### UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

### ALESSANDRA VIEIRA DA SILVA

# AVALIAÇÃO DOS EXTRATOS PROVENIENTE DA HIDRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA SÍNTESE DE ZEÓLITA

Rio de Janeiro, BRASIL

**DEZEMBRO** 

2015

ALESSANDRA VIEIRA DA SILVA

AVALIAÇÃO DOS EXTRATOS PROVENIENTE DA HIDRÓLISE DO

BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA SÍNTESE DE ZEÓLITA

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do curso de pós-

graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos da Escola de

Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos

necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências Engenharia de

Biocombustíveis e Petroquímica.

**ORIENTADOR:** Professor Márcio Nele de Souza, *Dsc.* 

**COORIENTADOR:** Professor Marcelo Maciel Pereira, *Dsc.* 

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

2015

# AVALIAÇÃO DOS EXTRATOS PROVENIENTE DA HIDRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA SÍNTESE DE ZEÓLITA

#### ALESSANDRA VIEIRA DA SILVA

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do curso de pósgraduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Aprovada em 11 de dezembro de 2015.

Etoura.	
h	
/ Prof. Marcio Nele, D	.Sc (EQ/UFRJ)
(Orjentac	dor-Presidente)
Prof. Marcelo Maciel Pereira, L	D.Sc (IO/UFRI)
	Co-orientador)
Devian de Dutt Us son	4
Profa. Mariana de Mattos V. M. Souza, D.S.	Sc. (EQ/UFRJ))
	1
Morulo h-Mul	17-
Prof. Marcelo Hawrylak Herbst,	
Evander Brum Pereira	
Prof. Evandro Brum Pereira	DSc (HFRI)

### CIP - Catalogação na Publicação

Vieira da Silva, Alessandra

VVS AVALIAÇÃO DOS EXTRATOS PROVENIENTE DA HIDRÓLISE

985 a DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA SÍNTESE DE ZEÓLITA
/ Alessandra Vieira da Silva. -- Rio de Janeiro,

2015.
126 f.

Orientador: Marcio Nele de Souza. Coorientador: Marcelo Maciel Pereira. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015.

1. Síntese ZSM-5. 2. Bagaço de-cana-de-açúcar. 3. Pré-tratamento por hidrólise . 4. Influência dos extratos de hidrólise na síntese de ZSM-5. I. Nele de Souza, Marcio , orient. II. Maciel Pereira, Marcelo , coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

"Construí amigos, enfrentei derrotas, venci obstáculos, bati na porta da vida e disse-lhe:

Não tenho medo de vivê-la!"

#### **AGRADECIMENTOS**

A meus pais (Lúcia Helena e José Luís) que me deram a vida e me ensinaram a vivêla com dignidade, que iluminaram meus caminhos com amor e dedicação. Fizeram de mim a pessoa que hoje sou, e eu só tenho motivos para agradecer.

Aos meus irmãos, Allan Carvalho e Alex Carvalho, meus melhores amigos, que sempre participaram desta minha caminhada, pelo apoio e palavras de incentivo.

Aos meus orientadores, professor Márcio Nele, por ter confiado em mim, me aceitar como sua aluna, pelos incentivos e ensinamentos. Professor Marcelo Maciel Pereira, obrigada por estar no meu caminho, por apresentar a minha pesquisa experimental, por ter confiado em mim, em meu trabalho e por toda a bagagem profissional e pessoal que me ofereceu durante a caminhada, suas lições, conselhos científicos valiosos e orientação que incluíram compreensão, amizade e dedicação.

Ao professor Leandro Soter de Mariz e Miranda, obrigada por me mostrar carinho e atenção ao transmitir seus conhecimentos e experiências profissionais, que muito contribuíram para meu êxito, com seu jeito calmo e compreensivo, compreendendo minhas angústias e incentivando-me a prosseguir com um sorriso amigo.

Professora Maria Luisa, pelos incentivos, ensinamentos, suas lições, conselhos científicos, por toda a colaboração profissional e pessoal.

Ao Professor Benoit (Universidade de Strasbourg-França), por ter me recebido em seu laboratório, e ter me fornecido a oportunidade de desenvolver este trabalho.

A Bianca Guatiguaba, Paula Almeida, Paula Rocha, Thalita Barros, Cristiane Cardoso, Filipa Franco, Camila Linhares e Aline Junqueira, Bruna Gaspar, Bruna Cabaleiro, Joana Pinto, Elisa Gomes pela amizade, pela companhia, pelas divertidas conversas e palavras de incentivo.

Ao Ubirajara, Nuno Batalha, Thiago Crispim, Rafael Santos, Miguel Zamora, Evandro Brum, Rafael Garret, Sérgio De Queiroz, Heitor Breno pela amizade, dedicação, por toda colaboração, incentivo e alegria transmitida nos momentos de descontração. A todos do laboratório **LaCES** pela amizade e apoio.

#### **RESUMO**

SILVA, Alessandra Vieira. **Avaliação dos extratos proveniente da hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar para síntese de zeólita**. Dissertação (Mestrado profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

O objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito de compostos orgânicos obtidos do bagaço de cana -de- açúcar no preparo da zeólita ZSM-5. A estratégia adotada foi a partir de uma rota sintética estabelecida na literatura para produção de ZSM-5 com alto SAR, avaliar o efeito dos extratos obtidos pela hidrólise ácida (ácido clorídrico) e básica (hidróxido de sódio) da biomassa de cana-de-açúcar em diferentes tempos de cristalização: entre 24-72h. Desta forma, este trabalho foi dividido em duas partes: (I) a obtenção e caracterização dos extratos e (II) a preparação e caracterização das Zeólitas. A hidrólise em meio ácido removeu os componentes da hemicelulose e da celulose, sendo identificados como principais componentes carboidratos monoméricos como D-xilose, D-glicose, D-frutose e arabinose. Neste estudo, a concentração de HCl 0,5mol/L em 60 minutos, sob condições de refluxo, mostrou-se mais adequada para a extração destes carboidratos. Já em meio básico, foram removido compostos da fração da lignina da biomassa, resultando na presença de componentes como ácido cumarílico e ferúlico. Ressalta-se ainda que em ambos os casos notou-se uma grande influência na organização das fibras resultantes da hidrólise. Estes extratos foram então estudados na síntese de zeólitas. Foram utilizadas, nesta parte, as seguintes metodologias para caracterizações dos catalisadores: DRX, adsorção de n-hexano, craqueamento com n-hexano, FRX e TG-MS. É importante ressaltar que todas as sínteses resultaram na formação da fase característica da ZSM-5. A presença destes extratos influenciou marcadamente as propriedades morfológicas, a razão silício/alumínio (SAR) e em menor grau as propriedades texturais da ZSM-5. Na presença dos extratos foram sintetizadas ZSM-5 com SAR na faixa de 24 a 180 e cristais entre 2 e 12µm. No caso das zeólitas preparadas sem a presença dos extratos os valores encontrados foram de 26 a 37 e 4-6 µm, respectivamente. Estes resultados foram interpretados como uma influência dos compostos orgânicos presentes nos extratos em três etapas fundamentais do preparo das zeólitas: (I) no gel, provavelmente interagindo com os compostos de alumínio e de silício, (II) na zeólita já formada, atuando no processo de re-cristalização retirando átomos na rede da zeólita e (III) no processo de auto arranjo dos cristais. Os dois primeiros influenciariam o SAR, o último na morfologia. Desta forma, uma estratégia nova, simples, barata e ainda com aproveitamento de

resíduo agro-industrial se apresenta como uma potencial rota para "desenhar" zeólitas ZSM-5. Todavia estudos para fundamentar os diversos tipos de interação entre os compostos orgânicos (presentes no extrato) e os inorgânicos (no gel) são imprescindíveis para a consolidação da mesma e podem ainda possibilitar aplicar este método para outras zeólitas.

Palavra-chave: Bagaço de cana-de-açúcar, hidrólise, síntese hidrotérmica ZSM-5.

#### **ABSTRACT**

SILVA, Alessandra Vieira. Evaluation of the extracts from the hydrolysis of bagasse of sugar cane for zeolite synthesis. Dissertation (master in biofuel and petrochemical Engineering.) – School of chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The objective of the present work was to study the effect of organic compounds, obtained from sugar cane bagasse, in the preparation of ZSM-5zeolite. The strategy explored was the study of a usual synthetic route established in the literature for production of high SAR ZSM-5, in the presencet of extracts obtained by acid hydrolysis (hydrochloric acid) or basic (sodium hydroxide) of sugarcane biomass in diffrent crystallization time ranging from 24 to 72 hours. This study was divided into two parts: (I) the collection and characterization of extracts and (II) the preparation and characterization of Zeolites. It was observed that the acid hydrolysis removed the components of hemicellulose and cellulose, being the monomeric carbohydrates D-xylose, D-glucose, D-fructose and arabinose identified as the major components. The HCl concentration of 0,5mol/L in 60 minutes, under reflux, is more suitable for the extraction of these carbohydrates. In the case of basic hydrolysis the lignin fraction of biomass was removed, where compounds such coumaric and ferulic acid were detected. In addition, it should be noted that in both cases it was noted a great influence in the organization of the remaining fibers. The influence of these extracts was then studied in the zeolites synthesis. In this part XRD, n-hexane adsorption, n-hexane cracking, XRF e TG-MS were used in order to characterize the catalysts. It is important to note that all the reactions resulted in the formation of diffraction intensities characyeristic of the ZSM-5. The presence of these extracts markedly influenced the morphological properties, Silicon/Aluminum ratio (SAR) and, to a lesser extent, the textural properties of ZSM-5. In the presence of extracts the ZSM-5 SAR ranged from 24 to 180 and crystals size between 2 and 12 µm. In the cases where the zeolite was prepared in the absence of the extracts these values ranged from 26 to 37 and 4-6 µm, respectively. These results were interpreted as an influence of organic compounds in the extracts in three fundamental steps zeolites synthesis: (I) in the gel, probably interacting with aluminum and Silicon compounds, (II) on the zeolite already formed, acting in the crystallization process removing atoms on zeolite and (III) in the process of auto arrangement of crystals. The first two would influence the SAR and the last morphology. In summary a new, simple, low-cost strategy and use of agro-industrial residue presents itself as a potential route to "draw" zeolites ZSM-5. However, studies to substantiate

the various types of interaction between organic compounds (present in the extract) and inorganic (in gel) are indispensable to the consolidation of the same and may still be possible to apply this method to other zeolites.

**Keyword**: Bagasse of sugar cane, hydrolysis, hydrothermal synthesis ZSM-5.

### **INDICE DE FIGURAS**

Figura 16: Esquema do efeito do pré- tratamento da biomassa
Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura de BC(bagaços sem tratamento) BCA( bagaço pré- tratado com ácido), BCB( bagaço pré- tratado básico e BCS pré- tratamento ácido/ básico ou sequencial
Figura 18: Autoclave - Dimensões do reator e seu revestimento de teflon
Figura 19: reação de troca iônica do catalisador com nitrato de amônio
Figura 20: Fragmentograma da Infusão direta dos padrões (D-xilose/arabionse), (glicose/frutose) e sacarose solvente (MeCN-H <sub>2</sub> O com 1% NH <sub>4</sub> OH)]
Figura 21: Cromatógrafo líquido acoplado ao espectrômetro de massa(LC-MS/MS) com o cromatograma e os tempos de retenção para quantificação dos sacarídeos D-xilose, arabinose, D-frutose, D-glicose e sacarose.
Figura 22: Unidade de avaliação catalítica de alto desempenho Vinci Technologies 55
Figura 23: Curvas TG e DTG da amostra do bagaço de bagaço de cana -de- açúcar in natura. 56
Figura 24: Rendimento mássico do bagaço consumido e extrato formado após a hidrólise com ácido clorídrico diluído
Figura 25: Difratograma de ESI(-) MS/MS dos íons de m/z 149(pentose), 179(hexoses) e 503(polihexoses). (a) infusão direta do extrato de hidrólise ácida 0,1 mol/L de 60 minutos e (b) infusão direta do extrato de hidrólise ácida 0,5 mol/L de 60 minutos
Figura 26: Análise quantitativa dos carboidratos sacarose, frutose, glicose, arabinose, xilose) em função de concentração de ácido clorídrico e tempo por LC-MS/MS
Figura 27: Rendimento mássico do bagaço consumido e extrato formado após a hidrólise com hidróxido de sódio diluído
Figura 28: Cromatograma da análise qualitativa dos extratos de hidrólise básica por LC-MS/MS.(a) hidrólise 0,1mol/L 60 minutos (b) hidrólise 0,5 mol/L em 60 minutos
Figura 29: Fragmentograma da infusão direta por ESI(-) MS/MS dos extrato de hidrólise básica. (a) infusão direta do extrato de hidrólise ácida 0,1 mol/L de 60 minutos e (b) infusão direta do extrato de hidrólise ácida 0,5 mol/L de 60 minutos

Figura 30: Fragmentograma infusão direta por ESI(-) MS/MS fragmentação dos íons de m/z
163
Figura 31:Fragmentograma por infusão direta por ESI(-) MS/MS fragmentação dos ínons de
m/z 193
Figura 32: Microscopia do bagaço de cana-de-açúcar in natura (A), hidrólise ácida HCl 0,1
mol/L-60 minutos (B), hidrólise ácida NaOH 0,1 mol/L-60 minutos (C), hidrólise ácida HCl
0,5 mol/L-60 minutos (D), hidrólise ácida NaOH 0,5 mol/L-60 minutos (E)
Figura 33: Difratogramas ZSM-5 de referência (CENPES/ PETROBRÁS)
Figura 34: Difratogramas da síntese de ZSM-5 utilizando a solução de hidrólise do bagaço de
cana-de-açúcar com NaOH. Ficha ZSM-5 (ICDD 00-042-0024). Síntese 24 horas; 0,1mol/L
ZSM-5 A(24); Síntese 48 horas; 0,1mol/L ZSM-5 B(48); Síntese 72 horas; 0,1mol/L ZSM-5
C(72); ). Síntese 24 horas; 0,5mol/L ZSM-5 D(24); Síntese 48 horas; 0,5mol/L ZSM-5 E(48);
Síntese 72 horas; 0,5mol/L ZSM-5 F(72)
Figura 35: Difratogramas da síntese de ZSM-5 utilizando a solução de hidrólise do bagaço de
cana-de-açúcar com HCl. Ficha ZSM-5 (ICDD 00-042-0024). Síntese 24 horas; 0,1mol/L
ZSM-5 G(24); Síntese 48 horas; 0,1mol/L ZSM-5 H(48); Síntese 72 horas; 0,1mol/L ZSM-5
I(72); ). Síntese 24 horas; 0,5mol/L ZSM-5 J(24); Síntese 48 horas; 0,5mol/L ZSM-5 L(48);
Síntese 72 horas; 0,5mol/L ZSM-5 M(72)
Figura 36: Micrografia Eletrônica ZSM-5. REF.2 (sintetizada por 24 horas) REF.3
(sintetizada por 48 horas)
Figura 37: Microscopia Eletrônica das zeólitas, para os tempos de cristalização 24, 48 e 72
horas com solução de ácido clorídrico
Figura 38: Microscopia das zeólitas, para os tempos de cristalização 24, 48 e 72 horas e com
as soluções de NaOH
Figura 39: Taxa X SAR global dos catalisadores preparados com solução NaOH 0,1mol/L 8.
Figura 40: Curvas TG e DTG da amostra Bagaço Puro
Figura 41: Curvas TG e DTG da amostra de Bagaço Lavado
Figura 42: Curvas TG e DTG da amostra de H <sub>2</sub> O 30 minutos
Figura 43: Curvas TG e DTG da amostra de H <sub>2</sub> O 60 minutos

Figura 44: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 10 <sup>-3</sup> mol/L– 30 minutos
Figura 45: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 10 <sup>-3</sup> mol/L– 60 minutos101
Figura 46: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 10 <sup>-2</sup> mol/L– 30 minutos102
Figura 48: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 10 <sup>-1</sup> mol/L- 30 minutos103
Figura 49: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 10 <sup>-3</sup> mol/L– 60 minutos103
Figura 50: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 0,5 mol/L- 30 minutos104
Figura 51: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 0,5 mol/L- 60 minutos104
Figura 52: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 0,5 mol/L–5 horas105
Figura 53: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 0,5 mol/L- 24 horas105
Figura 54: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 1 mol/L- 30 minutos
Figura 55: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 1 mol/L- 60 minuto106
Figura 56: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 1 mol/L– 5 horas107
Figura 57: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 1 mol/L– 12 horas107
Figura 58: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 1 mol/L– 24 horas108
Figura 59: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10 <sup>-3</sup> mol/L - 30
minutos
minutos
minutos
minutos
Figura 60: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10 <sup>-3</sup> mol/L - 60 minutos
minutos
minutos
Figura 60: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10 <sup>-3</sup> mol/L - 60 minutos
minutos
Figura 60: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10 <sup>-3</sup> mol/L - 60 minutos.  109  Figura 61: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10 <sup>-2</sup> mol/L - 30 minutos.  110  Figura 62: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10 <sup>-2</sup> mol/L - 60 minutos.  110  Figura 63: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10 <sup>-1</sup> mol/L - 30 minutos  111  Figura 64: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10 <sup>-1</sup> mol/L - 60 minutos  111  Figura 65: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 0,5 mol/L - 30 minutos  112  Figura 66: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 0,5 mol/L - 60 minutos  112

hidrólise					0 minutos	do	bagaço	de c	ana-d	extrato de le-açúcar 114
					ndor sintetiza bagaço de ca	ado por	24 horas	- soluçã	ĭo do	extrato de
_					dor sintetiza bagaço de ca	_		_		
-					ador sintetiz do bagaço de	-		_		
_					ador sintetiz do bagaço de	_		_		
_					dor sintetiza do bagaço de			,		
Figura 76: hidrólise				/L -	ador sintetiz 60 minute	os do	bagaço	de	cana-	-de-açúcar.
•				/L -	dor sintetiza 60 minute	os do	bagaço	de	cana-	-de-açúcar.
hidrólise	NA(	OH 0	,5 mo	/L -	dor sintetiza 60 minute	os do	bagaço	de	cana-	-de-açúcar.
			ograma	do	catalisad	or d	e refe	erência(	PETI	ROBRÁS).
Figura 80: hidrólise		_		- 60	sintetizado minutos	-		•		extrato de
	HCl	0,1			•••••					-de-açúcar. 120
hidrólise	Difrate HCl	ograma 0,1	do cat	alisador - 60	sintetizado minutos	por 48 do	horas- bagaço	solução de	do do cana-	120 extrato de -de-açúcar.
hidrólise Figura 82:	Difrate HCl Difrate	ograma 0,1 ograma	do cat mol/L do cat mol/L	alisador - 60 	sintetizado minutos sintetizado minutos	por 48 do por 72 do	horas- bagaço horas- bagaço	solução de solução de	do cana- do cana-	extrato de de-açúcar121 extrato de de-açúcar.
hidrólise Figura 82: hidrólise Figura 83: hidrólise	Difrate HCl Difrate HCl Difrate	ograma 0,1 ograma 0,1 ograma 0,5	do cat mol/L do cat mol/L do cat mol/L	alisador - 60 alisador - 60 alisador - 60 alisador	sintetizado minutos sintetizado	por 48 do por 72 do por 24 do	horas- bagaço horas- bagaço horas- bagaço	solução de solução de solução de	do do cana-	extrato de de-açúcar121 extrato de de-açúcar121 extrato de de-açúcar. de de-açúcar.
Figura 82: hidrólise	Difrate HCl Difrate HCl Difrate CCl 0,5 1	ograma 0,1 ograma 0,1 ograma 0,5 ograma nol/L -	do cat mol/L do cat mol/L do cat mol/L do cat mol/L	alisador - 60 - alisador - 60 - alisador - 100 - alisador	sintetizado minutos sintetizado minutos sintetizado minutos sintetizado minutos sintetizado	por 48 do  por 72 do  por 24 do  por 48 na-de-aq	horas- bagaço horas- bagaço horas- bagaço	solução de solução de solução de	do do cana-	extrato de -de-açúcar121 extrato de -de-açúcar121 extrato de -de-açúcar122 extrato de -de-açúcar122
Figura 82: hidrólise	Difrate HCl Difrate HCl Difrate CCl 0,5 r	ograma 0,1 ograma 0,1 ograma 0,5 ograma nol/L - ograma 0,5	do cat mol/L	alisador - 60 alisador - 60 alisador - 60 alisador utos do b alisador - 60	sintetizado minutos sintetizado minutos sintetizado minutos	por 48 do  por 72 do  por 24 do  por 48 na-de-aç por 72 do	horas- bagaço horas- bagaço horas- bagaço horas- eúcar	solução de solução de solução de solução de	do do cana-	extrato de -de-açúcar121 extrato de -de-açúcar121 extrato de -de-açúcar122 extrato de -de-açúcar122 extrato de122

Figura 87: hidrólise	NaOH	0,1	mol/L	-	60	minutos	do	bagaço	de	cana	-de-açúcar.
Figura 88: hidrólise	Difratog NaOH	rama 0,1	do cata mol/L	alisado -	or si 60	ntetizado minutos	por 72 do	horas- bagaço	solução de	do cana	extrato de -de-açúcar.
Figura 89: hidrólise	NaOH	0,5	mol/L	-	60	minutos	do	bagaço	de	cana	-de-açúcar.
Figura 90:	Difratog	rama	do cata	alisado	or si	ntetizado	por 48	horas-	solução	do	extrato de
hidrólise	NaOH	0,5	mol/	L -	- (	60 min	utos	do ba	agaço	de	cana-de-
açúcar			•••••	•••••	•••••		•••••				126
Figura 91:	Difratog	rama	do cata	alisado	or si	ntetizado	por 48	horas-	solução	do	extrato de
hidrólise	NaOH	0,5	mol/L	-	60	minutos	do	bagaço	de	cana	-de-açúcar.
											126

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2: Diferentes modo de preparo na Sínteses da ZSM-5
Tabela 4: Curvas TG e DTG da amostra do bagaço de cana -de- açúcar in natura e bagaço e bagaço lavado
bagaço lavado
Tabela 6 Curvas TG e DTG da amostra do bagaço de cana -de- açúcar lavado hidrolisado com água destilada
água destilada
remanescente da reação com ácido clorídrico com diferentes concentrações e tempo reacional.
remanescente da reação com base com diferentes concentrações e tempo reacional
tempo de (24,48 e 72 horas) ; HCL 0,1 e 0,5 mol/L-60 minutos no tempo de (24,48 e 72 horas; e ZSM-5 de referência
Tabela 10: tamanho do cristal da ZSM-5 sintetizados com a presença do assistente e sem a
presença do assistente
Tabela 11: Craqueamento n-hexano, coque por adsorção dos catalisadores não convencionais e SAR, valores entre barras significam repetição do preparo das zeótitas85

### ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC
Bagaço de Cana sem tratamento
BCA
Bagaço pré- tratado com ácido
BCb
Bagaço pré- tratado com base

BCS Bagaço pré- tratado com ácido-base ou sequencial

**CONAB** Companhia Nacional de Abastecimento

**DRX -** Difração de Raios X

Termogravimetria Derivada **DTG ESI** Ionização por Eletrosplay Fibras em Detergente Ácido **FDA** Gases do Efeito Estufa **GEE GLP** Gás Liquefeito do Petróleo GP Grau d Polimerização Índice de *Miller* hkl IV Infravermelho

LC-MS/MS Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas

MeCN Acetonitrila

**MEV** Microscopia Eletrônica de Varredura

MOR Morfolina

**n-** número inteiro (ordem de difração)

**NBA** N-butilamina

NDF Fibras em Detergente Neutro RMN Ressonância Magnética Nuclear

**SAR** Razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**SDA** Agente direcionador de estrutura

TEOS Trimetil- orto-silicato
TG Termogravimetria
TMOS metil-orto-silicato

**TPABr** Brometo de tetrapropilamônio **TPAOH** Hidróxido de tetrapropilamônio

**ZSM-5** Zeolite Socony Mobil 5

**d** – Diâmetro; Distância interplanar

θ - Ângulo de Bragg
 λ - Comprimento de onda
 FDA Fibra Detergente Ácido
 NDF Fibra Detergente Neutro
 NIFEXT Extrato não nitrogenado

# **EQUAÇÃO**

**Equação 1:** Rendimento mássico. **Equação 2:** Equação de Bragg.

**Equação 3:** Potencial químico para cálculo de adsorção C<sub>6</sub>.

**Equação 4:** Reação (Equação Antoine) para cálculo de adsorção C<sub>6.</sub>

### **ESQUEMA**

**Esquema1:** Fragmentação do íon m/z 193 gerando os íons m/z 133,9 e m/z 149

**Esquema2:** Descarboxilação do ácido cumárico gerando m/z 118,8

### **SUMÁRIO**

INDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XVIII
EQUAÇÃO	XIX
CAPÍTULO 1	24
1.1 APRESENTAÇÃO DO TEMA DE TESE	24
1.2 OBJETIVOS GERAIS	25
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
CAPÍTULO 2	26
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 A CATÁLISE	26
2.2 ZEÓLITAS	26
2.2.1 Estrutura e propriedades da zeólita ZSM-5	27
2.2.2 Síntese de zeólitas	29
2.2.3 Componentes para a síntese de zeólitas	31
2.2.3.1 Fontes de Silício e Alumínio	31
2.2.3.2 AGENTES MINERALIZANTES	31
2.2.3.3. TEMPLATES-AGENTES DIRECIONADORES DE ESTRUTURA	32
2.2.4 Principais parâmetros que regem crescimento da zeólita	33
2.3 BAGAÇO DE CANA- DE- AÇÚCAR	36
2.3.1 MATERIAL LIGNOCELULÓSICO	37
2.3.2 CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA	38
2.3.2.1 CELULOSE	39
2.3.2.2 HEMICELULOSE	40
2.3.2.3 Lignina	40
2.3.3 PRÉ-TRATAMENTO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	
2.3.3.1 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO	43
2.3.3.1.1 Hidrólise ácida	
2.3.3.1.2 HIDRÓLISE BÁSICA	45
CAPÍTULO 3	46
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	46

3.1 PREPARO DE AMOSTRA	46
3.1.1 Preparo do Bagaço de cana-de-açúcar	46
3.1.2 PRÉ—TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	46
3.1.2.1 HIDRÓLISE ÁCIDA DILUÍDA	46
3.1.2.2 HIDRÓLISE BÁSICA DILUÍDA	47
3.1.3 Preparo sol-gel de síntese de ZSM-5	47
3.1.3.1 CALCINAÇÃO	48
3.1.3.2 Troca Iônica	48
3.2 CARACTERIZAÇÕES	49
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	49
3.2.1.1. DETERMINAÇÃO BROMATOLÓGICA	49
3.2.1.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG)	49
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS DO BAGAÇO DE CANA- DE- AÇÚCAR	49
Análise qualitativa e quantitativa dos açúcares pré-tratados com ácil	DO E BASE
DILUÍDOS POR LC-MS/MS	49
3.2.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	51
3.2.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	52
3.2.3.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	52
3.2.3.4 ENSAIO ESW-C6 (EXCESS SURFACE WORK EM N-HEXANO)	52
3.2.3.6 Craqueamento de n-hexano	53
RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1 CARACTERIZAÇÕES DO BAGAÇO IN NATURA	56
4.1.1 Análise termogravimétrica-Curva de TG/DTG bagaço <i>in natura</i>	56
4.1.2 Análise Bromatológica	58
4.2 HIDRÓLISE COM ÁCIDO CLORÍDRICO DILUÍDO	58
4.2.1 CURVA DE TG/DTG BAGAÇO EXTRATO COM ÁCIDO DILUÍDO	58
4.2.2 RENDIMENTOS DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR EXTRATO COM ÁCIDO DILUÍ	ро60
4.2.3 ANÁLISE QUALITATIVA POR LC-MS/MS DOS MONOSSACARÍDEOS OBT	IDOS DOS
EXTRATOS DE HIDRÓLISE	62
4.2.3.1 ANÁLISE QUALITATIVA POR ESI-MS/MS	62
4.2.3.2 ANÁLISE QUANTITATIVA POR LC-MS/MS	64
4.3 HIDRÓLISE COM BASE DILUÍDA	66
A 3.1 CURVA DE TG/DTG RAGACO COM RASE DILLUÍDA	66

4.3.2 RENDIMENTOS DA HIDRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM	BASE DILUÍDA 67
4.3.4 Análise qualitativa e quantitativa por LC-MS/MS dos	MONOSSARÍDEOS
OBTIDOS DOS EXTRATOS DE HIDRÓLISE	68
4.3.4.1 Análise quantitativa dos monossacarídeos por LC-MS/MS	68
4.3.4.2 ANÁLISE QUALITATIVA ESI-MS/MS	69
4.3.3 Análise da superfície por Microscopia Eletrônica de Varrei	DURA (MEV)73
4.4 Preparo e caracterização das zeólitas ZSM-5	75
4.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS –X (DRX)	75
4.4.2 Análise da superfície por Microscopia Eletrônica de Varrei	DURA (MEV)78
4.4.4 Fluorescência de raio- $X$ e avaliação através da adsorção e cr	RAQUEAMENTO DO
N-HEXANO DAS ZEÓLIAS ZSM-5	82
CAPÍTULO 5	87
CONCLUSÃO	87
CAPÍTULO 6	89
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
CAPÍTULO 7	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
ANEXO I TERMOGRAVIMETRIA	99
ANEXO II DIFRAÇÃO DE RAIO-X	120

# **CAPÍTULO 1**

# 1.1 APRESENTAÇÃO DO TEMA DE TESE

As zeólitas são alumino-silicatos e constituem uma grande classe de materiais microporosos cristalinos, podendo ser naturais (por exemplo, a mordenita) ou sintéticos, por exemplo, zeólita FAU, ZSM-5. Uma das vantagens essenciais das zeólitas sintética em relação as zeólitas naturais é de permitir um ajuste exato das suas propriedades, tais como a cristalinidades, composição, entre outros.<sup>1</sup>

O preparo dos catalisadores era visto como uma alquimia, mas atualmente essa ciência resulta da junção de conhecimentos em diversas áreas, principalmente física, matemática, materiais e química (analítica, orgânica, inorgânica e físico-química). Sendo uma área muito importante e, atualmente, em expansão<sup>2</sup>.

