



Desempenho de Carvões Ativados Comerciais  
Sulfonados como Catalisadores na Reação de  
Hidrólise de Celobiose

Beatriz Bermejo Lampreave

Monografia em Engenharia Química

Orientador:

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar

Setembro de 2013

# **DESEMPENHO DE CARVÕES ATIVADOS COMERCIAIS SULFONADOS COMO CATALISADORES NA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE CELOBIOSE**

***Beatriz Bermejo Lampreave***

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química,  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovada por:

---

Adriano do Couto Fraga, M.Sc, Engenheiro de Bioprocessos, Petrobras.

---

Alex Azevedo Bicudo, M.Sc, Engenheiro de Bioprocessos, Petrobras.

---

Isabella Brito dos Santos, M.Sc, Engenheiro de Bioprocessos, Petrobras.

Orientada por:

---

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, Ph.D, Engenheiro Químico, Petrobras.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Setembro de 2013

Lampreave, Beatriz Bermejo.

Desempenho de Carvões Ativados Comerciais Sulfonados como Catalisadores na Reação de Hidrólise de Celobiose/ Beatriz Bermejo Lampreave - Rio de Janeiro: UFRJ/ EQ, 2013.

xi, 62 p.; il.

Monografia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientador: Eduardo Falabella Sousa-Aguiar.

Referências Bibliográficas: p. 61-62.

1. Biomassas Lignocelulósicas. 2. Carvões Ativados. 3. Hidrólise de Celobiose. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar. I. Título.

*Dedicado ao meu pai Fernando.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, ao professor Eduardo Falabella por me conceder a oportunidade de fazer um projeto tão gratificante.

Ao Adriano do Couto Fraga pela constante ajuda e supervisão.

Aos técnicos de laboratório, Antônio Carlos Gonçalves e Thiago Alberto Machado, por toda sua paciência e ajuda.

Ao meu companheiro de vida Flavio pelo apoio, amor e, não menos importante, pelas ajudinhas com ortografia e formatação.

Aos meus pais Fernando e Isabel por ser um exemplo a seguir.

Aos meus irmãos Gonzalo e Fernando por ser tão irados.

E aos meus amigos, sem os quais minha vida seria muito mais triste.

*Beatriz*

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

## **DESEMPENHO DE CARVÕES ATIVADOS COMERCIAIS SULFONADOS COMO CATALISADORES NA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE CELOBIOSE**

Beatriz Bermejo Lampreave

Setembro, 2013

Orientador: Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, Ph.D.

Durante a realização deste trabalho, estudou-se o desempenho catalítico dos carvões ativados comerciais sulfonados na reação de hidrólise de celobiose para a obtenção de glicose.

A pesquisa começou selecionando dois carvões ativados comerciais da marca brasileira Carbomafra. Os carvões escolhidos foram o carvão C-141-S e o carvão C-147. O critério de seleção foi a porosidade, sendo o carvão C-141-S microporoso e o carvão C-147 mesoporoso, segundo a IUPAC. Esses carvões foram caracterizados e posteriormente sulfonados a 120, 160 e 200°C. Os carvões, após sulfonação, foram novamente caracterizados para analisar os efeitos desta sobre eles. Por último, a reação de hidrólise de celobiose foi feita utilizando como catalisadores os dois carvões ativados sulfonados às três temperaturas.

Após a etapa de experimentação, analisou-se o efeito de diversas propriedades dos carvões sulfonados sobre a conversão. Essas propriedades são a porosidade, a temperatura de sulfonação, o teor de grupos sulfônicos superficiais, a área BET e o número de rotação.

*Palavras-chave:* Biomassas Lignicelulósicas, Carvões Ativados. Hidrólise de Celobiose.

# ÍNDICE

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivos</b>	<b>5</b>
<b>3. Fundamentos Teóricos</b>	<b>6</b>
3.1. <i>Biomassas</i>	6
3.1.1. Biomassas Lignicelulósicas	7
3.1.2. Reação de Hidrólise	11
3.2. <i>Catalisadores Heterogêneos</i>	15
3.2.1. Carvões Ativados	15
3.2.2. Adsorção	22
3.2.3. Sólidos Ácidos	25
<b>4. Materiais e Métodos</b>	<b>28</b>
4.1. <i>Materiais</i>	28
4.1.1. Seleção dos Carvões de Trabalho	28
4.1.2. Sulfonação dos Carvões Ativados	29
4.1.3. Hidrólise de Celobiose	29
4.2. <i>Procedimentos</i>	30
4.2.1. Caracterização	30
4.2.2. Sulfonação dos Carvões Ativados	33
4.2.3. Hidrólise da Celobiose	34
<b>5. Resultados e Discussões</b>	<b>36</b>
5.1. <i>Caracterização dos Carvões Ativados sem Sulfonar</i>	36
5.1.1. Difração de Raios X	36
5.1.2. Composição Atômica	36
5.1.3. Propriedades Texturais	38
5.1.4. Isotermas de Adsorção	38
5.1.5. Análise Termogravimétrica	39
5.1.6. Teor de Cinzas	40
5.1.7. Medida do pH Superficial	41
5.1.8. Medida dos Grupos Ácidos	41
5.2. <i>Caracterização dos Carvões Ativados Sulfonados</i>	42

5.2.1. Composição Atômica .....	42
5.2.2. Análise Termogravimétrica .....	44
5.2.3. Propriedades Texturais.....	47
5.2.4. Isotermas de Adsorção .....	48
5.2.5. Teor de Cinzas .....	50
5.2.6. Medida do pH Superficial.....	51
5.2.7. Medida dos Grupos Ácidos.....	51
5.2.8. Cálculo da Quantidade de Grupos Sulfônicos .....	52
<i>5.3. Hidrólise de Celobiose.....</i>	<i>55</i>
5.3.1. Conversão.....	55
<b>6. Conclusões .....</b>	<b>60</b>
<b>7. Global.....</b>	<b>61</b>
<b>8. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>62</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: ESQUEMA DAS ROTAS DE HIDRÓLISE (KOBAYASHI ET AL, 2011). .....	3
FIGURA 2: ESTRUTURA MOLECULAR DA CELULOSE (ZHOU ET AL, 2011). .....	8
FIGURA 3: PRODUTOS DERIVADOS DA CELULOSE (PEREIRA JR. ET AL., 2008 APUD SILVA, 2010).....	9
FIGURA 4: ESTRUTURA QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNICELULÓSICOS (SCHLITTLER, 2012 APUD BIOFUEL WEBGARDEN, 2012).....	11
FIGURA 5: REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE CELULOSE (ZHOU ET AL, 2011). .....	12
FIGURA 6: MECANISMO DE RUTURA DA LIGAÇÃO 1,4'-B-GLICOSÍDICO E FORMAÇÃO DE GLICOSE NA HIDRÓLISE DE CELULOSE (ZHOU ET AL, 2011).....	12
FIGURA 7: FRAGMENTAÇÃO DA CADEIA CELULÓSICA NA HIDRÓLISE (SASAKI, 1998 APUD FRAGA, 2013). .....	13
FIGURA 8: POSSÍVEIS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DE GLICOSA (KOBAYASHI ET AL, 2011).....	14
FIGURA 9: ESTRUTURA DO CRISTAL GRAFÍTICO PRIMÁRIO (REINOSO ET AL, 2006 APUD FRAGA, 2013). .....	17
FIGURA 10: ESTRUTURA DE CARVÕES GRAFÍTICOS E NÃO GRAFÍTICOS (SERP; FIGUEIREDO, 2009 APUD FRAGA, 2013). .....	18
FIGURA 11: CLASSIFICAÇÃO DA POROSIDADE SEGUNDO A IUPAC (ADAPTADO DE FLORIDO, 2011). 19	
FIGURA 12: GRUPOS OXIGENADOS PRESENTES SUPERFÍCIE DO CARVÃO ATIVADO A) CARBOXÍLICOS, B) LACTONA, C) HIDROXILA, D) CARBONILA, E) QUINONA, F) ÉTER, G) PIRONA, H) ANDRIDO CARBOXÍLICO, I) CROMENO, J) LACTOL, K) ELÉTRONS $\pi$ NO PLANO BASAL (SERP; FIGUEIREDO, 2009 APUD FRAGA 2013).....	20
FIGURA 13: TIPOS DE CARVÃO ATIVADO: (A) EM PÓ; (B) GRANULAR; (C) EXTRUDADO (SHARMA, 2011 APUD TOUMA, 2013). .....	21
FIGURA 14: MECANISMOS DE TRANSPORTE DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO (CECEN; AKTAS, 2012 APUD TOUMA, 2013).....	22
FIGURA 15: CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO (P E Po SÃO A PRESSÃO DO GÁS (N <sub>2</sub> ) E SUA PRESSÃO DE SATURAÇÃO, P/Po É A PRESSÃO RELATIVA) (BRUNAUER, 1972 APUD FLORIDO, 2011). .....	24
FIGURA 16: REAÇÃO DE SULFONAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO (ADAPTADO DE ALDANA-PÉREZ ET AL, APUD FRAGA, 2013). .....	27
FIGURA 17: APARELHO USADO PARA REAÇÕES DE SULFONAÇÃO. FONTE: A AUTORA. ....	33
FIGURA 18: APARELHO USADO PARA REAÇÃO DE HIDRÓLISE. FONTE: A AUTORA. ....	34

FIGURA 19: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (77K) DOS CARVÕES C-141-S E C-147. FONTE: A AUTORA. ....	39
FIGURA 20: TGA ATMOSFERA EM INERTE DO CARVÃO C-141-S. ....	39
FIGURA 21: TGA EM ATMOSFERA INERTE DO CARVÃO C-147. ....	40
FIGURA 22: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO CARVÃO C-141-S SULFONADO A 120°C. ....	44
FIGURA 23: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO CARVÃO C-141-S SULFONADO A 160°C. ....	44
FIGURA 24: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO CARVÃO C-141-S SULFONADO A 200°C. ....	45
FIGURA 25: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO CARVÃO C-147 SULFONADO A 120°C. ....	45
FIGURA 26: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO CARVÃO C-147 SULFONADO A 160°C. ....	46
FIGURA 27: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO CARVÃO C-147 SULFONADO A 200°C. ....	46
FIGURA 28: ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (77K) DO CARVÃO C-141-S SULFONADO 120, 160 E 200°C. FONTE: A AUTORA. ....	48
FIGURA 29: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (77K) DO CARVÃO C-147 SULFONADO A 120, 160 E 200°C. FONTE: A AUTORA. ....	49
FIGURA 30: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (77K) DO CARVÃO C-141-S E DO CARVÃO C-147 SULFONADOS A 120, 160 E 200°C. FONTE: A AUTORA. ....	50
FIGURA 31: REPRESENTAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS SULFÔNICOS (MMOL/G) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SULFONAÇÃO (°C) DO CARVÃO C-141-S. FONTE: A AUTORA. ....	53
FIGURA 32: REPRESENTAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS SULFÔNICOS (MMOL/G) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SULFONAÇÃO (°C) DO CARVÃO C-147. FONTE: A AUTORA. ....	54
FIGURA 33: REPRESENTAÇÃO DOS VALORES DE CONVERSÃO EM GLICOSE (%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SULFONAÇÃO (°C) PARA O CARVÃO C-141-S. FONTE: A AUTORA. ....	55
FIGURA 34: REPRESENTAÇÃO DOS VALORES DE CONVERSÃO EM GLICOSE (%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SULFONAÇÃO (°C) PARA O CARVÃO C-147. FONTE: A AUTORA. ....	56
FIGURA 35: REPRESENTAÇÃO DA CONVERSÃO (%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SULFONAÇÃO (°C) DOS CARVÕES C-141-S E C-147. FONTE: A AUTORA. ....	57
FIGURA 36: REPRESENTAÇÃO DA CONVERSÃO (%) EM FUNÇÃO DO TEOR DE GRUPOS SULFÔNICOS (MMOL/G) PARA OS CARVÕES C-141-S E C-147, SULFONADOS A 120, 160 E 200°C. FONTE: A AUTORA. ....	57
FIGURA 37: REPRESENTAÇÃO DO TEOR DE GRUPOS SULFÔNICOS (MMOL/G) EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ROTAÇÃO. FONTE: A AUTORA. ....	58

FIGURA 38: REPRESENTAÇÃO DO NÚMERO DE ROTAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SULFONAÇÃO (°C) E DA ÁREA BET (M<sup>2</sup>/G) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SULFONAÇÃO (°C). FONTE: A AUTORA. ....59

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: CENÁRIOS DA EXPERIMENTAÇÃO. FONTE: A AUTORA.....	5
TABELA 2: PRINCIPAIS DIFERENÇAS ENTRE CELULOSE E HEMICELULOSE (BICUDO, 2012 APUD PEREIRA, FALABELLA ET AL, 2012).....	10
TABELA 3: PRINCIPAIS DIFERENÇAS ENTRE FISISSORÇÃO E QUIMISSORÇÃO (MC CASH, 2001 E RUTHVEN, 1984).....	23
TABELA 4: DADOS UTILIZADOS DURANTE A ESCOLHA DOS CARVÕES C-147 E C-141-S. FONTE: A AUTORA. ....	28
TABELA 5: ANÁLISE ELEMENTAR NCHS-O PARA O CARVÃO C-141-S. ....	36
TABELA 6: ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA O CARVÃO C-141-S.....	37
TABELA 7: ANÁLISE ELEMENTAR NCHS-O PARA O CARVÃO C-147. ....	37
TABELA 8: ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA O CARVÃO C-147.....	37
TABELA 9: ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TEXTURAIIS DOS CARVÕES C-141-S E C-147. ....	38
TABELA 10: TEOR DE CINZAS (% MÁSSICA) DOS CARVÕES C-141-S E C-147.....	40
TABELA 11: MEDIDA DO PH SUPERFICIAL DOS CARVÕES C-141-S E C-147. ....	41
TABELA 12: MEDIDA DA QUANTIDADE DE GRUPOS ÁCIDOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DOS CARVÕES ATIVADOS C-141-S E C-147.....	41
TABELA 13: COMPOSIÇÃO ATÔMICA DO CARVÃO C-141-S SULFONADO A 120°C.....	42
TABELA 14: COMPOSIÇÃO ATÔMICA DO CARVÃO C-141-S SULFONADO A 160°C.....	42
TABELA 15: COMPOSIÇÃO ATÔMICA DO CARVÃO C-141-S SULFONADO A 200°C.....	42
TABELA 16: COMPOSIÇÃO ATÔMICA DO CARVÃO C-147 SULFONADO A 120°C.....	42
TABELA 17: COMPOSIÇÃO ATÔMICA DO CARVÃO C-147 SULFONADO A 160°C.....	43
TABELA 18: COMPOSIÇÃO ATÔMICA DO CARVÃO C-147 SULFONADO A 200°C.....	43
TABELA 19: TEOR DE ENXOFRE (%) PRESENTE NO CARVÃO SULFONADO C-141-S A 120, 160 E 200°C. ....	47
TABELA 20: TEOR DE ENXOFRE (%) PRESENTE NO CARVÃO SULFONADO C-147 A 120, 160 E 200°C. ....	47
TABELA 21: PROPRIEDADES TEXTURAIIS DO CARVÃO C-141-S SULFONADO A 120, 160 E 200°C. ....	47
TABELA 22: PROPRIEDADES TEXTURAIIS DO CARVÃO C-147 SULFONADO A 120, 160 E 200°C. ....	47
TABELA 23: TEORES DE CINZAS (% MÁSSICO) DO CARVÃO C-141-S SULFONADO A 120, 160 E 200°C. ....	50
TABELA 24: TEORES DE CINZAS (% MÁSSICO) DO CARVÃO C-147 SULFONADO A 120, 160 E 200°C. ....	50

TABELA 25: MEDIDA DO PH DO CARVÃO ATIVADO C-141-S SULFONADO A 120, 160 E 200°C. ....	51
TABELA 26: MEDIDA DO PH DO CARVÃO ATIVADO C-147 SULFONADO A 120, 160 E 200°C. ....	51
TABELA 27: MEDIDA DOS GRUPOS ÁCIDOS DO CARVÃO ATIVADO C-141-S SULFONADO A 120, 160 E 200°C. ....	51
TABELA 28: MEDIDA DOS GRUPOS ÁCIDOS DO CARVÃO ATIVADO C-147 SULFONADO A 120, 160 E 200°C. ....	52
TABELA 29: QUANTIDADE DE GRUPOS SULFÔNICOS PRESENTE NO CARVÃO C-141-S SULFONADO A 120, 160 E 200°C. ....	52
TABELA 30: QUANTIDADE DE GRUPOS SULFÔNICOS DO CARVÃO C-141-S SULFONADO A 120, 160 E 200°C. ....	53
TABELA 31: CONVERSÕES EM GLICOSE OBTIDAS UTILIZANDO O CARVÃO C-141-S SULFONADO A 120, 160 E 200°C COMO CATALISADOR. ....	55
TABELA 32: CONVERSÕES EM GLICOSE OBTIDAS UTILIZANDO O CARVÃO C-147 SULFONADO A 120, 160 E 200°C COMO CATALISADOR. ....	56

# 1. INTRODUÇÃO

A excessiva dependência nas matérias-primas fósseis para cobrir a demanda energética existente, somada à necessidade urgente de minimizar os impactos ambientais decorrentes da atividade humana, exige o desenvolvimento de alternativas energéticas sustentáveis.

O petróleo, o carvão e o gás natural têm sido a base da indústria química moderna, sendo as matérias-primas na produção de numerosos produtos, tais como combustíveis, produtos químicos e farmacêuticos, plásticos, fertilizantes, detergentes, óleos lubrificantes, solventes, asfaltos, entre outros (BARRICHELLO, 2013). No caso do petróleo, esse representa já 33% da matriz energética mundial (AIE, 2011), sendo que a previsão é de crescimento para os próximos anos. Por ser a matéria-prima mais utilizada do planeta, a sensibilidade do mercado ante a qualquer instabilidade no seu preço é muito grande, o que também estimula a procura de uma maior diversificação da matriz energética mundial (SCHLITTLER, 2012).

Além disso, nos últimos anos vem crescendo a preocupação com o meio ambiente. As emissões de gases de efeito estufa (GEE) - como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> - devido aos seus efeitos adversos, vem sendo uma consideração cada vez mais presente na nossa sociedade (FRAGA, 2013). Esta preocupação fica evidenciada, por exemplo, no estabelecimento dos Créditos de Carbono pelo Protocolo de Kyoto, almejando estimular a busca por alternativas menos poluentes.

Nesse cenário, uma alternativa renovável muito atrativa é a biorrefinaria, que consiste em transformar biomassa em energia, materiais e produtos químicos, que são potenciais substitutos dos derivados do petróleo, carvão e gás natural (BICUDO, 2012 apud SALMI et al, 2011).

Mais em concreto, a obtenção de produtos químicos feita a partir de sacarídeos, utilizando polímeros naturais como o amido, a celulose ou a hemicelulose, todos ricos em oxigênio, é chamada de sucroquímica. A sucroquímica é uma excelente alternativa para a obtenção de produtos oxigenados que até agora têm sido obtidos através de processos de hidratação e de hidroxilação de hidrocarbonetos insaturados oriundos do petróleo (BICUDO, 2012).

No que tange às emissões de CO<sub>2</sub>, os bioprodutos e biocombustíveis derivados das biomassas vão gerar quantidades de CO<sub>2</sub> muito menores que as geradas a partir de matérias-primas fósseis, o que vai diminuir o efeito estufa e, portanto, o aquecimento global. Será importante considerar que “desprezando o consumo energético no cultivo, transporte e processamento da biomassa, a liberação de CO<sub>2</sub> pela queima de biocombustíveis seria equivalente à massa de CO<sub>2</sub> fixado pela planta durante a fotossíntese e, portanto, não resultaria em emissão líquida de CO<sub>2</sub> para a atmosfera” (BARRIQUELLO, 2013 apud NAIK et al, 2010).

Internamente ao conceito de biomassa existem as biomassas de segunda geração, que começam a ocupar uma posição de destaque na pesquisa atual. Essas são biomassas de origem residual, que seriam naturalmente descartadas, e de composição lignocelulósica, tais como plantas, algas e resíduos vegetais.

O crescimento na exploração das biomassas de segunda geração se deve a dois motivos principais: (1) a concorrência direta que os biocombustíveis de primeira geração proporcionam ao setor alimentício, utilizando matérias-primas de uso alimentar para finalidades energéticas, e (2) o aproveitamento de resíduos derivados da atividade agroalimentária, facilitando seu destino final e agregando valor através de diferentes processos biotecnológicos aplicados posteriormente.

