

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS
BACHARELADO EM QUÍMICA

PAULO CESAR DE SOUZA LIMA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES ÁCIDOS
BASEADOS EM GLICEROL**

SANTO ANDRÉ
2024

PAULO CESAR DE SOUZA LIMA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES ÁCIDOS
BASEADOS EM GLICEROL**

Monografia de Trabalho de
Conclusão de Curso, apresentado ao
Bacharelado em Química da UFABC
para obtenção do título de Bacharel
em Química.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Alves
Carvalho

SANTO ANDRÉ
2024

RESUMO

O glicerol é o principal subproduto do processo de produção do biodiesel e propostas que exploram a valorização desse resíduo tem sido incentivadas. Neste trabalho, foram preparados carvões baseados em glicerol pelo método de carbonização hidrotérmica e sulfonação *in situ* com ácido sulfúrico, objetivando a utilização destes carvões como catalisadores heterogêneos. Os carvões foram preparados com diferentes proporções mássicas glicerol:ácido sulfúrico e com a finalidade de otimizar a quantidade de ácido utilizada durante a síntese. Os materiais foram caracterizados a fim de avaliar as propriedades físico-químicas, de modo que a presença de grupos ácidos de superfície, como os grupos sulfônicos e carboxílicos, foi evidenciada. Avaliou-se a atividade catalítica dos carvões na reação de desidratação da frutose assistida por micro-ondas a 120 °C e tempo de reação de 5 minutos, utilizando uma solução de frutose 5 % m/v em dimetilsulfóxido (DMSO) e 5 % m/m de catalisador (em relação à massa de frutose). Os produtos foram identificados e quantificados por cromatografia líquida (HPLC), de maneira que foram obtidos valores de seletividade para 5-hidroxiacetilfurfural (5-HMF) próximos a 100% e valores de conversão de frutose da ordem de 30%. Os resultados de caracterização e teste catalítico permitiram considerar o carvão preparado com a proporção mássica glicerol: ácido sulfúrico de 1:2 como o que melhor otimiza a quantidade de ácido utilizada na síntese.

Palavras-chave: Glicerol. Carvão sulfonado. Conversão da frutose. 5-HMF. Catálise heterogênea.

ABSTRACT

Glycerol is the main byproduct of the biodiesel production process, and proposals that explore the valorization of this residue have been encouraged. In this work, carbons based on glycerol were prepared using the hydrothermal carbonization method and in situ sulfonation with sulfuric acid, aiming to use these carbons as heterogeneous catalysts. The carbons were prepared with different mass ratios of glycerol to sulfuric acid to optimize the amount of acid used during synthesis. The materials were characterized to evaluate their physicochemical properties, and the presence of surface acidic groups, such as sulfonic and carboxylic groups, was evidenced. The catalytic activity of the carbons was evaluated in the microwave-assisted fructose dehydration reaction at 120 °C and a reaction time of 5 minutes, using a 5% w/v fructose solution in dimethyl sulfoxide (DMSO) and 5% w/w catalyst (concerning the mass of fructose). The products were identified and quantified by liquid chromatography, yielding selectivity values for 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) close to 100% and fructose conversion values of around 30%. The characterization and catalytic test results allowed considering the carbon prepared with the glycerol: sulfuric acid mass ratio of 1:2 as the one that best optimizes the amount of acid used in the synthesis.