O preparo de zeólitas normalmente é realizado a partir de condições hidrotérmicas, as quais permitem o preparo de uma grande variedade de compostos. Ela ocorre em meio aquoso, com pH controlado, na presença de mineralizadores, sob altas pressões, na faixa de temperatura entre 100°C- 300°C. Nestas condições é possível crescer cristais com grande perfeição<sup>3</sup>.

Com intuito de estudar uma nova rota no preparo da ZSM-5, foram preparados catalisadores na presença de extratos do bagaço de cana-de-açúcar, um resíduo barato e com potencial para interagir em vária etapas do preparo de zeólitas (no gel, com átomos na rede, no processo de formação e auto arranjo dos cristais), por conseguinte poderia se considerar que estes compostos estariam atuando como assistente na síntese e esperar-se-ia efeitos sobre a composição da zeólita, tamanho, morfologia e arranjo de cristais e possivelmente influencia nas propriedades texturais. Não cabe aqui a denominação para estes compostos orgânicos presentes nos extratos de direcionadores como usualmente aplicado na área de síntese de zeólita. Assim, objetivando ter uma diversidade de compostos orgânicos forma preparados extratos oriundos da hidrólise ácida e básica do bagaço da cana-de-açúcar, sob diferentes condições, na segunda etapa do trabalho estes extratos foram utilizados na síntese de zeólitas ZSM-5, sendo estudado também o efeito do tempo de cristalização.

Neste contexto, a presente dissertação está estruturada da seguinte maneira: após este capítulo introdutório com os objetivos gerais e específicos do tema, realizou-se uma revisão bibliográfica sobre o tema, discorrendo sobre a os aspectos gerais de zeólitas, as propriedades, características, a estrutura, síntese hidrotérmica e aplicações da zeólita ZSM-5,interações de silicatos e aluminatos com carboidratos reportados na literatura. Em sequência, do bagaço de cana-de-açúcar, a composição dos materiais lignocelulósicos ressaltando os principais resultados reportados na literatura e seus pré-tratamentos (capítulo 2). Na sequência, são apresentadas às metodologias experimentais e analíticas descritas (capítulo 3). Os resultados estão apresentados no capítulo 4, foram discutidos e comparados com base nas informações disponibilizadas na literatura especializada. No capítulo 5, registraram-se as principais conclusões. Sugestões para trabalhos futuros no capítulo 6. Por fim, as referências bibliográficas são apresentadas no sétimo capítulo, através das quais todas as informações contidas nesse texto poderão ser localizadas e, obtidos mais detalhes sobre seus registros.

#### 1.2 OBJETIVOS GERAIS

Esta dissertação de mestrado tem como objetivo geral, estudar a utilização de extratos aquosos, obtidos pela hidrólise ácida e básica da biomassa de cana-de-açúcar, como assistente na síntese de zeólita ZSM-5.

#### 1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

Os tópicos a seguir apresentam os principais passos para atingir os objetivos deste trabalho:

- 1) Estudar o efeito do tratamento ácido e básico por hidrólise, utilizando o tempo reacional e concentração HCl (ácido clorídrico) ou NaOH (hidróxido de sódio) como variáveis de reação.
- 2) Desenvolver o método analítico para os monossacarídeos presente nos extratos da hidrólise ácida e básica do bagaço de cana-de-açúcar e quantificar por LC-MS/MS.
- 3) Preparar zeólitas utilizando os extratos proveniente da hidrólise ácida e básica do bagaço de cana-de-açúcar.
- 4) Caracterizar as zeólitas ZSM-5 quanto á textura, composição, cristalinidade e morfologia.

# **CAPÍTULO 2**

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os diferentes aspectos teóricos referentes à temática abordada: aspectos gerais de catálise, zeólitas, suas propriedades, estrutura, aplicação e preparo de síntese e interação de componentes orgânico-inorgânicos. Posteriormente, sobre bagaço de cana-de-açúcar, algumas características do material lignocelulósico e os seus prétratamentos dando ênfase à hidrólise química (ácida e básica) aplicada para a extração dos seus componentes.

#### 2.1 A CATÁLISE

Quando falamos em catalisadores, pensamos em muitas vezes nas enzimas, pois sem elas as reações nos seres vivos não aconteceriam. Mas quando se fala em catalisadores na indústria do química, pensamos em substâncias que permitam que as reações aconteçam e/ou melhorem o rendimento das reações de refino, na geração de energia, na preservação do meio ambiente e no desenvolvimento de novos materiais. O processo de síntese para o preparo desses catalisadores são estudados há algumas décadas, estudando suas otimizações, melhorando os seus desempenhos e suas estabilidades<sup>4</sup>.

#### 2.2 ZEÓLITAS

As zeólitas são alumino-silicatos e constituem uma grande classe de materiais microporosos cristalinos, podendo ser naturais (por exemplo, a mordenita) ou sintéticos, por exemplo, zeólita FAU, ZSM-5. Uma das vantagens essenciais das zeólitas sintéticas em relação às zeólitas naturais é de permitir um ajuste exato das suas propriedades, tais como o tamanho das partículas, composição, entre outros. São polímeros inorgânicos complexos e cristalinos, têm em sua composição arranjos tridimensionais constituídos por tetraedros de silício SiO<sub>4</sub> e de alumínio SiAlO<sub>4</sub> que se ligam entre si através de um átomo de oxigênio comum, para formar subunidades e enormes redes constituídas por blocos idênticos. A Figura1: Estrutura da zeólita ., apresenta um modelo da estrutura de zeólitas<sup>5,6</sup>.

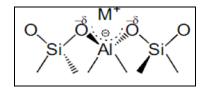


Figura1: Estrutura da zeólita <sup>7</sup>.

Sua fórmula química para calcular a razão de silício e alumínio da zeólita pode ser apresentada a seguir:

$$M_{\frac{x}{n}}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].zH_2O$$

Sendo que:

M: é o cátion de valência n;

X+Y: é o número de tetraedros na cela unitária de zeólitas;

**Z:** representa a quantidade de água adsorvida.

É comum se referir às zeólitas pelo seu teor de silício e alumínio na rede em base atômica, Si/Al, ou como razão molar dos óxidos, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conhecido com SAR (*Silica Alumina Ratio*). As zeólitas podem ser classificadas em três categorias, definidas pelo número de átomos de oxigênio presentes nas aberturas dos microporos <sup>6</sup>.

Tabela 1: Classificação das zeólitas de acordo com o diâmetro de poros 6:

Poros	Átomos de oxigênio	Diâmetro (nm)
Pequenos	8	0,30 a 0,45
Intermediários	10	0,45 a 0,60
Largos	12	0,60 a 0,80

Ao longo dos anos, as zeólitas têm sido usadas em três grandes áreas: permuta iônica, adsorção e principalmente em catálise industrial (*cracking* catalítico, *hydrocracking*, isomerização)<sup>8,9</sup>.

#### 2.2.1 Estrutura e propriedades da zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 pertence á família MFI (Mobil five)<sup>10</sup>, também conhecida como pentasil, da Série *Zeolite Socony mobil*, sendo '5" referente a quinta zeólita aluminosilicato preparada e sintetizada pela primeira vez em 1978. Esta zeólita é o membro mais importante da família pentasil devido à sua atividade catalítica, estabilidade, força ácida; características que lhe proporcionam diferentes aplicações comerciais <sup>11</sup>.

Esta zeólita, em função da relação Si/Al, apresenta os seguintes parâmetros da célula unitária, a=20,1 Å; b=19,7 Å; c=13,1 Å, e possui a fórmula química a seguir: <sup>12</sup>.

$$|Na_n^+(H_2O)_{16}|[Al_nSi_{96-n}O_{192}] \quad n < 27$$

Figura 2: Fórmula química para calcular a razão de silício e alumínio da ZSM-5

A zeólita ZSM-5, Figura 3 apresenta dois tipos de sistemas de canais que se entrecruzam, um que é retilíneo e o outro que é sinusoidal, aos quais se ingressa por aberturas formadas por dez membros (10MR) com um diâmetro de cerca de 6 Å <sup>13</sup>.

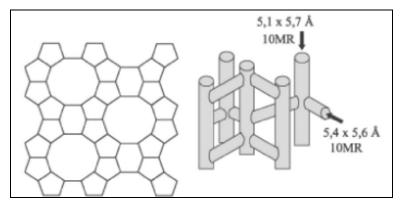


Figura 3: Estrutura da zeólita ZSM-5.13

Os canais sinusoidais são paralelos ao eixo e apresentam poros elípticos de aberturas com tamanho igual a 5,1-5,7 Å, sendo que, os canais retilíneos são paralelos ao eixo e têm aberturas (quase circulares) de tamanho igual a 5,4-5,6 Å. Estes canais entrecruzam-se formando cavidades com cerca de 9Å <sup>14</sup>.

As principais propriedades catalíticas destas zeólitas estão relacionadas com sua estrutura, por exemplo, com um tamanho de poros intermediários. A ZSM-5 possui propriedades de adsorção e difusão diferenciadas; que não permite a difusão de moléculas muito volumosas tais como diaromáticos e benzênicos muito ramificados para o interior do sistema poroso; é capaz também, de adsorver moléculas como 1,2,4-trimetilbenzeno, mas exclui moléculas com um diâmetro de 1Å maior que a molécula anterior, como 1,3,5-trimetilbenzeno.

As zeólitas do tipo ZSM-5 têm sido produzidas industrialmente por várias rotas, a depender de uma série de fatores, dentre os principais, obviamente, o uso a que se destina. A Tabela 2 apresenta algumas sínteses de ZSM-5 com diferentes modo de preparo.

Tabela 2: Diferentes modo de preparo na Sínteses da ZSM-5.

Síntese	Referência
Utilizando cinza de volante (subproduto da queima de carvão) como fonte se silício e alumínio assistida de micro-ondas.	
	15
Utilizando diferentes agentes de direção da estrutura (template). Hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH), brometo de	
tetrapropilamônio (TPABr), n-butilamina (NBA) e morfolina (MOR).	16
Utilizando o resíduo do bagaço após sofrer a reação hidrólise com solução ácida (HCl).	17

#### 2.2.2 Síntese de zeólitas

A síntese de zeólitas ainda é bastante estudada, centenas de patentes e muitos artigos foram publicados neste campo e pesquisas científicas continuam a desenvolver novas potencialidades no preparo de zeólitas. <sup>18</sup>

O preparo de zeólitas normalmente é realizado a partir de condições hidrotérmicas, o que permite o preparo de uma grande variedade de compostos naturais ou sintéticos. Ela ocorre em meio aquoso, com pH controlado, na presença de mineralizadores, sob altas pressões, na faixa de temperatura entre 100°C- 300°C <sup>19</sup>. Nestas condições é possível crescer cristais com grande perfeição.

Os materiais (pó) são formados diretamente das soluções, através das reações envolvidas no processo em água pressurizada em determinadas temperaturas. O controle destas reações permite a obtenção de materiais cristalinos com controle do tamanho de partículas e, em muitos casos, controle na forma das partículas <sup>19</sup>.

O método mais comum para sintetizar zeólitas é a síntese hidrotérmica, a qual consiste por reagentes de formação do sol-gel ou gel de síntese dentro de autoclaves de aço inox revestidas de teflon. As temperaturas mais baixas requeridas neste tipo de síntese conduzem a um melhor controle cinético dos produtos formados<sup>20</sup>.

O gel de síntese normalmente requer<sup>20</sup>:

• Reagentes / fontes de átomos (Si e Al) que formam o esqueleto zeolítico.

- Um orgânico (tetrapopliamônio) ou alcalino (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio) template /-agente direcionador estrutura.
- O agente mineralizador (M<sup>+</sup>) (hidróxido de sódio ou ácido fluorídrico).
- Solvente (normalmente água).

O início da síntese de zeólitas é cristalização a partir de gel não homogêneo, chamado sol-gel, formado por sílica e alumina combinadas com fontes de água sob pH elevado (gerado pelo mineralizador) através de uma solução supersaturada<sup>21</sup>, Figura 4. A influência de variáveis como temperatura, pressão, tempo, envelhecimento não são ainda totalmente compreendidas.

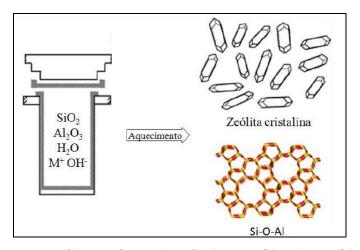


Figura 4: Representação esquemática da síntese hidrotérmica de zeólitas. As matérias-primas (ligações Si-O e Al-O) são convertida em meio aquoso no produto cristalino (ligações Si-O-Al)<sup>22</sup>

A síntese de zeólitas tem sido considerada em termos dos diversos fatores que influenciam a composição e a qualidade dos produtos obtidos, como natureza do reagente, composição e maneira de preparar a mistura reacional, temperatura, pressão, pH do gel de síntese e tempo de cristalização<sup>79</sup>. Outras variáveis físicas, tais como a ordem de mistura, a taxa de adição de aluminato e do silicato na solução e vice-versa, a agitação durante a formação do gel, etc<sup>23</sup>.

As fontes de sílica e alumina, a presença de cátions inorgânicos, teor de água a concentração de hidroxilas, são parâmetros importantes na definição do produto obtido, bem como a velocidade e mecanismo de cristalização<sup>24</sup>.

#### 2.2.3 Componentes para a síntese de zeólitas

#### 2.2.3.1 Fontes de Silício e Alumínio

A natureza da fonte de sílica é um parâmetro chave, uma vez que a sua dissolução pode favorecer a cristalização de uma zeólita de tipo especial. Fontes de sílica são utilizadas principalmente sob a forma de suspensão coloidal de sílica ácida, sílica pirogênica ou alcóxidos de silício; isto é, tetraetil ou metil-orto-, respectivamente. A diferença entre estas fontes depende do grau de polimerização do silicato<sup>25</sup>.

A fonte de alumínio não é tão primordial, e a maior parte dos laboratórios utiliza sais de aluminato, alcóxidos de alumínio<sup>24</sup>. A formação da zeólita é reforçada pela presença de aluminato tetraédrico no gel, normalmente a solução pH> 10.

#### 2.2.3.2 Agentes Mineralizantes

A maioria das sínteses de zeólitas são realizadas sob condições alcalinas, principalmente a um pH entre 9 e 13. Os agentes mineralizadores; ou seja, OH ou ânions F são importantes para a cristalização catalítica de fontes inorgânicas. Assim, o papel do mineralizador é solubilizar e / ou despolimerizar as espécies de alumino-silicato a uma taxa adequada<sup>26</sup>.

A reação de solubilização, catalisada por ânions OH<sup>-</sup>, prossegue através de dois passos: (1) a hidrólise da fonte de sílica e (2) a condensação de grupos silanóis, tal como mostrado na figura 5.

Figura 5: Esquema dos mecanismos envolvendo o agente mineralizador OH (a) Hidrólise dos silanóis (b) condensação dos silanóis.<sup>27</sup>

A hidrólise dos silanóis em meio básico consiste em uma reação de substituição nucleofílica através de um mecanismo de adição e eliminação figura 5a. Esta reação é seguida por uma etapa de condensação conduzindo à polimerização<sup>26</sup>, figura 5b.

Estes passos formam a base da estrutura microporosa. Em contraste, no caso dos aluminatos, uma vez solubilizado, o aluminato tetraédrico ([Al (OH) 4]<sup>-</sup>) se mantém na sua forma monomérica, a ligação [Al-OH], onde é dificilmente ionizada. Além disso, a alcalinidade da sílica da zeólita tem um impacto sobre a proporção final de Si/Al. A relação Si/Al média na zeólita mostra uma tendência a diminuir com o aumento do pH do gel de sítese.<sup>26</sup>

#### 2.2.3.3. Templates-Agentes direcionadores de estrutura

Os templates são moléculas que contribuem para a formação do sólido cristalino. Eles têm um impacto sobre diferentes passos de cristalização, isto é, a gelificação, formação de precursor de nucleação e processos de crescimento de cristais. A incorporação de modelos nos microporos da zeólita permite a estabilização da estrutura por diferentes interações; ou seja, ligações de hidrogênio, van der Waals e interações eletrostáticas. Esses templates desempenham um papel fundamental na organização de óxidos tetraédricos em topologia específica em torno de si por meio de fatores geométricos (tamanho e forma). A Figura 6 mostra um mecanismo de automontagem que ocorre através das interações entre as espécies acima mencionadas silicato hidrofóbico e o template<sup>28</sup>.

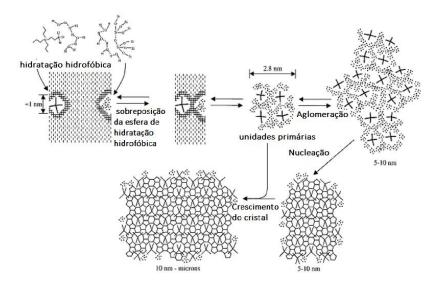


Figura 6: Representação esquemática dos mecanismos envolvidos na síntese de cristalização MFI.<sup>29</sup>

A natureza e o tipo de template tem que ser adequadamente escolhidos dependendo da topologia da zeólita desejada. Após a síntese, os templates são presos dentro da estrutura microporosa.

#### 2.2.4 Principais parâmetros que regem crescimento da zeólita

A formação das zeólitas depende da combinação de diferentes parâmetros, tais como: a composição molar, temperatura, tempo de síntese, natureza e quantidade do template, envelhecimento e pressão<sup>18</sup>.

Um dos primeiros fatores mais importantes é a composição na determinação do resultado da cristalização. As misturas de reação são uma combinação de fontes adequadas para alcançar composição da zeólita e Si/Al requerido. Da mesma forma, a escolha do template é importante para se obter a estrutura da zeólita alvo<sup>19</sup>.

A composição química de uma zeólita é geralmente expressa como razões molares dos óxidos:  $a \operatorname{SiO}_2$ :  $b \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3$ :  $c \operatorname{M}_X\operatorname{O}$ :  $d \operatorname{T}$ :  $e \operatorname{H}_2\operatorname{O}$ , onde  $\mathbf M$  representa os metais alcalinos e  $\mathbf T$  o template orgânico, enquanto  $\mathbf a$ - $\mathbf e$  são razões molares.

Cada zeólita possui uma razão de massa específica, que pode ser ampla ou extremamente estreita. As razões de H<sub>2</sub>O / SiO<sub>2</sub>, OH- / SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> / T são valores fundamentais para dar informações sobre a concentração, a solubilidade e do tipo zeólita e, portanto, caracterizam o processo de crescimento da zeólita.<sup>30</sup>.

Além disso, a temperatura de síntese tem uma influência na cristalização da zeólita. Temperaturas de cristalização variam desde a temperatura ambiente até 200°C, e as sínteses são realizadas em recipientes selados, onde a pressão é gerada de modo autógeno pela fase de vapor a temperaturas elevadas. A temperatura tem um impacto sobre a natureza final da fase cristalizada da zeólita. Assim, um aumento na temperatura fornece fases mais densas, uma vez que sob síntese hidrotérmica a fração de água diminui em fase líquida<sup>29</sup>.

Em geral, a cristalinidade aumenta com o tempo. O tempo é um parâmetro chave que pode atuar de duas maneiras: (i) um período de indução durante o qual a mistura é mantida à temperatura ambiente (envelhecimento); (ii) uma vez que as zeólitas são fases termodinamicamente meta estáveis, a cristalização da zeólita é formada pela ocorrência de sucessivas transformações de fase, dependendo do tempo. A fase da zeólita termodinamicamente menos favorável cristaliza em primeiro lugar, e é substituído sucessivamente, por fases mais densas mais estáveis<sup>31</sup>.

A combinação adequada de todos estes parâmetros não é trivial. A Figura 7 apresenta diagrama de transição de fase típica para uma dada composição do gel a diferentes temperaturas. Além disso, pode-se utilizar o método de "seeding", a fim de orientar a cristalização para um material esperado, simplesmente por adição de pequenas quantidades de zeólita desejada para a mistura de síntese durante o período de envelhecimento.<sup>32</sup>.

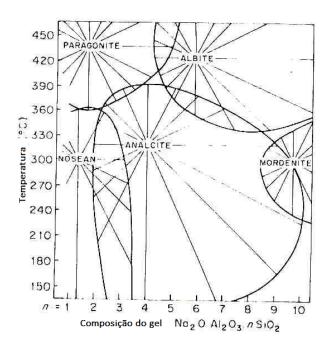


Figura 7: Campo de cristalização típica de zeólita que mostra as fases formadas à temperatura diferentes de reação a partir de uma composição de gel de síntese<sup>33</sup>

Conforme discutido anteriormente, o processo de síntese de zeólitas envolve etapas metaestáveis. Na verdade, a própria zeólita é um sólido metaestável. As espécies contendo silício e alumínio no gel de síntese de partida interagem via hidroxila para formar os cristais iniciais, os quais sucessivamente, por um processo de auto arranjo, formam maiores cristais até a estrutura final da zeólita<sup>28,29</sup>. Por outro lado, diversos compostos funcionalizados podem ser extraídos da biomassa. Portando, a introdução de compostos orgânicos funcionalizados pode atuar em diversas etapas da síntese de zeólita como na ZSM-5, ou seja:

- Interagir com os compostos de silício / alumínio alterando o processo inicial de formação dos cristais, por conseguinte alterando a razão SI/Al,
- Interagir com os cristais (pequenos ou grandes), alterando o processo de auto arranjo dos mesmos.
- Complexar com átomos de silício e alumínio da rede (já formada) e alterar a razão Si/Al
  em um processo pós-síntese.

- Interferir nas propriedades texturais apos tratamento térmico aonde os compostos orgânicos são queimados.

Em 2004 Kolb<sup>34</sup> e colaboradores estudaram, através de Ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup>Si, a interação de silicatos com diferentes carboidratos monossacarídicos e dissacarídicos em pH 12 ,figura 8 . Segundo os autores, fatores como a disposição relativa dos grupos hidroxilas; *i.e.* o ângulo diedro, é o fator preponderante na capacidade de complexação de silicatos pelos diferentes carboidratos. Mais especificamente, a complexação é favorecida naqueles casos em que o ângulo diedro dos ligantes oxigenados adjacentes é próximo de 0°, o que ocorre na forma furanosídica dos monômeros como posto na figura 8. Adicionalmente, segundo os autores, a capacidade de complexação está, portanto relacionada com quantidade da forma furanosídica dos diferentes carboidratos em solução. Assim, carboidratos como ribose, xilose e frutose formam complexos com silicatos observáveis por RMN <sup>29</sup>Si e <sup>13</sup>C na relação de 2:1 carboidrato:silicato segundo análise realizada pelos autores por ESI-MS, enquanto carboidratos como glicose não foram detectados no espectrômetro de massa por infusão direta e a formação do complexo.

Figura 8: Complexos pentacoordenado de silicatos de Xilofuranose (A) e fructofuranose (B) <sup>34</sup>.