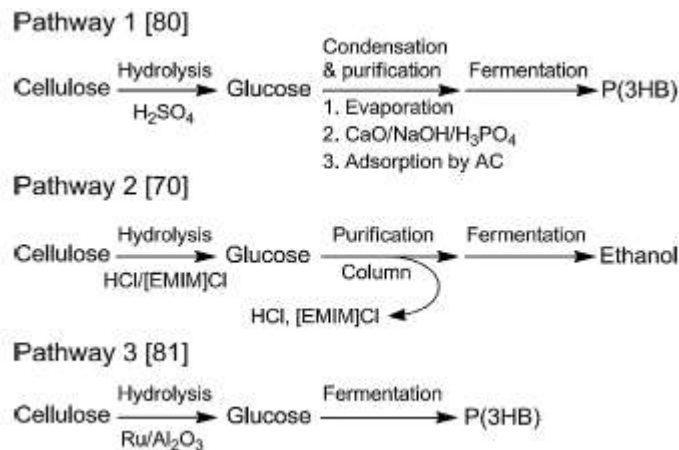
Não devemos esquecer que estas biomassas residuais são a maior fonte de carboidratos do planeta e são geradas em forma de resíduo em quantidades abundantes. Nem todos os resíduos produzidos, porém, devem ser utilizados para a produção de bioenergia. Uma remoção indiscriminada de resíduos pode causar uma piora na qualidade do solo, causando impactos adversos (BICUDO, 2012).

A obtenção de combustíveis e derivados para uso industrial a partir de matérias-primas lignocelulósicas residuais, ricas em celulose e hemicelulose, tem despertado interesse no desenvolvimento de diferentes novas rotas químicas, como é o caso da hidrólise com catalisador sólido ácido.

A celulose é, junto com a hemicelulose e a lignina, uma fração do material lignocelulósico. Este polímero natural, de cadeia longa, tem como unidade repetitiva a glicose e pode ser obtida a partir de biomassas residuais. Por meio da hidrólise é possível a obtenção de glicose. Sua obtenção é de muito interesse, já que esta, através

da fermentação, é a matéria-prima para diferentes bicombustíveis, tais como o etanol, e para outros produtos, tais como o plástico biodegradável P(3HB).

Na seguinte imagem, são mostradas algumas das possíveis rotas de hidrólise seguida de fermentação da celulose.



**Figura 1: Esquema das rotas de hidrólise (KOBAYASHI et al, 2011).**

Porém, devido às propriedades e a estrutura da celulose, as conversões obtidas durante sua hidrólise ainda tem que ser melhoradas. Conseguir uma transformação química eficiente da celulose é ainda um desafio. O ponto essencial é como degradar este polímero tão resistente de uma maneira eficiente e seletiva (KOBAYASHI et al, 2011).

Numerosos estudos têm sido focados na hidrólise de celulose para obter glicose utilizando como catalisador ácido sulfúrico, mas o seu uso tem sérias desvantagens, como o carácter corrosivo do ácido sulfúrico, a difícil separação dos produtos e a necessidade da neutralização do ácido empregado. Outras linhas de pesquisa têm estudado o uso de enzimas de tipo celulases como catalisador, porém os altos custos das enzimas, as baixas conversões obtidas em tempos curtos e a impossível recuperação posterior do catalisador têm estimulado a busca de novas alternativas na catálise da hidrólise.

A hidrólise com catalisador sólido ácido, mais em concreto com carvão ativado sulfonado, é apresentada como uma alternativa de muita relevância, de tal forma que as pesquisas atuais a situam como a hidrólise heterogênea com mais altas conversões. As principais vantagens dos carvões ativados sulfonados são sua forte atividade



catalítica em diferentes condições de reação, capacidade de reutilização, fácil separação do produto e caráter sustentável, já que este catalisador é obtido diretamente da calcinação de biomassa residual (KOBAYASHI et al, 2011).

Este trabalho descreve, em suma, o processo de hidrólise de celulose com catalisador sólido ácido para a obtenção de glicose, tentando avaliar a influência da porosidade e da temperatura de sulfonação do catalisador na conversão da reação.

## 2. OBJETIVOS

Com o desenvolvimento deste trabalho, pretendem-se realizar experimentos que ajudem a determinar as características principais que devem possuir os carvões ativados sulfonados para conseguir um bom desempenho como catalisadores na reação de hidrólise de celobiose.

Por isso, o foco do estudo foi o carvão ativado, e as variáveis analisadas foram (1) sua porosidade e (2) sua temperatura de sulfonação.

**OBJETIVO 1:** Analisar a influência da porosidade do carvão ativado sobre a conversão da celobiose em glicose por meio da hidrólise. Para tanto, será testado o comportamento de dois carvões ativados de diferentes porosidades: C-147, mesoporoso, e C-141-S, microporoso, segundo o critério da IUPAC.

**Justificativa:** Espera-se que uma maior porosidade facilite a atividade catalítica, permitindo ao catalisador incorporar mais grupos ácidos  $\text{SO}_3$ , OH e COOH, que são os responsáveis pela ruptura da cadeia celulósica.

**OBJETIVO 2:** Analisar a influência da temperatura de sulfonação do carvão ativado sobre a conversão da celobiose em glicose por meio da hidrólise. O processo será experimentado a diferentes temperaturas de sulfonação: 120, 160 e 200°C.

**Justificativa:** Esperamos que para cada temperatura de sulfonação a quantidade de grupos ácidos incorporados nos carvões seja diferente, aumentando com o aumento da temperatura.

**Tabela 1: Cenários da experimentação. Fonte: a autora.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>Porosidade</b>	<b>Temperatura de Sulfonação</b>
C-147	Microporoso	120°C
C-147	Microporoso	160°C
C-147	Microporoso	200°C
C-141-S	Mesoporoso	120°C
C-141-S	Mesoporoso	160°C
C-141-S	Mesoporoso	200°C

## 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 3.1. BIOMASSAS

As matérias-primas podem ser consideradas renováveis ou não renováveis. As não renováveis referem-se às matérias-primas de origem fóssil, como o carvão, o petróleo e o gás natural. As renováveis referem-se às biomassas, amplamente estudadas por serem potenciais substitutas das matérias-primas fósseis.

No sentido mais amplo, biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica, de origem vegetal ou animal (SCHLITTLER, 2012 apud VAN FARFAN, 2004). O termo biomassa geralmente engloba materiais orgânicos, como madeira, grama, algas, colheita agro-alimentária e os seus resíduos, incluindo alguns resíduos animais. Todos esses materiais têm origem na fotossíntese a partir de CO<sub>2</sub>, água e luz solar. Por isso, a biomassa é considerada uma matéria-prima sustentável e limpa para a produção de combustíveis e produtos químicos, com um balanço líquido zero em emissões de carbono (ZHOU et al, 2011).

As matérias-primas de origem fóssil poderiam ser consideradas biomassa por serem materiais oriundos de matéria orgânica, mas não o são porque requerem de transformações que tardam milhões de anos para acontecer (SCHLITTLER, 2012).

Segundo a sua estrutura química as biomassas são classificadas como:

- Biomassas proteicas;
- Biomassas oleaginosas;
- Biomassas baseadas em carboidratos.

Dentro das biomassas baseadas em carboidratos, podemos distinguir:

- Sacaríneas;
- Amiláceas;
- Lignicelulósicas.

O nosso foco de interesse serão as biomassas baseadas em carboidratos, mais especificamente aquelas classificadas como lignicelulósicas.

### 3.1.1. BIOMASSAS LIGNICELULÓSICAS

As biomassas lignicelulósicas são os compostos orgânicos mais abundantes na biosfera, formando aproximadamente 50% da biomassa terrestre. Possuem altas porcentagens de carboidratos e são a base da parede celular das plantas, estando compostas por estruturas fibrosas (SUN&CHENG, 2002 apud BICUDO, 2012). Os materiais lignicelulósicos têm na sua composição os seguintes polissacarídeos, celulose (35-50%) e hemicelulose (20-35%), associadas a uma estrutura macromolecular, que contém substâncias aromáticas, denominada lignina (10-25%) (ZHOU et al, 2011). Assim, os compostos lignicelulósicos possuem entre 50-70% de polissacarídeos, que têm como unidades monoméricas valiosos açúcares, como a glicose ou a xilose (BICUDO, 2012).

Muitos produtos químicos e combustíveis podem ser obtidos a partir da celulose, da hemicelulose e da lignina, dependerá do processo químico seguido. Combustíveis - como etanol, hidrogênio ou metano - e produtos químicos - como glucose, fructose, sorbitol, ácido levulínico ou ácido láctico - podem ser obtidos da conversão catalítica dos materiais lignicelulósicos.

A biomassa lignicelulósica também pode ser usada na produção de gás de síntese ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ), que pode ser transformado posteriormente em outros produtos de interesse. Porém, as biomassas - tais como madeira, grama e resíduos agroalimentários - são geralmente utilizadas como fontes de energia por meio de sua combustão. No caso da celulose, sua principal utilização segue sendo limitada à indústria têxtil e de papel (ZHOU et al, 2011).

#### **CELULOSE**

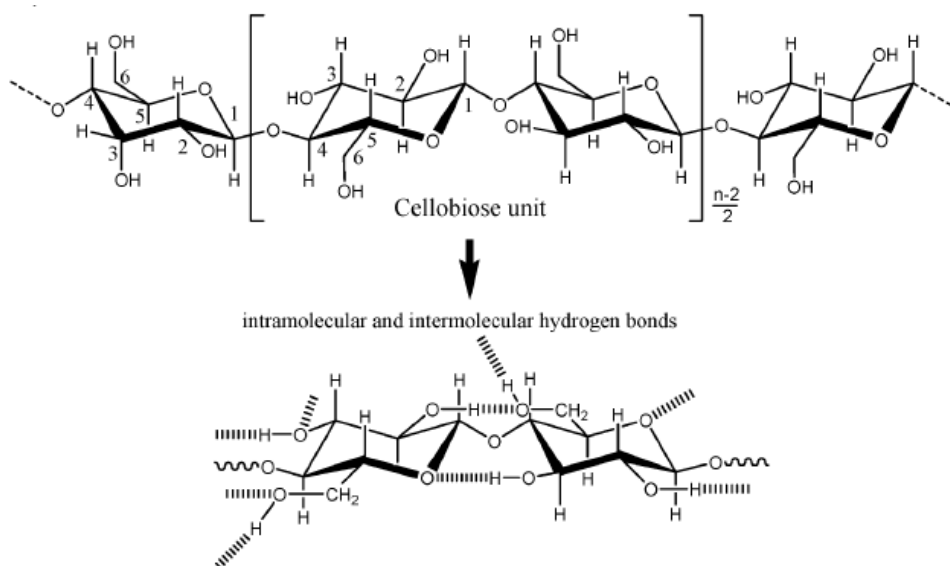
A fração majoritária dos compostos lignicelulósicos é a celulose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ )<sub>n</sub>, que constitui 35-50% do material lignicelulósico. A celulose é um polímero natural de cadeia longa, formada por moléculas de D-glucose unidas através enlaces  $\beta$ -(1,4)-glucosídicos, formando estruturas superiores de grande cristalinidade. O comprimento da cadeia polimérica de celulose varia de 100 a 14000 unidades (ZHOU et al, 2011).

O alto grau de cristalinidade da celulose dificulta a sua hidrólise e, portanto, a sua conversão em açúcares fermentáveis. Porém, uma vez formados açúcares simples,

esses podem ser fermentados facilmente. Esta oposição da celulose à sua hidrólise pode ser explicada através das suas ligações moleculares. Em celuloses naturais, as cadeias são alinhadas de modo que formam fibrilas organizadas de forma complexa. Estas fibrilas apresentam ligações de hidrogênio inter ou intra fibrilar de maneira que, individualmente, são fracas. Em conjunto, entretanto, têm uma grande força ligante que confere à celulose grande resistência à hidrólise (PEREIRA, FALABELLA et al, 2012 apud BICUDO, 2012).

As ligações intermoleculares conferem a rigidez e as ligações intramoleculares permitem a formação das fibrilas, que, uma vez associadas, formam as fibras estruturais da celulose (VÁSQUEZ et al, 2007 apud SILVA, 2010).

A Figura 2 apresenta a estrutura química da celulose, mostrando as pontes de hidrogênio que atuam como ligações intra e intermoleculares.



**Figura 2: Estrutura molecular da celulose (ZHOU et al, 2011).**

A unidade dimérica da celulose é a celobiose. A celobiose é o dissacarídeo 4-O-( $\beta$ -d-glicopiranosil-d-glucopiranos) e está formada por duas moléculas de glicose ligadas pelas mesmas ligações que compõem a celulose (1,4'- $\beta$ -glicosídicas).

A estrutura cristalina dos polissacarídeos e o tipo de ligações presentes têm grande influência sobre as propriedades e a reatividade química das moléculas.

No caso do amido e da celulose, esses dois polissacarídeos têm a mesma formulação química,  $(C_6H_{12}O_5)_n$ , mas as suas estruturas e as suas reatividades são completamente

diferentes. Este fato se explica pelas diferentes ligações moleculares presentes em cada molécula. No caso do amido, as moléculas de glicose estão unidas pelas ligações de tipo 1,4'- $\alpha$ -glicosídico e 1,6'- $\alpha$ -glicosídico, sendo que na celulose as ligações são do tipo 1,4'- $\beta$ -glicosídico. As ligações 1,4'- $\alpha$ -glicosídico presentes no amido são muito mais facilmente atacadas por ácidos e enzimas. Assim, o amido é hidrolisado cataliticamente com mais facilidade que a celulose.

Por este motivo, atualmente, o amido é mais utilizado para a produção comercial de bioetanol que a celulose. Por outro lado, os processos industriais com uso de amido para a produção de combustíveis apresentam a desvantagem de competir com o setor alimentício. Neste cenário, a celulose se apresenta como uma alternativa sustentável para a produção de biocombustíveis frente ao amido (ZHOU et al, 2011).

A gama de produtos que podem ser obtidos a partir de celulose é muito numerosa. A maior parte deles é obtida através da sua hidrólise.

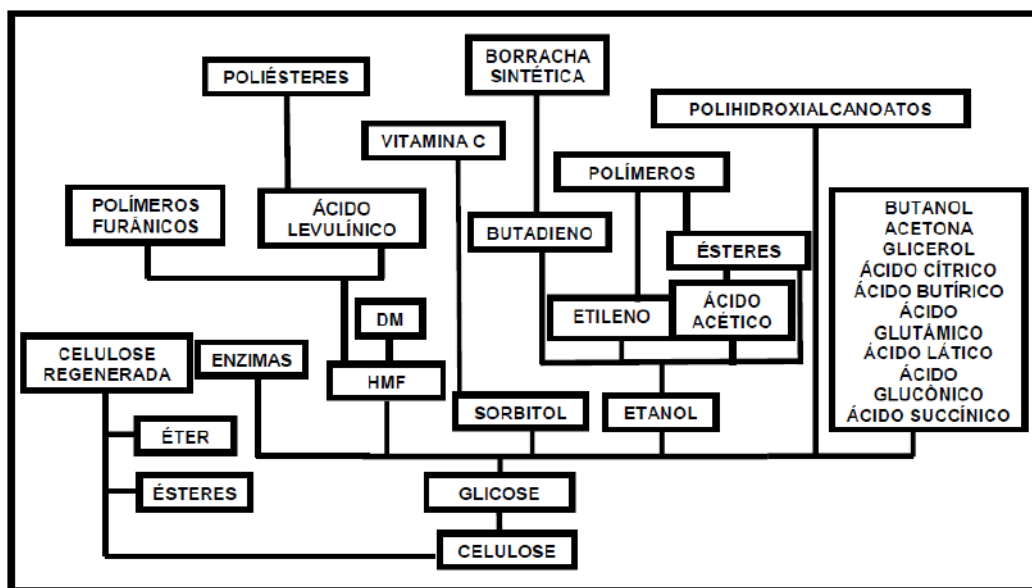


Figura 3: Produtos derivados da celulose (PEREIRA Jr. et al., 2008 apud SILVA, 2010).

## HEMICELULOSE

A segunda fração mais presente nos materiais lignocelulósicos é a hemicelulose, que constitui 20-35% do total. Esta macro-molécula é composta por diferentes polímeros de açúcares de cinco átomos de carbono, sendo o mais numeroso a xilose.

A hemicelulose é composta principalmente por uma mistura de polissacarídeos com baixa massa molecular, como é o caso das xilanas, arabinanas, arabinoxilanas, mananas e galactomananas. Suas unidades básicas são majoritariamente d-xilose, d-manose, d-galactose, d-glicose, l-arabinose, d-ácido glucurônico, ácido d-galacturônico,  $\alpha$ -d-4-O-ácido metilglucurônico e alguns produtos de oxidação, por exemplo acetatos (BICUDO, 2012).

Esta macromolécula, ao contrário da celulose, apresenta baixa massa molecular, de 100 a 200 unidades glicosídicas e não tem presença de regiões cristalinas. Sua baixa cristalinidade é devida à sua natureza heteropolissacarídea e porque apresenta uma alta quantidade de ramificações na sua estrutura. Por esses motivos, a hemicelulose é hidrolisada sem dificuldade sob condições brandas (BICUDO, 2012).

Na Tabela 2 são apresentadas as principais diferenças entre a celulose e a hemicelulose.

**Tabela 2: Principais diferenças entre celulose e hemicelulose (BICUDO, 2012 apud PEREIRA, FALABELLA et al, 2012).**

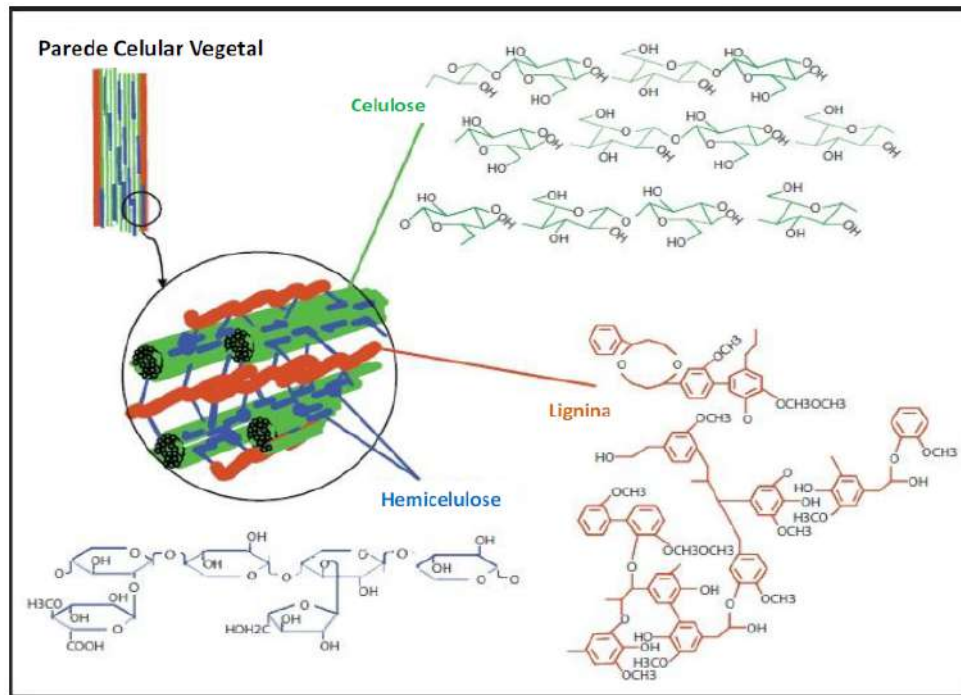
<b>Celulose</b>	<b>Hemicelulose</b>
Consiste de unidades de glicose	Consiste de várias unidades de pentoses e hexoses
Alto grau de polimerização	Baixo grau de polimerização
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
Apresenta regiões cristalinas e amorfas	Apresenta apenas regiões amorfas
É atacada lentamente por ácido inorgânico em temperaturas elevadas	É atacada rapidamente por ácido inorgânico diluído em temperaturas elevadas
Insolúvel em álcalis	Solúvel em álcalis

Entender as diferenças entre a celulose e a hemicelulose é fundamental para poder definir os diferentes processos de transformação a seguir para a obtenção de produtos de valor agregados como bio-combustíveis e produtos químicos.

## **LIGNINA**

A última fração dos materiais lignocelulósicos é a lignina, polímero com estrutura tridimensional de unidades de p-propilfenol, unidos por enlaces de tipo éter. Essa molécula é formada pela polimerização de álcoois aromáticos como são o álcool cumárico, o álcool coniferílico e álcool sinapílico (LEMOS, 2001 apud SILVA, 2010).

Nos processos de hidrólise com catalisador ácido, a lignina fica praticamente inalterada, conseguindo-se a hidrólise apenas das frações celulósica e hemicelulósica, representado na Figura 4, onde são apresentadas as estruturas químicas das três frações dos materiais lignocelulósicos: a celulose, a hemicelulosa e a lignina.



