **Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts, I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities**. *Catalytic Conversion Process Division*, p.124 – 129, 2006.

LACERDA, T. M. et al. **Saccharification of Brazilian sisal pulp: evaluating the impact of mercerization on non-hydrolyzed pulp and hydrolysis products**. *Cellulose*, 2012, 19(2), 351–362.

LANZAFAME, P., et al. **Direct conversion of cellulose to glucose and valuable intermediates in mild reaction conditions over solid acid catalysts**. *Catalysis Today*, 2012, 179(1), 178–184.

LIANG, Chenju et al. **Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification**. *Chemical engineering journal*, v. 223, p. 785-794, 2013.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. **Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects**. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, 38(4), 449–467.

MAEDA, R. N. et al. **Cellulase production by *Penicillium funiculosum* and its application in the hydrolysis of sugar cane bagasse for second generation ethanol production by fed batch operation.** *Journal of biotechnology*, 2013, 163(1), 38–44.

MÁRCIA FRANÇA RIBEIRO FERNANDES DOS SANTOS; SUZANA BORSCHIVER; MARIA ANTONIETA PEIXOTO GIMENES COUTO. **Iniciativas para o uso da biomassa lignocelulósica em biorrefinarias: a plataforma sucroquímica no mundo e no Brasil.** *Economia & Energia*. Ano XV-No 82. Julho/Setembro de 2011.

MARTIN GAUDER, S. GRAEFF-HÖNNINGER, W. CLAUPEIN. **The impact of a growing bioethanol industry on food production in Brazil.** *Applied Energy* 88, 672–679, 2011.

MEYNEM, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. **Verified syntheses of mesoporous materials.** *Microporous and Mesoporous Materials*, Belgium, v. 125, p. 170–223, 2009.

MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA, **Balanco Nacional Energético BEN 2016**, Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioInicial.aspx?anoColeta=2016&anoFimColeta=2015>>. Acesso em 23 de junho de 2016.

MODENBACH, A.; NOKES, S. E. **Enzymatic hydrolysis of biomass at high-solids loadings – A review.** *Biomass and Bioenergy*, 2013, 56, 526–544.

MOE, S. T. et al. **Saccharification of Lignocellulosic Biomass for Biofuel and Biorefinery Applications – A Renaissance for the Concentrated Acid Hydrolysis?** *Energy Procedia*, 2012, 20(1876), 50–58.

MOOD, S. et al. **Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 27, 77–93.

MOOSAVI, A. et al. **Synthesis of mesoporous ZnO/SBA-15 composite via sonochemical route.** *Micro & Nano Letters*, v. 7, n. 2, p. 130–133, 2012.

MORALES-RODRIGUEZ, R. et al. **Dynamic model-based evaluation of process configurations for integrated operation of hydrolysis and co-fermentation for bioethanol production from lignocellulose.** *Bioresource technology*, 2011, 102(2), 1174–84.

MUSTAFA BALAT. **Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review.** *Energy conversion and management*, 52, 858-875, 2011.

NI, J. et al. **A novel facile two-step method for producing glucose from cellulose.** *Bioresource technology*, 2013 137, 106–10.

OGEDA, T.L.; PETRI, D.F.S. **Hidrólise enzimática de biomassa**, *Química Nova*, v.33, nº7, p.1549-1558, 2010.

OJEDA, K. et al. **Exergy analysis and process integration of bioethanol production from acid pre-treated biomass: Comparison of SHF, SSF and SSCF pathways.** *Chemical Engineering Journal*, 2011, 176-177, 195–201.

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

ONU. Disponível em: < <https://nacoesunidas.org/cop21/> > acessado em 23 de maio 2016.

OROZCO, A. M. et al. **Acid-catalyzed hydrolysis of cellulose and cellulosic waste using a microwave reactor system**. *RSC Advances*, 2011, 1(5), 839.

P. C.M.M.; HENSEN, E. J. M. **Brønsted acidity of Al/SBA-15**. *Microporous and Mesoporous Materials*, The Netherlands, v. 151, p. 34–43, 2012.