Quanto à complexação com aluminatos, nenhum estudo sistemático como aquele apresentado nos parágrafos anteriores para os silicatos pôde ser encontrado na literatura<sup>35</sup>. Entretanto, evidência da formação de complexos entre carboidratos e aluminatos pode ser obtida a partir da observação da reação de isomerização de glicose em frutose, a qual é proposta passar pela complexação destes com o aluminato. Neste caso, há a formação do complexo α-D-frutofuranose-1,3,6-aluminato, segundo a figura 9:

Figura 9: complexo α-D-frutofuranose-1,3,6-aluminato<sup>35</sup>.

### 2.3 BAGAÇO DE CANA- DE- AÇÚCAR

A cana-de-açúcar pertence à espécie ( $Saccharum \ officinarum \ L$ ) e foi introduzida no país no início do século XVI, quando foi iniciada a instalação dos engenhos de açúcar que em pouco tempo substituiu a indústria extrativa do pau-brasil $^{36}$ .

O bagaço de cana-de-açúcar até hoje tem importância destacada na economia do país, o qual não é só o um dos maiores produtores da cultura, seguido por Índia e China, como também o maior produtor de açúcar e etanol de cana. O Brasil é responsável por mais de 50% do açúcar comercializado no mundo. A cultura tem um papel ambiental muito importante no país, uma vez que o etanol, um dos subprodutos da cana-de-açúcar, é uma das melhores alternativas para reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa, haja vista que a sua queima como combustível reduz em 70% a emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera em relação à gasolina<sup>36</sup>.

No Brasil a cana-de-açúcar foi a primeira atividade de destaque na economia do país, ainda no período colonial. No século passado, houve uma aceleração da produção a partir da década de 70, por conta do Programa Nacional do Álcool, o Proálcool. Criado pelo Decreto-Lei 76.593, de 14 de novembro de 1975. O Proálcool foi uma iniciativa governamental para fazer frente aos sucessivos aumentos do preço do petróleo. O programa tinha como objetivo garantir o suprimento de etanol no processo de substituição da gasolina. Tinha também como meta apoiar o desenvolvimento tecnológico da indústria sucroalcooleira. Na primeira fase do programa, até 1979, a ênfase foi a produção de etanol anidro para ser misturado à gasolina. Na segunda fase, a ênfase passou a ser o etanol hidratado, usado puro em motores adaptados para o combustível<sup>37</sup>.

# 2.3.1 MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

A biomassa vegetal compreende todos os materiais orgânicos, não fósseis, incluindo todas as vegetações aquáticas e terrestres, árvores, resíduos agrícolas e agroindustriais<sup>38</sup>. É formada por células vegetais organizadas em: lamela média, parede celular e membrana plasmática, Figura 10. A lamela média envolve as células, mantendo-as ligadas às células vizinhas<sup>39</sup>.

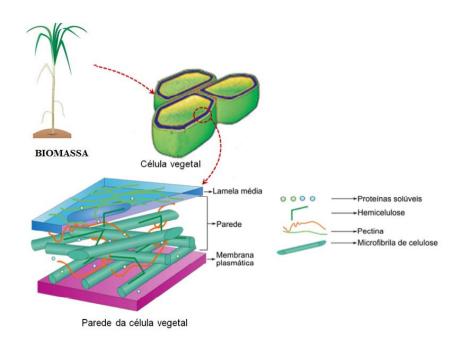


Figura 10: Representação esquemática da estrutura de células vegetais de cultura de Bioetanol mostrando a membrana plasmática, lamela média, a parede celular e os seus principais componentes (lignina, hemicelulose, celulose, pectina e proteínas) adaptado.<sup>40</sup>

O termo estrutura lignocelulósica refere-se à parte do vegetal que forma a parede celular por uma rede de mocrofibrilas de celulose entrelaçadas por fios de hemicelulose e pectina. Os espaços vazios entre a membrana plasmática e lamela média são preenchidos por lignina, que funciona como elemento ligante dos componentes da parede celular<sup>37,41,42</sup>.

A biomassa lignocelulósica é composta por estruturas duras e fibrosas constituídas majoritariamente pelos polissacarídeos, celulose e hemicelulose entremeados por outras macromoléculas formadas por álcoois aromáticos constituintes da lignina, aos quais se encontram unidos por ligações covalentes e de hidrogênio<sup>43</sup>. Em menores proporções, e dependendo da origem da biomassa também podem ser encontradas resinas, ácidos graxos, fenóis, taninos, compostos nitrogenados e sais minerais, tais como, cálcio, potássio, magnésio<sup>44</sup>.

O percentual relativo dos componentes da biomassa lignocelulósica tem um papel importante no desempenho e eficiência do tipo de tratamento químico, pois pode variar conforme a espécie vegetal, idade, período de coleta do material. Na Tabela 3 pode ser visualizada a variação de composição química de algumas biomassas de composição lignocelulósica.

Tabela 3: Composição química de algumas biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Celulose%	Hemicelulose%	Lignina%	Referência
Espiga de milho	35–39	38–42	4,5–6,6	45
	45,0	35,0	15,0	46
Casca de arroz	24–29	12–14	11–13	21
	36,1	19,7	19,4	23
Casca de melão	35	19	30	21
Palha de trigo	36,6	24,8	14,5	19
	44,0	29,6	10,4	47
	41,3	30,8	7,7	48
	33,0	23,0	17,0	49
	30,0	50,0	15,0	50
Bagaço de cana-de- açúcar	38,1	26,9	18,4	23
	39,3	27,2	12,2	24
	43,0	25,0	24,0	26
	33,4	30,0	18,9	27
Fibra de coco	17,7	2,2	34	24
Casca de nozes	25–30	25–30	30–40	27

# 2.3.2 CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA

A biomassa é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina como mostra a figura 11:

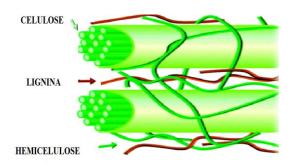


Figura 11:Constituíção química da biomassa Adaptado.<sup>51</sup>

#### **2.3.2.1** Celulose

É um polissacarídeo linear constituído por unidades de D-glicose na forma piranosídica, unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). Esta ligação exige que, espacialmente, as unidades de glicose estejam ligadas com um ângulo de 180°, o que facilita a formação de ligações de hidrogênio entre as unidades de glicose e, por conseguinte, facilitam a organização da estrutura cristalina em forma de feixes lineares.<sup>52</sup>.

As cadeias de celulose podem ser caracterizadas por duas regiões distintas:

**Região cristalina:** região de estrutura altamente ordenada, estabilizada pela união das cadeias de celulose realizada por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, dificultando o tratamento químico em sua estrutura.

**Região amorfa**: onde as cadeias apresentam orientações aleatórias, de modo que são mais suscetíveis à hidrólise Figura 12 <sup>60</sup>. O grau de cristalinidade da celulose, normalmente expressa em porcentagem, irá depender da origem e do processo de obtenção desta <sup>53,54,55</sup>.

Cada microfibrila é formada por diversas uniões de glicose (monômeros) e celobiose (dímero de glicose), unidas às outras ao longo de seu comprimento, por ligações de hidrogênio Figura 12b. O tamanho ou extensão da cadeia de celulose irá depender do grau de polimerização (GP). O GP representa o número de unidades de glicose que formam a cadeia polimérica. Para a celulose do bagaço de cana-de-açúcar admite-se que seja composto de 2000 a 3000 monômeros<sup>56,57,58</sup>.

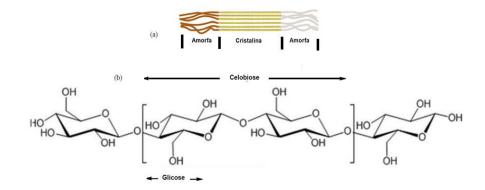


Figura 12: Rede de microfibrilas de celulose contendo região cristalina intercaladas por regiões amorfas e (b) estrutura parcial da hemicelulose tendo unidade repetidas de glicose e o dímero da glicose- adaptado. 59

#### 2.3.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose está presente em todas as camadas da parede celular das plantas, mas concentram-se, principalmente, nas camadas primárias e secundárias. São polissacarídeos de cadeia linear ou ramificada, possui baixo peso molecular, sua estrutura é amorfa, fáceis de hidrolisar<sup>60,61</sup>. É constituída por pentoses, hexoses, ácidas hexurônicos desoxi-hexoses. Alguns desses açúcares são mostrados na Figura 13. O açúcar mais abundante na constituição da hemicelulose é a D-(+)-xilose.

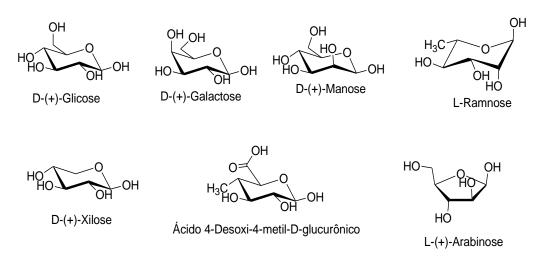


Figura 13: Estrutura dos mobossacarídeos. Aptado<sup>62.</sup>

#### **2.3.2.3** Lignina

A lignina é a segunda macromolécula orgânica mais abundante dentre os materiais lignocelulósicos. É um composto heterogêneo, de alto peso molecular, estrutura complexa e irregular, altamente insolúvel em água e recalcitrante<sup>63</sup>. A lignina apresenta em sua estrutura inúmeros grupos aromáticos e alifáticos, com diversos anéis fenilpropânicos. Acredita-se que a lignina seja formada a partir de condensação oxidativa de três monômeros (precursores primários): fenil-propano (álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico) que são

diferenciados entre si pelas substituições que apresentam no anel aromático<sup>64</sup>. A representação da estrutura dos monômeros é mostrada Figura 14.

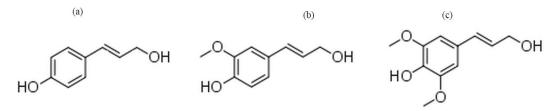


Figura 14: Precursores primários da lignina (a) álcool trans p-cumarílico, álcool (b) trans-coniferílico e (c) álcool trans- sinapílico.

A estrutura química da lignina é bastante complexa e ainda não é conhecida completamente. A proporção dos precursores da lignina varia entre as diferentes espécies de vegetais.

O primeiro modelo estrutural da lignina foi proposto por (Feudenberg)<sup>65</sup> para a lignina conífera. Esse modelo foi baseado no conceito de polimerização desidrogenativa e satisfazia todos os dados analíticos disponíveis na época. Baseados na distribuição de unidades monoméricas e ligações entre elas, (Adler e Freudenberg)<sup>66</sup> construíram esquemas estruturais para lignina de madeira do tipo aberto. A Figura 15 representa o esquema descrito por Adle.

A lignina de bagaço de cana-de-açúcar apresenta em suas extremidades unidades de ácido p-cumarílicos que são ligados à lignina através de ligações éster. Esse tipo de ligação pode ser facilmente rompido, gerando, então, como produto de secundário o ácido p-cumárico 66.

Figura 15: Estrutura da lignina<sup>66</sup>.

## 2.3.3 PRÉ-TRATAMENTO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

O material lignocelulósico presente na biomassa deve passar por uma etapa de prétratamento antes de ser empregado como matéria prima em outros processos. Este tratamento é necessário devido a forte ligação existente entre a celulose, hemicelulose e lignina.

Os pré-tratamentos podem ser classificados em três tipos: físico, químico ou biológico, além de uma possível combinação.

Primeiramente um tratamento físico é aplicado para a abertura da rede liginocelulósica. Pode-se citar a moagem e a trituração.

O tratamento químico (alcalino ou ácido) consiste nas principais tecnologias de tratamentos, responsáveis pelas modificações químicas e estruturais da parede celular, tendo maior acessibilidade às camadas de celulose e hemicelulose<sup>67,68</sup>.

Os tratamentos biológicos utilizam fungos ou bactérias<sup>69</sup>.

# 2.3.3.1 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO

O processo de hidrólise é classificado com um dos métodos de pré-tratamento químico da biomassa que serve para desorganizar a estrutura e favorecendo a abertura física da estrutura celular e posteriormente a separação seletiva de seus constituintes<sup>70,71</sup>. A figura 16 ilustra o efeito do pré-tratamento.

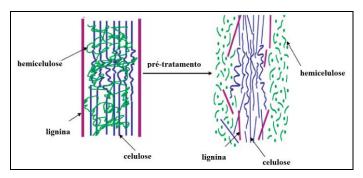


Figura 16: Esquema do efeito do pré- tratamento da biomassa<sup>84</sup>.

O pré-tratamento químico pode ser ácido, básico ou sequencial como mostra a Figura 17 apresenta a influência de diferentes pré-tratamentos de hidrólise do bagaço de cana.

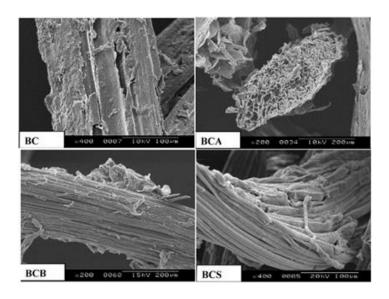


Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura de BC(bagaços sem tratamento) BCA( bagaço prétratado com ácido), BCB( bagaço prétratado básico e BCS prétratamento ácido/ básico ou sequencial..<sup>72</sup>

Em 2011, (Cunha)<sup>71</sup> e colaboradores estudam o efeito da hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar através da Microscopia Eletrônicas de Varredura no qual suas microscopias são representadas na figura 17. BC mostraram a presença de cristais de açúcar sobre a

superfície do material, que correspondem aos extratos residuais nesta amostra. As microscopias das amostras pré-tratadas não apresentaram os cristalitos de açúcar, devido à remoção fácil de extratos. Na amostra BCA, desorganização das fibras pode ser observado nas fibras, em comparação com a amostra de BC. Como afirmado acima, o tratamento ácido levou à remoção parcial da hemicelulose. Ácido/ básico ou sequencial / tratamentos básicos de hidrólise resultaram em materiais constituídos por estruturas esqueléticas, sem morfologia aparente da superfície amorfa. Este efeito foi mais notável na amostra BCS.

#### 2.3.3.1.1 Hidrólise ácida

A hidrólise ácida tem como objetivo converter a hemicelulose e celulose em seus monômeros (pentoses e hexoses). São utilizadas duas formas de tratamentos: adição de ácido concentrado ou diluído<sup>73</sup>.

Na formação de açúcares há fatores importantes, como concentração de ácido, temperatura e tempo, para o controle do processo na formação dos monossacarídeos.

O uso de ácidos concentrados, a conversão de hexoses ocorre de maneira rápida, no entanto, requer materiais caros e torna o processo potencialmente perigoso. A recuperação de ácido é necessária para alcançar uma melhor economia do processo, mas ele próprio é um passo consumidor de energia. A hidrólise ácida diluída é hoje uma opção mais adequada e, provavelmente, o método mais comum, entre os pré-tratamentos químicos<sup>74,75</sup>. Ácido clorídrico e sulfúrico diluído é os mais utilizados.<sup>76,77</sup>

Quanto à temperatura, quando a reação é conduzida à temperatura de 200-300°C, a produção de açúcares é mais rápida, bem como a degradação dos mesmos. Com isso, a reação chega mais rapidamente á taxa máxima de açúcares, entretanto, a degradação também ocorre de forma mais rápida <sup>78</sup>.

Outro parâmetro chave é o tempo. No tratamento com ácido diluído pode ser efetuado com tempo curto e alta temperatura, por exemplo, 10 minutos a 200°C, ou tempo longa e baixa temperatura (2 horas a 60°C), verificando a formação e degradação do meio reacional<sup>79</sup>.

Uma desvantagem de hidrólise ácida é etapa de fermentação para produção de etanol, pois há formação de diferentes tipos de inibidores tais como ácido carboxílico, furanos e compostos fenólicos<sup>80</sup>.

A hemicelulose apresenta componentes como a D-xilose, D-manose, ácido acético, D-galactose e D-glucose. A temperatura e pressões altas, frequentemente utilizadas em processos industriais, a D-glicose e D-xilose podem ser degradadas a furfural e hidroximetilfurfural, respectivamente. Quando o furfural e hidroximetilfurfural são degradados, o ácido fórmico é formado. O ácido levulínico é formado por degradação do hidroximetilfurfural 81,82,83.

#### 2.3.3.1.2 Hidrólise básica

Algumas bases, por exemplo, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio e hidróxido de cálcio podem ser usadas no pré-tratamento do material lignocelulósico e o efeito deste pré-tratamento depende do teor de lignina<sup>84.</sup>

Este processo foi desenvolvido originalmente na indústria de papel e celulose em processos de polpação para a obtenção de papel com fibras longas, sendo indicado, em especial quando se trabalha com palhas, devido aos seus baixos teores de lignina<sup>83</sup>.

O principal efeito deste processo consiste na remoção da lignina da biomassa, promovendo uma maior reatividade da fibra. A solubilização de hemicelulose e celulose neste método é menor do que em processos hidrotérmicos ácidos<sup>85</sup>,

As vantagens do uso do álcali sobre os métodos dos ácidos são as condições mais amenas e a remoção da fração de lignina sem a degradação dos outros componentes importantes. <sup>86,87</sup>.

Este processo utiliza condições moderadas de operação, em termos de pressão e temperatura, quando comparado com outras tecnologias. No entanto, é possível realizar o prétratamento alcalino nas condições ambientes embora o processo se torne mais lento, da ordem de horas ou mesmo dias<sup>88</sup>. Contrariamente aos sistemas ácidos, uma limitação associada aos processos alcalinos consiste na necessidade de recuperar a base, de modo a tornar o processo mais econômico.

# **CAPÍTULO 3**

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados para o desenvolvimento da pesquisa e as diferentes metodologias empregadas em cada experimento realizado.

#### 3.1 PREPARO DE AMOSTRA

#### 3.1.1 Preparo do Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar foi obtido em uma feira livre da cidade do Rio de Janeiro – RJ em fevereiro de 2008 (lote 2008), foi seco durante dois dias à temperatura ambiente, triturado, peneirado e somente as partículas entre 20-80 mesh foram utilizadas.

Logo após, uma massa correspondente a 20 gramas de bagaço foi lavado a 50°C, utilizando como solvente, água deionizada (400 mL) no intervalo de 20 minutos em um rota-evaporador. Em seguida, o mesmo foi filtrado utilizando uma bomba a vácuo acoplado ao um kitassato e funil de Buchner. Este procedimento foi repetido oito vezes com objetivo de remover os extrativos presentes no bagaço de cana-de-açúcar.

#### 3.1.2 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar

#### 3.1.2.1 Hidrólise ácida diluída

O bagaço de cana-de-açúcar (1,0g) foi tratado com 20 mL de água destilada ou uma solução de ácido clorídrico a uma concentração de 1,0; 0,5; 10 <sup>-1</sup>; 10 <sup>-2</sup> ou 10 <sup>-3</sup> mol/L. As suspensões foram aquecidas ao refluxo utilizando um banho de óleo de silicone sob agitação magnética durante 60 ou 30 minutos. O resíduo insolúvel foi coletado por filtração, lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. Logo após foram secos a 105°C, até peso constante. O filtrado foi neutralizado até pH neutro com resina catiônica (amberlite IRA 120) e liofilizado.

As amostras sólidas obtidas após os pré-tratamentos foram analisadas TG/DTG e amostras líquidas foram analisadas e quantificadas por LC-MS/MS. Todas as amostras sólidas tratadas ou não, foram secas em estufa a peso constante antes das caracterizações e os líquidos formados após o pré-tratamento foram liofilizados até peso constante para posteriormente realizar suas caracterizações.

#### 3.1.2.2 Hidrólise básica diluída

A hidrólise básica foi realizada com 1,0g de bagaço de cana-de-açúcar, 20 mL de solução de hidróxido de sódio a uma concentração de 1,0;0,5; 10<sup>-1</sup>; 10<sup>-2</sup> ou 10<sup>-3</sup> mol/L. As suspensões foram aquecidas ao refluxo utilizando um banho de óleo de silicone sob agitação magnética durante 60 ou 30 minutos, seguindo os mesmos procedimentos que a hidrólise ácida utilizando resina aniônica (Amberlite IRA-410) para neutralização.

Todos os rendimentos mássicos das etapas de pré-tratamento estudadas neste trabalho foram calculados utilizando a equação a seguir:

Equação 1: rendimento mássico da hidrólise ácida e básica.

 $R = (m_{inicial} m_{final}) \times 100$ 

Onde,

minicial: massa inicial seca de material lignocelulósico(g).

m<sub>final</sub>:massa final seca de material lignocelulósico(g).

R: rendimento mássico da etapa.

#### 3.1.3 Preparo sol-gel de síntese de ZSM-5

Para a síntese da ZSM-5 foram utilizadas as soluções de hidrólise ácida e básica proveniente do bagaço de cana-de-açúcar (procedimento 3.1.2) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol/L no tempo de 60 minutos. Em uma proveta, 20 mL de cada solução de hidrólise foram diluídos com água para 100 mL e ajustado o pH=10 com hidróxido de sódio.

Em um Erlenmeyer 30 mL desta solução de hidrólise (ácida ou básica) foram adicionados 80 mg de aluminato de sódio (fonte de alumínio), 760 mg de cloreto de sódio (agente mineralizador), 8 mL hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) (direcionador de estrutura), 6mL ortossilicato de tetraetila (TEOS) (fonte de sílica) e 30 mL de água destilada(solvente). Esta mistura foi agitada vigorosamente por uma hora. Em seguida, a solução do sol-gel foi transferida para um vaso de teflon revestido de autoclave (~ 75 ml) (Figura 18) e aquecida a 170°C em uma estufa com 3 variações de tempo: 24, 48 e 72 horas. Após isso foi realizada uma filtração com uma membrana de nylon, onde foi lavada com água destilada até a remoção total do sólido formado e filtrado. O sólido foi colocado em uma estufa a 115 °C por duas horas.

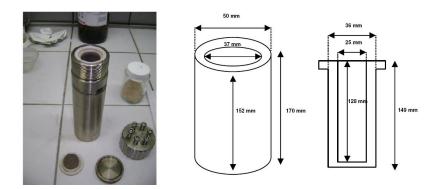


Figura 18: Autoclave - Dimensões do reator e seu revestimento de teflon.

#### 3.1.3.1 Calcinação

Após a síntese, as zeólitas foram submetidas à calcinação em dois estágios. Inicialmente, amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 500°C. Após a temperatura atingir 500°C, manteve-se o sistema nestas condições por 3 horas.

#### 3.1.3.2 Troca Iônica

Após a calcinação a amostra foi submetida a um processo de troca iônica com nitrato de amônio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 2,0 mol/L, onde os cátions sódio que compensam as cargas da estrutura das zeólitas são substituídos pelos os íons amônio provenientes de uma solução de nitrato de amônio. A troca iônica foi repetida três vezes.

As etapas dos procedimentos de troca são descritas a seguir:

- Transferir a amostra da zeólita (cerca de 500 mg) previamente calcinada para um balão de fundo redondo de 50 mL.
- Adicionar 20 mL da solução 2 mol/L de nitrato de amônio a 80°C, manter o sistema sob agitação por 1 hora utilizando um condensador para evitar a perda de água da solução (sistema em refluxo).
- 3. Filtrar a vácuo, lavando o sódio com cerca de 100 ml de água destilada a 80°C para remover os íons amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) não trocados.
- 4. Repetir os itens 1, 2 e 3, duas vezes, totalizando três processos sucessivos de troca iônica.

Figura 19: reação de troca iônica do catalisador com nitrato de amônio.

# 3.2 CARACTERIZAÇÕES

#### 3.2.1 Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

#### 3.2.1.1. Determinação bromatológica

Para a determinação de umidade, cinzas, proteínas, gordura e carboidratos antes dos tratamentos ácidos e básicos, foram seguidos os métodos utilizados na determinação de celulose, lignina e hemicelulose segundo *Van Soest e Mendes*. <sup>89</sup>

Todos os procedimentos foram realizados em triplicata do material. O valor percentual final foi obtido através da média aritmética dos valores da triplicata.

#### 3.2.1.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Bagaço de cana-de-açúcar:

Os bagaços, antes e após o tratamento, foi caracterizados pela técnica de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) com a finalidade de avaliar a decomposição térmica das amostras de bagaço de cana-de-açúcar.

Foi utilizado, para este ensaio, um analisador termogravimétrico, modelo STA449 Jupiter STA449F1 da Netzsch. Cerca de 10mg do bagaço de cana -de -açúcar é pesada em um cadinho de alumina e o sistema aquecido com taxa de aquecimento 10°C/min entre a temperatura 50°C a 800°C em atmosfera inerte de Hélio.

### 3.2.2 Caracterização dos extratos do bagaço de cana- de- açúcar

Análise qualitativa e quantitativa dos açúcares pré-tratados com ácido e base diluídos por LC-MS/MS

Ionização por eletrospray (ESI)

É uma técnica apropriada para determinação da massa molar e da estrutura. É preferencialmente aplicada para análise de moléculas iônicas grandes ou íons pequenos com uma única carga podendo ser usada no modo positivo ou negativo.

Esta técnica gera, em solução, íons dos analitos antes que eles cheguem ao espectrômetro de massas. O eluato é pulverizado (nebulizado) dentro de uma câmara que está sob pressão atmosférica, na presença de um forte campo eletrostático e de um gás aquecido. O aquecimento causa evaporação do solvente das moléculas do analito. O gás aquecido promove aglomeração do solvente dentro da gota para evaporação. Com a diminuição da gota, ocorre a concentração da carga, dentro da gota, e o processo acima descrito se repete.

Tendo em vista que relatos da literatura <sup>90,91</sup> apontam para a possível presença de carboidratos no extrato, foram injetados padrões de açúcares e solvente para qualificar a razão carga/massa do material presente na amostra. O material foi então submetido à análise por ESI-MS, no modo de ionização negativo dando sinais em (m/z). Com intuito de testar os efeitos dos adutores e da energia na ionização e posteriormente na fragmentação, o extrato foi dissolvido em acetronitrila:água (85:10,v/v). De forma geral e simplificada, sob as condições analíticas de baixa energia, os principais íons observados foram aqueles correspondendo à desprotonação dos analitos [M-H<sup>+</sup>]<sup>-</sup>. 149/89[M-H<sup>+</sup>]<sup>-</sup> (D-xilose), 179/89[M-H<sup>+</sup>]<sup>-</sup> (D-glicose e D-frutose), 340/59 [M-H<sup>+</sup>]<sup>-</sup> sacarose) e 163/59 (L-rhamnose; padrão interno). A Figura 20 mostra a (m/z) desses açúcares.