**Figura 4: Estrutura química dos materiais lignocelulósicos (SCHLITTLER, 2012 apud BIOFUEL WEBGARDEN, 2012).**

### 3.1.2. REAÇÃO DE HIDRÓLISE

A hidrólise é uma reação química de quebra de uma molécula por água. Nela participam água e outra substância. Durante a reação, a água se separa para formar hidrogênio ( $H^+$ ) e íons hidroxila ( $OH^-$ ) e a outra molécula se divide em duas partes mais simples, uma recebendo o próton  $H^+$  e a outra recebendo a hidroxila.

#### **HIDRÓLISE DE CELULOSE**

No caso dos compostos orgânicos, a maioria deles não é hidrolisado com facilidade em condições brandas. Nessas condições os tempos de reação não são viáveis. Para ajudar ao desenvolvimento da reação são usados diferentes catalisadores. Segundo o catalisador existem vários tipos de hidrólise: hidrólise ácida, hidrólise alcalina, hidrólise enzimática, hidrólise pura ou térmica e a hidrólise com líquidos iônicos (FRAGA, 2013).



A hidrólise mais utilizada no caso da celulose é a hidrólise ácida. Na hidrólise ácida de compostos orgânicos, os catalisadores ácidos vão protonar os átomos de oxigênio que formam parte das diferentes ligações, conseguindo que os oxigênios fiquem mais expostos ao ataque do par de elétrons presentes no oxigênio da água (FRAGA, 2013).

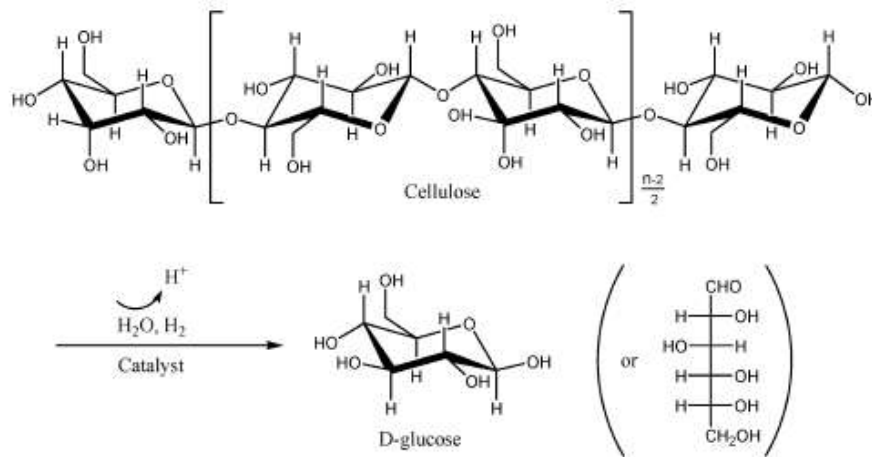


Figura 5: Reação de hidrólise de celulose (ZHOU et al, 2011).

Na hidrólise de celulose será fundamental entender o mecanismo de ruptura da ligação 1,4'-β-glicosídica. Durante a quebra dessa, o oxigênio presente nesta ligação é atacado pelo íon hidrogênio da molécula de água. Em seguida, o par de elétrons presentes no oxigênio ataca o carbocátion terminando com a ruptura da molécula em glicose, unidade fundamental da celulose (FRAGA, 2013).

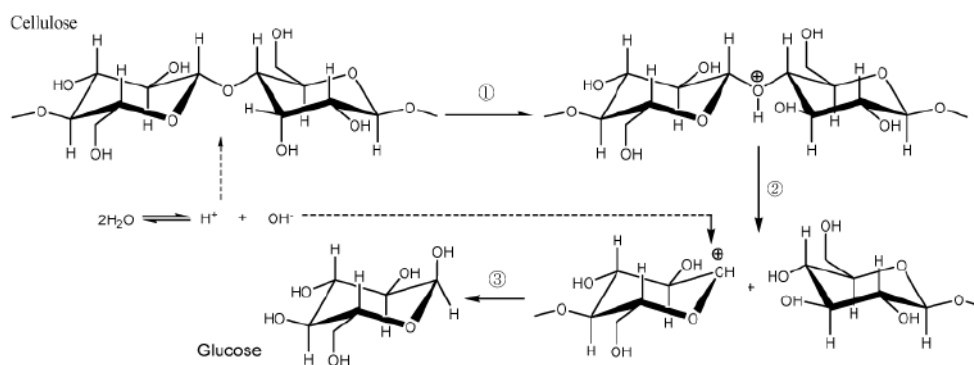


Figura 6: Mecanismo de ruptura da ligação 1,4'-β-glicosídico e formação de glicose na hidrólise de celulose (ZHOU et al, 2011).

Na hidrólise da celulose não é obtido só glicose, também são obtidos outros oligossacarídeos que podem conter de 2 a 10 moléculas de glicose. Alguns destes oligossacarídeos são: celohexaose, celopentaose, celotetraose, celotriose e celobiose (FRAGA, 2013)

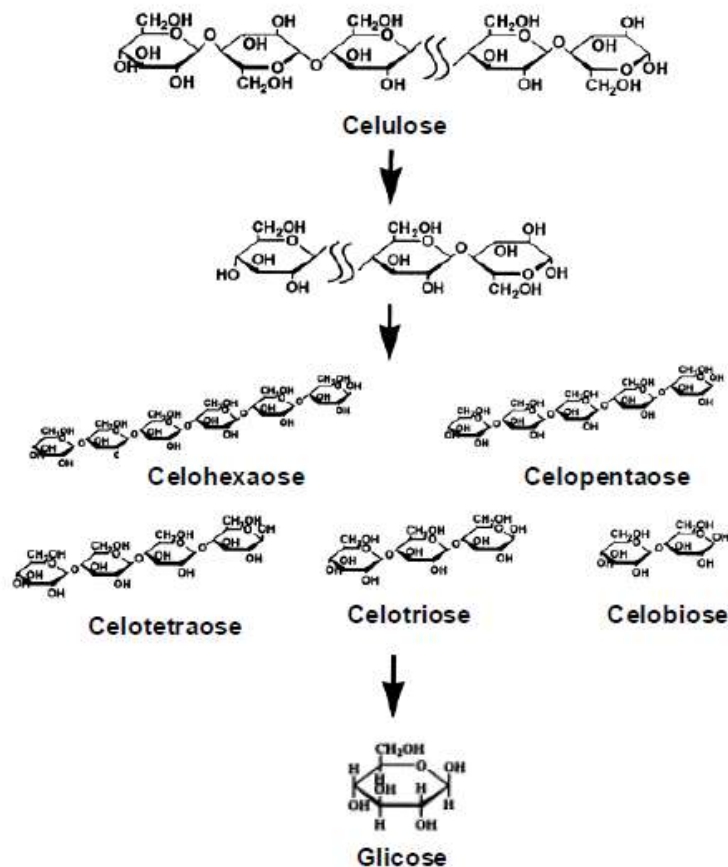


Figura 7: Fragmentação da cadeia celulósica na hidrólise (SASAKI, 1998 apud FRAGA, 2013).

A presença desses diferentes oligossacarídeos gera conversões menores e uma difícil caracterização do produto final. Esses compostos não podem ser aproveitados para a produção de outros produtos de valor agregado. Uma hidrólise posterior com objetivo de quebrar esses oligossacarídeos seria uma etapa de interesse (FRAGA, 2013).

Por este motivo, a escolha de celobiose como matéria prima na hidrólise se apresenta como uma boa alternativa no estudo de catalisadores sólidos ácidos. A celobiose apresenta ligações β-1,4 glicosídicas, iguais às presentes na celulose, e a sua hidrólise

ocorre pelo mesmo mecanismo de reação. Além disso, é mais facilmente solubilizada em meio aquoso que a celulose (FRAGA, 2013).

É necessário o desenvolvimento da hidrólise de celulose de maneira eficiente porque a glicose é uma interessante fonte de derivados químicos para a obtenção de combustíveis e polímeros. Alguns desses produtos são mostrados na Figura 8.

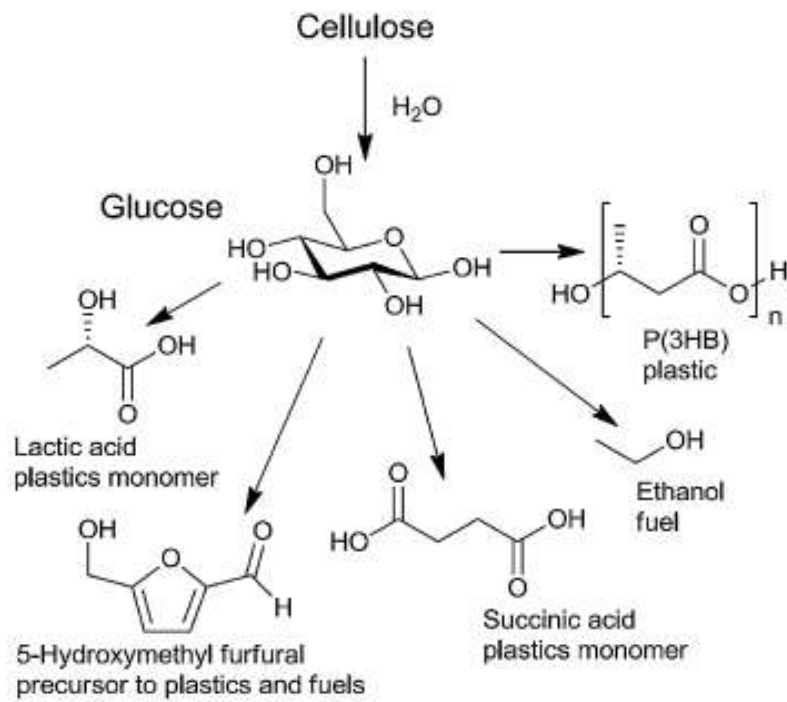


Figura 8: Possíveis produtos obtidos a partir de glicosa (KOBAYASHI et al, 2011).

## 3.2. CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Na catálise heterogênea, catalisador e reativos estão em fase diferente. Esse tipo de catálise está diretamente relacionado com as propriedades químicas da superfície do catalisador. Nas indústrias química e energética os catalisadores heterogêneos são amplamente utilizados.

Os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens significativas frente aos catalisadores homogêneos. Mesmo que muitas reações possam ser catalisadas pelas duas vias, este tipo de catalisadores são geralmente associados à menores quantidades de resíduo, reagentes de menor toxicidade e à uma mais fácil recuperação e reutilização (SOMORJAI, 2009 apud DETONI, 2012).

### 3.2.1. CARVÕES ATIVADOS

O carvão ativado é um material carbonáceo poroso, de extensa área superficial, preparado pela carbonização e ativação de substâncias orgânicas, majoritariamente de origem vegetal (ALMANSA, 2004 apud DETONI, 2012).

Os carvões ativados têm entre suas principais aplicações a adsorção de poluentes em fase líquida e gasosa, o suporte para catalisadores ou a purificação de compostos. Mais em concreto, no caso do suporte para catalisadores, os carvões ativados são usados na indústria de química fina e síntese orgânica devido à sua elevada área específica e estabilidade química em meios ácido e básico (Ozkara et al, 2003 apud DETONI, 2012).

A preparação do carvão ativado pode ser feita por duas rotas, a ativação física ou a ativação química. A rota de ativação física é a mais utilizada industrialmente e consta de duas etapas, uma primeira etapa de carbonização ou pirólise, e uma segunda de ativação (FRAGA, 2013).

O material base é formado por materiais orgânicos com alto grau de hidrocarbonetos. Este material orgânico pode ser oriundo de materiais vegetais - amêndoas, casca de coco, casca de nozes ou madeira - de materiais de origem animal - ossos - ou de materiais minerais - carvão, antracita ou betuminoso.

Na primeira etapa, o carbonizado do material base é produzido aquecendo o material até a incandescência, a uma temperatura de cerca de 700°C, em atmosfera inerte. Durante a segunda etapa, a ativação é realizada expondo o material carbonizado a agentes ativantes, mais em concreto a gases oxidantes a altas temperaturas (800-900°C), como vapor de água ou CO<sub>2</sub>. Nessa etapa de ativação, o carvão adquire sua estrutura porosa e são originados alguns dos grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados (TCHOBANOGLIOUS et al, 2004 apud TOUMA 2013).

Na obtenção dos carvões ativados toda fonte de carbono pode ser usada. As limitações chegam no âmbito industrial, onde será importante que as matérias-primas tenham pouca variação, precisando ter características constantes. Também será necessário que os custos sejam baixos, o que limita as possibilidades na escolha das fontes de carbono (FRAGA, 2013).

### **COMPOSIÇÃO**

O elemento majoritário na composição do carvão ativado é o carbono, estando na faixa de 85-95%. Outros elementos que tipicamente estão presentes são o oxigênio, o enxofre, o nitrogênio e o hidrogênio. Os valores mais comuns são: 88% de carbono, 6-7% de oxigênio, 1% de enxofre, 0,5% de nitrogênio, 0,5% de hidrogênio, sendo o restante material inorgânico. Porém, dependerá das matérias-primas utilizadas e das condições do processo seguidas na obtenção do carvão ativado (BANSAL et al, 2005 apud FRAGA, 2013).

### **ESTRUTURA**

O carvão ativado, o negro de fumo, as fibras de carbono, os grafites nucleares entre outros formam parte de um grupo conhecido como carbonos. Nos carbonos, os átomos estão organizados em anéis ordenados no sistema hexagonal. Esses anéis hexagonais, conjuntamente formam lâminas empilhadas, chamadas de grafeno (REINOSO et al, 2006 apud FRAGA, 2013).

A estrutura cristalina mais primária dos carbonos é conhecida como grafite hexagonal. Está formada por 2 a 4 grafenos, com 10 a 20 anéis aromáticos. Dentro desta estrutura base, as lâminas de grafeno estão empilhadas no sentido paralelo ao eixo cristalográfico, descompassadas e separadas de 0,3354nm (BOTTANI; TASCÓN, 2008 apud FRAGA, 2013).

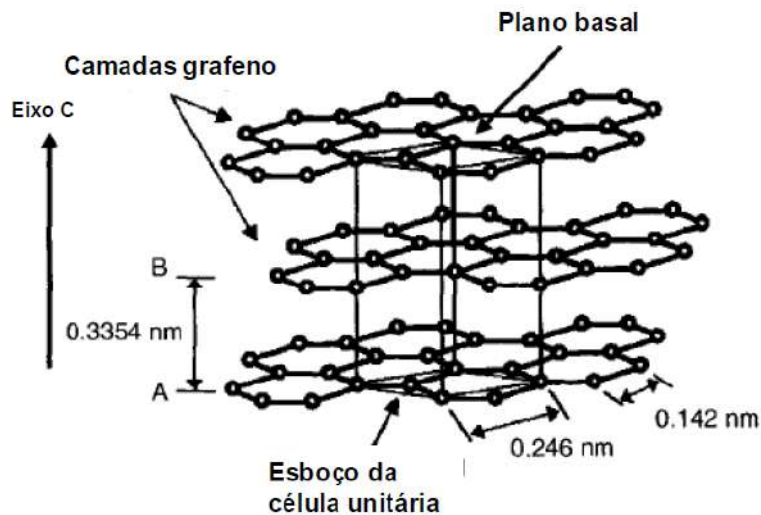
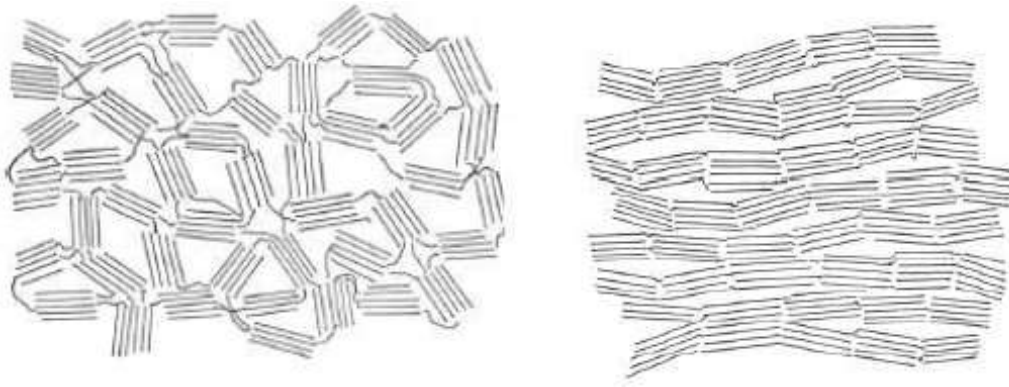


Figura 9: Estrutura do cristal grafítico primário (REINOSO et al, 2006 apud FRAGA, 2013).

Os átomos de carbono situados no plano do grafeno, ou plano basal, estão submetidos a uma forte ligação covalente, de tipo  $sp^2$ . Por outro lado, entre as camadas de grafeno não se produzem ligações químicas. As lâminas de grafeno permanecem unidas por forças de Van der Waals, ou pela própria interação entre elétrons  $\pi$  predominantes (SERP; FIGUEIREDO, 2009 apud FRAGA, 2013).

O tamanho e a colocação das lâminas de grafeno determinam o tipo de carbono formado. Os carbonos podem ser divididos em grafíticos e não grafíticos. Os grafíticos são considerados cristalinos, pois possuem uma maior ordenação das camadas de grafeno. Por outro lado, os carvões não grafíticos, devido à sua menor organização estrutural, possuem uma aparência macroestrutural amorfa.



**Figura 10: Estrutura de carvões grafíticos e não grafíticos (SERP; FIGUEIREDO, 2009 apud FRAGA, 2013).**

Propriedades tão importantes como a porosidade derivam da estrutura atômica dos carbonos. Um menor tamanho das lâminas de grafeno, junto com uma maior desorganização destas, garante um maior número de imperfeições. Essas imperfeições geram os espaços vazios ou poros na sua estrutura (FRAGA, 2013).

Os carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica (CLAUDINO, 2000 apud MACHADO, 2010). Esses possuem uma grande desorganização das camadas de grafeno e, portanto, um elevado número de imperfeições na sua estrutura. Por isso, os carvões ativados têm, entre as suas propriedades, uma elevada porosidade e uma grande superfície específica. A sua área específica pode alcançar os  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  de superfície (BANSAL et al, 2005 apud FRAGA, 2013).

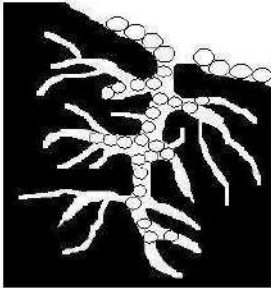
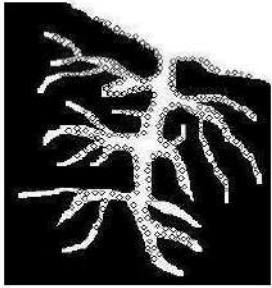
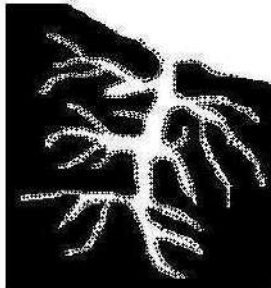
### **PROPRIEDADES**

A porosidade e a presença de grupos químicos na superfície determinam as propriedades do carvão ativado. Mais em concreto, as propriedades físicas do carvão estão caracterizadas pela sua porosidade e pela sua área superficial. No caso das propriedades químicas, será pela presença ou ausência na sua superfície de grupos ácidos ou básicos (VIZCARRA, 2003 apud MACHADO, 2010).

A porosidade do carvão ativado tem influência direta sobre o seu desempenho. Uma grande porosidade permite a dispersão e estabilização de partículas metálicas pequenas no seu interior. Carvões com estruturas majoritariamente microporosas e com ampla distribuição de poros podem ter limitada a sua aplicação como catalisadores (ROZANOV et al, 1990 apud DETONI, 2012).

Os carvões considerados mesoporosos, com menor distribuição de tamanho de poro, têm uma melhor resposta na catálise. Nesses carvões será recomendável também a presença de macroporos, pois, além de conter sítios ativos, possibilitam o transporte de moléculas de maior tamanho até os mesoporos (FRAGA, 2013).

O critério sobre a porosidade estabelecido pela IUPAC (1982), em função do diâmetro de poro, fica exposto na Figura 11.