Keywords: Glycerol. Sulfonated carbon. Fructose conversion. 5-HMF. Heterogeneous Catalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.....	12
Figura 2 - Crescimento da produção brasileira de biodiesel e glicerol	13
Figura 3 - Representação de grupos superficiais presentes em carvões sulfonados	16
Figura 4 – Compostos de grande valor derivados do 5-HMF	19
Figura 5 – Rota de formação do 5-HMF derivado da biomassa lignocelulósica.....	20
Figura 6 - Possível mecanismo da reação de desidratação da frutose catalisada por carvões funcionalizados com sítios ácidos fortes e fracos	21
Figura 7 - Reator do tipo autoclave utilizado para preparação dos carvões.....	24
Figura 8 - Análise termogravimétrica para o carvão CG 1:3	32
Figura 9 - Micrografias para os carvões: A) CG 1:2; B) CG 1:3; e C) CG 1:4	33
Figura 10 - Análise de dispersão dos elementos carbono(C), oxigênio(O) e enxofre(S) na superfície do carvão CG 1:3	34
Figura 11 - Padrões de difração de raios-X no intervalo de $2\theta = 10$ a 80° para os carvões CG 1:2, CG 1:3, e CG 1:4.....	36
Figura 12 - Espectros Raman para os carvões CG 1:2 e CG 1:4.....	37
Figura 13 - Espectro de infravermelho para os carvões preparados.....	38
Figura 14 - Atividade catalítica dos carvões obtidos	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimento mássico de cada carvão	29
Tabela 2 - Grupos ácidos de superfície obtidos por titulação de Boehm	30
Tabela 3 - Porcentagem mássica dos elementos na superfície dos carvões obtida por EDX.....	35
Tabela 4 - Composição elementar de carbono hidrogênio e enxofre dos carvões.....	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

5-HMF	5-hidroximetilfurfural
CG	Carvão de Glicerol
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios-X
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X (<i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>)
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TGA	Análise termogravimétrica
CHS	Carbono, Hidrogênio e Enxofre
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta <i>Eficiência</i> (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	Glicerol	12
2.2	Carvões	14
2.3	Conversão da frutose a 5-HMF	18
3	OBJETIVOS	23
3.1	Objetivo Geral	23
3.2	Objetivos Específicos	23
4	METODOLOGIA	24
4.1	Síntese do carvão	24
4.2	Técnicas de caracterização	25
4.2.1	Titulação de grupos de ácidos (Método Boehm para determinação de acidez superficial)	25
4.2.2	Análise elementar	25
4.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	25
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva de raios-X (EDX)	26
4.2.5	Difração de raios-X em pó (DRX)	26
4.2.6	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	26
4.2.7	Espectroscopia Raman.....	26
4.2.8	Avaliação da atividade catalítica.....	27
4.2.9	Identificação e quantificação dos produtos obtidos	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1	Síntese e rendimento mássico dos carvões	29
5.2	Determinação da acidez superficial (Método de Boehm)	29
5.3	Análise termogravimétrica (TGA)	31
5.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva de raios-X (EDX)	32
5.5	Análise elementar de carbono, hidrogênio e enxofre (CHS)	35
5.6	Difração de raios-X em pó (DRX) e espectroscopia Raman	36

5.7	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	37
5.8	Avaliação da atividade catalítica	38
6	CONCLUSÕES	41
	REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

A estabelecida preocupação com sustentabilidade no mundo moderno direciona a demanda pela produção de biocombustíveis, estes promovem a aplicação da química verde e são uma alternativa aos combustíveis fósseis. Dentre os biocombustíveis, o biodiesel tem recebido relevância na matriz energética brasileira. O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos e geralmente é produzido a partir da transesterificação catalisada, em que triglicerídeos (gorduras animais ou óleos vegetais) reagem com um álcool de cadeia curta (VELUTURLA *et al.*, 2018). Entretanto, um desafio a ser considerado é a geração de grandes quantidades de glicerol como subproduto da produção do biodiesel, de modo que a cada 10 kg de biodiesel produzidos, gera-se cerca de 1 kg de glicerina, cujo principal componente é o glicerol (VIVEK *et al.*, 2017).

Desse modo, a fim de contribuir para a economia circular e , a glicerina oriunda da produção de biodiesel requer o desenvolvimento de processos que possam agregar valor a este resíduo que não tem a pureza exigida para sua aplicação nas indústrias farmacêutica e alimentícia, por exemplo (BATISTA *et al.*, 2022).

Assim, a produção de catalisadores ácidos através da carbonização do glicerol se apresenta como uma aplicação atraente devido à grande quantidade de carbono no glicerol. Carvões apresentam boa estabilidade (térmica e química) e podem ter suas propriedades físicas e químicas adaptadas para necessidades específicas, demonstrando uma vasta variedade de possíveis aplicações na área da catálise heterogênea (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998). Além disso, de um ponto de vista sustentável, é evidente a vantagem do uso de catalisadores heterogêneos, os quais podem facilmente separados e regenerados, com potencial de serem utilizados em vários ciclos (AGUADO-DEBLAS *et al.*, 2020).