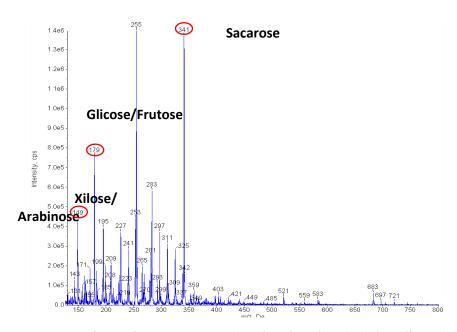


Figura 20: Fragmentograma da Infusão direta dos padrões ( D-xilose/arabionse) , (glicose/frutose) e sacarose solvente (MeCN- $H_2O$  com 1%  $NH_4OH$ )]

#### LC-MS/MS

Os extratos neutralizados com resina (catiônica e aniônica) e liofilizados foram analisados por LC-MS/MS usando uma coluna Zorbax-NH<sub>2</sub> (150 x 4,6 mm, 5 μm) à 40°C em modo isocrático (MeCN:H<sub>2</sub>O 85:15, v/v; 1,5 mL/min, Split 1/5) e detecção, no modo MRM, por ESI(-)MS/MS (API 2000 triplo-quadrupolo). Os íons precursores/ produtos monitorados foram: 149/89 (D-xilose), 179/89 (D-glicose e D-frutose), 340/59 (sacarose) e 163/59 (L-rhamnose; padrão interno). A quantificação dos monossacarídeos livres foi realizada na faixa de concentração de 0,5-5,0 μg/mL.

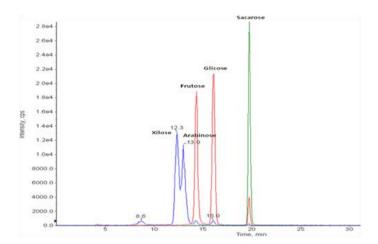




Figura 21: Cromatógrafo líquido acoplado ao espectrômetro de massa(LC-MS/MS) com o cromatograma e os tempos de retenção para quantificação dos sacarídeos D-xilose, arabinose, D-frutose, D-glicose e sacarose.

#### 3. 2.3 Caracterizações dos catalisadores

#### 3.2.3.1 Difração de raios X

As análises de Difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV, utilizando tubo de Cu (cobre), foco normal (2kW), monocromador, goniômetro universal e geometria ( $\Theta - \Theta$ ) com raio de 185 cm, voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. Os difratogramas foram registrados em ângulos de Bragg (2 $\Theta$ ) crescentes, de 5° até 50° com passos de 0,02° e acumulação de 4 segundos por passo. Para identificação de fases foi utilizado o programa PDXL da Rigaku com o banco de dados ICDD (International Center for Diffraction Data).

 $n \lambda = 2d.sen \theta$ 

(1) Equação de Bragg

#### Equação 2: Equação de Bragg.

Onde, n corresponde a um número inteiro (ordem de difração),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente, d é à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de Bragg, cuja direção é onde se observa o máximo de difração. Pela lei de Bragg é possível avaliar os difratogramas de difração e determinar a distância entre os planos do cristal e a orientação em relação ao feixe incidente.

#### 3.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os catalisadores após a síntese e do bagaço de cana-de açúcar foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) determinando sua morfologia no equipamento Phillips XL30 FEG, Laboratoire de Synthèse et Réactivité Organiques, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, França.

#### 3.2.3.3 Fluorescência de raios-X

A razão de silício e alumínio (Si/Al) dos catalisadores após a síntese do bagaço de cana-de-açúcar foram caracterizados por fluorescência de raio-X no equipamento, Phillips, Magic X.

#### 3.2.3.4 Ensaio ESW-C6 (Excess Surface Work em n-hexano)

A caracterização textural dos materiais foi realizada por adsorção de n-hexano ( $C_6$ ) no material  $^{92,93}$ . Esta metodologia baseia-se na aplicação de ensaios de termogravimetria para avaliação de materiais porosos, seguindo o conceito ESW ( $\Phi$ ). A técnica recente produz resultados mais rapidamente ( $^{2}$ h) e quando comparados para materiais comerciais os valores são equivalentes aos obtidos pela adsorção de nitrogênio.

A função Φ simboliza o trabalho realizado pela superfície do sólido para condensar o gás sobre a mesma. Trata-se de uma variação do potencial químico, a qual ocorre quando as moléculas gasosas são adsorvidas na superfície do sólido.

Equação 3:

 $\Phi = n_{C6 ads} \cdot \Delta \mu$ 

Onde  $n_{C6\,ads}$  é o número de moles de n-hexano adsorvidas, obtida através da curva de TG e  $\Delta\mu$ , o potencial químico, que pela relação de Antoine é dado pela equação 4.

#### Equação 4:

$$\Phi = n_{C6 \text{ ads}} \cdot RT \cdot ln \left(\frac{P}{P_c}\right)$$

Sendo a técnica aplicada a pressão de entrada constante ( $P_0$ ) constante, a função  $\Phi$  é diretamente proporcional à quantidade de n-hexano adsorvido. Ao mínimo da função corresponde o máximo de adsorção de n-hexano, e portanto ao total preenchimento do volume de poros.

As amostras são colocadas num cadinho de porcelana de 85μL no analisador térmico Iris TG 209 F1 da Netzsch. Inicialmente, dá-se uma etapa de pré-tratamento para diminuição do teor de água, a 600°C por 30min na presença de N<sub>2</sub> (60mLmin<sup>-1</sup>). Após o tratamento, na mesma atmosfera inerte, a amostra é resfriada até 160°C, onde permanece por 5 minutos. Em seguida a amostra é resfriada a uma taxa de 4°C.min<sup>-1</sup> até 40°C. Durante essa etapa o n-hexano é arrastado, na temperatura de 5,4°C, pelo N<sub>2</sub> (60mL.min<sup>-1</sup>) para o interior do TG. O número de moles de hexano adsorvido em cada temperatura é utilizado para o cálculo do volume dos poros.

#### 3.3.3.5 Coque-Termogravimetria (TG/DTG)

Para os catalisadores preparados as medidas de termogravimetria foi realizada num equipamento TG-IRIS da Netzsch para determinação de coque onde se introduziram cerca de 10mg da amostra em cadinhos de alumina. Inicialmente aqueceu-se a amostra sob um fluxo de N<sub>2</sub> de 35°C até 250°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e a temperatura foi mantida a 250°C durante 30 min. Após esse tempo, aqueceu-se a amostra até 700°C mudando a atmosfera para ar sintético, mantendo a 700°C durante mais 30 minutos.

#### 3.2.3.6 Craqueamento de n-hexano

A atividade catalítica das amostras foi realizada com o intuito de determinar a conversão total e taxa dos catalisadores. As amostras foram avaliadas frente à reação modelo de Craqueamento do n-hexano utilizando um saturador sendo carreado com fluxo de Nitrogênio.

A temperatura do banho do n-hexano foi de 20 °C, a fim de obtermos uma concentração de 0,19 mols de n-hexano. Com isso a pressão de vapor foi de 148 mmHg.

Os experimentos foram realizados em uma unidade de avaliação catalítica de alto desempenho Vinci Technologies (Figura 22), operando em regime de baixa conversão. O catalisador (10 mg) foi previamente seco sob um fluxo de 30mL/min de nitrogênio, a uma temperatura de 550°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, por 1hora, após isto, uma vazão 30mL/min(nitrogênio) foi usada passando pelo saturador.

Os produtos resultantes da reação foram analisados via cromatografia gasosa em linha, num total de três injeções, em um cromatógrafo Shimadzu modelo CG-2010 com detector de ionização de chama (FID). As condições utilizadas no cromatógrafo são apresentadas a seguir:

- Coluna Plot de sílica fundida Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl
- Temperatura da coluna 130°C
- Temperatura do detector 250°C
- Temperatura do injetor 270°C
- Pressão da coluna 95,8 kPa 55 Fluxo de H2 na coluna 2 mL/min
- Razão do Split 1/100

Os picos obtidos pela análise cromatográfica foram identificados com base no tempo de retenção de cada produto de craqueamento do n-hexano e das demais cargas, através dos valores das áreas de cada pico. O tempo de retenção foi determinado através de substâncias padrão.



Figura 22: Unidade de avaliação catalítica de alto desempenho Vinci Technologies.

Os produtos formados são avaliados segundo a sua conversão e taxa. Define-se a taxa de reação como: (mmol) de reagente convertido por grama de catalisador por minuto, utilizando-se a fórmula de recorrência vazão de reagente (ml/min) x conversão (%p/p) / massa de catalisador (g) x 22,4 (fator supondo-se um comportamento de gás ideal).

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### 4.1 Caracterizações do bagaço in natura

O bagaço de cana é um material lignocelulósico e como tal constituído de extrativos, celulose, hemicelulose, ligninas e material inorgânico (cinzas, após calcinação). A caracterização química é um dado essencial para o monitoramento e comparação entre as condições de pré- tratamento químico.

#### 4.1.1 Análise termogravimétrica-Curva de TG/DTG bagaço in natura

A análise termogravimétrica é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da programação de temperatura ou tempo. Já a Termogravimétrica Derivada (DTG), consiste em um arranjo matemático, na qual a derivada da variação de massa, em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Em outras palavras, a DTG é curva derivada primeira da TG.

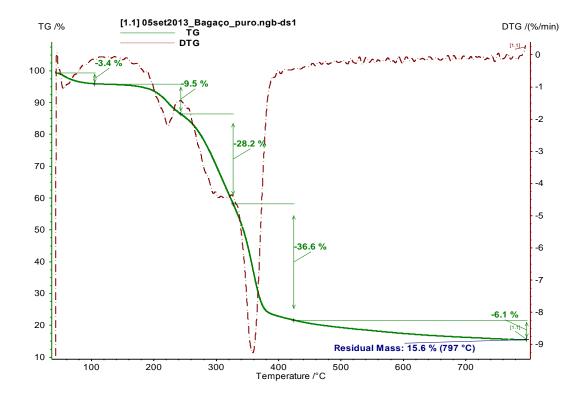


Figura 23: Curvas TG e DTG da amostra do bagaço de bagaço de cana -de- açúcar in natura.

A Figura 23 apresenta o bagaço de cana-de-açúcar sem a lavagem com água destilada. As curvas de TG/DTG apresentam três estágios de decomposição. O primeiro estágio ocorreu em uma temperatura inferior a 100°C, atribuindo á vaporização da água com perda de 3,4 %. O segundo estágio de decomposição ocorreu na faixa de 200 a 250 °C com perda de massa de 9,5%, sendo relacionado aos extrativos orgânicos presente no bagaço de cana -de- açúcar. O terceiro estágio de decomposição ocorreu de 250 a 400°C, sendo atribuída a decomposição dos componentes orgânicos (hemicelulose, celulose e lignina) com perda de massa de 70,9%. <sup>94</sup>.

Com intuito de monitorar e comparar as reações do bagaço de cana e as soluções ácidas e básicas, como proposto nesse trabalho, faz-se necessária a remoção dos extrativos presentes no bagaço *in natura*. Para tal, o bagaço foi exaustivamente lavado com água destilada a 50 °C até que não fosse detectada por infusão direta por ESI-MS, a presença de carboidratos livres. O bagaço resultante foi analisado por DTG de modo a confirmar a remoção dos extrativos, Tabela 4.

Tabela 4: Curvas TG e DTG da amostra do bagaço de cana -de- açúcar *in natura* e bagaço e bagaço lavado.

BAGAÇO DE CANA-DE AÇÚCAR	R1(%)*	R2(%)**	(R3%)***	(R4%)****	massa residual (%)
	(50- 120°C)	(175- 225°C)	(250- 370°C)	(370- 450°C)	(800°C)
IN NATURA	3,4	9,6	28,2	36,6	15,6
LAVADO	3,6	0,2	25	54,1	11,8

R1: é referente à primeira região de perda de massa água. R2: referente à segunda região de perda de massa dos extrativos orgânicos. R3: referente à terceira região de perda massa da lignina. R4: referente à quarta região de perda de massa (celulose e Hemicelulose).

Analisando a Tabela 4 vê-se claramente, na curva de perda de massa de TG/DTG no bagaço de cana-de-açúcar após ser lavado como descrito no ( item 3.1.1), uma diminuição da perda de massa no segundo estágio de decomposição na faixa de 175 a 225  $^{0}$ C de 0,2 %, indicando que houve remoção significativa dos extrativos presente no bagaço de cana -de-açúcar comparado com a figura 23. As curvas de TG/DTG destes testes podem ser consultados no Anexo I.

#### 4.1.2 Análise Bromatológica

Visando a completa hidrólise e consequentemente a solubilização de celulose e hemicelulose realizou-se a análise bromatológica do bagaço, de modo a obter informações sobre a sua composição original. A Tabela 5 aponta as médias do teor de umidade, cinzas, celulose, hemicelulose e lignina do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

A porcentagem de fibra insolúvel Fibra Detergente Ácido (NDF) corresponde à soma das porcentagens de hemicelulose, celulose e lignina. Já a Fibra Detergente Ácido (FDA), corresponde à soma das porcentagens de celulose e lignina.

Tabela 5: Porcentagem em massa da análise bromatológica do bagaço de cana- de-açúcar in natura.

Análise físico-química	Média (%)	Desvio Padrão (n=3)		
Umidade (%)	8	0,6		
Cinzas (%)	1	0		
Fibras insolúveis FDA (%)	40	0,4		
Fibras insolúveis NDF (%)	70	1,8		
Hemicelulose (%)	30	1,5		
Celulose (%)	33	0,2		
Lignina (%)	7	0,2		
Proteínas (%)	5	0		
Extrato etéreo (%)	1	0		
Carboidratos NIFEXT (%)*	16	1,8		
Valor Calórico Total (Kcal/100g)	90	0,6		

<sup>\*</sup>Descontado o teor de fibras insolúveis.

A composição do bagaço representada na Tabela 5, mostra este rico em celulose 33% e hemicelulose 30%, e em menores quantidades encontra-se lignina 7%. Esta alta composição em carboidratos coloca o bagaço de cana-de-açúcar em destaque como assistente na síntese de zeólita 95.

#### 4.2 Hidrólise com ácido clorídrico diluído

#### 4.2.1 Curva de TG/DTG bagaço extrato com ácido diluído

De modo a obter a mistura de carboidratos solúveis para utilizar como assistente estes componentes na síntese de zeólitas, realizou-se a hidrólise ácida do bagaço.

A Tabela 6 apresenta a perda de massa do bagaço remanescente da hidrólise com água destilada.

11,4

BAGAÇO DE CANA- DE AÇÚCAR APÓS A HIDRÓLISE COM	R1(%)	R2(%)	R3(%)	R4(%)	massa residual (%)
ÁGUA DESTILADA	(50-120°C)	(175-	(250-	(370- 450°C)	(800°C)
60 minutos	2,2	<b>225°C</b> ) 0,2	<b>370°C</b> ) 24,7	57,2	11,2

0.1

24,9

58,0

1,7

30 minutos

Tabela 6 Curvas TG e DTG da amostra do bagaço de cana -de- açúcar lavado hidrolisado com água destilada.

R1: é referente à primeira região de perda de massa água. R2: referente à segunda região de perda de massa dos extrativos orgânicos. R3: referente à terceira região de perda massa da lignina. R4: referente à quarta região de perda de massa (celulose e Hemicelulose).

Comparando-se as temperaturas de decomposição destes bagaços com aquele presente na Figura 23 do bagaço lavado, observou-se que não houve alteração na temperatura de decomposição de perda de massa nas concentrações e tempo estudados.

Na Tabela 7, apresentam as perdas de massas das curvas TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar resultante da hidrólise ácida em diferentes concentrações de ácido e tempo.

Tabela 7: Curvas TG e DTG da amostra do bagaço de bagaço de cana -de- açúcar remanescente da reação com ácido clorídrico com diferentes concentrações e tempo reacional.

CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO	R1(%) (50-120°C)	R2(%) (175- 225°C)	R3(%) (250- 370°C)	R4(%) (370- 450°C)	massa residual (%) (800°C)
10 <sup>-3</sup> MOL/L 60 minutos	2,2	0,1	25,0	57,4	11,6
10 <sup>-3</sup> MOL/L 30 minutos	2,1	0,1	22,8	59,5	11,7
$10^{-2}$ MOL/L 60 minutos	2,3	0,3	21,6	57,7	12,5
$10^{-2}$ MOL/L 30 minutos	2,2	0,2	19,9	60,8	12,6
10 <sup>-1</sup> MOL/L 30 minutos	2,3	0,3	18,3	62,2	12,5
10 <sup>-1</sup> MOL/L 60 minutos	2,1	0,7	17,6	61,8	12,1
0,5 MOL/L 30 minutos	1,1	0,3	-	77,9	15,5
0,5 MOL/L 60 minutos	0,8	0,2	-	80,9	12,6
0,5 MOL/L 5 horas	2,4	0,4	-	81,5	11,8
0,5 MOL/L 24 horas	2,7	0,2	-	78,5	12,2
1,0 MOL/L 30 minutos	1,5	0,3	-	80,6	12,4
1,0MOL/L 60 minutos	1,2	0,3	-	80,4	12,8
1,0 MOL/L 5 horas	1	0,3	-	82,4	12,4
1,0 MOL/L 12 horas	3,5	0,5	-	75,5	15
1,0 MOL/L 24 horas	3,9	0,2	-	77,5	0,9

R1: é referente à primeira região de perda de massa água. R2: referente à segunda região de perda de massa dos extrativos orgânicos. R3: referente à terceira região de perda massa da lignina. R4: referente à quarta região de perda de massa (celulose e Hemicelulose).

Analisando a Tabela 7, as perdas de massas das curvas de TG/DTG presentes, mostram as faixas de decomposição dos constituintes do bagaço remanescente das reações de hidrólise ácida utilizando-se HCl em concentrações que variaram de 10<sup>-3</sup> a 1,0 Mol/L no tempo de 30 a 60 minutos.

Comparando-se as temperaturas de decomposição destes bagaços com aquela presente na Tabela 4 do bagaço lavado, observou-se que não houve alteração na temperatura de decomposição e perda de massa nas concentrações  $10^{-3}$  e  $10^{-1}$  mol/L e tempo estudados .

Com isso, foram realizados experimentos com concentrações mais altas de ácido do que aquelas utilizadas nos experimentos cujos DTGs dos bagaços encontra-se em anexo I.

No intuito de solubilizar os polímeros de celulose e hemicelulose. Foi realizado com concentrações de 0,5 e 1,0 mol/L em diferentes tempos. A Tabela 7 também representa as perdas de massa das curvas de TG/DTG nos bagaço de cana-de-açúcar a 0,5 e 1,0 mol/L, é possível observar que em todos os tempos estudados a ausência da perda de massa em 250-370°C, referente a presença de lignina e um aumento da perda de massa (60-80%) em 370-450°C atribuída a decomposição da celulose e hemicelulose.

Os dados presentes nas Tabela 7, mostram que para a extração dos carboidratos presentes no bagaço, concentrações inferiores a 0,5mol/L de HCl não são capazes, nas condições de temperatura estudadas, de hidrolisar os polímeros ali presentes. Adicionalmente as análises do bagaço residual por termogravimetria não apontou diferenças nos bagaços provenientes das reações com 0,5 e 1,0 mol/L.

## 4.2.2 Rendimentos do bagaço de cana de açúcar extrato com ácido diluído

Os produtos das reações que deram origem aos bagaços remanescentes cujas curvas TG foram apresentadas nas tabelas 4 a 7 foram também analisados segundo a perda de massa do bagaço e massa formada de extrato. Os resultados foram expressos em termos de rendimento de hidrólise segundo descrição do item (3.1.2.2).

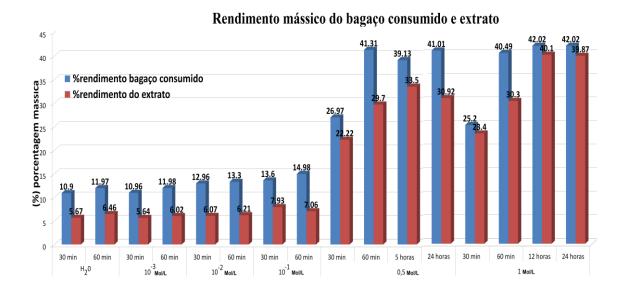


Figura 24: Rendimento mássico do bagaço consumido e extrato formado após a hidrólise com ácido clorídrico diluído.

Segundo os resultados apresentados na Figura 24 observa-se que, quanto maior a concentração de ácido adicionado, maior é a porcentagem de massa consumida e extrato formado. Foi observado que para o ensaio em branco (água destilada), em diferentes tempos, houve uma porcentagem de massa consumida de 10,9 a 11,97%, correspondendo a 5,67 a 6,46% do extrato formado. Para o ensaio com concentração 1,0mol/L com diferentes tempos, a porcentagem de bagaço consumido foi de 25,02 a 42,02 % e correspondendo a 23,4 a 39,87% do extrato formado. Pelos resultados apresentados, vê-se que, assim como sugeriram os dados de termogravimetria, concentrações iguais ou superiores a 0,5mol/L de HCl são capazes, nas condições de temperatura estudadas, de conduzir a maior perda de massa com a concomitante formação de maior quantidade de extrato.

Os dados apresentados nas seções (4.2.1 e 4.2.2) sugerem que a utilização de concentrações de HCl de 0,5 e 1mol/L conduzem a remoção da fração hemicelulósica da biomassa.

Uma vez que a composição de carboidratos solúveis pode ser utilizada como assistente na síntese de zeólita podendo influenciar em suas propriedades, realizou-se então a análise por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas visando obter maiores informações sobre a composição de carboidratos (monômeros) presente no extrato.

# 4.2.3 Análise qualitativa por LC-MS/MS dos monossacarídeos obtidos dos extratos de hidrólise

A análise qualitativa e quantitativa foi realizada no extrato formado após a hidrólise ácida com diferentes concentrações e tempos, nos quais o extrato foi neutralizado com a resina catiônica e liofilizado.

## 4.2.3.1 Análise qualitativa por ESI-MS/MS

Para confirmação da identidade das amostras, estas foram submetidas à infusão direta em um detector de massas com fonte de eletrospray e analisadas no modo negativo, cujo fragmentograma encontra-se na figura 25.

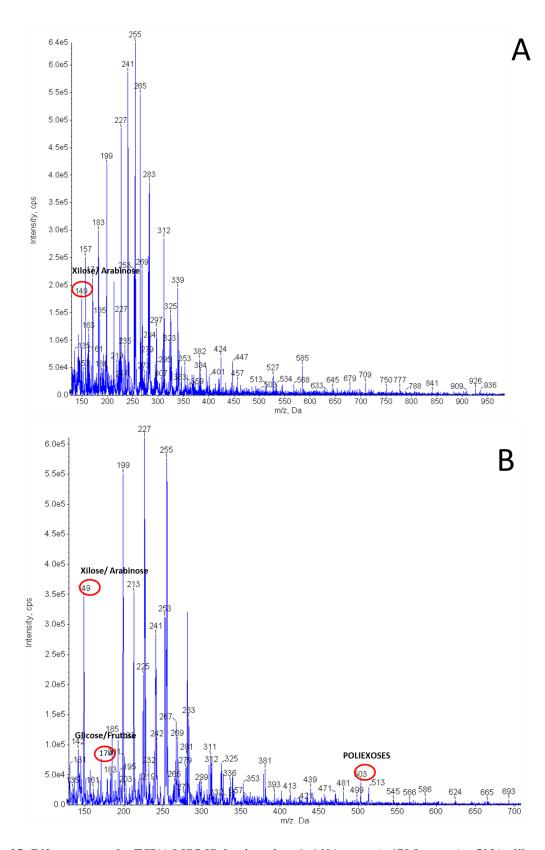


Figura 25: Difratograma de ESI(-) MS/MS dos íons de m/z 149(pentose), 179(hexoses) e 503(polihexoses). (a) infusão direta do extrato de hidrólise ácida 0,1 mol/L de 60 minutos e (b) infusão direta do extrato de hidrólise ácida 0,5 mol/L de 60 minutos.

A figura 25a exibe os resultados da infusão direta dos extratos de hidrólise 0,1 e 0,5 (mol/L) no tempo de 60 minutos indicando um fragmento de massa/carga de m/z 149 [M-H<sup>+</sup>]<sup>-</sup>

c que equivale à razão carga/massa da D-xilose/arabinose (pentoses) no extrato de hidrólise ácida com concentração de 0,1 mol/L no tempo de 60 minutos.

A figura 25b foi observada no espectro de massas, a m/z 149 [M-H<sup>+</sup>] correspondendo a D-xilose/arabinose (pentoses), a razão carga/massaa m/z 179[M-H<sup>+</sup>] correspondendo a D-glicose/D-frutose (hexoses) e m/z 503 [M-H<sup>+</sup>] confirmando a presença de possível poliexoses no extrato de hidrólise ácida com concentração de 0,5 mol/L no tempo de 60 minutos.

#### 4.2.3.2 Análise quantitativa por LC-MS/MS

A partir dos resultados da Figura 24, onde mostra os rendimentos mássicos dos extratos após a hidrólise ácida em diferentes concentrações e tempos reacionais do bagaço de cana-de-açúcar. A massa desses extratos formados foi quantificado por LC-MS/MS a presença dos monômeros (glicose, xilose, frutose, sacarose) de acordo com (procedimento 3.2.2.5).

A figura 26 mostra a porcentagem relativa no extrato dos monômeros liberado após a hidrólise de acordo com a concentração e tempo reacional (com intuito de avaliar a real importância desta etapa na liberação dos açúcares). Nota-se que na concentração de 0,1 mol/L são detectadas pequenas quantidades do componente da D-xilose que é proveniente da abertura de hemicelulose. Já a concentração de 0,5 mol/L, há presença maior de percentagem relativa de carboidratos, com destaque para a D-xilose, demonstrando que entre as concentrações estudadas esta apresenta uma maior hidrólise dos polímeros como a hemicelulose.

Comparando-se a tabela 7 e a figura 26 verifica-se novamente, que o dentre as concentrações estudadas a de 0,5M apresenta maior solubilização (hidrólise) dos componentes hemicelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar.