Macroporos > 50 nm	Mesoporos > 2 nm e < 50 nm	Microporos < 2 nm
<p>MACROPOROS</p> 	<p>MESOPOROS</p> 	<p>MICROPOROS</p> 

**Figura 11: Classificação da porosidade segundo a IUPAC (Adaptado de FLORIDO, 2011).**

Todos os carvões possuem micro, meso e macroporos. É segundo o processo de fabricação e os oxidantes utilizados, que as proporções relativas dos diferentes tipos de poro variam dentro do mesmo carvão ativado (STACHIW, 2005 apud FLORIDO, 2011). Portanto, quando um carvão é considerado, por exemplo, microporoso, é porque, majoritariamente, contém poros desse tipo.

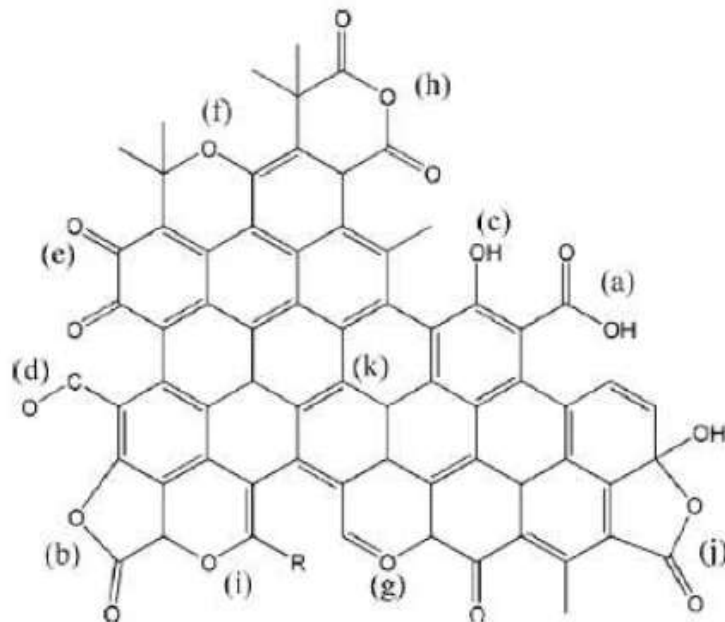
#### **GRUPOS DE SUPERFÍCIE**

A presença de grupos de superfície em carvões ativados é, em primeiro lugar, devida à matéria-prima utilizada na sua obtenção. Esses grupos permanecem na superfície derivados de imperfeições na etapa de carbonização. Em segundo lugar, podem ser oriundos da etapa de ativação ou de tratamentos posteriores, formando ligações químicas à superfície do carbono (GOLIN, 2007 apud FLORIDO, 2011).



Os grupos funcionais podem ser de tipo carbono-oxigênio, carbono-hidrogênio, carbono-halogênio e carbono-enxofre. A presença de qualquer desses grupos funcionais tem um efeito positivo na adsorção de metais (GOLIN, 2007 apud FLORIDO, 2011).

Dentre todos os grupos, os mais influentes são os grupos oxigenados, situados nas arestas das folhas de grafeno (BANSAL et al, 2005 apud FRAGA, 2013). A quantidade desses grupos, sempre presentes na superfície do carvão, pode ser acrescentada por processos oxidativos com ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, persulfato de amônio, hipoclorito de sódio em fase líquida e com oxigênio em fase gasosa (TOEBES et al, 2001 apud DETONI 2012). Na Figura 12, se apresentam os possíveis grupos oxigenados presentes na superfície dos carvões ativados.



**Figura 12: Grupos oxigenados presentes superfície do carvão ativado a) carboxílicos, b) lactona, c) hidroxila, d) carbonila, e) quinona, f) éter, g) pirona, h) anidrido carboxílico, i) cromeno, j) lactol, k) elétrons  $\pi$  no plano basal (SERP; FIGUEIREDO, 2009 apud FRAGA 2013).**

A superfície dos carvões ativados é tipicamente apolar, o que aumenta a sua afinidade com outros compostos apolares. Porém, a presença de grupos funcionais pode inverter a polaridade, conseguindo que a superfície do carvão ativado seja polar.

Os grupos de superfície também têm a capacidade de tornar o carvão ácido ou básico. Os grupos funcionais podem ser ácidos, neutros e básicos. Alguns grupos considerados ácidos são: carboxílicos, lactonas, hidroxilas e anidridos. Alguns dos grupos considerados básicos são: quinona, pirona, cromeno (FRAGA, 2013).

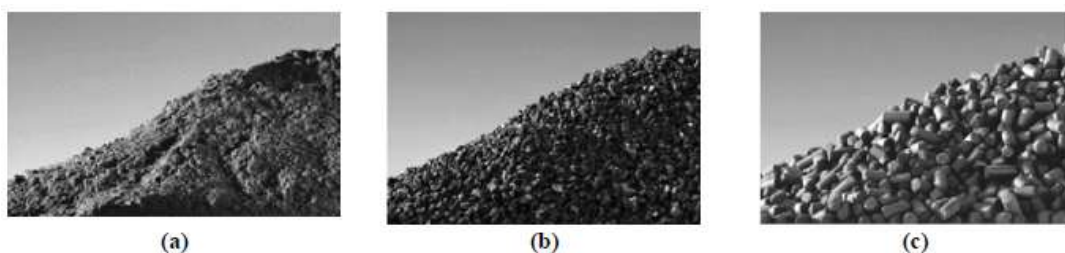
Os grupos de superfície, portanto, mudam a natureza química do carvão. Este fato é de muita importância, pois para a produção de catalisadores suportados, além de sítios acessíveis, é necessária reatividade química entre o suporte e o precursor inorgânico. Para obter uma ampla dispersão metálica será preciso a existência de atração eletrostática entre o precursor inorgânico e a superfície do carvão ativado (TOEBES et al, 2001 apud DETONI, 2012).

### **TIPOS DE CARVÕES ATIVADOS**

Existe uma ampla gama de carvões ativados comercializados preparados a partir de diferentes matérias-primas e pensados para diversas aplicações.

A área superficial dos carvões ativados comerciais está na faixa de 500-1500 m<sup>2</sup>/g. Esses carvões são produzidos, segundo o tamanho de partícula, em três formas diferentes: em pó (1-150µm), granulados (0.5-4mm) e extrudados (0.8-4mm) (CABOT NORIT).

Independentemente da forma na qual tenham sido preparados, as propriedades dos carvões são fundamentalmente similares. Essas propriedades dependem do tamanho do poro e da área de superfície interna dos poros, e não do tamanho global da partícula (CLARK; LYKINS JR., 1991 apud TOUMA, 2013).

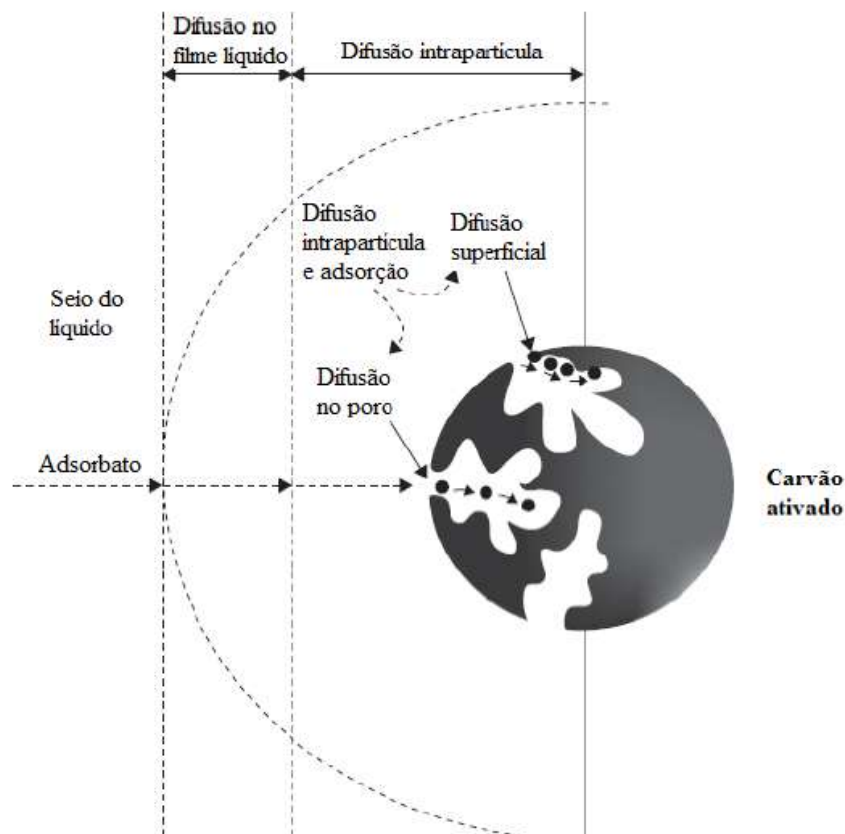


**Figura 13: Tipos de carvão ativado: (a) em pó; (b) granular; (c) extrudado (SHARMA, 2011 apud TOUMA, 2013).**

### 3.2.2. ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno que ocorre por forças atrativas produzidas na superfície dos sólidos. Quando partículas líquidas ou gasosas entram em contato com a superfície do sólido, são apresadas por forças de Van der Waals e mantidas na superfície do sólido, formando um filme ao redor do mesmo (BANSAL et al, 2005 apud FRAGA, 2013).

Tal fenômeno de superfície é desenvolvido por diferentes mecanismos. O primeiro passo corresponde à migração das partículas até as proximidades da partícula do carvão. Em seguida, essas partículas avançam através de uma camada de líquido que envolve ao adsorvente, até a entrada dos poros do sólido. O transporte através da camada líquida é de tipo difusivo. Por último, as partículas do adsorbato entram no interior do poro, aí depositando-se. O transporte até o interior dos poros é de tipo difusivo tanto ao longo da superfície do sólido como através do poro.



**Figura 14: Mecanismos de transporte do fenômeno de adsorção (CECEN; AKTAS, 2012 apud TOUMA, 2013).**

O fenômeno de adsorção pode ser dividido em dois tipos: a adsorção física ou fisissorção, e a adsorção química ou quimissorção. Porém, existem casos onde os dois tipos acontecem simultaneamente (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978 apud MACHADO, 2010).

A adsorção física é devida à presença de forças de Van der Waals, que conseguem prender as moléculas à superfície do carvão. A interação entre os átomos situados na superfície do sólido e as partículas do adsorvato é de natureza puramente eletrostática. Essas interações são de longo alcance, mas são relativamente fracas. A fisissorção é exotérmica e reversível, conseguindo estabelecer o equilíbrio rapidamente. A energia gerada durante esse tipo de adsorção é similar à entalpia de condensação.

Por outro lado, a quimissorção, é devida a interações de tipo químico. Durante essas interações tem lugar um reordenamento químico, como ocorreria numa reação, podendo acontecer troca ou compartilhamento de elétrons. Na adsorção química, a entalpia produzida é muito maior que no caso da adsorção física (VIZCARRA, 2003 apud MACHADO, 2010).

**Tabela 3: Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção (MC CASH, 2001 e RUTHVEN, 1984).**

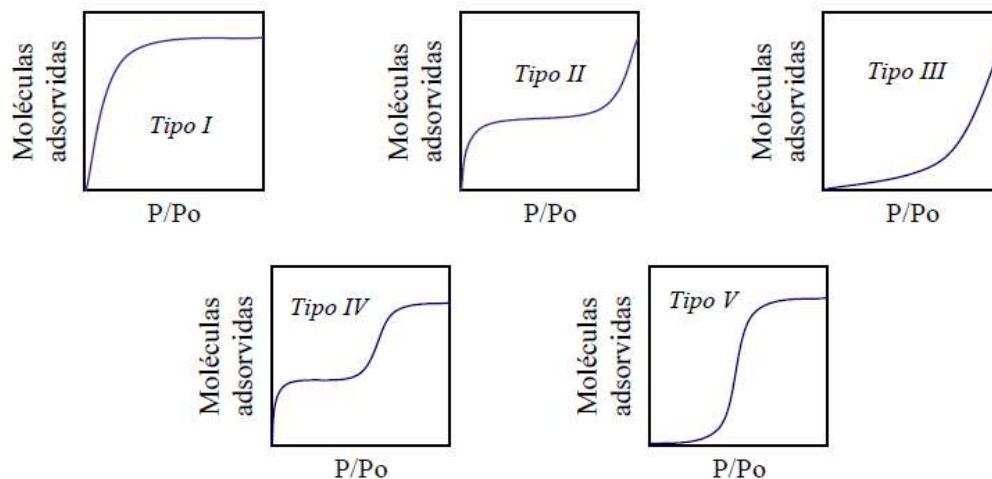
	<b>Adsorção Química</b>	<b>Adsorção Física</b>
Tipo de Forças atuantes	Forças Comparáveis às ligações químicas	Forças de Van der Waals
Calor de Adsorção ( $\Delta H_{ads}$ )	~ 40 – 1000 kJ/mol	~ 40 – 10 kJ/mol
Cinética de Ativação	Pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.	Não há transferência de elétrons embora possa haver polarização do adsorvato.
Número de Camadas	Monocamada	Multicamada
Reatividade Química	Pode causar mudanças na reatividade no adsorvato	Pequenas mudanças

## ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A classificação das isotermas de adsorção inclui seis tipos diferentes. As isotermas estão determinadas a partir do equilíbrio sólido-gás. Essas curvas têm como objetivo a estimação da distribuição do tamanho e volume de poros e a determinação da superfície específica (MANOCHA, 2003 apud FRAGA, 2013).

Essas isotermas podem ser classificadas segundo a interação intermolecular entre adsorvato e adsorvente, o tamanho de poros, o número de camadas adsorvidas e a energia envolvida durante a adsorção (FLORIDO, 2011).

A classificação apresentada na Figura 15 é chamada de BET, pois foi desenvolvida por os autores Brunauer, Eminett e Teller e mais tarde foi adotada pela IUPAC.



**Figura 15:** Classificação das isotermas de adsorção (P e Po são a pressão do gás (N<sub>2</sub>) e sua pressão de saturação, P/Po é a pressão relativa) (BRUNAUER, 1972 apud FLORIDO, 2011).

A classificação BET foi desenvolvida para um gás qualquer como adsorvato, e um sólido como adsorvente.

Nas isotermas de tipo I, estão associadas à adsorção em microporos. Essas definem o comportamento de carvões majoritariamente microporosos (RUTHVEN (1984) apud FLORIDO, 2011).

As isotermas de tipo II são características de adsorção com formação de multicamadas, em sólidos não-porosos ou macroporosos (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999 apud FRAGA, 2013).

Nas isotermas de adsorção do tipo III, existe formação de multicamadas desde baixas concentrações. São características de adsorventes com grande volume de microporos (RUTHVEN (1984) apud FLORIDO, 2011).

As isotermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos. A maiores pressões ocorre o fenômeno de histerese associado a uma grande quantidade de mesoporos (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999 apud FRAGA, 2013).

As isotermas do tipo V são características de adsorventes microporosos com formação de multicamadas desde baixas concentrações (RUTHVEN, 1984 apud FLORIDO, 2011).

### 3.2.3. SÓLIDOS ÁCIDOS

Os sólidos ácidos são catalisadores heterogêneos, que cumprem a teoria de Bronsted-Lowry, pois têm a capacidade de doar um hidrogênio ou de aceitar um par de elétrons (TANABE, 1970 apud FRAGA, 2013). Além disso, os sólidos ácidos devem possuir uma elevada acidez e estabilidade nas condições de reação (NAKAJIMA, HARA, 2012 apud FRAGA, 2013).

Alguns exemplos de sólidos ácidos são: carvões ativados sulfonados, minerais argilosos como a bentonita ou a caolinita, ácidos suportados como o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  suportado em sílica, resinas trocadoras de íons, misturas de óxidos como o  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ou materiais inorgânicos como o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (TANABE, 1970 apud FRAGA, 2013).

As zeólitas e as resinas poliméricas sulfonadas são os sólidos ácidos mais utilizados na atualidade (SHELDON; BEKKUM, 2008 apud FRAGA, 2013).

Os sólidos ácidos tem sido usados em diversos processos da indústria química tradicional, tais como: esterificações, craqueamento, hidrólises, alquilações de Friedel-Crafts, entre outros. Recentemente, esses catalisadores heterogêneos, estão sendo estudados para a produção de produtos químicos a partir de biomassa (ZHOU et al, 2011 apud FRAGA, 2013).

Alguns dos processos químicos de conversão de biomassa com uso de catalisadores sólidos ácidos são: a hidrólise, a liquefação, a pirólise ou a gaseificação (ZHOU et al, 2011).

Focando nos processos de hidrólise de celulose, na atualidade, a utilização de catalisadores sólidos ácidos se apresenta como uma excelente alternativa, conseguindo altas conversões em glicose (KOBAYASHI, 2011).

#### **CARVÕES FUNCIONALIZADOS.**

São vários os possíveis tratamentos superficiais aos quais os carvões ativados podem ser submetidos. Esses processos têm como objetivo introduzir grupos de superfície, os quais alteram a capacidade catalítica do carvão assim como algumas propriedades superficiais desses.

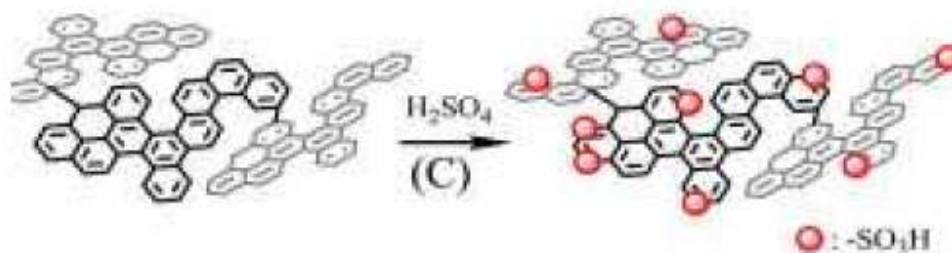
O tipo de grupos de superfície introduzidos dependerá da reação posterior a catalisar. Os processos de funcionalização de carvões mais utilizados são os de tipo oxidativo (FRAGA, 2013).

#### **CARVÕES ATIVADOS SULFONADOS**

A sulfonação é um tratamento superficial com enxofre, que visa a introdução de grupos sulfônicos  $\text{SO}_3\text{H}$  na superfície do carvão ativado. O bom desempenho dos carvões sulfonados em reações de catálise heterogênea ácidas é possível pelas modificações que a sulfonação faz sobre as características de adsorção do carvão. Além disso, o pH superficial do carvão também é modificado durante o tratamento (FRAGA, 2013).

Para introduzir os grupos sulfônicos, faz-se uma reação de sulfonação, na qual ocorre uma interação dos anéis aromáticos do carvão ativado com o agente sulfonante, em geral, ácido sulfúrico de pureza analítica. O mecanismo de reação seguido é de substituição eletrofílica (ALDANA PÉREZ et al, 2012 apud FRAGA, 2013).

A reação ocorre a temperaturas na faixa de 100-150°C, em atmosfera inerte ou com ar e com uma relação mássica típica entre o agente sulfonante e o carvão de 10 (FRAGA, 2013).



**Figura 16: Reação de sulfonação de carvão ativado (Adaptado de ALDANA-PÉREZ et al, apud FRAGA, 2013).**

Os fatores mais influentes na reação de sulfonação e, portanto, os que determinam a quantidade de grupos sulfônicos introduzidos, são as propriedades superficiais do carvão e o agente sulfonante utilizado.

Os carvões ativados, após sulfonação, tornam-se ácidos. Isso ocorre por conta da ionização dos grupos sulfônicos que atuam como ácidos fortes. Além disso, a superfície do carvão ativado apresenta outros grupos ácidos, de tipo ácido carboxílico (COOH) e fenólico (OH). Estes grupos também imprimem acidez superficial, mas de menor força que os grupos sulfônicos introduzidos durante a sulfonação (ALDANA-PÉREZ et al, 2012 apud FRAGA, 2013).

Os materiais sólidos orgânicos tem melhor desempenho como catalisadores ácidos que os sólidos inorgânicos, pois são mais hidrofóbicos. Esta característica dos carvões ativados facilita a catálise de hidrocarbonetos em dissolução aquosa (TIAN et al, 2011 apud FRAGA, 2013).

A reação de sulfonação pode ser feita em carvões que tenham sofrido preparações diferentes. Nesse sentido, podemos diferenciar os carvões segundo as temperaturas as quais foram carbonizados anteriormente. Assim, os carvões podem ser divididos em carvões ativados (calcinaados a temperaturas na faixa de 800-1000°C), materiais carbonizados a temperatura intermédias (temperaturas na faixa de 300-600°C) e, materiais carbonosos in natura. Estudos recentes demostram que os carvões não completamente calcinaados apresentam maior quantidade de grupos sulfonados estáveis (FRAGA, 2013).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAIS

#### 4.1.1. SELEÇÃO DOS CARVÕES DE TRABALHO

Foi realizado um levantamento de dados dos 16 carvões comerciais disponíveis no laboratório. Os carvões foram provenientes de dois fabricantes diferentes: Cabot Norit e Indústrias Químicas Carbomafra.