PALKOVITS, R. et al. **Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols**. *Chemical communications*, 2011 47(1), 576–8.

PAULOVA L., PATAKOVA P., BRANSKA B., RYCHTERA M., MELZUCH K. **Lignocellulosic ethanol: Technology design and its impact on process efficiency**. *Biotechnology Advances*, V. 33, 1091–1107, 2015.

PROETHANOL2G. Disponível em: < <http://www.proethanol2g.org/> > acessado em 15 de maio de 2016.

QUILHO, L.F.T.L. **Produção de Bioetanol a partir de Materiais Lenho-celulósicos de Sorgo Sacarino: Revisão Bibliográfica**. 2011. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

RAMAN, S.; MOHR, A.; HELLIWELL, R.; RIBEIRO, B; SHORTALL, O.; SMITH, R.; MILLAR, K.; **Integrating social and value dimensions into sustainability assessment of lignocellulosic biofuels**. *Biomass and bioenergy*, V. 82, 49 e 62, 2015.

RATABOUL, F. ET AL. **Cellulose Reactivity in Supercritical Methanol in the Presence of Solid Acid Catalysts: Direct Synthesis of Methyl-levulinate**, 2011, 799–805.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. K.; **A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities**. *BioresourceTecnologia*, V. 199, 92-102, 2016

REVISTA NOVA CANA, 2015: **Nunca o mundo investiu tanto em energia renovável**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/meio-ambiente/2015-nunca-mundo-investiu-energia-renovavel-210616/>>. Acesso em 24 de junho de 2016.

REVISTA NOVA CANA, 2015: **Nunca o mundo investiu tanto em energia renovável**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/meio-ambiente/2015-nunca-mundo-investiu-energia-renovavel-210616/>>. Acesso em 24 de junho de 2016.

ROSO, V. R.; NORA, M. D.; M. E. S.; MARTINS, M. E. S.; MACHADO, P. R. M.; **Consumo de combustível e emissões de poluentes em um motor Diesel convertido a etanol para geração térmica de energia elétrica**. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, V. 37, N. 1, 2016.

SAKAMOTO Y., KANEDA M., TERASAKI O., ZHAO D.Y., KIM J.M., STUCKY G.D., SHIN H.Y., RYOO R. **Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials.** Nature, v. 408, p.449-453, 2000.

SANTOS, J.B. **Processo de solubilização, hidrólise e degradação de celulose e derivados em presença de catalisadores metálicos a base de Sn(IV).** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SARKAR, N. et al. **Bioethanol production from agricultural wastes: An overview.** Renewable Energy, 2012, 37(1), 19–27.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L. **A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?.** Quimica Nova. v. 24, n. 2, p. 247-251, Agost. 2001.

SENA, F. C. **Síntese de peneira molecular mesoporosa al-sba-15 por diferentes rotas,** Rio de Janeiro- RJ. Instituto de tecnologia curso de pós-graduação em engenharia química. Ufrj, dissertação de mestrado, p. 67, 2012.

SHEIKH, M. M. I. et al. **Production of bioethanol from waste money bills – A new cellulosic material for biofuels.** Food and Bioproducts Processing, 2013, 91(1), 60–65.

SHEN, D. et al. **Applied Clay Science Catalytic hydrolysis of cellulose to reducing sugar over acid-activated montmorillonite catalysts.** Applied Clay Science, 2013, 74, 147–153.

SONG, H.-S.; KIM, S. J.; RAMKRISHNA, D. **Synergistic Optimal Integration of Continuous and Fed-Batch Reactors for Enhanced Productivity of Lignocellulosic Bioethanol.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(4), 1690–1696.

SOUZA, D. T.; CARVALHO, L. A.; VALADARES L. F.; **Celulose: pontos de vista.** Embrapa Agroenergia, V. 40, 2177- 4439, 2015.

SUGANUMA, S. et al. **Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups.** Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(38), 12787–93.

SZCZODROWSKI, K., PRÉLOT, B., LANTENOIS, S., DOUILLARD, J-M., ZAJAC, J., **Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA-15.** Microporous and Mesoporous Materials, vol. 124, pag. 84–93, 2009.