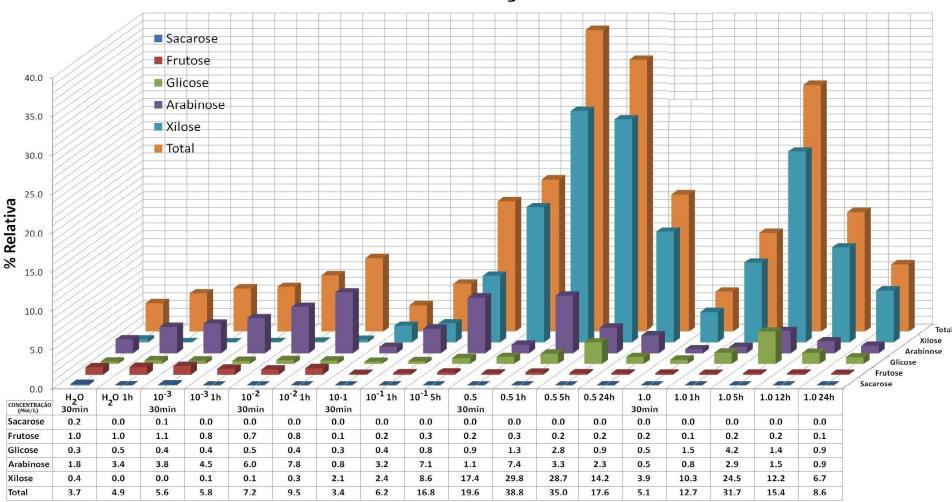


Figura 26: Análise quantitativa dos carboidratos sacarose, frutose, glicose, arabinose, xilose) em função de concentração de ácido clorídrico e tempo por LC-MS/MS.

Compreende-se então que os dados apresentados nas seções anteriores mostram que a concentrações 0,5 mol/L e 1,0 mol/L conduzem a abertura da biomassa com a solubilização de sua fração hemicelulósica, em função da presença predominante do monossacarídeo D-Xilose. Entretanto, não se pode descartar com os dados coletados a contribuição de oligossacarídeos que possam estar presentes na composição do extrato.

#### 4.3 Hidrólise com base diluída

Com o mesmo intuito da seção 4.2 de se obter uma fração solúvel da biomassa de cana de açúcar, entretanto distinta daquela obtida em meio ácido, para sua utilização como assistente na síntese de zeólitas, realizou-se a hidrólise básica do bagaço utilizando-se NaOH em concentrações que variaram de 10<sup>-3</sup> a 1,0 mol/L nos tempos de 30 e 60 minutos.

### 4.3.1 Curva de TG/DTG bagaço com base diluída

O bagaço de cana-de-açúcar remanescente das reações de hidrólise básica em diferentes concentrações de base e tempos reacionais foi analisado por termogravimetria e estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8:Curvas TG e DTG da amostra do bagaço de bagaço de cana -de- açúcar remanescente da reação com base com diferentes concentrações e tempo reacional

BAGAÇO DE CANA-DE AÇÚCAR APÓS A HIDRÓLISE COM ÁCIDO CLORÍDRICO	R1(%)	R2(%)	R3%)	R4%)	massa residual (%)
	(50- 120°C)	(175- 225°C)	(250- 370°C)	(370- 450°C)	(800°C)
10 <sup>-3</sup> MOL/L 60 minutos	2,0	0,1	32,2	50,3	11,3
10 <sup>-3</sup> MOL/L 30 minutos	2,1	0,1	30,3	51,7	11,7
10 <sup>-2</sup> MOL/L 60 minutos	2,2	0,1	-	77,5	15,7
10 <sup>-2</sup> MOL/L 30 minutos	2,4	0,1	-	76,5	16,0
10 <sup>-1</sup> MOL/L 60 minutos	2,7	0,2	-	68,3	21,9
10 <sup>-1</sup> MOL/L 30 minutos	2,9	0,2	-	68,4	22,0
0,5 MOL/L 60 minutos	3,0	0,2	-	68,8	22,4
0,5 MOL/L 30 minutos	2,7	0,3	-	67,9	22,7
1,0 MOL/L 60 minutos	3,1	0,3	-	66,3	22,6
1,0MOL/L 30 minutos	2,6	0,3	-	69,4	21,6

R1: é referente à primeira região de perda de massa água. R2: referente à segunda região de perda de massa dos extrativos orgânicos. R3: referente à terceira região de perda massa da lignina. R4: referente à quarta região de perda de massa (celulose e Hemicelulose).

Comparando-se os estágios de perda de massa na decomposição destes bagaços com a Tabela 4 do bagaço lavado, observou-se que a partir da concentração  $10^{-2}$  mol/L há ausência na perda de massa na temperatura a 250-370°C atribuída decomposição da lignina .

Visando aumentar a hidrólise do bagaço realizou-se experimentos com concentrações mais altas de base com 0,5 e 1,0 mol/L em diferentes tempos onde apresentou-se uma perda de massa maior de 69% na temperatura 370-450°C de decomposição da celulose e hemicelulósica.

A Tabela 8 mostra que as concentrações baixas de bases 10<sup>-2</sup> e 10<sup>-1</sup>mol/L nas temperaturas estudadas, são capazes, de hidrolisar os polímeros ali presentes. É possível observar, também, que a partir de 10<sup>-2</sup> mol/L em todos os tempos perda de massa em 250-370°C referente a presença de hemicelulose está ausente nas curvas. Verifica-se novamente, que quanto maior for a concentração maior o rendimento polímeros ali presente.

# 4.3.2 Rendimentos da hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar com base diluída

As reações que deram origem aos bagaços remanescentes avaliados por TG na tabela 8 foram também analisadas segundo sua perda de massa e massa formada de extrato. Estes valores foram expressos em termos de rendimento de hidrólise segundo descrição do item (3.1.2.2).

A Figura 27 apresenta as porcentagens dos rendimentos do bagaço consumido e extrato básico formado. As porcentagens de massa consumida e massa de extrato formado são semelhantes às condições de hidrólise com ácido clorídrico diluído. As hidrólises realizadas na faixa de concentração  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  mol/L apresentaram os seus rendimentos semelhantes variando entre 10-14% de bagaço consumido e 5-8% de extrato formado. Já as concentrações de 0,5 e 1 mol/L apresentaram os seus rendimentos de massa consumida 30-51% e 23-44% de extrato formado. Compreende-se então que dentre as concentrações estudadas as 0,5 e 1,0 mol/L conduzem a maior perda de massa do bagaço e formação de extrato.

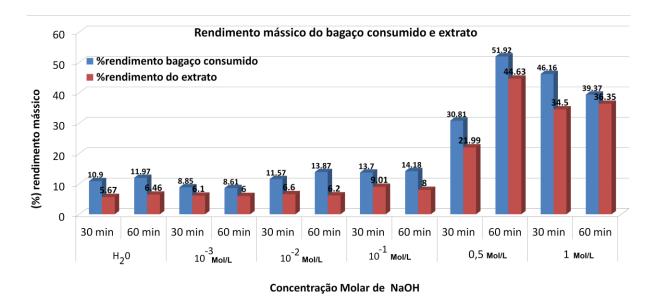


Figura 27: Rendimento mássico do bagaço consumido e extrato formado após a hidrólise com hidróxido de sódio diluído.

Uma vez que a composição de carboidratos solúveis na solução de hidrólise básica utilizada como assistente na síntese de zeólita podendo influenciar em suas propriedades, realizou-se também, assim como nos experimentos de hidrólise ácida, a análise por cromatografia liquida acoplada a espectrometria de massas da composição do extrato.

# 4.3.4 Análise qualitativa e quantitativa por LC-MS/MS dos monossarídeos obtidos dos extratos de hidrólise

A análise qualitativa e quantitativa foi realizada com o extrato formado após a hidrólise básica em diferentes concentrações e tempos, no qual o extrato foi neutralizado com a resina aniônica e liofilizado até peso constante.

Foi analisada duas amostras da hidrólise básica: 0,1 e 0,5 mol/L no tempo de 60 minutos.

#### 4.3.4.1 Análise quantitativa dos monossacarídeos por LC-MS/MS

Ensaios para a quantificação dos monossacarídeos presentes no extrato de hidrólise básica são apresentados na Figura 28. Observa-se, no perfil cromatográfico por cromatografia líquida, que daqueles sacarídeos para os quais foi desenvolvido método de separação e quantificação. A figura 28a apresenta apenas a presença da sacarose na reação de hidrólise a 0,1M em 60 minutos e sacarose e xilose hidrólise 0,5M em 60 minutos na figura 28b foram detectadas. Nota-se que a intensidade dos sinais referente a estes monossacarídeos no perfil

cromatográfico foi abaixo do limite de quantificação do método desenvolvido não podendo assim ser quantificado no equipamento.

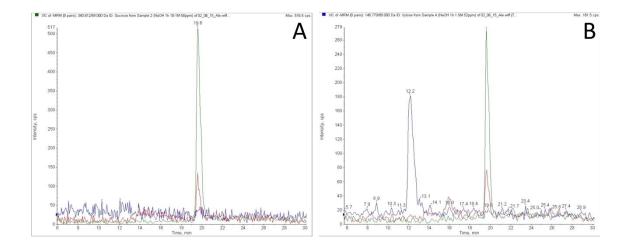


Figura 28: Cromatograma da análise qualitativa dos extratos de hidrólise básica por LC-MS/MS.(a) hidrólise 0,1mol/L 60 minutos (b) hidrólise 0,5 mol/L em 60 minutos.

#### 4.3.4.2 Análise qualitativa ESI-MS/MS

A análise qualitativa foi realizada com massa do extrato formado após a hidrólise básica com diferentes concentrações e tempos, nos quais os extratos foram neutralizados com a resina aniônica e liofilizados até peso constante.

Foram analisadas duas amostras da hidrólise básica: 0,1 e 0,5 mol/L no tempo de 60 minutos.

Uma vez que não foram observados os sacarídeos segundo a metodologia cromatográfica desenvolvida, realizou-se a infusão direta do extrato a 0,1 e 0,5 mol/L no detector de massas no intuito de obter-se maior informação sobre a sua composição. O resultado encontra-se na Figura 29.

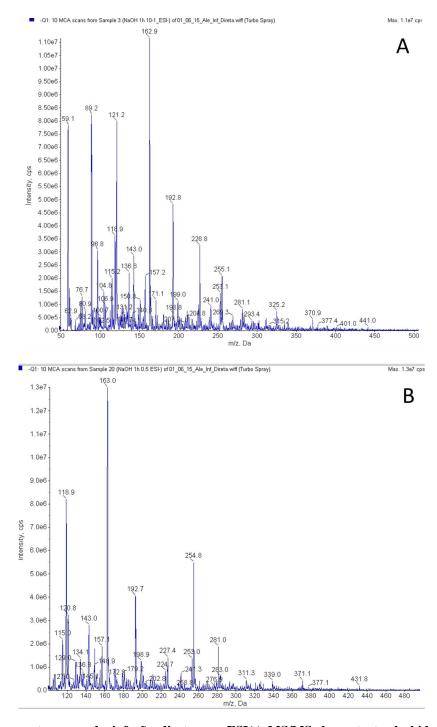


Figura 29:Fragmentograma da infusão direta por ESI(-) MS/MS dos extrato de hidrólise básica. (a) infusão direta do extrato de hidrólise ácida 0,1 mol/L de 60 minutos e (b) infusão direta do extrato de hidrólise ácida 0,5 mol/L de 60 minutos.

Assim como na Figura 28, a análise da Figura 29, mostra que a presença de pentoses, hexoses e sacarose não contribuem significativamente para a composição dos extratos obtidos na hidrólise básica, em função da não observação dos íons m/z 149 [M-H] correspondendo a xilose/arabinose (pentoses), e o íon com m/z 179 [M-H] correspondendo a glicose/frutose (hexoses). Por outro lado, os experimentos de infusão direta destacam a presença dos íons a m/z 163 e 193 como majoritários. Visando identificar as possíveis estruturas que dão origem

a estes picos, estes foram fragmentados. Baseado na literatura, segundo Zhang, S., Sun (1989)<sup>53</sup> a hidrólise básica tem como principal efeito a remoção da lignina na biomassa a qual, como dito anteriormente na seção introdutória, é um polímero complexo de unidades de fenilpronóides. Com esta informação e ainda o resultado das análises dos íons produtos provenientes da sua fragmentação, podemos propor para o íon de razão massa/carga m/z 163 a estrutura do ácido cumárico. A sua fragmentação, segundo a Figura 30 mostra do íon de m/z 118,8. Tendo-se a estrutura do ácido cumárico como aquela responsável pela presença do íon de m/z 163, esta fragmentação pode ser explicada pela descarboxilação da função ácido carboxílico, segundo o esquema 1.

$$\text{HO} \qquad \qquad \text{CO}_2$$

$$\text{HO} \qquad \qquad \text{m/z} = 163$$

Esquema1: Descarboxilação do ácido cumárico gerando m/z 118,8.

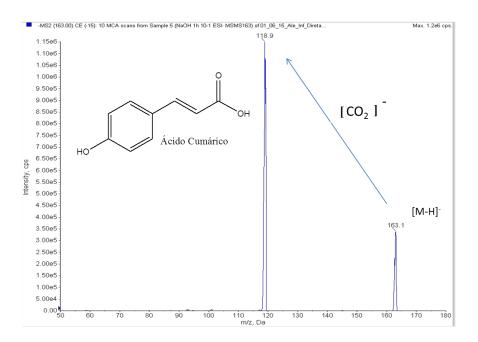


Figura 30: Fragmentograma infusão direta por ESI(-) MS/MS fragmentação dos íons de m/z 163.

Análise semelhante pode ser realizada para o íon de m/z 193, Figura 30. Neste caso, a perda de 15 unidades de massa gerando o íon m/z 177,7 indica a presença de um grupo metila. Adicionalmente, também é observada a perda de 44 unidades de massa gerando o íon m/z 149. O íon base com m/z 134 representa o resultado da perda de 59 unidades de massa o

que corresponde a ambas as perdas 44 e 15 unidades de massa a partir de [M-H]<sup>-</sup> com m/z 193,0. Com estes resultados é possível sugerir a estrutura do ácido ferúlico como aquela responsável pelo íon m/z194. Estes resultados encontram-se resumidos nos esquema 2 e figura 31.

Esquema 2: fragmentação do íon m/z 193 gerando os íons m/z 133,9 e m/z 149.

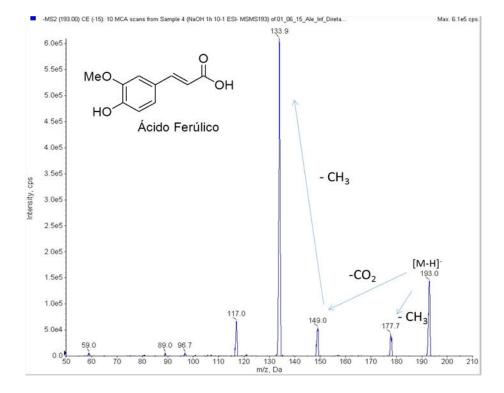


Figura 31:Fragmentograma por infusão direta por ESI(-) MS/MS fragmentação dos ínons de m/z 193.

Os resultados apresentados nessa seção mostram que as hidrólises ácida e básica conduzem a extratos de composição distinta. Na hidrólise ácida observou-se a presença de grandes quantidades de monômeros como D-xilose e D-glicose. Por outro lado, na hidrólise básica não se detectou a presença desses monômeros sendo observada a presença de derivados

fenilpropanóicos. Estes resultados podem ser entendidos através da labilidade das ligações glicosídicas que unem os resíduos de monossacarídeos nos polímeros de celulose e hemicelulose as condições ácidas utilizadas. No caso da hidrólise básica, a presença de ligações do tipo éster no polímero de lignina e nos resíduos de ácido glucurônico que ligam a hemicelulose e lignina explica a presença dos ácidos cumárico e ferúlico no extrato básico.

Como observação adicional, a extração mais eficiente destes compostos (como por exemplo, indicado no tratamento ácido) pode ter diversas outras finalidades, mas não se relaciona "a priori" com a obtenção de uma "melhor ou pior" ZSM-5. Nesta abordagem (até o momento) não se tem uma relação conhecida de causa e efeito, ou seja: tipo de solução (ou composto orgânico presente) - tipo de parâmetro influenciado na ZSM-5 e sim um processo de tentativa e erro. É possível que com a consolidação da linha de pesquisa, fundamentando as diversas questões envolvidas nesta abordagem, se possa alcançar um efeito específico sobre um parâmetro (pelo tipo de solução ou composto utilizado), ou seja: aumentar ou diminuir o SAR (razão silício e alumínio), modificar o tamanho de cristais, alterar a topologia, criar área externa e assim sucessivamente.

# 4.3.3 Análise da superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resíduos de bagaço obtidos nas reações de hidrólise ácida e básica foram também analisados através da técnica de microscopia eletrônica por varredura. Esta análise foi realizada no Laboratoire de Synthèse et Réactivité Organiques, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, França. A microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) é a ferramenta mais utilizada para observar transformações micro-estruturais ocorridas durante degradação da biomassa. As imagens de microscopia são representadas na Figura 32.

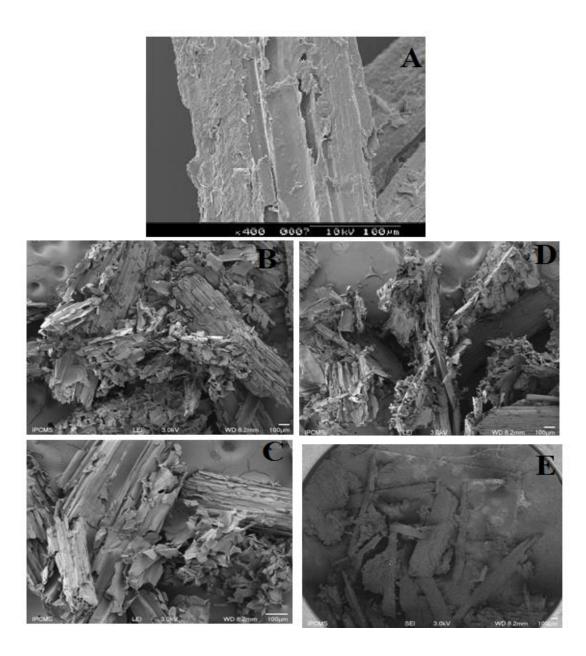


Figura 32: Microscopia do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (A), hidrólise ácida HCl 0,1 mol/L-60 minutos (B), hidrólise ácida NaOH 0,1 mol/L-60 minutos (C), hidrólise ácida HCl 0,5 mol/L-60 minutos (D), hidrólise ácida NaOH 0,5 mol/L-60 minutos (E).

Analisando o resultado de microscopia, figura 32, comparando com o bagaço de cama *in natura* as amostras de biomassa de segunda geração hidrolisadas não apresentam os cristalitos de açúcar. A amostra hidrolisada com solução ácida mostra a desorganização substancial observada nas fibras, cabe ainda ressaltar que o tratamento ácido remove inicialmente a hemicelulose. Os tratamentos básicos de hidrólise resultaram em materiais constituídos por estruturas esqueléticas, sem morfologia aparente da superfície amorfa.

#### 4.4 Preparo e caracterização das zeólitas ZSM-5

Os extratos provenientes das hidrólises ácida e básica foram utilizados na síntese de zeólitas ZSM-5. Uma vez sintetizadas, estas foram calcinadas e realizada a sua troca iônica de modo a ativá-la com a remoção dos íons sódio. Diferentes técnicas foram utilizadas a fim de averiguar as suas morfologias e suas propriedades intrínsecas, destacando-se a difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV), Fluorescência de Raios-X(FRX), adsorção de n-hexano e craqueamento de n-hexano.

#### 4.4.1 Difração de raios –X (DRX)

Os diferentes catalisadores obtidos foram, em primeiro lugar, analisados por difração de raios-X como descrito no item 3.2.3.1., cujos perfis encontram-se no anexo II. Em todos os casos estão presentes nos difratogarmas os ângulos 22,5 a 24,1 relativa a zeólitas ZSM-5. O perfil da ZSM-5 foi comparado através do ("database of zeolite structures"-http://izasc.ethz.ch/f) e Ficha ZSM-5 (ICDD 00-042-0024).

Após a zeólita passar para a forma protônica H<sup>+</sup> e sofrer a calcinação, foi comparado o perfil do seu difratograma e sua cristalinidade na estrutura H-ZSM-5, com padrão de referência enviado pelo CENPES/ PETROBRÁS ZSM-5 SAR 25 conforme a figura 33.

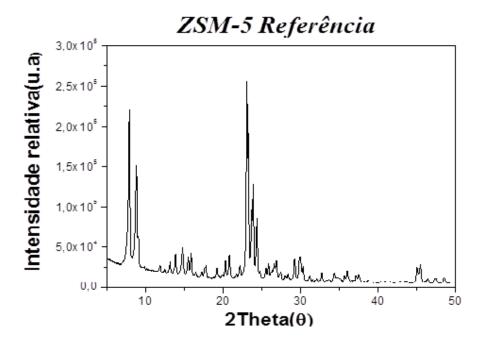


Figura 33: Difratograma ZSM-5 de referência (CENPES/ PETROBRÁS).

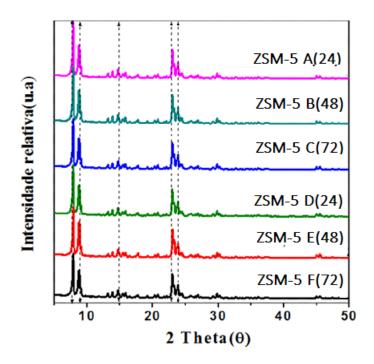


Figura 34: Difratogramas da síntese de ZSM-5 utilizando a solução de hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar com NaOH. Ficha ZSM-5 (ICDD 00-042-0024). Síntese 24 horas; 0,1mol/L ZSM-5 A(24); Síntese 48 horas; 0,1mol/L ZSM-5 B(48); Síntese 72 horas; 0,1mol/L ZSM-5 C(72); ). Síntese 24 horas; 0,5mol/L ZSM-5 D(24); Síntese 48 horas; 0,5mol/L ZSM-5 E(48); Síntese 72 horas; 0,5mol/L ZSM-5 F(72).

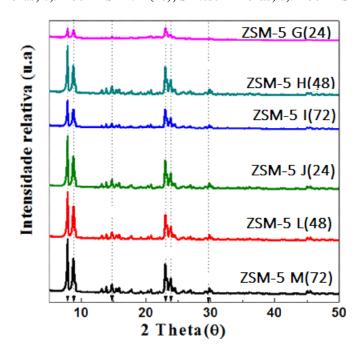


Figura 35: Difratogramas da síntese de ZSM-5 utilizando a solução de hidrólise do bagaço de cana-deaçúcar com HCl. Ficha ZSM-5 (ICDD 00-042-0024). Síntese 24 horas; 0,1mol/L ZSM-5 G(24); Síntese 48 horas; 0,1mol/L ZSM-5 H(48); Síntese 72 horas; 0,1mol/L ZSM-5 I(72); ). Síntese 24 horas; 0,5mol/L ZSM-5 J(24); Síntese 48 horas; 0,5mol/L ZSM-5 L(48); Síntese 72 horas; 0,5mol/L ZSM-5 M(72).

Na Figura 34 e Figura 35, todas apresentam o perfil da ZSM5 de acordoa figura 33 e com a ficha, as posições e intensidades relativas dos picos de difração obtidos estão de acordo

Ficha ZSM-5 (ICDD 00-042-0024), com ênfase para os picos localizados nos intervalos de  $2\theta$ =7-9° e  $2\theta$ = 23-25°. Todos os picos identificados com seus respectivos índice de Muller em  $2\theta$ = 5° a 50° correspondem apenas a fase zeolítica ZSM-5 sem que se observe a presença de outras fases (impurezas).

Pode-se observar na Tabela 9 que a porcentagem da cristalinidade calculada das amostras nas posições e intensidades relativas dos picos de difração nos ângulos de (2θ=22-24°), são menores do que a ZSM-5 de referência entre 17-53%. As zeólitas sintetizadas com o extrato proveniente da a hidrólise ácida e básica, quando comparado entre si, os resultados de cristalinidade são semelhantes com exceção do preparo em 72 horas com NaOH 0,5 mol/L(ZSM-5(72)) com 17 % de cristalinidade. A discussão sobre o comportamento da cristalinidade relativa com o tempo de cristalização é bastante complexa porque fenômenos como dissolução e recristalização podem estar ocorrendo. Particularmente nesta abordagem a presença de compostos orgânicos da biomassa podem interagir com o meio trazendo mais complexidade ao entendimento da questão. Do ponto de vista catalítico menores cristalinidades podem implicar em vários aspectos: em uma menor quantidade de alumínio na rede resultando em menos sítios ácidos e na presença de espécies amorfas que podem bloquear poros e cavidades, mas ainda originar espécies de alumínio extra rede (EFAL). Por outro lado, efeitos como bloqueio de poros pode ser remediado com tratamentos alcalinos. Todavia para um trabalho que introduziu um novo conceito no preparo de zeólitas sendo prematuro apresentar resultados similares a um método estabelecido de síntese de ZSM-5.

Tabela 9: Cristalinidade das zeólitas sintetizadas com NaOH 0,1 e 0,5 mol/L-60 minutos no tempo de (24,48 e 72 horas); HCL 0,1 e 0,5 mol/L-60 minutos no tempo de (24,48 e 72 horas; e ZSM-5 de referência.

Catalisadores	Cristalinidade (%) <sup>a</sup>		
ZSM-5 referência	100		
ZSM-5 A(24)	33		
ZSM-5 B (48)	49		
ZSM-5 C (72)	48		
ZSM-5 D (24)	46		
ZSM-5 E (48)	53		
ZSM-5 F (72)	44		
ZSM-5 G (48)	52		
ZSM-5H (48)	47		
ZSM-5 I (72)	50		
ZSM-5 J (24)	35		
ZSM-5 L (48)	50		
ZSM-5 M (72)	17		

a: calculado segundo (a área total dos picos dividido sobre a área da ZSM-5 ref.) \*100 (ângulos de difração 20 (22-24).

# 4.4.2 Análise da superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As zeólitas sintetizadas foram analisadas também por microscopia eletrônica de varredura para determinar a sua morfologia. Esta análise foi realizada no Laboratoire de Synthèse et Réactivité Organiques, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, França. Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) é a ferramenta mais utilizada para observar transformações micro-estruturais nos catalisadores.

Em virtude do grande número de micrografias retiradas do equipamento Phillips XL30 FEG e com o intuito de conduzir a discussão com clareza selecionou-se as micrografias de 1,0 µm, em cada caso, a imagem mais representativa de cada zeólita.

As micrografias da ZSM-5 sintetizada por 24 horas e 48 horas sem a presença dos extratos de hidrólise ácida e básica estão ilustradas na figura 36.