Todos os carvões são de origem vegetal, obtidos a partir da calcinação de materiais lignocelulósicos. Alguns dos carvões se encontravam em forma de grãos; outros, em forma de pó.

A partir dos dados levantados, foram selecionados dois carvões para a realização do estudo: os carvões do tipo C-141-S e C-147. Esses carvões serviram de suporte catalítico para a reação de hidrólise da celulose. Na Tabela 4 são apresentados alguns dos dados que foram determinantes na escolha dos carvões.

**Tabela 4: Dados utilizados durante a escolha dos carvões C-147 e C-141-S. Fonte: a autora.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>Fabricante</b>	<b>BET Surface (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>t-Plot micropore volume(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Total pore volume (cm<sup>3</sup>/g)</b>
C-147	Carbomafra	670,04	0,17	0,56
C-141-S	Carbomafra	780,70	0,35	0,40

O critério de seleção foi a porosidade, selecionando-os de maneira que suas porosidades fossem significativamente diferentes. O C-141-S, considerado microporoso, e o C-147, considerado mesoporoso, segundo o critério da IUPAC.

Adicionalmente, os dois carvões escolhidos são da marca Indústrias Químicas Carbomafra. Por ser uma industria brasileira, o custo destes carvões é inferior àqueles de propriedades similares da marca Cabot Norit, de origem holandesa.

De maneira a uniformizar o tamanho dos grãos dos dois carvões, ambos foram moídos e passados por duas peneiras: (1) peneira em aço Inox ASTM 100 MESH/TYLER 100, com abertura 0,150mm; e (2) peneira em aço Inox ASTM 170 MESH/TYLER 170, com abertura de 0,090mm. Obtiveram-se, portanto, grãos que variam de 0,150mm a 0,090mm.

#### 4.1.2. SULFONAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Os dois carvões ativados escolhidos foram sulfonados com ácido sulfúrico 95-97% P.A., de densidade 1,84kg/l, da marca Vetec Química Fina. Todas as lavagens foram realizadas com água deionizada.

#### 4.1.3. HIDRÓLISE DE CELOBIOSE

Na hidrólise com sólido ácido foram utilizados os reagentes celobiose 98%, da marca Vetec Química Fina, e água deionizada. Como catalisadores foram usados os carvões C-147 e C-141-S sulfonados às três temperaturas selecionadas.

## 4.2. PROCEDIMENTOS

### 4.2.1. CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização dos carvões ativados foram realizados os seguintes testes.

#### **TEOR DE CINZAS OU ASH CONTENT**

Para a sua medida, os carvões foram submetidos a temperaturas próximas aos 600°C durante 4 horas. Foram pesados 2g aproximadamente de cada carvão e estes foram colocados no interior do forno abastecido com ar. Após o tempo de calcinação, os carvões foram retirados do forno e pesados imediatamente. A massa restante é composta por materiais inorgânicos (cinzas) presentes nos carvões.

#### **MEDIDA DO pH**

Para a medida do pH, foram colocados 0,5g do carvão em um frasco junto a 5g de água deionizada, mantendo a proporção de 10g para 1g. O recipiente foi fechado e assim mantido por 24 horas. Passadas as 24h, usou-se um medidor de pH (marca Hanna Instruments modelo HI 253 com eletrodo de vidro) para a obtenção dos valores do pH das diferentes amostras.

#### **MEDIDA DOS GRUPOS ÁCIDOS**

A medida de grupos ácidos foi feita para determinar a quantidade de SO<sub>3</sub>, COOH e OH presentes no carvão após a sulfonação. Para tal, em primeiro lugar, foram preparados 20ml de uma solução 0,01M de hidróxido de sódio a partir de hidróxido de sódio P.A. em micro-pérolas da marca Vetec Química Fina.

Em seguida, foram pesados 0,04g de carvão e misturados com os 20ml da dissolução básica. Agitou-se a mistura a temperatura ambiente durante 4 horas. Depois da agitação, separou-se a fase líquida com filtro de papel e retirou-se uma alíquota de 10ml. Esta alíquota foi titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,01M, usando como indicador fenolftaleína. A dissolução 0,01M de HCl foi preparada no laboratório a partir de uma solução de HCl concentrada a 37% p/p, da marca Vetec Química Fina. Por não ser a fenolftaleína um indicador suficientemente preciso, verificou-se que o pH era neutro utilizando papel de medida de pH.

### **ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO**

A análise textural foi conduzida por adsorção de nitrogênio a 77K para determinação de área específica em equipamento ASAP 2400 da Micrometrics. As amostras foram pré-tratadas a 400°C em vácuo antes da realização dos experimentos.

A superfície específica, o volume de poros e o diâmetro médio de poros foram determinados pelo método de Brunauer, Emmet e Teller (BET), a área e volume de microporos foi obtida pelo método t-plot e a distribuição do volume de poros pelo método BJH.

### **ANÁLISE ELEMENTAR CHNSO**

O ensaio CHNS foi feito no equipamento ThermoFinnigan FLASH EA1112 ou FISIONS EA 1110 para se determinar a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio da amostra de catalisador gasto. A amostra é colocada em um reator de quartzo onde é feita a combustão da amostra, que é finalizada em um leito de óxido de cromo, gerando alguns compostos, tais como: NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, e gases ácidos. Os gases gerados passam por um leito com cobre metálico para redução a N<sub>2</sub> e óxidos nitrosos, enquanto os gases ácidos são adsorvidos em uma camada de óxido de cobalto revestido com prata. Sendo assim, os gases efluentes, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O são analisados em cromatógrafo a gás, equipado com uma coluna Porapak e um detector de condutividade térmica (TCD).

No caso da análise do oxigênio, ocorre a pirólise da substância no reator contendo carbono metalizado (catalisador). São gerados os gases N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO e gases ácidos. Caso a substância analisada contenha halogênios serão formados HF, HCl etc. Os gases ácidos são retidos no filtro de adsorção. Na coluna cromatográfica o CO é separado dos outros gases e quantificado como oxigênio.

### **FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)**

A análise semi-quantitativa dos elementos por Fluorescência de Raios X foi realizada no equipamento PANalytical MagiX PRO equipado com tubo de Rh de 4kW.

As amostras foram moídas, peneiradas em peneira granulométrica ABNT nº 325, e secas em estufa a 125°C por 1h. Após essa etapa, preparou-se uma mistura com 0,5 g de amostra e 4,5g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> P.A. Essa mistura foi prensada (ATLAS Power T25, da Specac) a 20 ton por 1min, gerando a pastilha empregada na análise.

### **DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)**

Verificou-se a cristalinidade dos carvões sulfonados obtidos através de difração de raios X (DRX) empregando-se o difratômetro Rigaku Miniflex II, com tubo de Cu e monocromador, com velocidade de 2°/min e variação de ângulo de 5° a 90°. Os dados foram confrontados com os perfis JCPDS das fases cristalinas.

### **ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO**

Foram preparadas pastilhas em KBr das amostras de carvão e analisadas na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> do infravermelho médio. Para isso, utilizou-se o espectrômetro (FT-IR) Thermo Fisher AVATAR 360 com detector de DTGS-KBr, fonte de infravermelho EverGlo, divisor de feixe de KBr e suporte para pastilhas de KBr. Os resultados foram obtidos através de uma média de 32 espectros, 4 cm<sup>-1</sup> de resolução e utilizando o ar atmosférico como referência.

### **ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**

A análise termogravimétrica foi feita empregando-se o método ASTM E1131, com programação de temperatura ambiente até 1000°C, com taxa de 20°C/min e vazão de nitrogênio igual a 50ml/min.

#### 4.2.2. SULFONAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

A sulfonação dos carvões foi feita para distintas temperaturas: 120, 160 e 200°C.

##### PROCEDIMENTO

Foram pesados cerca de 10g do carvão e colocados num béquer junto com 100g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95-97% de pureza. O béquer com massa reacional foi colocado dentro de um banho de silicone. A hélice do agitador foi colocada dentro do béquer com a massa reacional e dentro do béquer foi colocada uma mangueira conectada a linha de N<sub>2</sub> para ter atmosfera inerte. O béquer foi, então, coberto com filme PVC. Ligou-se o aquecimento da placa com o *setpoint* escolhido e a agitação e, enfim, a massa reacional foi mantida nessas condições durante 6 horas.

Após as 6 horas a massa reacional foi filtrada. O aparato de filtração incluía: bomba de vácuo, Kitasato e funil de Buchner com 3 papéis de filtro de fibra de vidro. Uma vez montado o aparato de filtração, a massa reacional foi transferida para o funil de Buchner, ligou-se a bomba de vácuo e se filtrou o líquido ainda existente. Em seguida, iniciou-se a lavagem, que foi feita com água destilada. A água foi despejada na massa reacional com a bomba de vácuo ligada e a cada dois litros o pH da água foi aferido até estar próximo de 7, utilizando papel de medida de pH. Depois de lavado o carvão obtido foi colocado para secagem na estufa a 110°C durante 4 horas.



**Figura 17: Aparelho usado para reações de sulfonação. Fonte: a autora.**

### 4.2.3. HIDRÓLISE DA CELOBIOSE

A hidrólise da celobiose foi feita para os dois carvões selecionados, C-147 e C-141-S, sulfonando cada um deles a três temperaturas diferentes, 120, 160, 200°C. A hidrólise da celobiose foi feita utilizando, portanto, 6 catalisadores diferentes.

#### PROCEDIMENTO

Foram adicionamos 10g de água deionizada e aproximadamente 1g de celobiose. Não foi possível dissolver a celobiose agitando a solução manualmente. Logo, para obter uma perfeita solubilização, a solução foi aquecida lentamente. Esperou-se até a solução esfriar. Retirou-se uma alíquota de 0,5g da solução aquosa de celobiose. O catalisador foi macerado até que se obteve um pó fino e homogêneo, que foi secado, deixando o mesmo dentro do forno a 80°C por 24 horas.

Em seguida, foi adicionada uma quantidade suficiente do catalisador, de modo que a massa deste representasse 4,5% da massa da solução aquosa de celobiose no Erlenmeyer. Foi colocado um agitador magnético dentro da solução. Por outro lado, foi colocado um banho de silicone e preaquecido até 110°C. O Erlenmeyer foi introduzido no banho de silicone e foi preso a um condensador. O sistema foi deixado com temperatura e agitação constante por 24 horas.

Após 24 horas, a solução foi mantida em repouso para que a mesma resfria-se e o produto decanta-se. Após decantar, a fase líquida foi filtrada utilizando bomba de vácuo, kitasato e papel de fibra de vidro.



**Figura 18:** Aparelho usado para reação de hidrólise. Fonte: a autora.

## **CROMATOGRAFIA LÍQUIDA (HPLC)**

As alíquotas obtidas durante o processo da hidrólise da celobiose foram analisadas por meio de HPLC para a determinação da concentração de celobiose e glucose presente nas alíquotas.

Procedimento:

O equipamento utilizado foi um HPLC agilent technologies série 1100 com amostrador termostaticado da série 1260. O equipamento possui: degasser, bomba binária, amostrador termostaticado, compartimento de coluna (com temperatura máxima de forno de 80°C), detector DAD (comprimento de onda utilizado 280nm) e detector RID (índice de refração).

A coluna cromatográfica empregada nas análises foi AMINEX HPX 87-H, sendo possível detectar não só os carboidratos como também ácidos orgânicos e inibidores (5-HMF e 2-furaldeído).

O método empregado utilizou as seguintes condições:

- Fase móvel: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mM
- Vazão: 0,7ml/min
- Temperatura da coluna: 65°C
- Tempo de corrida: 65min

## **CÁLCULO DE CONVERSÃO DE CELOBIOSE**

Após a reação da celobiose os cálculos foram realizados da seguinte maneira:

- Cálculo da conversão de celobiose foi feito utilizando a seguinte equação:

$$X_{CB} = \frac{C_{CBi} - C_{CBf}}{C_{CBi}} * 100$$

Onde  $C_{CBi}$  e  $C_{CBf}$  são as concentrações inicial e final da celobiose na solução.

- Cálculo da seletividade da glicose foi feito utilizando a seguinte equação:

$$S_{GLI} = \frac{C_{GLI}}{C_{CBi} - C_{CBf}} * 100$$

Onde  $C_{GLI}$  é a concentração de glicose após a hidrólise.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste apartado são apresentados os resultados considerados de maior relevância.

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS SEM SULFONAR

Foi feita a caracterização dos carvões ativados C-141-S e C-147, ambos da marca brasileira Carbomafra.

Os carvões apresentaram diferenças nas suas caracterizações, pois foram obtidos por processos de pirólise e ativação sob condições diferentes.

#### 5.1.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os dois carvões foram classificados pela técnica de difração de raios X para identificação de compostos cristalinos.

O carvão C-141-S, bem como o carvão C-147, foram classificados como amorfos, tendo este último o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) como componente minoritário.

#### 5.1.2. COMPOSIÇÃO ATÔMICA

A composição atômica dos carvões ativados sem sulfonar foi determinada utilizando as técnicas de análise elementar NCHS-O e semi-quantitativa de difração de raios X.

COMPOSIÇÃO ATÔMICA DO CARVÃO C-141-S:

**Tabela 5: Análise elementar NCHS-O para o carvão C-141-S.**

<b>Analito</b>	<b>% mássica</b>
Nitrogênio	<0,3
Carbono	75,5
Hidrogênio	2,5
Enxofre	<0,3
Oxigênio	5,4

**Tabela 6: Análise semi-quantitativa de difração de raios X para o carvão C-141-S.**

<b>Analito</b>	<b>% mássica</b>
K	46
Si	7,3
Ca	7,0
Cl	2,5
S	2,2
Na	1,8
P	1,6
Mg	1,4
Al	1,4

COMPOSIÇÃO ATÔMICA DO CARVÃO C-147:

**Tabela 7: Análise elemental NCHS-O para o carvão C-147.**

<b>Analito</b>	<b>% mássica</b>
Nitrogênio	0,4
Carbono	80,1
Hidrogênio	2,0
Enxofre	<0,3
Oxigênio	9,9

**Tabela 8: Análise semi-quantitativa de difração de raios X para o carvão C-147.**

<b>Analito</b>	<b>% mássica</b>
Cl	26
Si	23
Al	4,6
Ca	4,0
Fe	1,8
K	1,7
Ti	1,1
S	0,9
Mg	0,5
P	0,2

### 5.1.3. PROPRIEDADES TEXTURAIAS

Dentre as propriedades texturais analisadas, as mais representativas foram a área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), a área de microporos ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) e o tamanho de poro ( $\text{Å}$ ).

**Tabela 9: Análise das propriedades texturais dos carvões C-141-S e C-147.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>Área BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>t-plot Micropore Área (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>Tamanho médio de poro (<math>\text{Å}</math>)</b>
C-141-S	780,7	684,49	20,75
C-147	670,04	365,36	33,59

Observa-se que o carvão C-141-S tem maior área BET que o carvão C-147. A priori, espera-se que uma maior área superficial gere maior atividade catalítica. Tendo mais área superficial o lugar disponível para a colocação dos grupos sulfônicos é maior, sendo os grupos  $\text{HSO}_3$  os responsáveis pela catálise da reação.

Observa-se também que o carvão C-141-S tem uma maior porcentagem de microporos e um tamanho médio de poro menor se comparado ao carvão C-147. Por isso, a priori, é esperado que o carvão C-141-S tenha um pior desempenho como catalisador, pois os microporos não oferecem tamanho suficiente para a colocação dos grupos sulfônicos e a posterior entrada das moléculas de celobiose. Os carvões com ampla presença de mesoporos oferecem melhores desempenhos neste sentido, como é o caso do carvão C-147.

### 5.1.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A superfície específica dos carvões foi obtida pela técnica de adsorção de nitrogênio.

Observa-se, na Figura 19, que a isoterma obtida para o carvão C-141-S pode ser classificada como tipo I, isoterma própria de materiais microporosos. Esta classificação é, portanto, coerente com o carvão C-141-S considerado microporoso.

No caso do carvão C-147, a isoterma mostrada pode ser classificada como tipo IV, sem platô em altas pressões. A presença de histerese costuma estar associada à mesoporosidade. As isotermas do tipo IV são próprias de carvões ativos com micro e mesoporos, logo esta classificação é coerente com o carvão C-147, carvão mesoporoso.

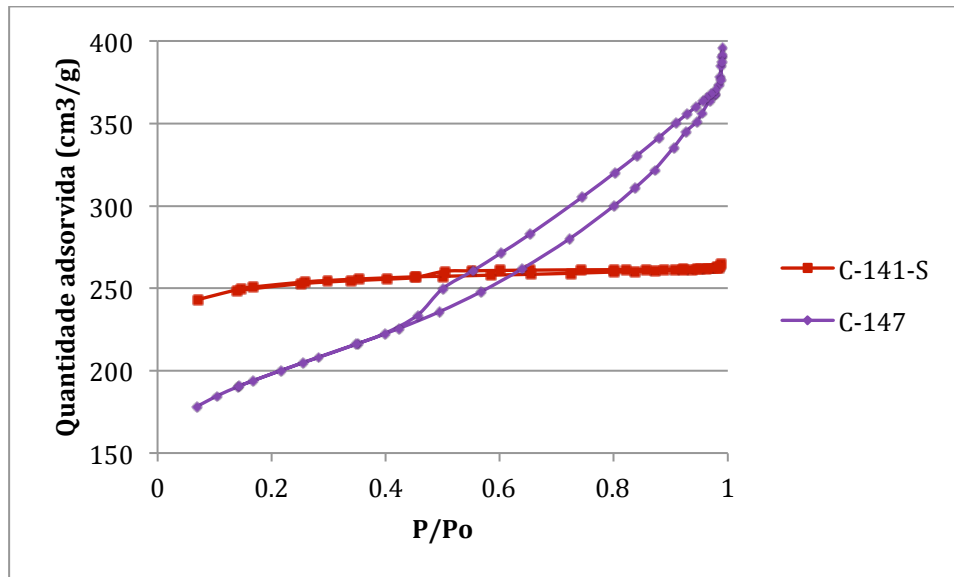


Figura 19: Isotermas de adsorção de nitrogênio (77K) dos carvões C-141-S e C-147. Fonte: a autora.

### 5.1.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica foi feita em atmosfera inerte.

#### TGA PARA O CARVÃO C-141-S

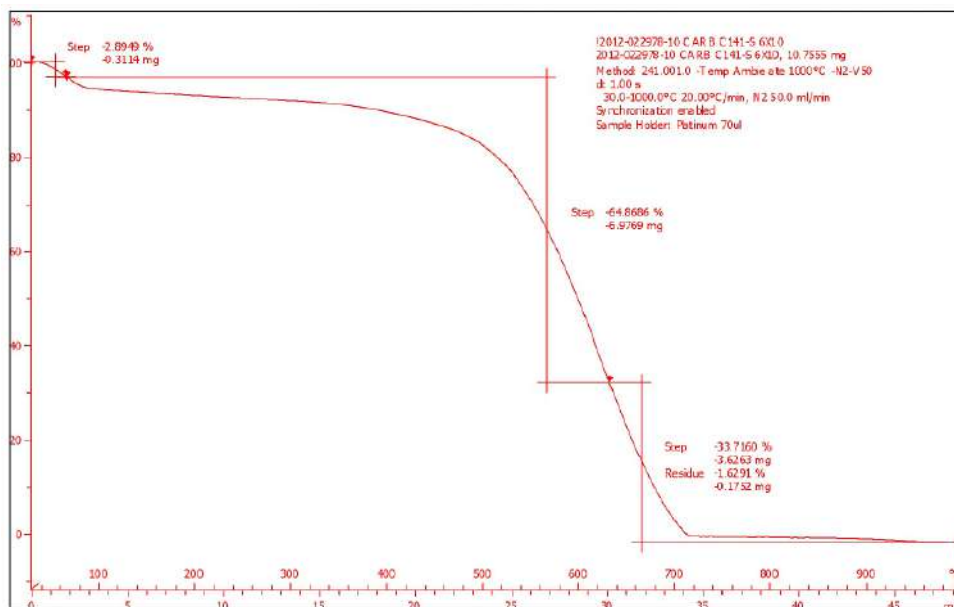


Figura 20: TGA atmosfera em inerte do carvão C-141-S.

Da Figura 20 destaca-se a grande perda de massa que experimenta o carvão ao redor de 500°C. Durante a queda, o ponto de máxima inclinação está sobre 650°C, o que indica que o carvão foi carbonizado a temperaturas ao redor de 650°C.