TANEDA, D. et al. **Characteristics of enzyme hydrolysis of cellulose under static condition.** Bioresource technology, 2012, 121, 154–60.

TONG, D. S. et al. **Catalytic hydrolysis of cellulose to reducing sugar over acid-activated montmorillonite catalysts.** Applied Clay Science, 2013, 74, 147–153.

TRENDAFILOVA, Ivalina et al. Preparation of efficient quercetin delivery system on Zn-modified mesoporous SBA-15 silica carrier. **Materials Science and Engineering: C**, v. 73, p. 285-292, 2017

TYE, Y. Y., K. T. LEE, K. T., ABDULLAH, W. N. W., LEH, C. P., **The world availability of non-wood lignocellulosic biomass for the production of cellulosic ethanol and potential pretreatments for the enhancement of enzymatic saccharification.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, V. 60,155–172, 2016.

VAN DE VYVER, S. et al. **Sulfonated silica/carbon nanocomposites as novel catalysts for hydrolysis of cellulose to glucose.** Green Chemistry, 2010, 12(9), 1560.

VAN DE VYVER, S., et al. (2011). Recent **Advances in the Catalytic Conversion of Cellulose.** Chemical Catalysis Chemical, 3(1), 82–94.

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, 2012, 30(6), 1458–80.

VELMURUGAN, R.; MUTHUKUMAR, K. **Utilization of sugarcane bagasse for bioethanol production: sono-assisted acid hydrolysis approach.** Bioresource technology, 2011, 102(14), 7119–23.

VIKARI, L.; VEHEMAANPERÄ, J.; KOIVULA. **Lignocellulosic ethanol: From science to industry.** Biomass and Bioenergy, 2012, 46, 13–24.

WAN, M. M.; LI, Y. Y.; YANG, T.; ZHANG, T.; SUN, X. D.; ZHU, J. H.; **In Situ Loading of Drugs into Mesoporous Silica SBA-15.** Chemistry - A European Journal, V. 22, 6294–6301, 2016.

WEI, Y. et al., **Short-channeled mesoporous Zr–Al-SBA-15 as a highly efficient catalyst for hydroxyalkylation of phenol with formaldehyde to bisphenol F.** Chemical Engineering Journal 298, 2016, 271–280.

XING, Shiyu et al. Direct synthesis and characterization of pore-broadened Al-SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 316-327, 2017.

XU, S.; TANB, Z.; CAI, G.; XIONG, C.; TAN, W.; ZHANG, Y.; **Sulfonic acid catalyst based on silica foam supported copolymer for hydrolysis of cellulose.** Catalysis Communications, V. 71, 56–60, 2015.

YANG, P.; KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. **Recent Developments in the Catalytic Conversion of Cellulose into Valuable Chemicals.** Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(5), 716–722.

ZEA DUQUE VIEIRA LUNA MAYERHOFF. **Patentes em bioetanol evidenciam desenvolvimento brasileiro.** Inovação Uniemp vol.2 no.2 Campinas Apr./June 2006.

ZHANG, F.; FANG, Z. **Hydrolysis of cellulose to glucose at the low temperature of 423 K with CaFe₂O₄-based solid catalyst.** Bioresource technology, 2012, 124, 440–5.

ZHANG, M. et al. **Enzymatic Hydrolysis of Cellulose with Different Crystallinities Studied by Means of SEC-MALLS.** Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(5), 773–778.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY G. D. **Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Ångstrom Pores.** *Science*, v.52, p.279-548, 1998.

ZHOU, C.-H. et al. **Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels.** *Chemical Society reviews*, 2011, 40(11), 5588–617.

ZHOU, L. et al. **Hydrolysis of hemicellulose catalyzed by hierarchical H-USY zeolites – The role of acidity and pore structure.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 169, 54–59.

ZHUANG X., WANG W, YU Q., QI W., WANG Q., TAN X., ZHOU G., YUAN Z., **Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products.** *Bioresource Technology*, V. 199, 68–75, 2016.