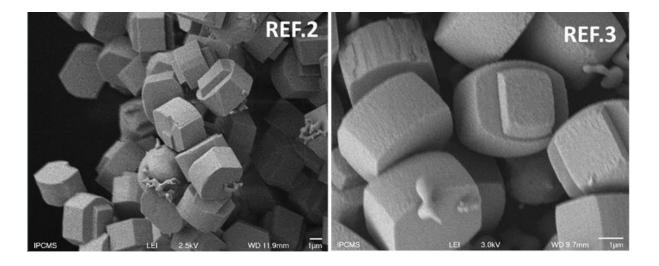


Figura 36: Micrografia Eletrônica ZSM-5. REF.2 (sintetizada por 24 horas) REF.3 (sintetizada por 48 horas)

As micrografias sintetizadas apresentadas na figura 36, é possível observar aglomerados de partículas, que se apresentam na simetria do tipo cúbica típica da ZSM-5, sem fissuras sobre as camadas.

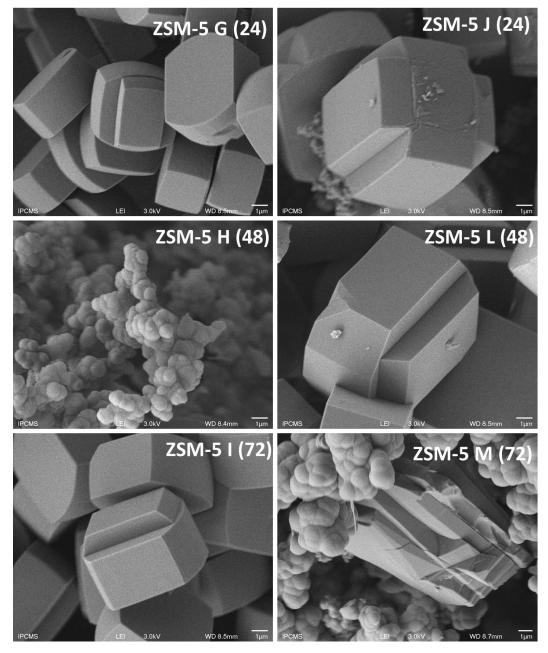


Figura 37: Microscopia Eletrônica das zeólitas, para os tempos de cristalização 24, 48 e 72 horas com solução de ácido clorídrico.

As micrografias indicadas na figura 37 e 38 revelam a morfologia dos cristais das zeólitas. As micrografias com a adição dos compostos provenientes da hidrólise em meio ácido e básico. Para o caso da solução 0,1 mol/L de HCl observa-se a formação de cristais típicos de ZSM-5 para o tempo de cristalização de 24horas (ZSM-5 G(24)) seguido da formação de esferas em 48h(ZSM-5 H(48)) e finalmente a formação de cristais semelhantes a elas 72 h(ZSM-5I(72)). Assim nota-se um efeito de re-dissolução seguido de re-cristalização<sup>28</sup>. Na solução com 0,5mol/L de HCl cristais semelhantes foram observados com o tempo de 24 e 48 horas (ZSM-5J(24)),(ZSM-5 L(48)), mas a re-dissolução já ocorre em 72horas ((ZSM-5 M(72)).

As micrografias preparadas em meio básico, encontram-se na Figura 38 e neste caso os efeitos sobre a morfologia foram marcadamente diferentes. Com a solução de 0,1mol/L de NaOH. Forma-se cristais de 1-3 micrometros, 24 horas (ZSM-5A(24)), seguidos pela formação de cristais que se assemelham a batata fritas<sup>17</sup> da dimensão de 4-8 micrometros ZSM-5B(48)), 48 horas e finalmente para 72 horas cristais de 7-10 micrometros(ZSM-5C(72), aparentemente com morfologia cúbica. Paras a solução de NAOH 0,5 mol/L forma-se cristais de 3-7 micrometros,24 horas ZSM-5 D (24); cristais de 7-8 micrometros 48 horas (ZSM-5 E (48)) e cristais de 6-10 micrometros 72 horas ZSM-5 F (72).

Estas micrografias apresentam que a presença de compostos derivados da biomassa tem um forte efeito sobre a morfologia, alterando tanto o tamanho como a forma. A obtenção de cristais menores pode facilitar a difusão dos produtos, assim estas zeólitas podem ser utilizadas para aumentar seletividade olefínica, por outro lado, cristais maiores podem favorecer reações sequenciais. Assim, pode-se ainda vislumbrar aplicações em áreas diferentes do FCC, como a transformação de metanol em olefinas. Entretanto, com os estudos realizados até este momento não e possível ir além de ressaltar os efeitos sobre a morfologia, pois uma relação causa efeito ainda não foi entendida ou formulada, isto é: como programar uma experiência que possa "a priori" alterar determinadas propriedades (quanto ao tipo e grandeza).

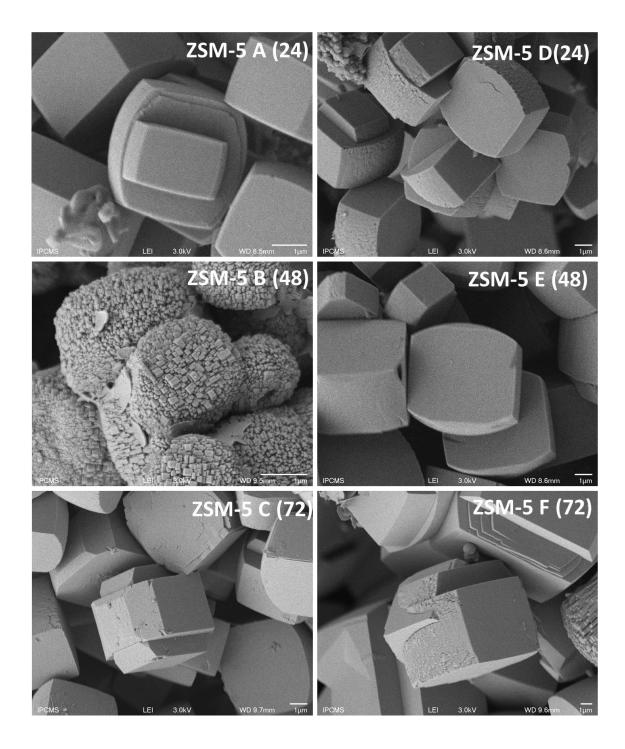


Figura 38: Microscopia das zeólitas, para os tempos de cristalização 24, 48 e 72 horas e com as soluções de NaOH.

Pode-se observar na A Tabela 10, quanto maior o tempo da síntese maior o tamanho do cristal, e quando utilizado os extratos da hidrólise básica e ácida como assistente na síntese da ZSM-5 os tamanhos dos cristais aumentam, quando comparados com a REF.2 com SAR de 26 e REF.1 com SAR 37de acordo com a caracterização de fluorescência de raio-X.

Tabela 10: tamanho do cristal da ZSM-5 sintetizados com a presença do assistente e sem a presença do assistente.

Catalisadores	Tamanho do cristal (μm)			
REF 2	2-3			
REF 3	3-6			
ZSM-5 A(24)	1-3			
ZSM-5B (48)	4-8			
ZSM-5 C (72)	7-10			
ZSM-5 D (24)	3-7			
ZSM-5 E (48)	7-8			
ZSM-5 F (72)	6-10			
ZSM-5 G (48)	1-4			
ZSM-5H (48)	3-6			
ZSM-5 I (72)	6-10			
ZSM-5 J (24)	3-7			
ZSM-5 L (48)	7-8			
ZSM-5 M (72)	7-12			

# 4.4.4 Fluorescência de raio-X e avaliação através da adsorção e craqueamento do n-hexano das zeólias ZSM-5

Os resultados do craqueamento catalítico, adsorção do n-hexano das zeólitas ZSM-5 sintetizadas neste trabalho encontram-se na tabela 11. Encontram-se também na tabela 11 os dados de SAR obtidos através de fluorescência de raio -X. A apresentação destes resultados em uma única seção e tabela foi escolhida de modo a facilitar a sua discussão.

Inicialmente são discutidos os dados de caracterização textural. As zeóltias obtidas com o extrato em meio básico foram muito semelhantes em relação a microporosidade entre eles, com um ade comparando-se com a ZSM-5(CENPES/PETROBRÁS) utilizada como referência. Há aumento na microporoside Por outro lado, na presença dos extratos ácidos as variações sobre a textura foram maiores. Na presença do extrato obtido com solução de 0,1mol/L de HCl microporos foram semelhantes. Porém com concentração de 0,5mol/L e tempo de 24 horas observou-se perda de microporos e finalmente no tempo de 72 horas se observou perda de ambos de acordo com a menor cristalinidade observada.

Observa-se na tabela 11 a predominância de altos valores de SAR tanto para aquelas zeólitas ZSM-5 sintetizadas como assistente oriundos da hidrólise básica quanto ácida. Mas

não foi realizado a composição do SAR rede, obviamente isto fará parte de trabalhos futuros. Assim os valores apontados são um SAR global que somado a presença de fases amorfas (conforme discutido na seção anterior) não permite construir uma discussão clara sobre os efeitos catalíticos no craqueamento do n-hexano. Ou seja, parte do alumínio pode estar formando estas fases amorfas e não contribuindo na formação de sítios de Bronsted. Em todos os casos a atividade catalítica apresentou uma taxa menor do que 1 mmol.gcat.min<sup>-1</sup>. Comparando com a ZSM-5 de referência, figura 33, apresentando uma taxa de 6 mmol.gcat.min<sup>-1</sup>.

Os catalisadores preparados com extrato obtido da solução básica 0,1M apresentaram cristalinidade e propriedades texturais, Assim, com o aumento do SAR (observado de 24 para 72h) a atividade catalítica aumenta como apresentado na figura Figura 39.

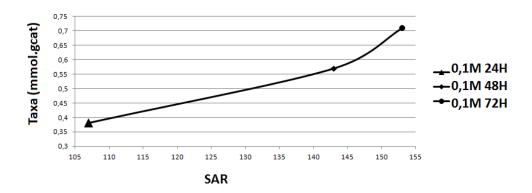


Figura 39: Taxa X SAR global dos catalisadores preparados com solução NaOH 0,1mol/L.

Pode-se sugerir duas hipóteses para o maior SAR (valores químicos), ou existe maior incorporação de alumínio na rede, o que não é provável, ou alternativamente presença de espécies de alumínio extra rede (EFAL) aumentando assim a atividade conforme descrito para ZSM-5. O aumento da seletividade em propeno com o SAR para estas amostras suporta esta ultima hipótese. Seletividade para olefinas em n-hexano é um parâmetro muito influenciado por reações de transferência de hidrogênio <sup>96</sup>, assim quando menor o SAR maior a facilidade de ocorrerem reações bimoleculares e, portanto diminuir as olefinas <sup>97</sup>. O observado aqui foi um aumento tanto da seletividade em propeno como na taxa, logo deve estar existindo um efeito de modificação do sítio ácido pela presença do EFAL. Não cabe neste trabalho uma discussão extensiva sobre esta sinergia Bronsted-Lewis, pois é ainda hoje um debate na literatura <sup>98</sup>.

De maneira geral nota-se que segundo os dados da tabela 11, a atividade não está somente relacionada ao SAR. Efeitos como textura, bloqueio de poros (inclusive por compostos de sílica não cristalinos) podem estar ocorrendo e preferimos evitar uma interpretação prematura. Obviamente, amostras mais promissoras deste trabalho serão caracterizadas por RMN de <sup>29</sup>Si e <sup>13</sup>Al e titulação isotópica <sup>99</sup>. Cabe informar que não existe resíduo de biomassa após a calcinação dos catalisadores (conforme a técnica de termogravimetria-AnexoI).

Tabela 11: Craqueamento n-hexano, coque por adsorção dos catalisadores não convencionais e SAR, valores entre barras significam repetição do preparo das zeólitas.

CATALISADOR		SAR	Conversão (%) <sup>a</sup>	Taxa (mmol.gcat) <sup>a</sup>	Seletivid ade propeno	Micro- poro(cm³.gcat)	Coque (%)	Cristalinidade(%) (ângulo 22,4- 24,1)
ZSM-5 referência		25	29	6	0,13	0,1461	0,5	100
ZSM-5 solução NaOH (mol/L)	Temp o (h)	SAR	Conversão (%) <sup>a</sup>	Taxa (mmol.gcat) <sup>a</sup>	Seletivid ade propeno	Micro- poro(cm <sup>3</sup> .gcat)	Coque (%)	Cristalinidade(%) (ângulo 22,4- 24,1)
0,1	24	107	1,8	0,38	0,26	0,166	1,7	33
0,1	48	143	2,7	0,57	0,28	0,161	0,3	49
0,1	72	153	3,5	0,71	0,32	0,161	0,4	48
0,5	24	48	2,9	0,60	0,31	0,161	0,4	46
0,5	48	81 - 98 <sup>b</sup>	3,4	0,71	0,33	0,161	0,3	53
0,5	72	119	2,1	0,43	0,28	0,167	0,3	44
ZSM-5 solução HCl (mol/L)	Temp o (h)	SAR	Conversão (%) <sup>a</sup>	Taxa (mmol.gcat) <sup>a</sup>	Seletivid ade propeno	Micro- poro(cm³.gcat)	Coque (%)	Cristalinidade(%) (ângulo 22,4- 24,1)
0,1	24	86-70 <sup>b</sup>	2,4	0,5	0,29	0,165	0,5	52
0,1	48	$30-20^{b}$	0,8	0,16	0,09	0,135	6,8	47
0,1	72	183	1,6	0,25	0,2	0,157	0,5	50
0,5	24	60	0,63	0,13	0,03	0,077	0,7	35
0,5	48	86-70 <sup>b</sup>	1,4	0,18	0,23	0,160	0,5	50
0,5	72	66	0,6	0,15	0,07	0,051	0,5	17

a: valores obtidos através da média dos experimentos realizados em triplicatas. b:valores obtidos através da média dos experimentos realizados em duplicatas. c: calculado a área total dos picos dividido sobre a área da ZSM-5 referência ( ângulos 22-24).

Os resultados apontados nas seções anteriores mostram a influência dos extratos obtidos através da hidrólise ácida ou básica da biomassa de cana-de-açúcar na síntese de zeólitas, especialmente no SAR e na morfologia, mas também na textura.

Os eventos moleculares e supramoleculares que têm vez neste processo são altamente complexos e não foram investigados no presente trabalho. Principalmente quando analisados simultaneamente a um gel que leva a formação de diversas espécies (orgânicas e inorgânicas) metaestáveis. Por outro lado, tendo-se em vista a natureza dos extratos obtidos e dados na literatura, pode-se sugerir em um primeiro momento uma interação entre o aluminatos e silicatos com os constituintes dos extratos.

Como posto anteriormente, o extrato da hidrólise ácida contém grandes quantidades de carboidratos monoméricos, especialmente D-xilose e D-glicose.

### **CAPÍTULO 5**

#### **CONCLUSÃO**

Como inicialmente proposto como objetivo deste trabalho foi possível demonstrar a influência dos extratos oriundos da hidrólise ácida e básica da biomassa da utilização como assistente na síntese de zeólitas ZSM-5.

É importante ressaltar que todas as sínteses resultaram na formação da fase característica da ZSM-5. A presença destes extratos influenciou marcadamente as propriedades morfológicas, a razão silício/alumínio (SAR) e em menor grau as propriedades texturais da ZSM-5. Na presença dos extratos foram sintetizadas ZSM-5 com SAR na faixa de 24 a 180 e cristais entre 2 e 12μm. No caso das zeólitas preparadas sem a presença dos extratos os valores encontrados foram de 26 a 37 e 4-6μm, respectivamente. Estes resultados foram interpretados como uma influência dos compostos orgânicos presentes nos extratos em três etapas fundamentais do preparo das zeólitas: (I) no gel, provavelmente interagindo com os compostos de alumínio e de silício, (II) na zeólita já formada, atuando no processo de recristalização retirando átomos na rede da zeólita e (III) no processo de auto arranjo dos cristais. Os dois primeiros influenciariam o SAR, o último na morfologia.

No percurso que nos conduziu a esta conclusão foi observada, durante a obtenção destes extratos, influência do uso de ácido ou base e de sua concentração na composição destes.

A composição do bagaço segundo a sua análise bromatológica, mostra-se este rico em celulose (33%) e hemicelulose (30%) e em menores quantidades encontra-se lignina a 7%.

Na hidrólise ácida, o maior rendimento de formação do extrato e consumo do bagaço foi observado nas concentrações estudadas de 0,5 e 1,0 mol/L, cerca de 40 % respectivamente a 0,5mol/L. Também apenas nestas concentrações foi observada, a partir da infusão direta em detector de massas, a presença de íons m/z 149 e m/z 179 o que mostra a presença de carboidratos monoméricos pentoses e hexoses, respectivamente. A quantificação destes monômeros (xilose, glicose, frutose) por cromatografia líquida mostrou que a D-xilose é o principal monômero constituinte destes extratos e que, em contabilizando-se todos aqueles padrões analisados, estes monômeros compreendem cerca de 40% em massa no extrato.

Nestas mesmas concentrações foi observada ainda diferença no bagaço remanescente através de sua análise por termogravimetria, onde foi possível observar a ausência da perda de massa em 250-370°C, referente à perda da fração lignina, sem significativa mudança na temperatura de decomposição da celulose. Assim, a utilização de concentrações de HCl de 0,5 e 1mol/L conduzem a remoção da fração hemicelulósica da biomassa, com a concomitante formação de um extrato rico em seus carboidratos constituintes.

Quanto ao extrato básico, a partir de uma concentração na ordem de 10<sup>-2</sup> mol/L é observada alteração na temperatura de decomposição na perda de massa na temperatura a 250-370°C na análise termogravimétrica do bagaço renascente. O maior rendimento de bagaço consumido e extrato foram observados na concentração de 0,5mol/L em 60 minutos de reação com valeres de 52 e 44%, respectivamente. A análise, por infusão direta em detector de massas, dos extratos, dentre as concentrações estudadas, as de 0,1 e 0,5 mol/L mostraram que nestas condições os carboidratos obtidos na hidrólise ácida não mais se encontram presentes em quantidades significativas, sendo observados abaixo do limite de detecção. Por outro lado, esta mesma análise demonstrou a presença de derivados do ácido cinâmico oriundos da hidrólise da lignina, tendo sido identificados os ácidos cumárico e ferúlico.

Demonstrou-se que as composições do extrato ácido e básico diferem-se, onde o primeiro contém majoritariamente carboidratos enquanto aquele oriundo da reação com base apresente fenilpropanóis (cinamatos) como principal constituinte.

Sugerem a capacidade dos compostos presente nos extratos em complexar com silício e aluminatos. Entretanto, a influência desta complexação nos eventos que se sucedem durante a formação dos catalisadores não é conhecida e um estudo sistematizado de sua influência faz-se necessário.

Desta forma, uma estratégia nova, simples, barata e ainda com aproveitamento de resíduo agro-industrial se apresenta como uma potencial rota para "desenhar" zeólitas ZSM-5.

## CAPÍTULO 6

#### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Qualificar e quantificar os compostos de lignina da solução de hidrólise básica por LC-MS/MS e ESI-MS/MS.
- Caracterizar por RMN de <sup>29</sup>Si e <sup>13</sup>Al e titulação isotópica o SAR de rede dos catalisadores preparados.
- Caracterizar os catalisadores por adsorção BET (Brunauer, Emmett, Teller) para medição da área superficial.
- Preparar a síntese hidrotérmica da ZSM-5 com padrões de lignina.

### **CAPÍTULO 7**

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<sup>1</sup> GIUSEPPE BELLUSSI, ANGELA CARATI, ELEONORA DI PAOLA, ROBERTO MILLINI, WALLACE O'NEIL PARKER JR., CATERINA RIZZO, STEFANO ZANARDI "Crystalline hybrid organic–inorganic alumino-silicates". Microporous and Mesoporous Materials. .Vol.113 (1-3), p. 252-260, (2008).

- <sup>9</sup> J. C. GROEN, J. A. MOULIJN AND J. PÉREZ-RAMÍREZ," **Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites**", Journal Materials Chemistry, V.6 p.2122-2126, (2006).
- <sup>10</sup> CH. BAERLOCHER, L.B.MCCUSKER, D.H.OLSON, **Atlas of zeolites framework types**, Elserier, Amesterdam, (2007).
- <sup>11</sup> P. A. JACOBS, J.A. MARTENS, **Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites**, Elsevier New York, (1987).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> J.A. MOULIJN, P.W.N.M. VAN LEEUWEN AND R.A. VAN SANTEN "Catalysis An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis" Studies in Surface Science and Catalysis. Vol., 79, p. 3-465, (1993).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> FERNANDO J. LUNA Modificação de zeólitas para uso em catálise Quim. Nova, Vol. 24, No. 6, p. 885-892, 2001.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> PONCELET, G.; GRANGE, P.; JACOB, P.A.; **Preparation of Catalysts III –Scientific Bases for the preparation of heterogeneous Catalysts**. Vol. 16, p. 1-853, (1983).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> J. WEITKAMP, "Solid State Ionics" Zeolites and catalysis. V.131, p.175-181, (2000).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> F. PLOTEGHER, C. RIBEIRO "Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química", Comunicado Técnico EMBRAPA, V.107, (2009).

MARTINS,L.;CARDOSO,D. Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas. Química Nova, São Paulo, V.29 n.2, p.258-364, (2006).

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> M. GUISNET, F. R. RIBEIRO, "Zeólitos Um nanomundo ao serviço da Catálise" Fundanção Calouste Gulbenkian, Lisboa, (2004).

<sup>12</sup> S.B.C. PERGHER, LUIZ C.A. OLIVEIRA, A.SMANIOTTO E DIEGO I.PETKOWICZ, "Materiais Magnéticos baseados em diferentes zeólitos para remoção de metais em água" Química Nova,V.28, p.751, (2005).

<sup>13</sup> R.XU, W.PANG, J.YU, Q. HUO, J.CHEN, "Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure", Wiley, Singapore, (2007).

<sup>14</sup>A.A.C.BRAGA, N.H.MORGON, "**Descrições estruturais cristalinas de zeólitos**, Quimica Nova V.30, p.186, (2007).

<sup>15</sup>CHEN YANGUANG, Preparation method of ZSM-5 molecular sieve core shell double-layer catalyst by utilizing flyash, Niv northeast petroleum, N 103394367 A, (2013).

<sup>16</sup>FEREYDOON YARIPOUR, ZAHRASHARIATINIA, SAEED SAHEBDELFAR, AKBAR IRANDOUKHT "Conventional hydrothermal synthesis of nanostructured H-ZSM-5 catalysts using various templates for light olefins production from methanol" Journal of Natural Gas Science and Engineering, V. 22, p. 260–269, (2015).

- <sup>17</sup>F. OCAMPO, J.A. CUNHA, M.R. DE LIMA SANTOS, J.P. TESSONNIERC, M.M. PEREIRA B, B. LOUIS **Synthesis of zeolite crystals with unusual morphology: Application in acid catalysis**, Applied Catalysis A: General, Volume 390, 20, p. 102–109, (2010)
- <sup>18</sup> R. M. BARRER "Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties" J. Chem. Soc v.127-132, (1948).
- <sup>19</sup> Z. GABELICA, B. NAGY J., E. G. DEROUANE AND J.-P. GILSON "the use of combined thermal analysis to study crystallization, pore structure, catalytic activity and deactivation of synthetic zeolites" Clay Minerals, V.19, p.803-824, (1984).
- <sup>20</sup> VAN, ERKKUM,H;FLANIGEM,E.M JASEN,J.C "Introdution to zeolite science and practice", Elsevier, oxford, (1991).
- <sup>21</sup> C. E. A. KIRSCHHOCK, E. J. P. FEIJEN, P. A. JACOBS, J. A. MARTENS, "in Handbook of Heterogenous Catalysis", V. 1, p. 160–178, (2008).
- <sup>22</sup> CUNDY,CS.COX,P.A.; "Review, The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. Microporous and Mesoporous Matererials, V.82, p.1-78, (2005).

- <sup>23</sup>N.L. CHAUHAN, J. DAS<sup>7</sup>, R.V. JASRA, P.A. PARIKH, Z.V.P. MURTHY "**Synthesis of small-sized ZSM-5 zeolites employing mixed structure directing agents**" Materials Letters V.74, p. 115–117, (2012).
- <sup>24</sup> SZOSTAK, R. "Molecular sieves: principles of synthesis and identification". New York: van Nostrand Reinhold, (1989).
- <sup>25</sup> J. YU, IN "Introduction to Zeolite Molecular Sieves", 3rd Revised Ed. (Eds.: J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth), Elsevier B.V , p. 39–104, (2007).
- <sup>26</sup> SZOSTAK, R "principles of synthesis and identification" Molecular sieves, Nova Yorque: Van Nostrand Reinhold, p. 524, 1989.
- <sup>27</sup> GUTH, J.L.; KESSLER,H. Synthesis of aluminosilicates zeolites and related silicabased materials. Catalysis and zeolites: fundamentals and applications, Berlin:springer Cap.2 p1-52,1999.
- <sup>28</sup> P.-P. E. A. DE MOOR, T. P. M. BEELEN, B. U. KOMANSCHEK, L. W. BECK, P. WAGNER, M. E. DAVIS, R. A. VAN SANTEN, "Imaging the Assembly Process of the Organic-Mediated Synthesis of a Zeolite" Chem. Eur. J. V.5, p. 2083–2088, (1999).
- <sup>29</sup> X. S. ZHAO, F. SU, Q. YAN, W. GUO, X. Y. BAO, L. LV, Z. ZHOU, "Templating methods for preparation of porous structures" J. Mater. Chem, V.16, p. 637–648, (2006).
- <sup>30</sup> A. ERDEM, L. B. SAND, J. "Crystallization and metastable phase transformations of zeolite **ZSM-5**", Catal. V.60, p241–256 (1979).
- J.-L. GUTH, H. KESSLER, in Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications. (Eds.: J. Weitkamp, L. Puppe), Springer-Verlag, Berlin, Germany, p. 1–52. (1999)
- <sup>32</sup>M. MALDONADO, M. D. OLEKSIAK, S. CHINTA, J. D. RIMER, J. AM. "controlling crystal polymorphism in organic-free synthesis of na-zeolites" chem. Soc., V.135, p. 2641–2652, (2013).
- <sup>33</sup> SIEVES ALAN DYER. WILEY, CHICHESTER, "Introduction to Zeolite Molecular" V.14, n. 4 (1989).
- <sup>34</sup> JOSEPH B. LAMBERT, GANG LU, STEPHANIE R. SINGER, Vera M. Kolb "Silicate Complexes of Sugars in Aqueous Solution". J. Am. Chem. Soc. V.126, n.31, p. 9611–9625, (2004).