## ANÁLISE TGA PARA O CARVÃO C-147

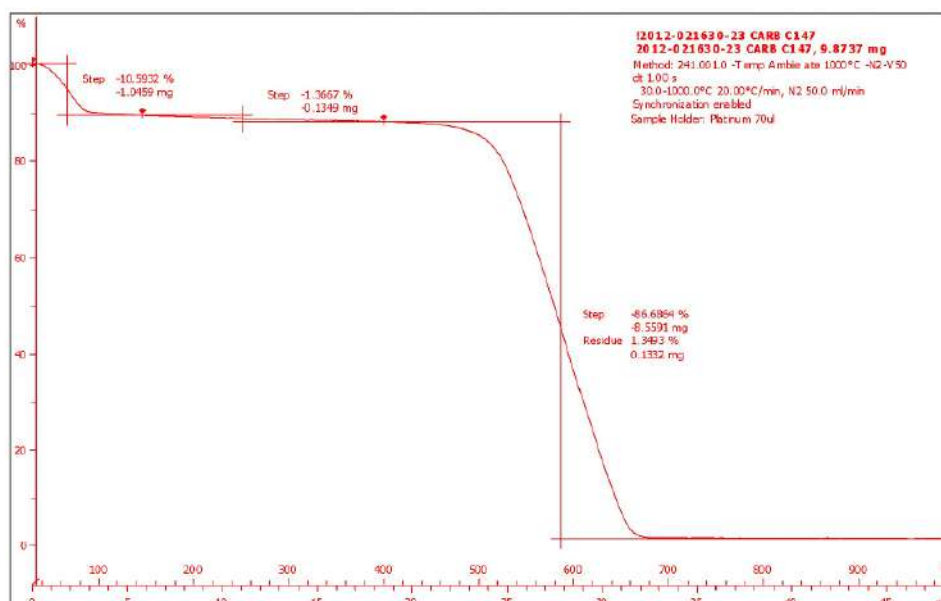


Figura 21: TGA em atmosfera inerte do carvão C-147.

Observa-se na Figura 21 o mesmo fenômeno que no caso do carvão ativado C-141-S. Para o carvão C-147, a perda de massa também começa ao redor de 500°C. Durante a queda, o ponto de máxima inclinação está sobre os 600°C, o que indica que o carvão foi pirolisado a temperaturas ao redor de 600°C.

Comparando os dois carvões, a temperatura de carbonização do carvão C-141-S foi ligeiramente inferior que no caso do carvão C-147.

### 5.1.6. TEOR DE CINZAS

As porcentagens de cinzas presentes em cada carvão são apresentadas na Tabela 10. Nesta, nota-se que o teor de cinzas pouco varia entre os diferentes carvões, sendo levemente superior para o carvão C-147.

Tabela 10: Teor de cinzas (% mássica) dos carvões C-141-S e C-147.

Carvão Ativado	Teor de Cinzas (% mássica)
C-141-S	2,11
C-147	3,23

### 5.1.7. MEDIDA DO PH SUPERFICIAL

Foram medidos os valores do pH superficial dos dois carvões, os valores medidos são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11: Medida do pH superficial dos carvões C-141-S e C-147.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>pH Superficial</b>
C-141-S	10,62
C-147	5,67

Observa-se que o carvão C-141-S tem pH superficial básico. No caso do carvão C-147 o pH superficial é ácido. Espera-se que esta notável diferença não seja relevante no desempenho catalítico dos carvões, pois os carvões serão sulfonados posteriormente em presença de ácido sulfúrico (P.A.). É esperado que o ácido sulfúrico tenha força suficiente para tornar as superfícies dos carvões ácidas.

### 5.1.8. MEDIDA DOS GRUPOS ÁCIDOS

Foi medida a quantidade de grupos ácidos presentes na superfície dos carvões ativados C-141-S e C-147. Essa é uma medida relevante, pois os grupos ácidos são os responsáveis pela atividade catalítica do carvão.

**Tabela 12: Medida da quantidade de grupos ácidos presentes na superfície dos carvões ativados C-141-S e C-147.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>Grupos Ácidos (mmol/g)</b>
C-141-S	0,49
C-147	0,60

Os carvões sem sulfonar não apresentam grupos ácidos sulfônicos, mas contém outros grupos oxigenados ácidos, tais como OH e COOH, oriundos da biomassa utilizada na obtenção do carvão. Esses grupos oxigenados são fundamentais para o bom desempenho catalítico do carvão, pois ajudam os grupos sulfônicos durante a quebra da ligação 1,4'- $\beta$ -glicosídica.

Nota-se que o carvão ativado C-147 apresenta maior quantidade de grupos ácidos que o carvão ativado C-141-S. Esse fato situa o carvão C-147 numa posição de destaque, pois espera-se que a maior quantidade de grupos ácidos maior desempenho catalítico do carvão e, portanto, maiores conversões.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS SULFONADOS

### 5.2.1. COMPOSIÇÃO ATÔMICA

A composição atômica dos carvões ativados sulfonados foi determinada utilizando a técnica de análise elementar NCHS-O.

#### CARVÃO C-141-S SULFONADO A 120°C

Tabela 13: Composição Atômica do carvão C-141-S sulfonado a 120°C.

<b>Analito</b>	<b>% mássica</b>
Nitrogênio	<0,3
Carbono	79,5
Hidrogênio	1,2
Oxigênio	17,7

#### CARVÃO C-141-S SULFONADO A 160°C

Tabela 14: Composição Atômica do carvão C-141-S sulfonado a 160°C.

<b>Analito</b>	<b>% mássica</b>
Nitrogênio	<0,3
Carbono	75,7
Hidrogênio	1,2
Oxigênio	21,6

#### CARVÃO C-141-S SULFONADO A 200°C

Tabela 15: Composição Atômica do carvão C-141-S sulfonado a 200°C.

<b>Analito</b>	<b>% mássica</b>
Nitrogênio	<0,3
Carbono	76,8
Hidrogênio	0,8
Oxigênio	14,5

#### CARVÃO C-147 SULFONADO A 120°C

Tabela 16: Composição Atômica do carvão C-147 sulfonado a 120°C.

<b>Analito</b>	<b>% mássica</b>
Nitrogênio	<0,3
Carbono	73,6
Hidrogênio	1,2
Oxigênio	18,4

### **CARVÃO C-147 SULFONADO A 160°C**

**Tabela 17: Composição Atômica do carvão C-147 sulfonado a 160°C.**

<b>Analito</b>	<b>% mássica</b>
Nitrogênio	<0,3
Carbono	72,6
Hidrogênio	1,2
Oxigênio	19,8

### **CARVÃO C-147 SULFONADO A 200°C**

**Tabela 18: Composição Atômica do carvão C-147 sulfonado a 200°C.**

<b>Analito</b>	<b>% mássica</b>
Nitrogênio	<0,3
Carbono	72,0
Hidrogênio	1,5
Oxigênio	21,4

Observa-se como para os carvões ativados sulfonados, os teores de enxofre não são apresentados pela técnica de análise elementar NCHS-O. O motivo é que essa técnica não oferece uma precisão suficiente. Os teores de enxofre dos carvões sulfonados foram calculados pela análise termogravimétrica.



## 5.2.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

### TGA PARA O CARVÃO C-141-S SULFONADO A 120, 160 E 200°C.

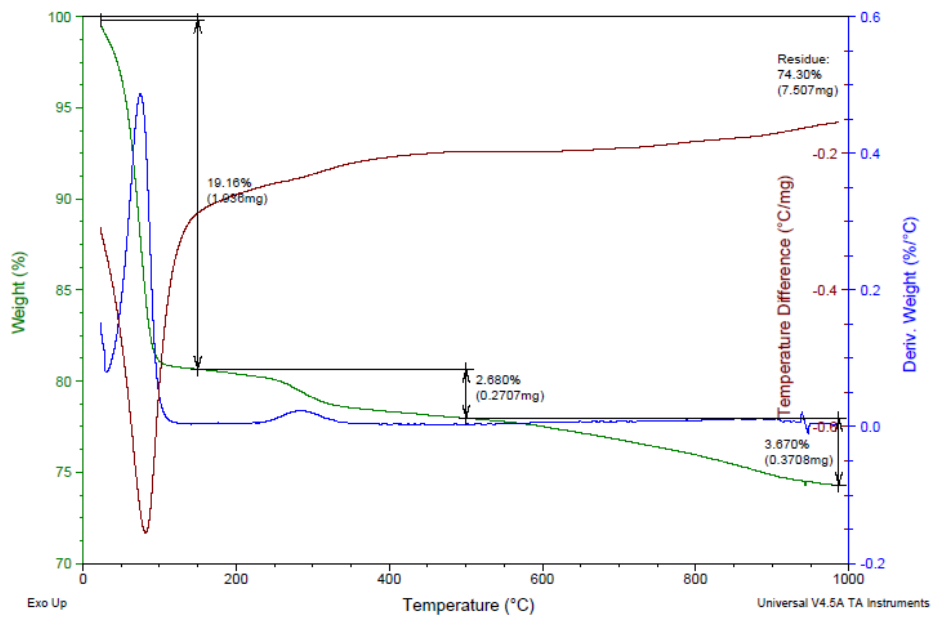


Figura 22: Análise termogravimétrica do carvão C-141-S sulfonado a 120°C.

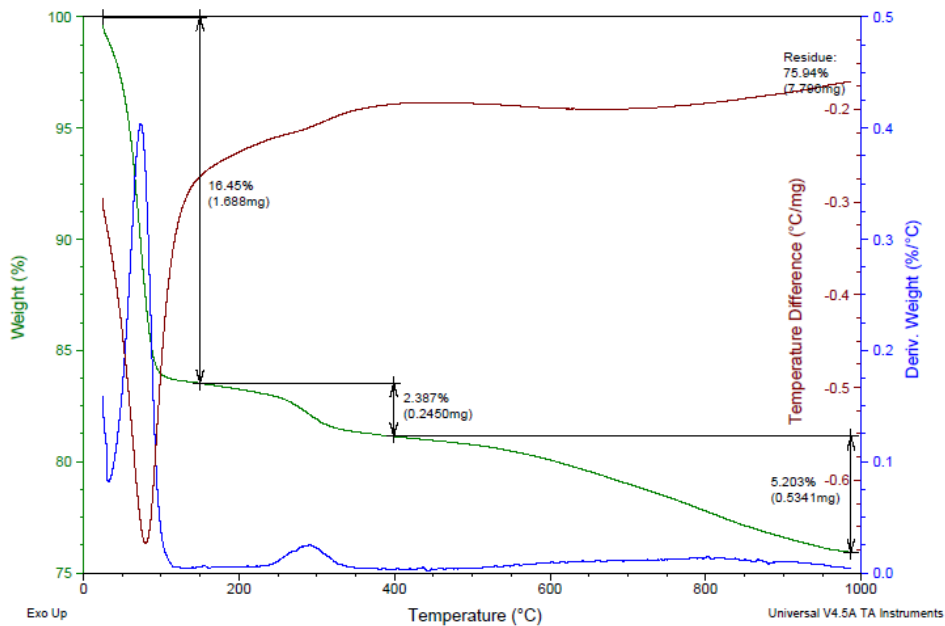


Figura 23: Análise termogravimétrica do carvão C-141-S sulfonado a 160°C.

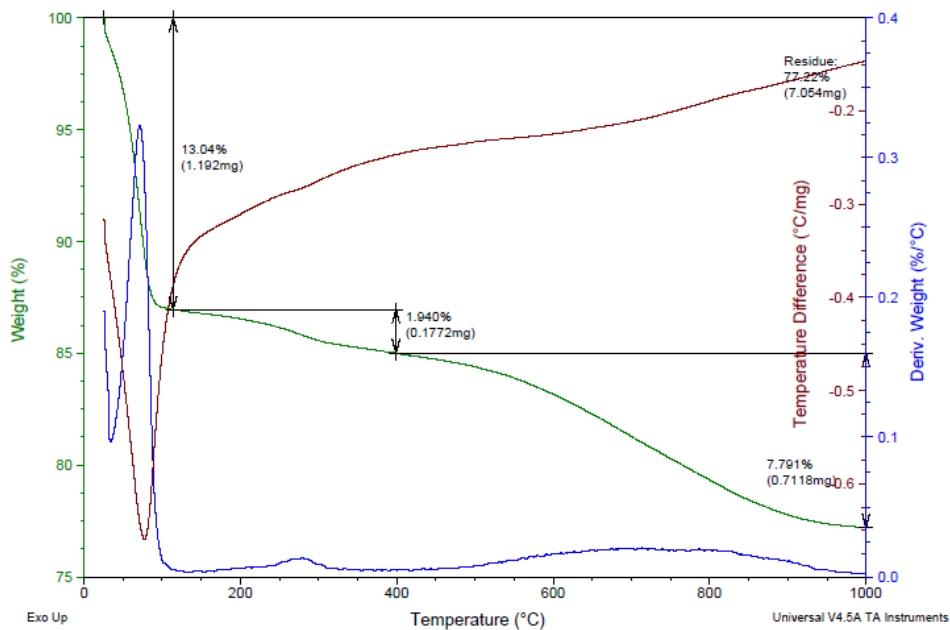


Figura 24: Análise termogravimétrica do carvão C-141-S sulfonado a 200°C.

TGA PARA O CARVÃO C-147 SULFONADO A 120, 160 E 200°C.

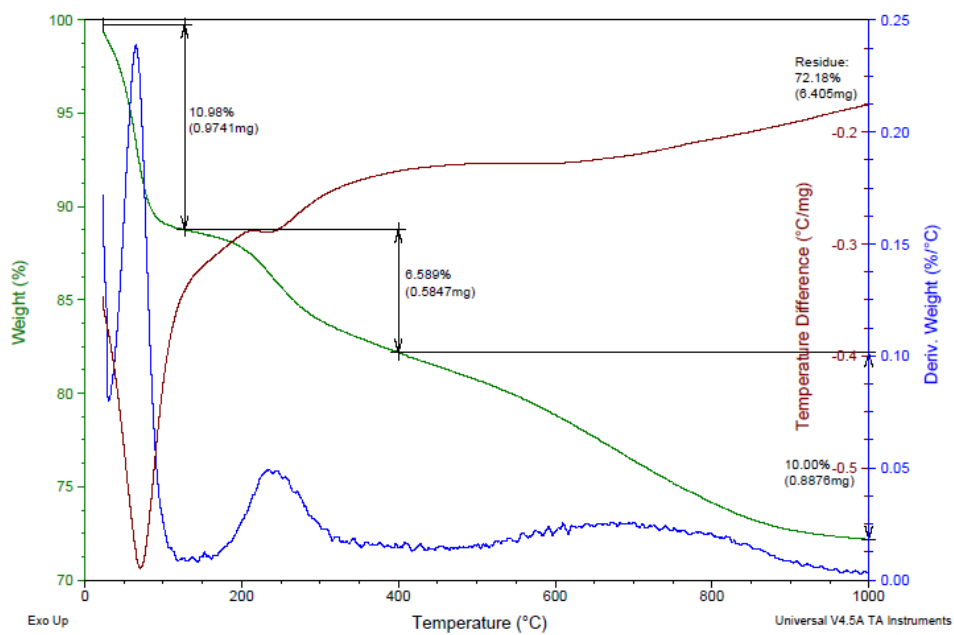
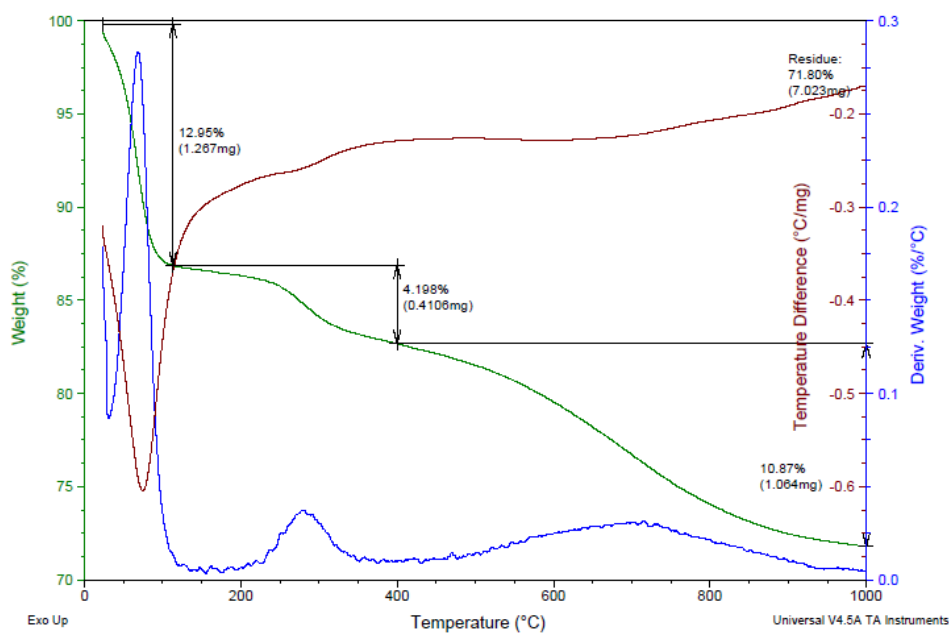
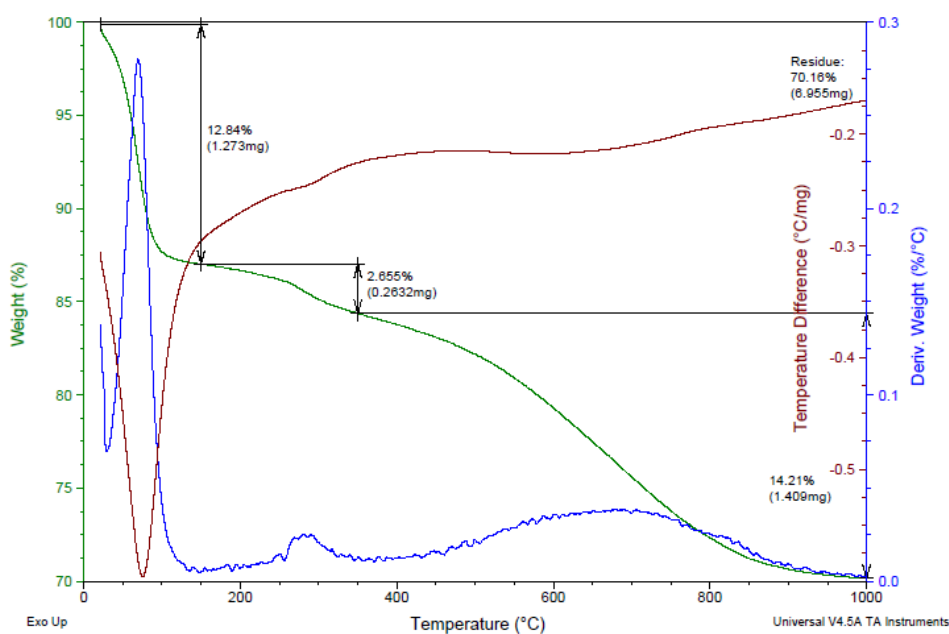


Figura 25: Análise termogravimétrica do carvão C-147 sulfonado a 120°C.



**Figura 26: Análise termogravimétrica do carvão C-147 sulfonado a 160°C.**



**Figura 27: Análise termogravimétrica do carvão C-147 sulfonado a 200°C.**

Nota-se que em todas as análises termogravimétricas se observa uma queda de massa ao redor dos 300-350°C. A partir do valor dessas diminuições de massa foi calculado o teor de enxofre presente nos carvões, pois se supõe que só podem ser oriundas da saída dos grupos sulfônicos do carvão por efeito da temperatura. Os teores de enxofre obtidos são apresentados para o carvão C-141-S e C-147 na Tabela 19 e na Tabela 20, respectivamente.

**Tabela 19: Teor de enxofre (%) presente no carvão sulfonado C-141-S a 120, 160 e 200°C.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>T de Sulfonação (°C)</b>	<b>Teor de Enxofre (%)</b>
C-141-S	120	1,07
C-141-S	160	0,95
C-141-S	200	0,77

**Tabela 20: Teor de enxofre (%) presente no carvão sulfonado C-147 a 120, 160 e 200°C.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>T de Sulfonação (°C)</b>	<b>Teor de Enxofre (%)</b>
C-147	120	2,6
C-147	160	1,7
C-147	200	1

Observa-se como para os dois carvões os teores de enxofre diminuem com a temperatura, logo, a maior temperatura de sulfonação os carvões apresentam menor teor de enxofre.

### 5.2.3. PROPRIEDADES TEXTURAIIS

Na Tabela 21 são apresentadas as propriedades texturais do carvão C-141-S após sulfonação.