- <sup>35</sup> ARTHUR J. SHAW III,GEORGE T. TSAO "Isomerization of D-glucose with sodium aluminate: Mechanism of the reaction", Carbohydrate Research, V. 60, n. 2, p. 327-325, (1978).
- <sup>36</sup>ACOMPANHAMENTO DA SAFRA DO BAGAÇO-Disponível em:http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14\_12\_19\_09\_02\_49\_boletim\_can a\_portugues\_-\_3o\_lev\_-\_2014-15.pdf . Acesso:10 /10/214.
- <sup>37</sup> PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Ano 2003. Disponível em: http://www.tecbio.com.br/artigos/Livro-Biodiesel.pdf. Acesso em 9 ago. (2015).
- <sup>38</sup> OMACHI, I. H.; RODRIGUES, L. G.; STOLF, M.; CANNAVAL, R.; SOBREIRO, R. "**Produção de biomassa florestal para exportação: o caso da Amcel**" Biomassa & Energ., v. 1, p. 29-36, (2004).
- <sup>39</sup> AGARWAL, U. P. "Raman imaging to investigate ultrastrutucture and composition of plant cell walls: distribution of lignin and cellulose in black spruce wool (Picea mariana)" Planta, V.224, n5, p. 1141-1153, (2006).
- <sup>40</sup> MARIAM B. STICKLEN "Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol" Nature Reviews Genetics, V.9, p.433-443, (2008).
- <sup>41</sup> MARIAM B. STICKLEN "Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol" Nature Reviews Genetics, V.9, p.433-443, (2008).
- <sup>42</sup> SELEGHIM JR,P. ;POLIKARPOV. "**Desafio para transformar conceitos em realidade**". Scientific American Brasil, n.87, p32-37, (2009).
- <sup>43</sup> LEE, J. "Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol" Journal of Biotechnology, v. V.56, p. 1-24, (1997).
- <sup>44</sup> NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B.; BRAUN, R. "**Dillute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions**". Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 98, p. 49-58, (2002).
- <sup>45</sup> B.C. Okeke, S.K. Obi "Lignocellulose and sugar compositions of some agrowastes", Bioresour Technol V.47, p. 283–284, (1994).

- <sup>46</sup>HARIFARA RABEMANOLONTSOA, SHIRO SAKA "Comparative study on chemical composition of various biomass species" RSC Advances, V.3, p.3946, (2013),
- <sup>47</sup> R. DIJKERMAN, D.C. BHANSING, H.J. OP DEN CAMP, C. VAN DER DRIFT, G.D. VOGELS "**Degradation of structural polysaccharides by the plant cell-wall degrading enzyme system from anaerobic fungi: and application study**" Enzyme Microb Technol, V.21, p. 130–136, (1997).
- <sup>48</sup> T.G. BRIDGEMAN, J.M. JONES, I. SHIELD, P.T. WILLIAMS "**Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties**" Fuel, V.87, p. 844–856, (2008).
- <sup>49</sup> S.T. MERINO, J. CHERRY "**Progress and challenges in enzyme development for biomass utilization**" Adv Biochem Eng Biotechnol, V.108, p. 95–120, (2007).
- <sup>50</sup> R.L. HOWARD, E. ABOTSI, E.L. JANSEN VAN RENSBURG, S. HOWARD "Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production" African Journal of Biotechnogy, V.2, n.12, p. 602–619, (2003).
- <sup>51</sup> DAVID MARTIN ALONSO,A STEPHANIE G. WETTSTEINAB AND JAMES A DUMESIC "Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals". Chem. Soc. RevV.41, p.8075–8098, (2012).
- <sup>52</sup> ZHANG, S., SUN, N., HE, X., LU, X. E ZHANG, X. "**Physical properties of ionic liquids: database and evaluation**". J. Phys. Chem, V.35, p.1475, (2006).
- <sup>53</sup> MINISTÉRIO DA AGRICULTURA; http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar/saiba-mais. Acesso em 3 maio. (2013).
- <sup>54</sup> KAPPE, C.O. "Controlled microwave heating in modern organic synthesis." Angew.Chem. Int. Ed., , V.43, p. 6250; (2004).
- <sup>55</sup> BOSE, S., BARNES, C.A., PETRICH, J.W. " Enhanced stability and activity of cellulase in an ionic liquid and the effect of pretreatment on cellulose hydrolysis". Biotechnol. Bioeng. V.109, p.434, (2012).
- <sup>56</sup> ZHANG, S., SUN, N., HE, X., LU, X. E ZHANG, X. "Physical properties of ionic liquids: database and evaluation". J. Phys. Chem. Ref. Data,v.35, p. 1475, (2006).

- <sup>57</sup> QUEIROZ, C.B. "Otimização da Técnica de Eletrofloculação via Análise de Superfície de Resposta Aplicada ao Efluente de uma indústria têxtil". Medianeira, Paraná: UTFPR, (2011).
- <sup>58</sup> PINKERT, A. "**Ionic liquids and their interactions with cellulose**". Chem. Soc. Review, V.109, p.6712, (2009).
- <sup>59</sup> CHANDRANI CHATTERJEE ,FRANCES PONG, AYUSMAN SEN "Chemical conversion pathways for carbohydrates" Green Chem., V.17, p.40-71, (2015).
- MARTINS,M.A;MATTOSO,LH.CPESSOA,J.D. "Comportamento técnico e caraterização morfológica de fibras de mesocarpo e caroço de açaí" (Euterpe Oleracea Mart.) Revista Brasileira de Fruticultura,v.31.n.4, (2009).
- <sup>61</sup> M.F. LI, Y.M. FAN, F. XU, R.C. SUN, X.L. ZHANG "Cold sodium hydroxide/urea based pretreatment of bamboo for bioethanol production: characterization of the cellulose rich fraction" Industrial Crops and Products, V.32, p. 551–559, (2010).
- <sup>62</sup>NATANYA M. L. HANSEN AND DAVID PLACKETT "Sustainable Films and Coatings from Hemicelluloses: A Review" Biomacromolecules, V.9, n. 6, p. 1493–1505, (2008).
- <sup>63</sup> ZHANG, S., SUN, N., HE, X., LU, X. E ZHANG, X "Physical properties of ionic liquids: database and evaluation" J. Phys. Chem. Ref. Data, V.35, p.1475, (2006).
- <sup>64</sup> FENGEL, D.; WEGENER, G. "**Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**", Berlin: Walter de Gruyter, p.613, (1989).
- <sup>65</sup> SJOSTROM,E. "Wood chemistry:Fundamentals and application" New York: academic Press, p.223, (1981).
- <sup>66</sup> FERNADEZ, N; MORCH,R; JOHNSRUD,S.C.; KRINGSTAD,KP. "C13NMR-Stud on lignin forn bagasse" Holzforchung, v44, n.1, p 35-38, (1990).
- <sup>67</sup> Y. SUN, J. CHENG "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review" Bioresource Technology, V.83, p. 1–11, (2002).
- <sup>68</sup> W.E. MABEE, D.J. GREGG, C. ARATO, A. BERLIN, R. BURA, N. GILKES "**Updates** on softwood-to-ethanol process development" Applied Microbiology and Biotechnology, V.129–n.1, p. 55–70, (2006).

- <sup>69</sup> J. SHI, R.R. SHARMA–SHIVAPPA, M. CHINN, N. HOWELL " **Effect of microbial pretreatment on enzymatic hydrolysis and fermentation of cotton stalks for ethanol production**" Biomass and Bioenergy, v.33, p. 88–96, (2009).
- <sup>70</sup> BUNGAY, H.PRODUCT **"opportunities for biomass refining**". Enzyme Microbiological Technology,v.14,n.1, p.501-507, (1992).
- ALYA LIMAYEM STEVEN C. RICKE "Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects" Progress in Energy and Combustion Science V. 38, n 4, p. 449–467, (2012).
- <sup>72</sup> JOSILAINE A. CUNHA, MARCELO M. PEREIRA, LIGIA M.M. VALENTE, PILAR RAMÍREZ DE LA PISCINA<sup>B</sup>, NARCÍS HOMS, MARGARETH ROSE L. SANTOS "Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments" Biomass and Bioenergy V. 35, n.5, p. 2106–2116, (2011).
- <sup>73</sup> HAMELINCK, C. N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. P. C. "Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and longterm" Biomass and Bioenergy, v. 28, p. 384-410, (2005).
- <sup>74</sup> M.J. TAHERZADEH, K. KARIMI "Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production. A review" Int J Mol Sci, V.9 n.9, p. 1621–1651, (2008).
- <sup>75</sup> S. MUSSATTO, I.C. ROBERTO "Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review" Bioresour Technol, V.93 n.1 p. 1–10, (2004).
- <sup>76</sup> KELLER FA."**Handbook on bioethanol: production and utilization Integrated bioprocess development**". In: Wyman CE, editor. Washington DC: Taylor & Francis, ISBN 1-56032-553-4; p. 351-80, (1996).
- <sup>77</sup> DAVID CHIARAMONTI<sup>,</sup> MATTEO PRUSSI, SIMONE FERRERO, LUIS ORIANI, PIERO OTTONELLO, PAOLO TORRE, FRANCESCO CHERCHI "International Conference on Lignocellulosic ethanol" Edited By Kyriakos Maniatis and David Chiaramonti, Biomass and Bioenergy V.46, p.25–35, (2012).
- <sup>78</sup> JUNIOR, A. P., MANCILHA, I. M. E SATO, S. "Acid hydrolysis of hemicellulose from sugarcane bagasse". chemical Engineering V.14, p. 3, (1997).

- <sup>79</sup> J.M. CRUZ, H. DOMINGUEZ, J.C. PARAJO "Preparation of fermentation media from agricultural wastes and their bioconversion into xylitol" Food Biotechnolgy, V.14, p. 79–97, (2000).
- <sup>80</sup>J.E. CARRASCO, M.C. SAIZ, A. NAVARRO, P. SORIANO, F. SAEZ, J.M. MARTINEZ "Effects of dilute-acid and steam explosion pretreatments on the cellulose structure and kinetics of cellulosic fraction hydrolysis by dilute acids in lignocellulosic materials" Appl Biochem Biotechnol, V.45–46, p. 23–34, (1994).
- <sup>81</sup> . PALMQVST, B. HAHN-HAGERDAL "Fermentation of lignocellulosic hydrolysates I: inhibition and detoxication" Bioresour Technol, V.74 n.1, p. 17–24, (2000).
- <sup>82</sup>S. KIM, M.T. HOLTZAPPLE "**Delignification kinetics of corn stover in lime pretreatment**" Bioresour Technol, V.97, p.778–785, (2006).
- <sup>83</sup> S. LARSSON, E. PALMQVIST, B. HAHN-HAGERDAL, C. TENGBORG, K. STENBERG, G. ZACCHI, "The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood" Enzyme Microbiol Technol, V.24, p. 151–159, (1999).
- <sup>84</sup> SUN, Y., CHANG, J.J. "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review". Bioresour.Technol. V.83 n1, p. 1-11, (2002).
- F. CARVALHEIRO, L.C. DUARTE, F.M. GIRIO "Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments", Journal of Scientific and Industrial Research, V.67, p. 849–864, (2008).
- <sup>86</sup> AGUILAR, R., RAMÍREZ, J.A., GARROTE, G. E VÁZQUEZ, M. "Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse." J. Food Engineering, V.5, p.309, (2002).
- <sup>87</sup> A.M. AZZAM "Pretreatment of cane bagasse with alkaline hydrogen peroxide for enzymatic hydrolysis of cellulose and ethanol fermentation" Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes V.24, n 4, p. 421-433, (1989).
- <sup>88</sup> KUMAR, P., BARRETT, D.M., DELWICHE, J., MICHAEL; STROEVE, P "**Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production"** Eng. Chem. Res.V.48 n.8, p. 3713–3729, (2009).
- <sup>89</sup> VAN SOEST, P.J. **Nutritional ecology of the ruminant**. 2.ed. New York: Cornell University Press, p.476, (1994).

- <sup>90</sup> S.Y. OU, Y.L. LUO, C.H. HUANG, M. JACKSON "Production of coumaric acid from sugarcane bagasse" Innovative Food Science & Emerging Technologies V. 10, n. 2, p. 253–259, (2009).
- <sup>91</sup> WEI-HSIN CHENA, SONG-CHING YEA, HERNG-KUANG SHEENB "Hydrolysis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by dilute acid solution in a microwave irradiation environment" Applied Energy, V.93, p. 237–244, (2012).
- <sup>92</sup> JÜRGEN ADOLPHS1, MAX JOSEF SETZER **A Model to Describe Adsorption Isotherms,** Journal of Colloid and Interface Science, V. 180n. 1, p 70–76, (1996).
- <sup>93</sup> AKZO-NOBEL JACOBUS LOWEN; ROBERT JONKER. **Method of analyzing** microporous material. US 60/261920,(2001).
- <sup>94</sup> MOACYR L. DOS SANTOS; OMAR J. DE LIMA; EDUARDO J. NASSAR\*; KATIA J. CIUFFI; PAULO S. CALEFI "**Study of the storage conditions of the sugarcane bagasse through thermal analysis**", Quím. Nova V.1.34 n.3, São Paulo (2011).
- <sup>95</sup> DEVAKI NANDAN, SANDEEP K. SAXENA AND NAGABHATLA VISWANADHAM "Synthesis of hierarchical ZSM-5 using glucose as a templating precursor" J. Mater. Chem. A, V2, p.1054-1059, (2014).
- <sup>96</sup> NAZI RAHIMI, RAMIN KARIMZADEH "Catalytic cracking of hydrocarbons over modified **ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review**" Applied Catalysis A: General, V.398, p.1–17, (2011)
- <sup>97</sup> BENOIT LOUIS, MARCELO MACIEL PEREIRA, FABIANA M. SANTOS, PIERRE M. ESTEVES, JEAN SOMMER "Alkane Activation over Acidic Zeolites: The First Step" Chem. Eur. J., V.16, p. 573 576, (2010).
- SHENHUI LI, ANMIN ZHENG, YONGCHAO SU, HAILU ZHANG, LEI CHEN, JUN YANG, CHAOHUI YE, AND FENG DENG "Brønsted/Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study" J. Am. Chem. Soc., V.129 n.36, p. 11161–11171(2007).
- <sup>99</sup>ROBERTA OLINDO, ALAIN GOEPPERT, DAVID HABERMACHER, JEAN SOMMER,,1 AND FRANCESCO PINNA "New Methods for Quantitative Determination of Brønsted Acid Sites on Solid Acids: Applicability and Limits for Al2O<sub>3</sub>-Promoted SO<sub>4</sub> –/ZrO<sub>2</sub> Catalysts" Journal of Catalysis V.197, p.344 –349 (2001).

### **ANEXOS I-Termogravimetria:**

Apresentam-se as curvas de TG/DTG das análises termogravimétricas dos vários bagaços remanescente da hidrólise com as soluções de clorídrico hidróxido de sódio em diferentes tempos reacional e também os catalisadores após a regeneração para determinar o coque.

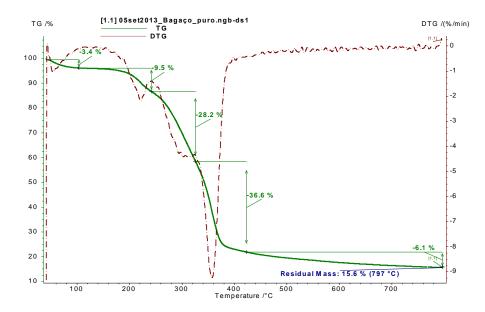


Figura 40: Curvas TG e DTG da amostra Bagaço Puro.

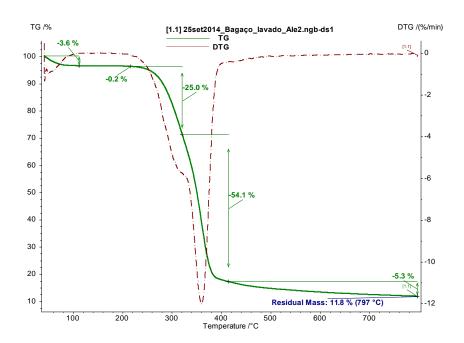


Figura 41: Curvas TG e DTG da amostra de Bagaço Lavado.

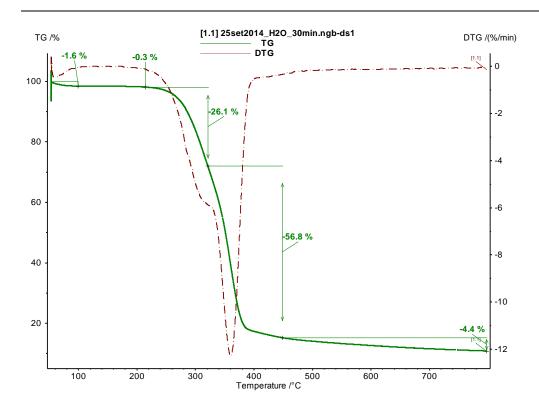


Figura 42: Curvas TG e DTG da amostra de H<sub>2</sub>O 30 minutos.

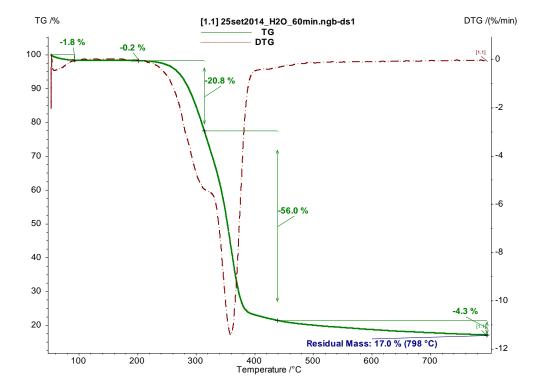


Figura 43: Curvas TG e DTG da amostra de H<sub>2</sub>O 60 minutos.

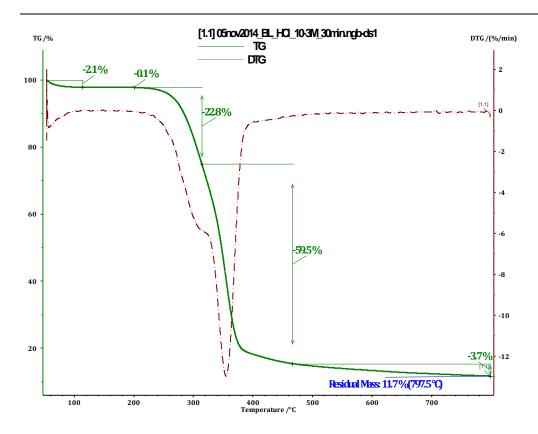


Figura 44: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 10<sup>-3</sup> mol/L-30 minutos.

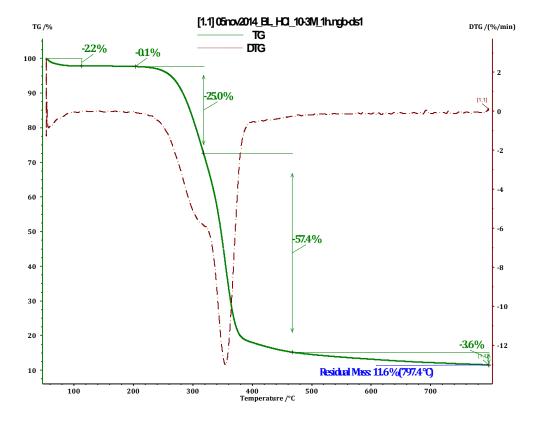


Figura 45: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 10<sup>-3</sup> mol/L- 60 minutos.

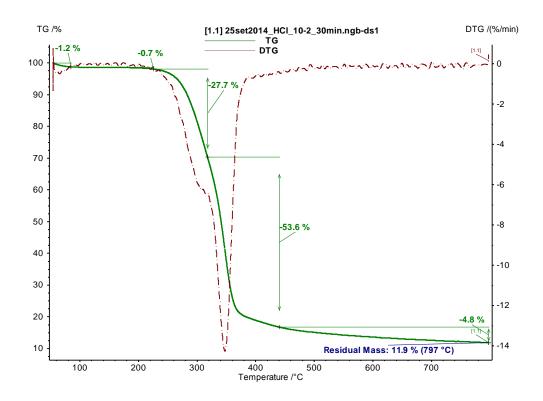


Figura 46: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 10<sup>-2</sup> mol/L- 30 minutos.

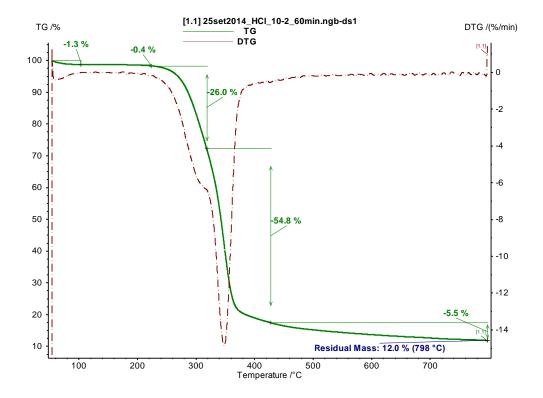


Figura 47: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 10<sup>-2</sup> mol/L- 60 minutos.

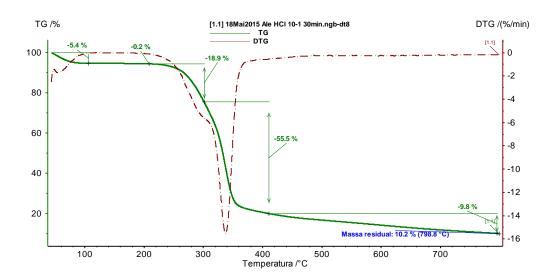


Figura 48: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 10<sup>-1</sup> mol/L-30 minutos.

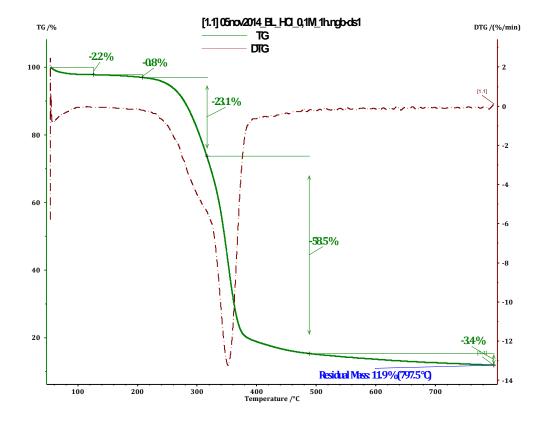


Figura 49: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 10<sup>-3</sup> mol/L- 60 minutos.

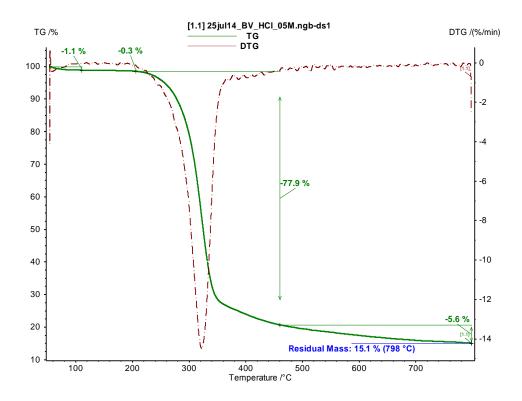


Figura 50: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 0,5 mol/L-30 minutos.

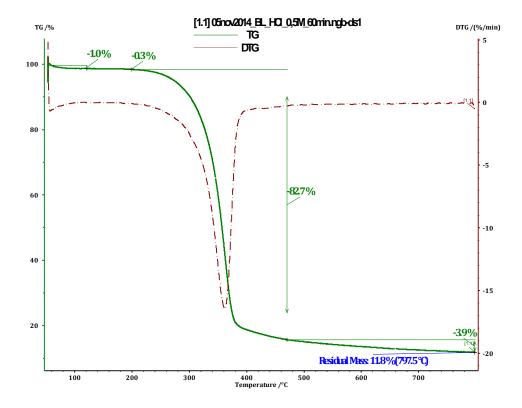


Figura 51: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 0,5 mol/L- 60 minutos.

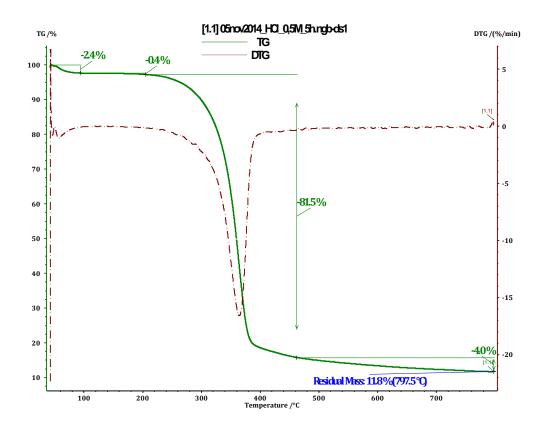


Figura 52: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 0,5 mol/L-5 horas.

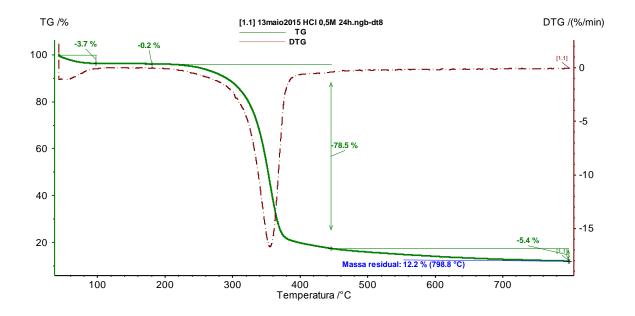


Figura 53: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 0,5 mol/L-24 horas.

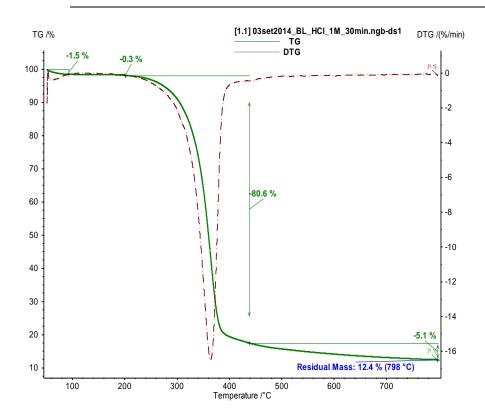


Figura 54: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 1 mol/L-30 minutos.

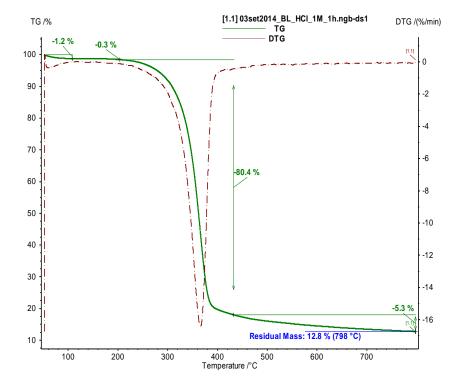


Figura 55: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 1 mol/L-60 minutos

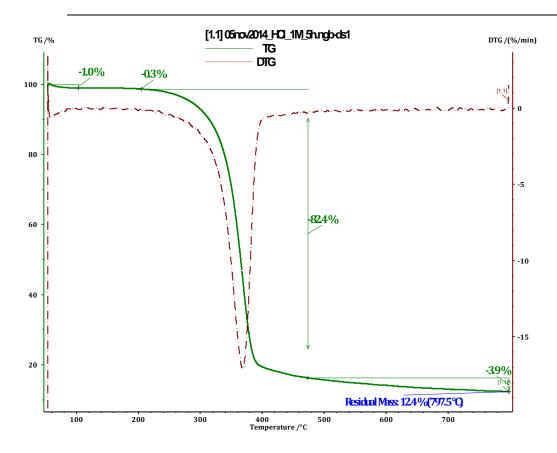


Figura 56: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 1 mol/L-5 horas.

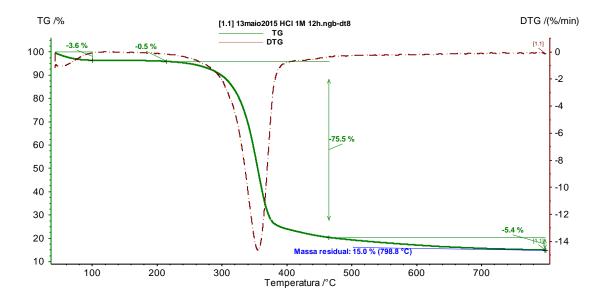


Figura 57: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 1 mol/L- 12 horas.

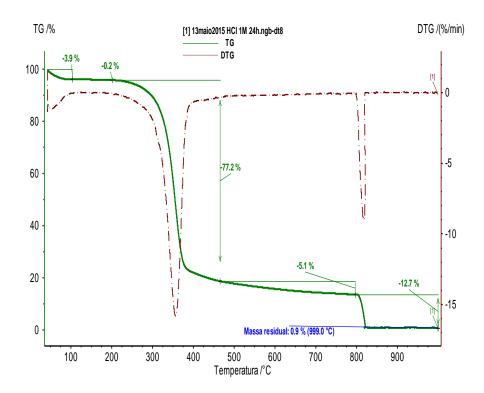


Figura 58: Curvas TG e DTG da amostra de BL HCl 1 mol/L-24 horas.

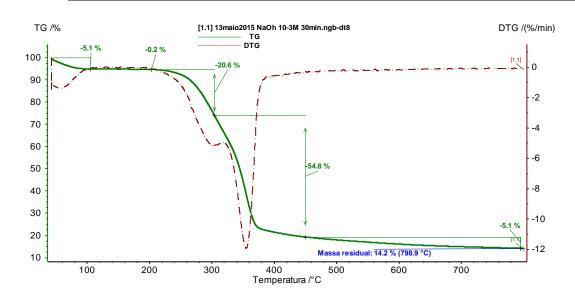


Figura 59: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10<sup>-3</sup> mol/L - 30 minutos.

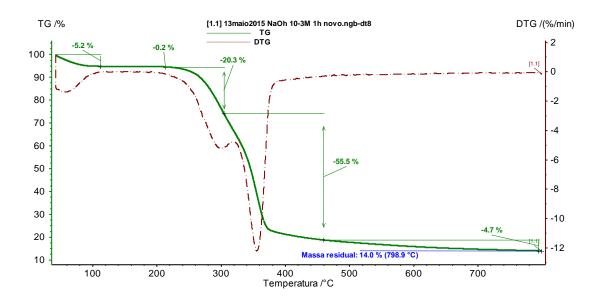


Figura 60: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10<sup>-3</sup> mol/L - 60 minutos.

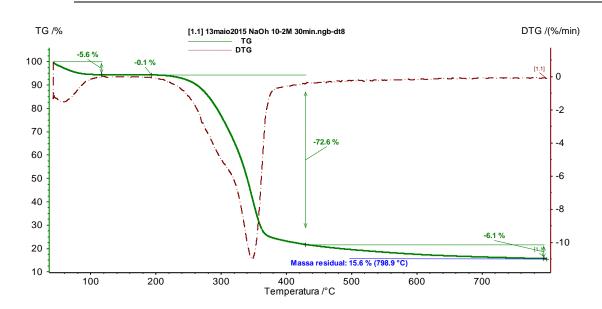


Figura 61: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH  $10^{-2}$  mol/L - 30 minutos.

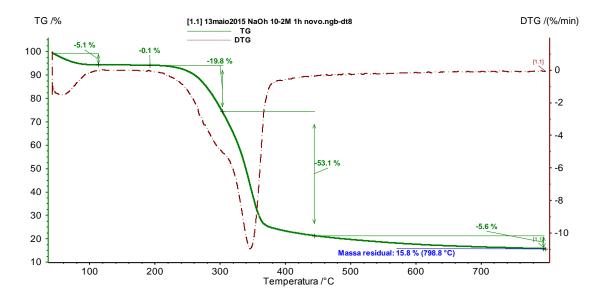


Figura 62: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10-2 mol/L - 60 minutos.

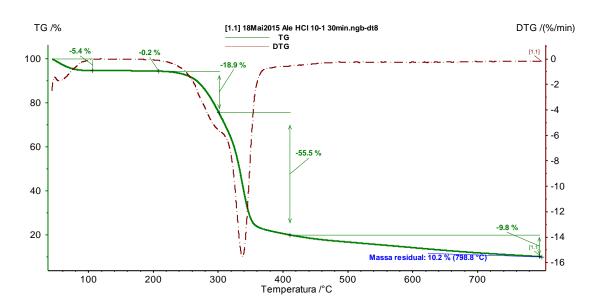


Figura 63: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10<sup>-1</sup> mol/L - 30 minutos.

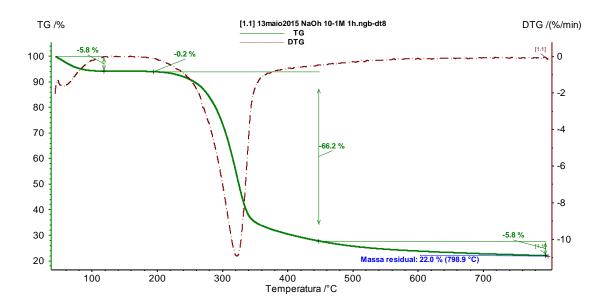


Figura 64: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 10<sup>-1</sup> mol/L - 60 minutos.

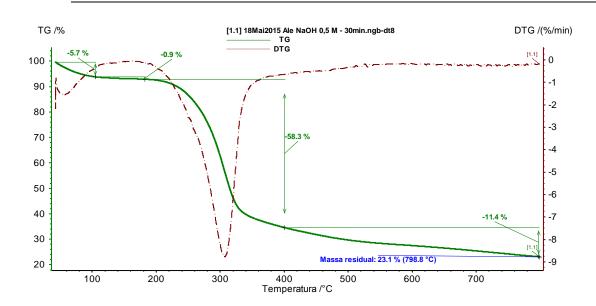


Figura 65: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 0,5 mol/L - 30 minutos.

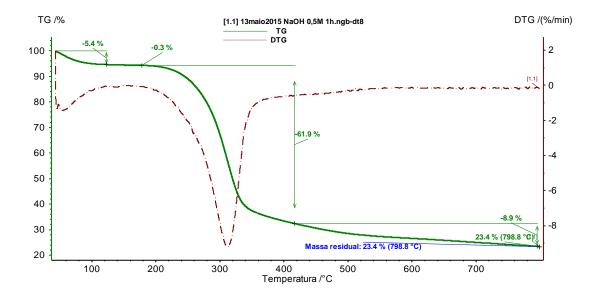


Figura 66: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 0,5 mol/L - 60 minutos.

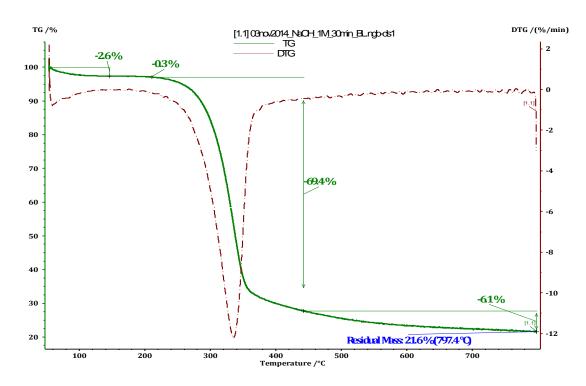


Figura 67: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 1,0 mol/L - / 30 minutos.

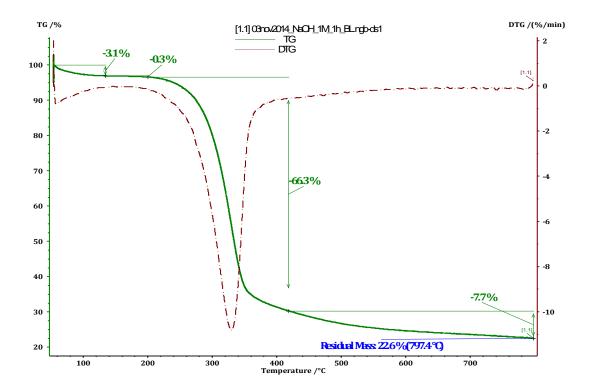


Figura 68: Curvas TG e DTG da amostra de Biomassa NaOH 1,0 mol/L - 60 minutos.

## Coque:

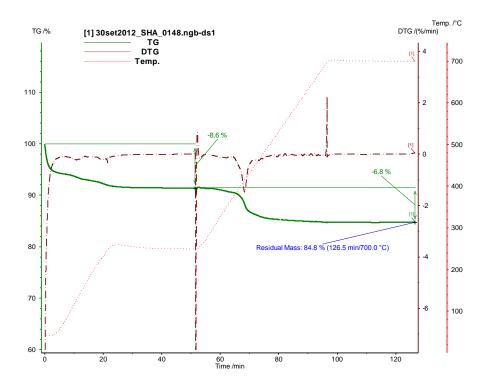


Figura 69: Curvas TG e DTG do catalisador sintetizado por 48 horas- solução do extrato de hidrólise HCl 0,1 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

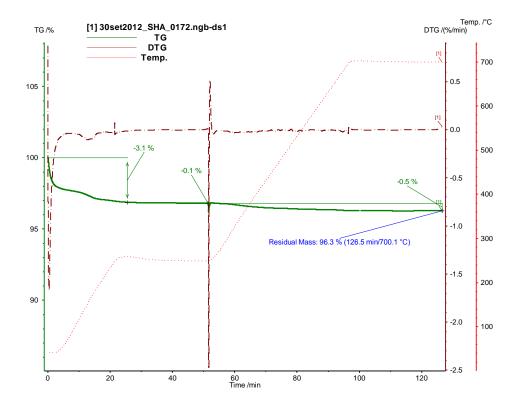


Figura 70: Curvas TG e DTG do catalisador sintetizado por 72 horas- solução do extrato de hidrólise HCl 0,1 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

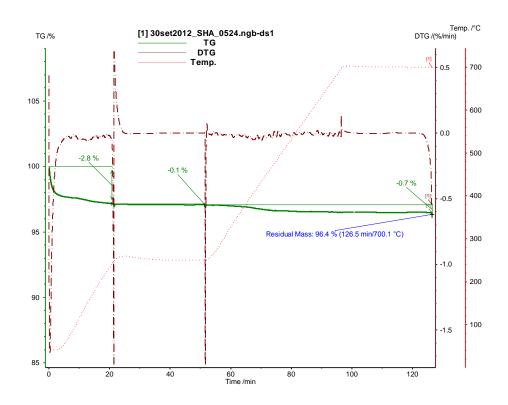


Figura 71: Curvas TG e DTG do catalisador sintetizado por 24 horas- solução do extrato de hidrólise HCl 0,5 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

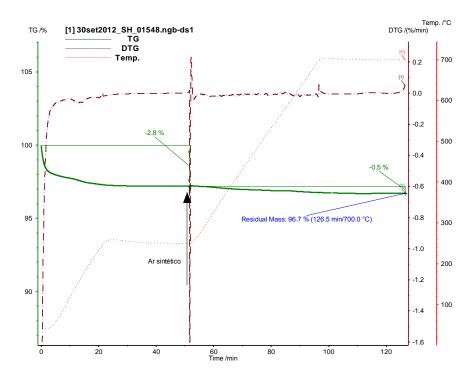


Figura 72: Curvas TG e DTG do catalisador sintetizado por 48 horas- solução do extrato de hidrólise HCl 0,5 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

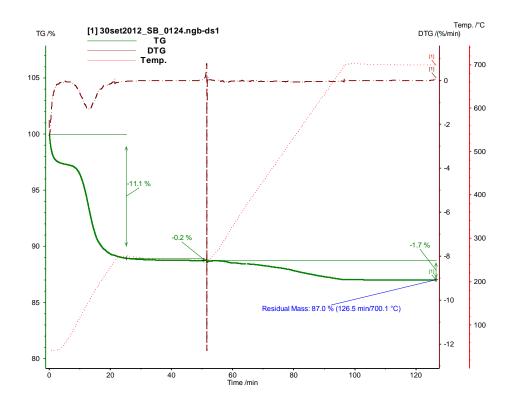


Figura 73: Curvas TG e DTG do catalisador sintetizado por 24 horas- solução do extrato de hidrólise NAOH 0,1 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

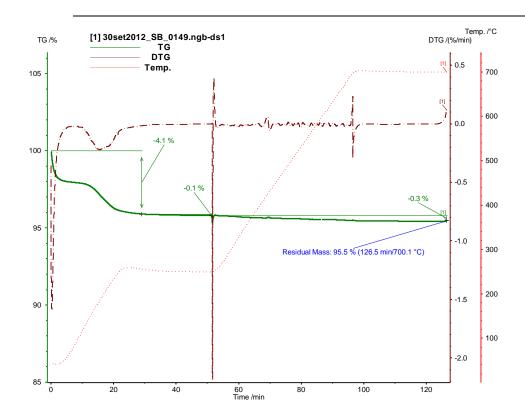


Figura 74: Curvas TG e DTG do catalisador sintetizado por 48 horas- solução do extrato de hidrólise NAOH 0,1 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

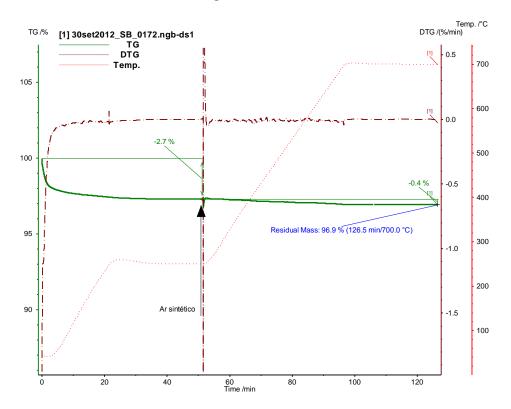


Figura 75: Curvas TG e DTG do catalisador sintetizado por 72 horas- solução do extrato de hidrólise NAOH 0,1 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

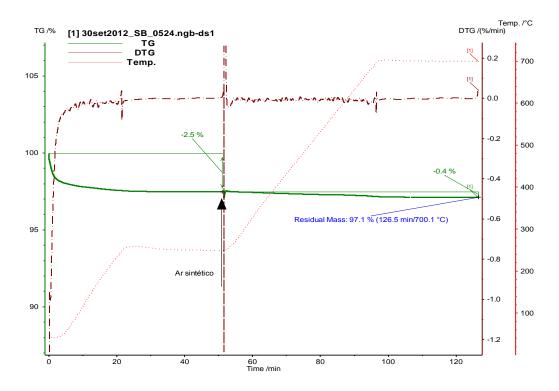


Figura 76: Curvas TG e DTG do catalisador sintetizado por 24 horas- solução do extrato de hidrólise NAOH 0,5 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

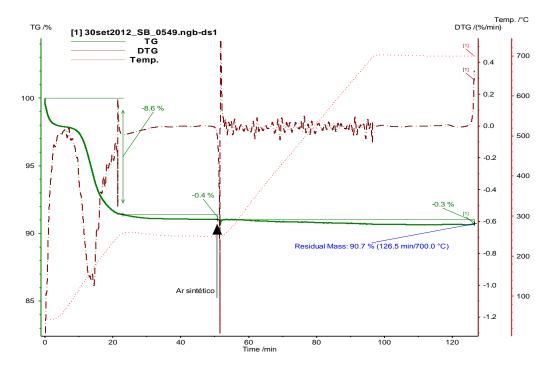


Figura 77: Curvas TG e DTG do catalisador sintetizado por 48 horas- solução do extrato de hidrólise NAOH 0,5 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

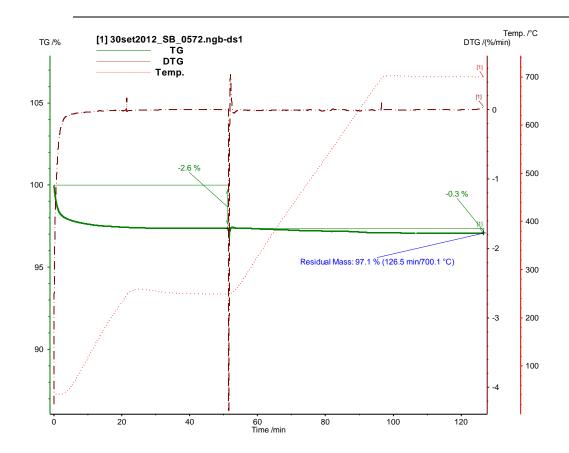


Figura 78: Curvas TG e DTG do catalisador sintetizado por 72 horas- solução do extrato de hidrólise NAOH 0,5 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

## **ANEXO II**

Catalisadores:. Ficha ZSM-5 (ICDD 00-042-0024).

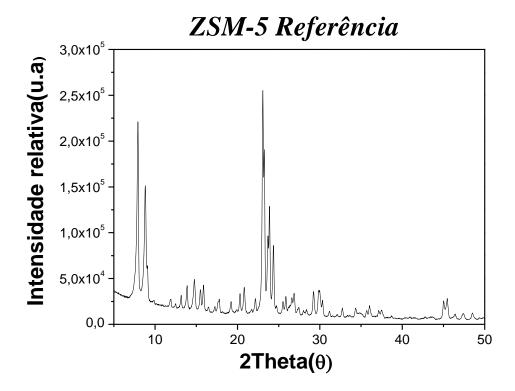


Figura 79: Difratograma da ZSM-5 (CENPES/PETROBRÁS)

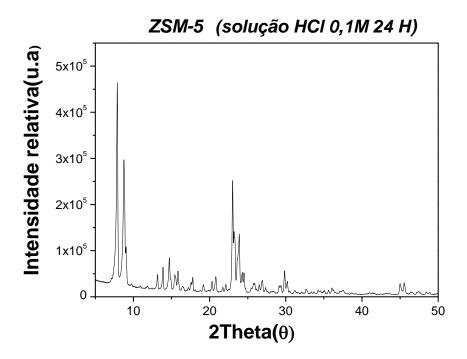


Figura 80: Difratograma do catalisador sintetizado por 24 horas- solução do extrato de hidrólise HCl 0,1 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

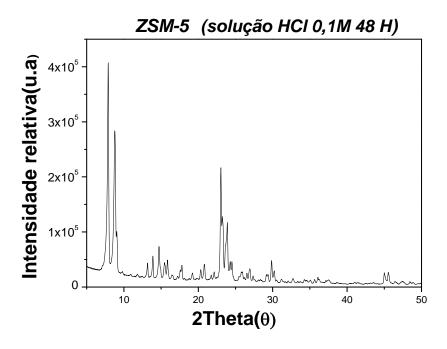


Figura 81: Difratograma do catalisador sintetizado por 48 horas- solução do extrato de hidrólise HCl 0,1 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

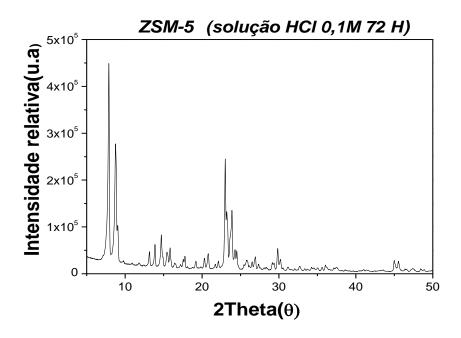


Figura 82: Difratograma do catalisador sintetizado por 72 horas- solução do extrato de hidrólise HCl 0,1 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

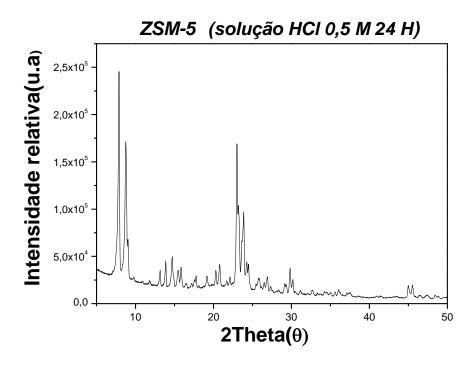


Figura 83: Difratograma do catalisador sintetizado por 24 horas- solução do extrato de hidrólise HCl 0,5 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

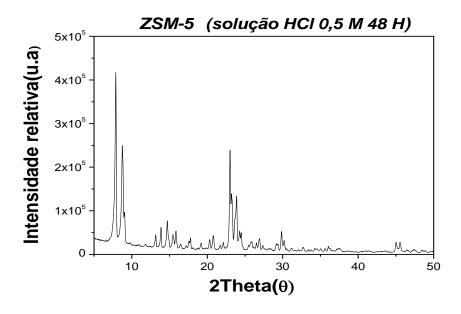


Figura 84: Difratograma do catalisador sintetizado por 48 horas- solução do extrato de hidrólise HCl 0,5 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

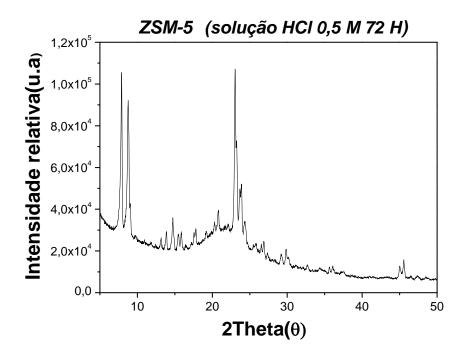


Figura 85: Difratograma do catalisador sintetizado por 72 horas- solução do extrato de hidrólise HCl 0,5 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

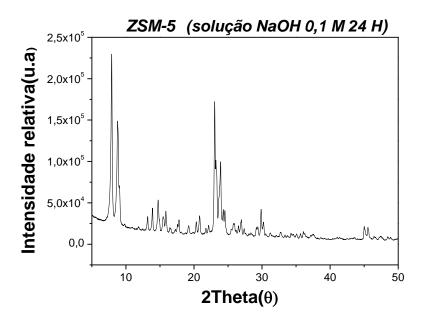


Figura 86: Difratograma do catalisador sintetizado por 24 horas- solução do extrato de hidrólise NaOH 0,1 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

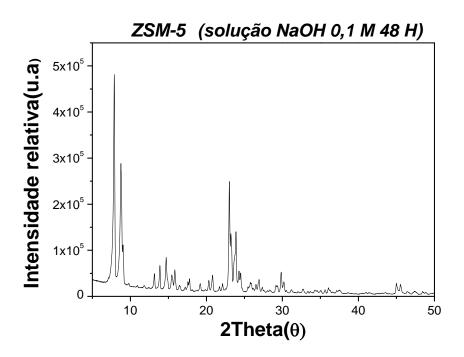


Figura 87: Difratograma do catalisador sintetizado por 48 horas- solução do extrato de hidrólise NaOH 0,1 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

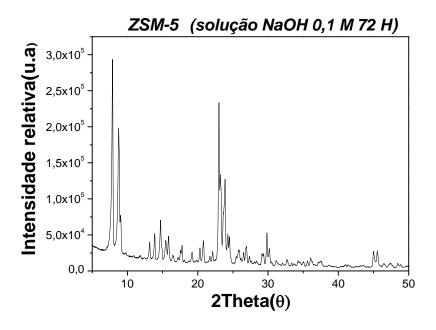


Figura 88: Difratograma do catalisador sintetizado por 72 horas- solução do extrato de hidrólise NaOH 0,5 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

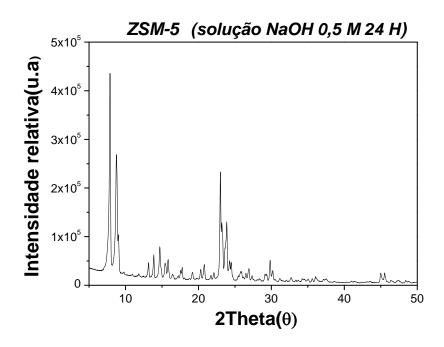


Figura 89: Difratograma do catalisador sintetizado por 24 horas- solução do extrato de hidrólise NaOH 0,5 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

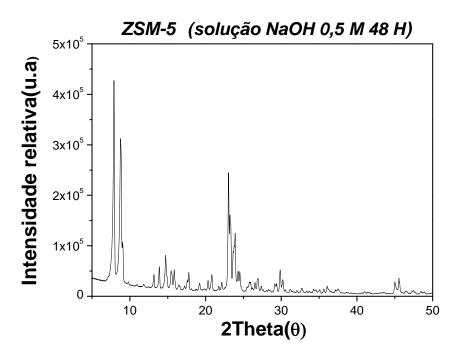


Figura 90: Difratograma do catalisador sintetizado por 48 horas- solução do extrato de hidrólise NaOH 0,5 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.

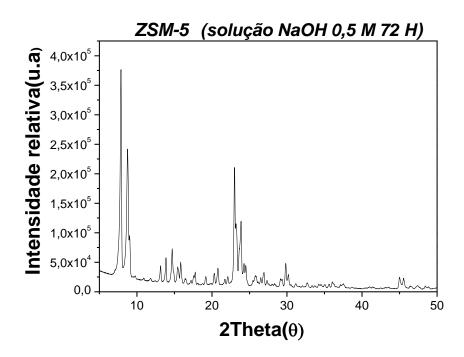


Figura 91: Difratograma do catalisador sintetizado por 72 horas- solução do extrato de hidrólise NaOH 0,5 mol/L - 60 minutos do bagaço de cana-de-açúcar.