**Tabela 21: Propriedades texturais do carvão C-141-S sulfonado a 120, 160 e 200°C.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>Temperatura Sulfonação (°C)</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>t-plot Micropore Área (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Tamanho médio de poro (Å)</b>
C-141-S	120	846,57	724,36	19,94
C-141-S	160	628,53	526,2	20,21
C-141-S	200	562,98	465,25	20,44

A partir das propriedades texturais do carvão C-141-S, microporoso, observa-se que ao submeter o carvão a temperaturas de sulfonação mais elevadas, provoca-se uma destruição da superfície específica. A priori, este efeito é negativo para a obtenção de maiores conversões na hidrólise, pois uma menor área superficial supõe menos lugar para a aderência dos grupos sulfônicos.

**Tabela 22: Propriedades texturais do carvão C-147 sulfonado a 120, 160 e 200°C.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>Temperatura Sulfonação (°C)</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>t-plot Micropore Área (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Tamanho médio de poro (Å)</b>
C-147	120	363,58	157,53	35,6
C-147	160	551,5	293,32	32,66
C-147	200	559,51	297,89	32,37

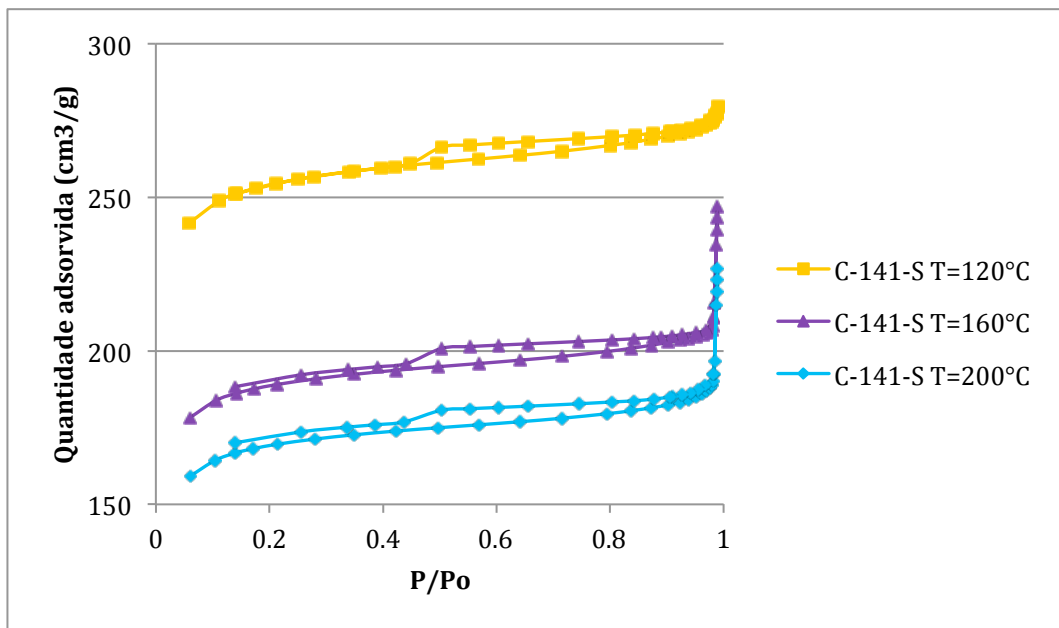
No caso do carvão C-147, mesoporoso, não se observa uma diminuição da área superficial com o aumento da temperatura de sulfonação, pelo contrário, a superfície aumenta com a temperatura.

#### 5.2.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A superfície específica dos carvões foi medida por adsorção de nitrogênio. Apartir das medidas tomadas durante a determinação da superfície específica constroem-se as isotermas de adsorção.

A partir da representação das isotermas de adsorção observa-se como o carvão C-141-S sulfonado a 120°C apresenta as quantidades de nitrogênio adsorvidas mais elevadas. Nota-se que a capacidade de adsorção do carvão C-141-S sulfonado diminui com o aumento da temperatura de sulfonação.

As três isotermas mostradas podem ser classificadas como tipo IV, sem platô em altas pressões, próprias de carvões ativados mesoporos.



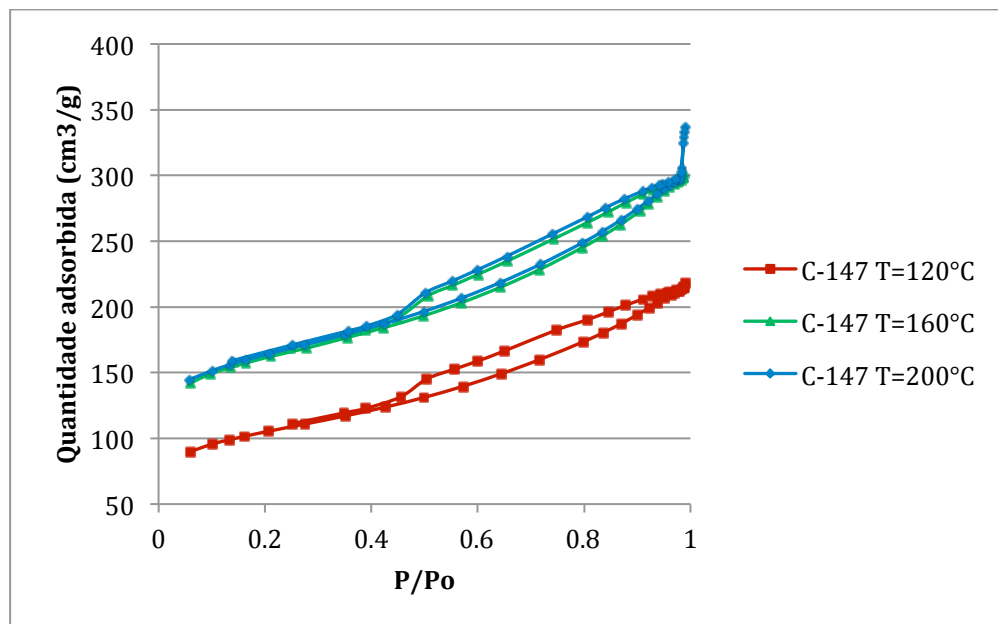
**Figura 28:** Isoterma de adsorção de nitrogênio (77K) do carvão C-141-S sulfonado 120, 160 e 200°C. Fonte: a autora.

Nota-se que a sulfonação torna o carvão C-141-S mesoporo, sendo que a isoterma obtida para esse carvão sem sulfonar era de tipo I, própria de carvões microporosos.

Portanto, o carvão C-141-S, após sulfonação, deixa de ser microporoso para ser classificado como mesoporoso.

No caso do carvão C-147 sulfonado a 120°C, visto na Figura 29, se observam menores quantidades de nitrogênio adsorvido. No caso do carvão C-147 sulfonado a 160 e 200°C, as isotermas de adsorção estão quase superpostas, sendo ligeiramente superior no caso do carvão C-147 sulfonado a 200°C.

As três isotermas mostradas também podem ser classificadas como tipo IV, sem platô em altas pressões, próprias de carvões ativados com presença de micro e mesoporos.



**Figura 29: Isotermas de adsorção de nitrogênio (77K) do carvão C-147 sulfonado a 120, 160 e 200°C. Fonte: a autora.**

Por último, na Figura 30 são apresentadas as isotermas dos carvões C-141-S e C-147 todas num mesmo gráfico, com o objetivo de comparar as isotermas de adsorção dos dois carvões entre si.

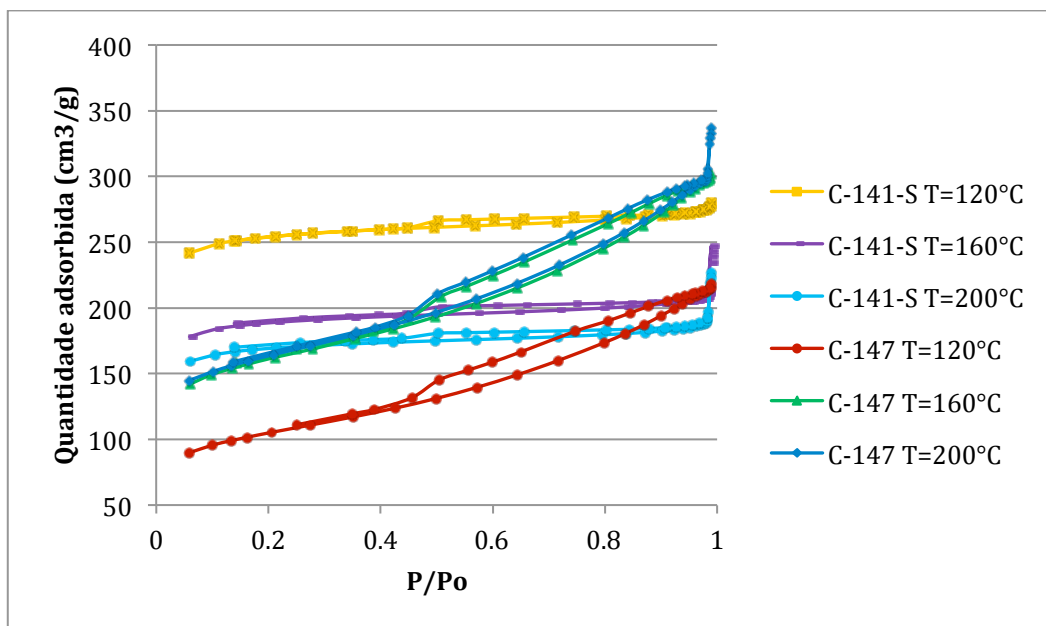


Figura 30: Isotermas de adsorção de nitrogênio (77K) do carvão C-141-S e do carvão C-147 sulfonados a 120, 160 e 200°C. Fonte: a autora.

### 5.2.5. TEOR DE CINZAS

Foram medidas as porcentagens de cinzas presentes em cada carvão sulfonado.

Tabela 23: Teores de cinzas (% mássico) do carvão C-141-S sulfonado a 120, 160 e 200°C.

Carvão Ativado	T de Sulfonação (°C)	Teor de Cinzas (% mássico)
C-141-S	120	1,82
C-141-S	160	0,69
C-141-S	200	1,52

Tabela 24: Teores de cinzas (% mássico) do carvão C-147 sulfonado a 120, 160 e 200°C.

Carvão Ativado	T de Sulfonação (°C)	Teor de Cinzas (% mássico)
C-147	120	2,68
C-147	160	2,42
C-147	200	2,02

Nota-se que as porcentagens de cinzas presentes em cada carvão diminuem ligeiramente com a temperatura de sulfonação, pois o ácido sulfúrico reage com parte dessas substâncias inorgânicas até a sua dissolução.

### 5.2.6. MEDIDA DO PH SUPERFICIAL

Foram medidos os valores do pH superficiais dos carvões C-141-S e C-147 sulfonados.

**Tabela 25: Medida do pH do carvão ativado C-141-S sulfonado a 120, 160 e 200°C.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>T de Sulfonação (°C)</b>	<b>pH</b>
C-141-S	120	2,5
C-141-S	160	2,37
C-141-S	200	3,18

**Tabela 26: Medida do pH do carvão ativado C-147 sulfonado a 120, 160 e 200°C.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>T de Sulfonação (°C)</b>	<b>pH</b>
C-147	120	2,06
C-147	160	2,05
C-147	200	2,29

Conforme comentado anteriormente, no caso dos carvões sem sulfonar, observa-se que, independentemente da temperatura de sulfonação, os valores do pH superficial dos dois carvões se reduzem para valores ácidos, próximos a 2.

Parece que o pH dos carvões ativados sem sulfonar não influencia sobre o pH superficial resultante nos carvões após sulfonação. O tratamento de sulfonação é feito com ácido sulfúrico P.A, em uma proporção de 10x1 ácido-carvão. Nessas condições, a força do ácido é suficientemente grande para tornar ácida a superfície do carvão ativado, independentemente do valor do pH superficial do carvão sem sulfonar.

Dentro dos carvões sulfonados é possível observar como o valor do pH sobe ligeiramente para os carvões sulfonados a 200°C.

### 5.2.7. MEDIDA DOS GRUPOS ÁCIDOS

Foi medida a quantidade de grupos ácidos presentes na superfície dos dois carvões sulfonados.

**Tabela 27: Medida dos grupos ácidos do carvão ativado C-141-S sulfonado a 120, 160 e 200°C.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>T de Sulfonação (°C)</b>	<b>Grupos Ácidos (mmol/g)</b>
C-141-S	120	0,85
C-141-S	160	0,86
C-141-S	200	1,13



**Tabela 28: Medida dos grupos ácidos do carvão ativado C-147 sulfonado a 120, 160 e 200°C.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>T de Sulfonação (°C)</b>	<b>Grupos Ácidos (mmol/g)</b>
C-147	120	1,09
C-147	160	1,06
C-147	200	1,32

Observa-se que a quantidade de grupos ácidos dos carvões sulfonados aumenta para o carvão sulfonado a 200°C. Esse fato é coerente com a medida do pH anteriormente apresentada, onde o valor do pH superficial também aumentava para os carvões sulfonados a 200°C e se mantinha muito próximo para os carvões sulfonados a 120 e 160°C.

Em geral, o carvão C-147 apresenta mais quantidade de grupos ácidos superficiais, o que é uma vantagem sobre o carvão ativado C-141-S, pois se espera que uma maior quantidade de grupos ácidos gere uma maior atividade catalítica.

#### 5.2.8. CÁLCULO DA QUANTIDADE DE GRUPOS SULFÔNICOS

A partir da porcentagem de enxofre presente nos carvões, obtida utilizando a análise termogravimétrica, foi calculada a quantidade de grupos sulfônicos presentes em cada carvão.

A expressão matemática utilizada para o cálculo da quantidade de SO<sub>3</sub>H foi :

$$Q_{SO_3} = \frac{\%S}{100} * MM_S * 1000$$

Onde %S é a porcentagem de enxofre presente no carvão e  $MM_S$  é a massa molecular do enxofre.

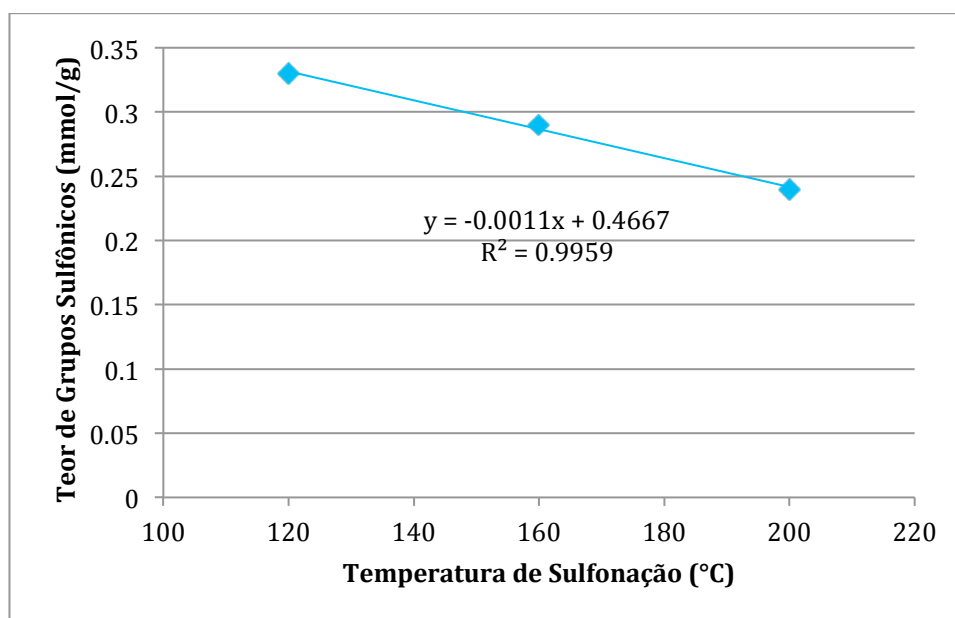
Os valores obtidos para o carvão C-141-S sulfonado a 120, 160 e 200°C são apresentados na Tabela 29.

**Tabela 29: Quantidade de grupos sulfônicos presente no carvão C-141-S sulfonado a 120, 160 e 200°C.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>T de Sulfonação (°C)</b>	<b>Grupos Sulfônicos (mmol/g)</b>
C-141-S	120	0,33
C-141-S	160	0,29
C-141-S	200	0,24

Note-se que o carvão C-141-S apresenta a maior quantidade de grupos  $\text{HSO}_3$  sulfonado a  $120^\circ\text{C}$ . No caso desse carvão sulfonado a 160 e  $200^\circ\text{C}$ , a quantidade de grupos sulfônicos diminui progressivamente. Esses resultados indicam que o aumento da temperatura de sulfonação implica uma queda na quantidade de grupos sulfônicos incorporados na superfície. Essa afirmação é coerente com o comportamento do teor de enxofre do carvão, que também diminui com o aumento da temperatura de sulfonação.

Na Figura 31 apresenta-se o teor de grupos sulfônicos em função da temperatura de sulfonação. A partir dessa, aprecia-se como para o carvão C-141-S, o teor de grupos sulfônico é inversamente proporcional à temperatura de sulfonação, apresentando linearidade com um coeficiente de ajuste de valor 0,9959.



**Figura 31:** Representação do teor de grupos sulfônicos (mmol/g) em função da temperatura de sulfonação ( $^\circ\text{C}$ ) do carvão C-141-S. Fonte: a autora.

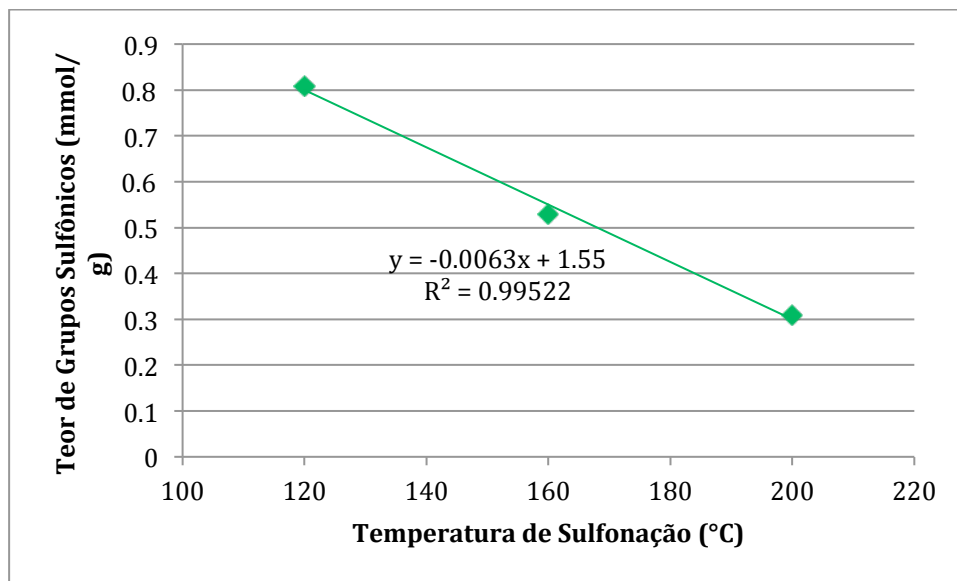
Os valores obtidos para o carvão C-147 sulfonado a 120, 160 e  $200^\circ\text{C}$  são apresentados na Tabela 30.

**Tabela 30:** Quantidade de grupos sulfônicos do carvão C-141-S sulfonado a 120, 160 e  $200^\circ\text{C}$ .

Carvão Ativado	T de Sulfonação ( $^\circ\text{C}$ )	Grupos Sulfônicos (mmol/g)
C-147	120	0,81
C-147	160	0,53
C-147	200	0,31

Note-se que o carvão C-147 apresenta comportamento similar ao carvão C-141-S. Novamente, o maior teor de grupos  $\text{HSO}_3$  está presente no carvão sulfonado a  $120^\circ\text{C}$ . Esses resultados mostram que, com o aumento da temperatura, a quantidade de grupos sulfônicos incorporados na superfície do carvão diminui.

Na Figura 32 apresenta-se o teor de grupos sulfônicos em função da temperatura de sulfonação. Aprecia-se como o teor de grupos sulfônico é inversamente proporcional à temperatura de sulfonação, apresentando linearidade com um coeficiente de ajuste de valor 0,9952.



**Figura 32:** Representação do teor de grupos sulfônicos (mmol/g) em função da temperatura de sulfonação ( $^\circ\text{C}$ ) do carvão C-147. Fonte: a autora.

### 5.3. HIDRÓLISE DE CELOBIOSE

Os carvões C-141-S e C-147 sulfonados a 120, 160 e 200°C foram utilizados como catalisadores na reação de hidrólise de celobiose para a obtenção de glicose.

#### 5.3.1. CONVERSÃO

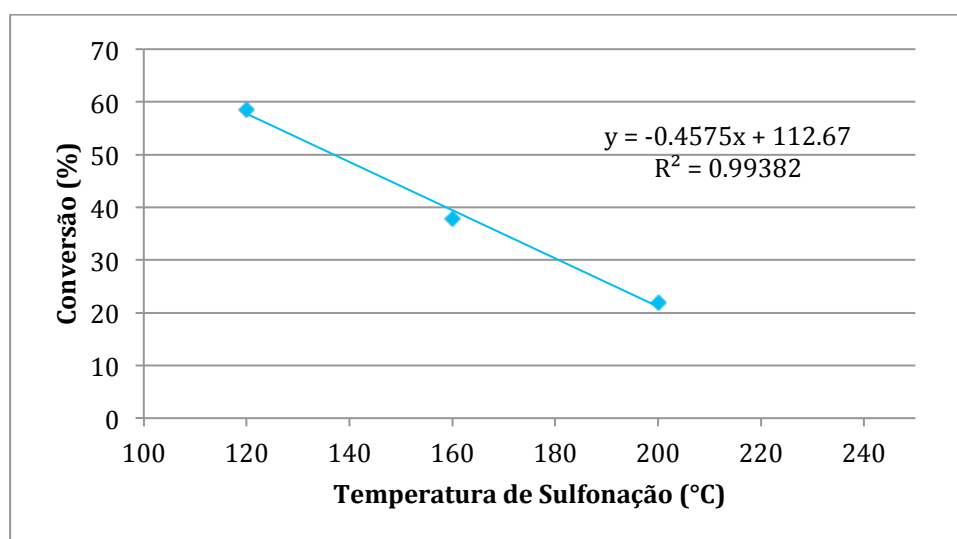
Na Tabela 31 são apresentados os valores da conversão obtidos empregando o carvão C-141-S sulfonado a 120, 160 e 200°C.

**Tabela 31: Conversões em glicose obtidas utilizando o carvão C-141-S sulfonado a 120, 160 e 200°C como catalisador.**

<b>Carvão Ativado</b>	<b>T Sulfonação (°C)</b>	<b>Conversão (%)</b>
C-141-S	120	58,6
C-141-S	160	37,8
C-141-S	200	22

Observa-se que, para o carvão C-141-S, os valores da conversão diminuem com o aumento da temperatura de sulfonação.

Na Figura 33 mostram-se os dados obtidos para a conversão em glicose em função da temperatura de sulfonação do carvão C-141-S.



**Figura 33: Representação dos valores de conversão em glicose (%) em função da temperatura de sulfonação (°C) para o carvão C-141-S. Fonte: a autora.**

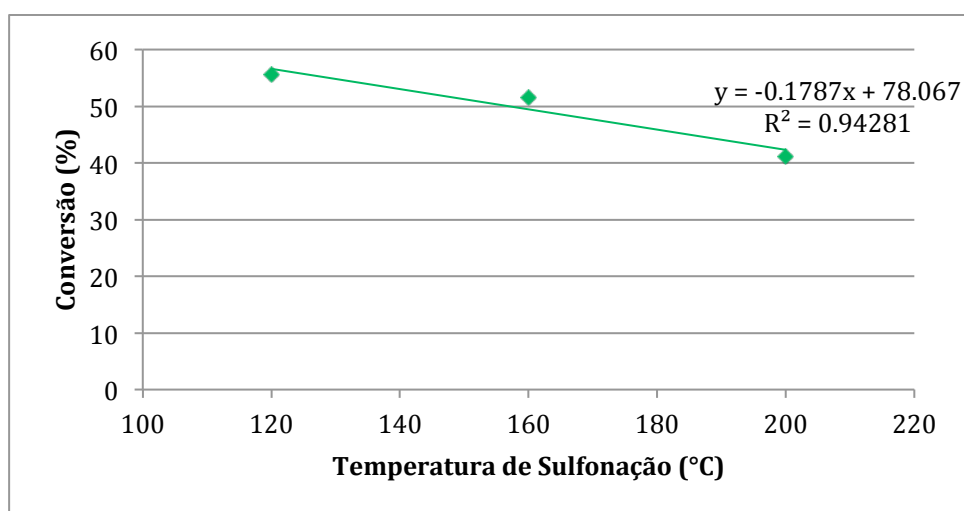
A partir da Figura 33 observa-se que a queda da conversão com a temperatura de sulfonação tem comportamento linear, apresentando um coeficiente de ajuste de valor 0,9938.

Na Tabela 32 são mostrados os valores da conversão em glicose obtidos utilizando o carvão C-147 como catalisador sulfonado a três temperaturas.

**Tabela 32: Conversões em glicose obtidas utilizando o carvão C-147 sulfonado a 120, 160 e 200°C como catalisador.**

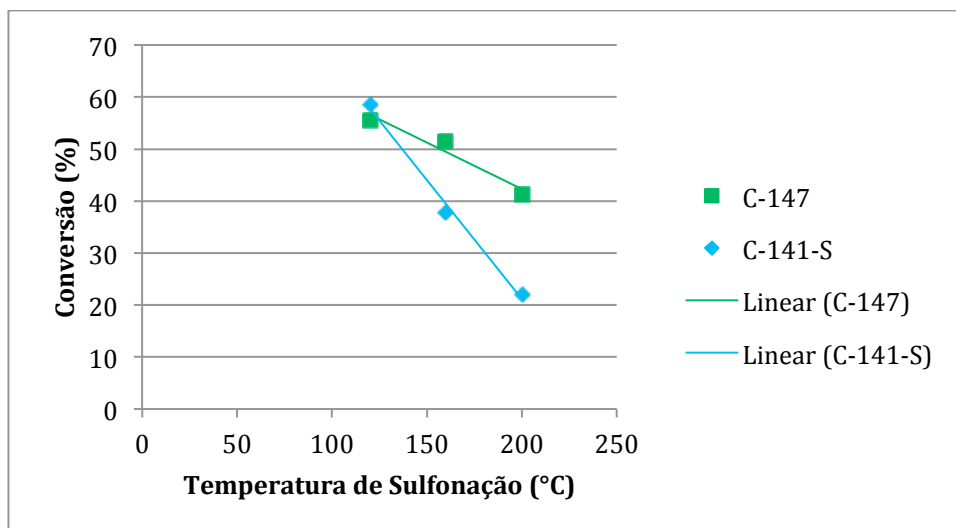
<b>Carvão Ativado</b>	<b>T Sulfonação (°C)</b>	<b>Conversão (%)</b>
C-147	120	55,6
C-147	160	51,5
C-147	200	41,3

Para o carvão ativado C-147 observa-se um comportamento similar ao carvão C-141-S, pois com o aumento da temperatura de sulfonação gera-se uma queda nos valores de conversão.



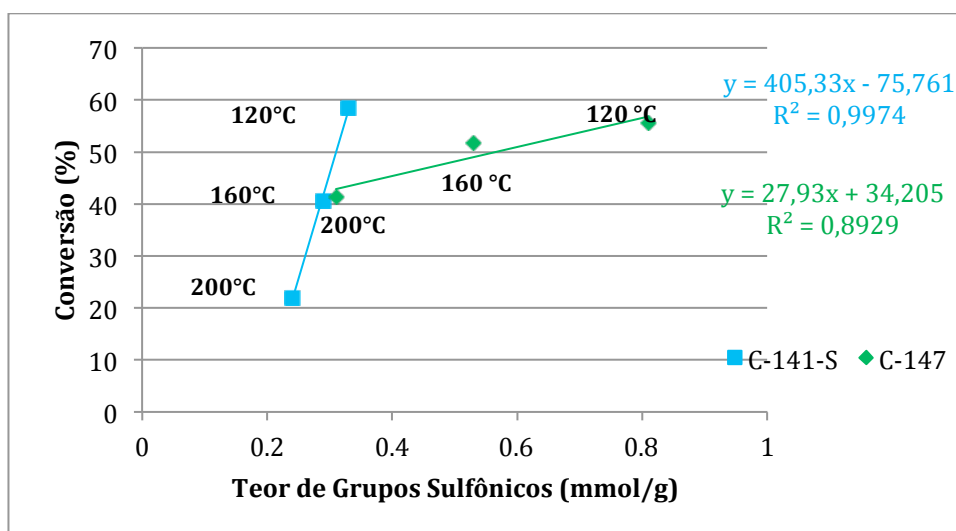
**Figura 34: Representação dos valores de conversão em glicose (%) em função da temperatura de sulfonação (°C) para o carvão C-147. Fonte: a autora.**

No Figura 34 apresentam-se os dados de conversão em função da temperatura para os dois carvões sulfonados.



**Figura 35: Representação da conversão (%) em função da temperatura de sulfonação (°C) dos carvões C-141-S e C-147. Fonte: a autora.**

Observando os dois carvões em conjunto, pode-se afirmar que, em geral, o carvão C-147 apresenta melhores conversões em glicose se comparado ao C-141-S, o que é coerente com a ideia de que os carvões mesoporosos obtêm maiores conversões. Assim, a 160 e 200°C o carvão C-147 consegue conversões em glicose superior às conseguidas pelo carvão C-141-S para essas mesmas temperaturas de sulfonação. A 120°C as conversões obtidas pelos dois carvões são similares, sendo ligeiramente maior no caso do carvão C-141-S.



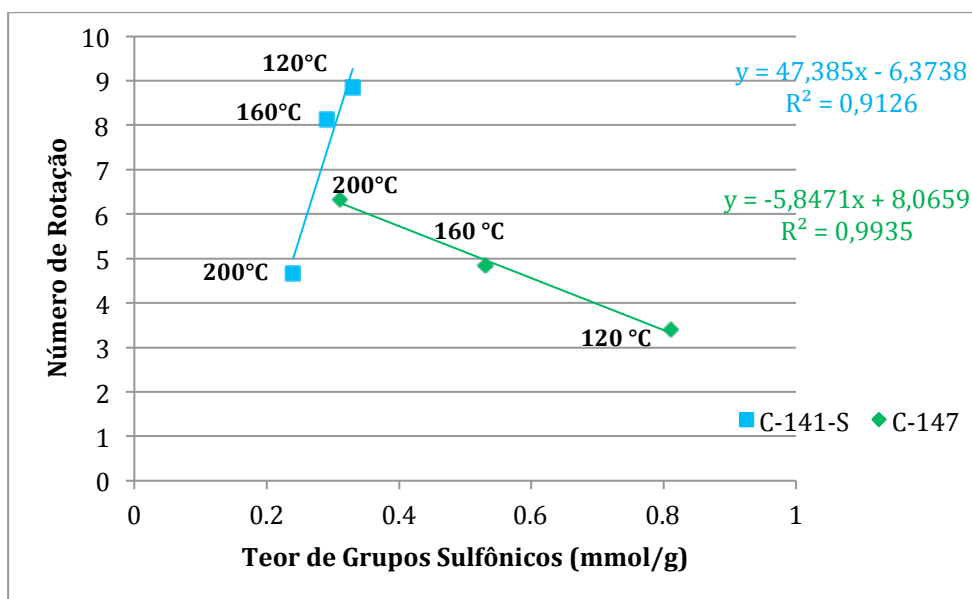
**Figura 36: Representação da conversão (%) em função do teor de grupos sulfônicos (mmol/g) para os carvões C-141-S e C-147, sulfonados a 120, 160 e 200°C. Fonte: a autora.**

Nota-se que, para os dois carvões, a conversão aumenta com o aumento do teor de grupos  $\text{HSO}_3$  presentes na superfície do carvão. Os dois carvões apresentam comportamento linear, o carvão C-141-S com um coeficiente de linearidade de 0,9974 e o C-147 com um coeficiente menor, de 0,8929.

A partir da Figura 36, pode-se observar que, para a temperatura de  $120^\circ\text{C}$ , o carvão C-141-S consegue conversões ligeiramente superiores às conseguidas pelo C-147, embora o carvão C-147 possua menor quantidade de grupos sulfônicos. Isso pode ser explicado introduzindo o conceito de número de rotação.

O número de rotação indica a quantidade de moléculas de celobiose convertidas por sítio catalítico ativo. O cálculo é feito a partir da quantidade de grupos sulfônicos presentes na superfície do carvão e os moles de celobiose convertidos na reação de hidrólise.

Na Figura 37 é representado o número de rotação em função do número de grupos sulfônicos para os carvões C-141-S e C-147.

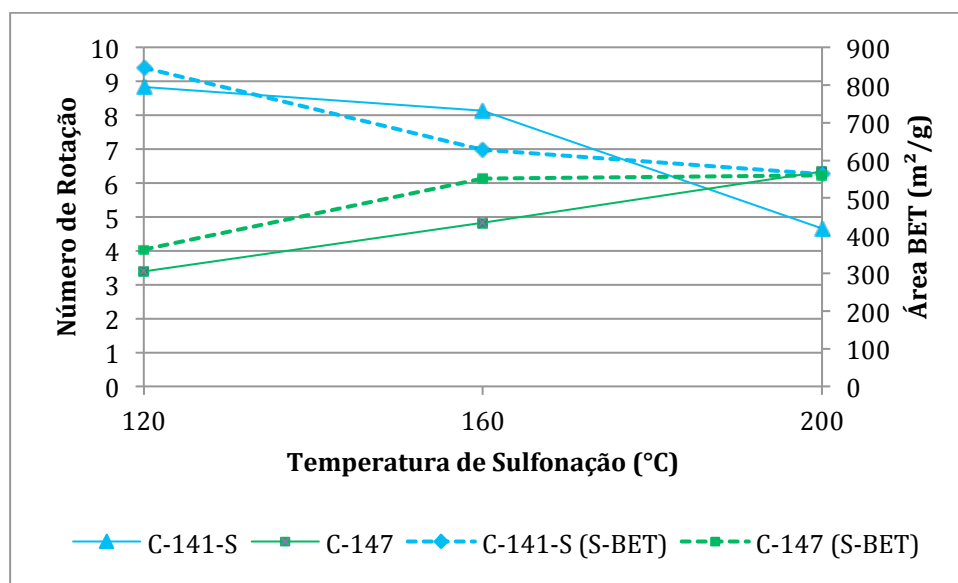


**Figura 37: Representação do teor de grupos sulfônicos (mmol/g) em função do número de rotação. Fonte: a autora.**

Observando a Figura 37 nota-se que o comportamento dos carvões é oposto. Para o carvão C-141-S o número de rotação aumenta com o aumento do teor de grupos sulfônicos, sendo que, para o carvão C-147, diminui.

No caso dos carvões sulfonados a 120°C, o carvão C-141-S possui um número de rotação maior que o carvão C-147, esse pode ser o motivo pelo qual as conversões dos dois carvões a 120°C são muito próximas, possuindo teores de grupos sulfônicos muito diferentes. Assim, os grupos sulfônicos presentes no carvão C-141-S sulfonado a 120°C hidrolisam mais moléculas de celobiose por grupo sulfônico que os grupos presentes no carvão C-147 sulfonado a 120°C.

Por último apresenta-se a Figura 38, na qual estão representados por um lado o número de rotação em função da temperatura de sulfonação e pelo outro a área BET frente a temperatura.



**Figura 38:** Representação do número de rotação em função da temperatura de sulfonação (°C) e da área BET (m²/g) em função da temperatura de sulfonação (°C). Fonte: a autora.

O motivo de ter construído esse gráfico foi o de poder observar conjuntamente como é a evolução da área BET e do número de rotação em função da temperatura.

Nota-se que, para o carvão C-141-S, tanto a área BET como o número de rotação caem com a temperatura. No caso do carvão C-147 a temperatura tem o efeito contrário, já que a superfície e o número de rotação dos carvões sulfonados aumentam com a temperatura de sulfonação.



## 6. CONCLUSÕES

O aumento da temperatura de sulfonação é inversamente proporcional à conversão. Tanto para o carvão C-141-S como para o C-147, as conversões diminuem progressivamente com o aumento da temperatura de sulfonação.

Conforme a primeira conclusão, as maiores conversões em glicose são obtidas utilizando os carvões C-141-S e C-147 sulfonados a 120°C. A proposta de sulfonar a maiores temperaturas não é viável, pois gera piores conversões e supõe um gasto energético maior.

Em geral, as conversões maiores foram obtidas pelo carvão C-147, carvão majoritariamente mesoporoso. O C-141-S, carvão microporoso, gerou conversões similares às geradas pelo carvão C-147 para temperaturas de sulfonação de 120°C, e inferiores conversões tanto para os carvões sulfonados a 160 como a 200°C. Portanto, o carvão C-147, mesoporoso, apresenta melhor desempenho catalítico na reação de hidrólise de celobiose se comparado ao carvão C-141-S, microporoso. Esses resultados confirmam a ideia de que carvões ativados mesoporosos têm melhor desempenho catalítico na hidrólise de celobiose se comparado aos carvões ativados microporosos.

Tanto para o carvão C-141-S como para o carvão C-147, o teor de grupos sulfônicos presente na superfície do carvão diminui com o aumento da temperatura de sulfonação. Para os dois carvões o teor de grupos ácidos é inversamente proporcional à temperatura de sulfonação.

Tanto para o carvão C-141-S como para o carvão C-147, a conversão em glicose aumenta com o aumento do teor de grupos sulfônicos presentes na superfície do carvão. Para os dois carvões a conversão em glicose é diretamente proporcional ao teor de grupos  $\text{HSO}_3$  fixados na superfície do carvão.

## 7. GLOBAL

Com a realização deste trabalho demonstra-se a viabilidade da utilização de carvões ativado comerciais sulfonados como catalisadores sólidos ácidos, em concreto, na reação de hidrólise de celobiose.

Os catalisadores sólidos ácidos começam a se destacar como uma alternativa sustentável aos catalisadores ácidos tradicionais em diversos processos, tais como a hidrólise de celobiose.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BANSAL R. C. et al. Activated Carbon Adsorption Boca Raton CRC Press., 2005.
- BANDOSZ, T. et al. Activated carbon surfaces in environmental remediation Amsterdam Ed. Elsevier, 2006.
- BARRIQUELLO. Análise Econômica e Ambiental de Processo de Produção de Gás de Síntese a partir de Biomassa Algal, 2013.
- BICUDO. Estudo das Reações Consecutivas de Hidrogenação e Desidratação de Xilose: Avaliação Catalítica e Cinética, 2012.
- CARBOMAFRA. Indústrias Químicas Carbomafra S.A. Disponível em: <<http://www.carbomafra.com.br/>> Acessado em: julho de 2013.
- DETONI. Desoxigenação de Ácidos Graxos para Obtenção de Hidrocarbonetos na Faixa do Diesel, 2012.
- FLORIDO. Tratamento de Efluente de Refinaria pelo Processo Combinado de Adsorção em Carvão Ativado e Biorreator com Membranas, 2011.
- FRAGA. Valorização de Matérias Primas Residuais: Geração de Adsorventes e Catalisadores, 2013.
- HARA, M. Biodiesel Production by Amorphous Carbon Bearing SO<sub>3</sub>H, COOH and Phenolic OH Groups, a Solid Brønsted Acid Catalyst, 2010.
- KITANO, M. et al. Adsorption-Enhanced Hydrolysis of  $\beta$ -1,4-Glucan on Graphene-Based Amorphous Carbon Bearing SO<sub>3</sub>H, COOH, and OH Groups Langmuir 2009.
- KOBAYASHI, H. et al. Conversion of cellulose into renewable chemicals by supported metal catalysis Applied Catalysis, 2011.
- MACHADO. Avaliação de Processo de Lodos Ativados combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo, 2010.
- NORIT. Cabot Norit Activated Carvon. Disponível em: <<http://www.norit.com/>> Acessado em: julho de 2013.

ONDA, A. et al. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts *Green Chem.*, 2008.

REINOSO, F.R. et al. *Activated Carbon*. Amsterdam: Elsevier, 2006.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications* 1999 Ed. Academic Press.

RUTHVEN, D. *Principle of adsorption and adsorption processes*. New York: 1984, John Wiley & Sons.

TOUMA, *Testes Acelerados em Colunas de Pequena Escala: o Uso de Carvão*, 2013.

SCHLITTLER. *Mapeamento do Conhecimento Tecnológico da Cadeia Produtiva do Etanol de Segunda Geração por Rota Bioquímica*, 2012.

SERP, P., FIGUEIREDO, J.L. *Carbon materials for catalysis*. New Jersey: 2009, Wiley.

SILVA. *Produção de Bioetanol de Segunda Geração a partir de Biomassa Residual da indústria da celulose*, 2010.

SUGANUMA, S. et al. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO<sub>3</sub>H, COOH, and OH Groups *J. AM. CHEM. SOC.*, 2008

YAMAGUCHI, D. et al. Hydrolysis of Cellulose by a Solid Acid Catalyst under Optimal Reaction Conditions *J. Phys. Chem. C*, 2009.

ZHOU, C. et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels *Chem. Soc. Rev.*, 2011.