A presença de grupos oxigenados e sulfonados em catalisadores heterogêneos é particularmente interessante para atuar em diversas reações de conversão orgânica . A sulfonação de carvões é promovida por tratamento ácido, no qual o ácido sulfúrico é utilizado para inserir na superfície do carvão grupos carboxílicos e sulfônicos, que são responsáveis pela atividade catalítica em reações que exigem caráter ácido de Brønsted (LIU *et al.*, 2010). Com isso, é possível otimizar a quantidade de sítios ácidos

na superfície do catalisador ao se alterar a proporção mássica precursor:ácido durante a síntese do material.

A desidratação de açúcares derivados da biomassa constitui uma das reações que é favorecida na presença de catalisadores ácidos. Em particular, a desidratação da frutose para produção de 5-hidroxiacetilfurfural (5-HMF) tem despertado interesse. Essa substância é reconhecida como uma molécula plataforma, sendo um intermediário na produção de biocombustíveis, polímeros, solventes e diversas outras aplicações (GALLO; TRAPP, 2017). Embora o 5-HMF possa ser sintetizado a partir da desidratação de todos os tipos de carboidratos, a síntese é facilitada quando a frutose é usada porque as estruturas furanoses das cetohexoses são mais reativas à desidratação do que as das aldohexoses, como a glicose (ISTASSE; RICHEL, 2020).

Neste trabalho, carvões foram preparados a partir da carbonização e sulfonação *in situ* do glicerol, com otimização da quantidade de grupos ácidos de superfície, de modo que possam atuar como catalisadores ácidos. Diversas técnicas de caracterização foram utilizadas para analisar as propriedades dos catalisadores, tais como a acidez superficial, estrutura, estabilidade térmica, composição elementar, e propriedades texturais. Os catalisadores foram aplicados na conversão da frutose a 5-HMF.

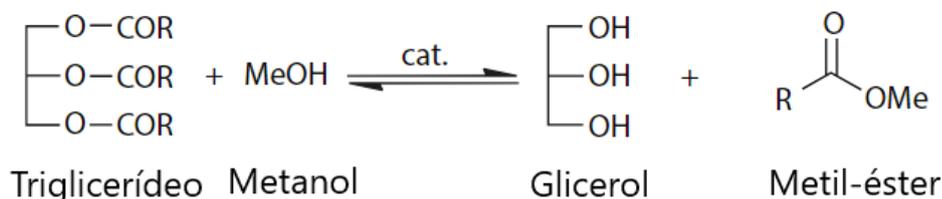
Portanto, a obtenção de catalisadores ácidos de elevada eficiência e baixo custo, particularmente os carvões, é uma promissora área de investigação. Uma vez que princípios da economia circular são empregados com o uso de glicerol (principal componente do resíduo da produção do biodiesel) e, adicionalmente, a conversão da frutose incentiva a utilização de matéria-prima renovável (biomassa) para a obtenção de combustíveis e importantes insumos da indústria química.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Glicerol

Os biocombustíveis representam uma fonte de energia limpa, sendo que sua combustão emite aproximadamente 35% menos gases de efeito estufa quando comparada ao combustível diesel (MATHEW *et al.*, 2021). O biodiesel é um biocombustível que exibe baixa toxicidade e alta biodegradabilidade, representa uma fonte promissora de combustível líquido renovável e energia, capaz de competir com o diesel derivado do petróleo. O biodiesel é predominantemente obtido por meio da transesterificação, seja por processos químicos ou enzimáticos, utilizando óleos vegetais e gorduras animais. Este processo envolve a reação catalisada de triglicerídeos com álcoois simples (geralmente metanol e etanol), convertidos a ésteres de ácidos graxos, que compõem o biodiesel (Figura 1) (TALHA; SULAIMAN, 2016).

Figura 1 - Reação de transesterificação para a produção de biodiesel

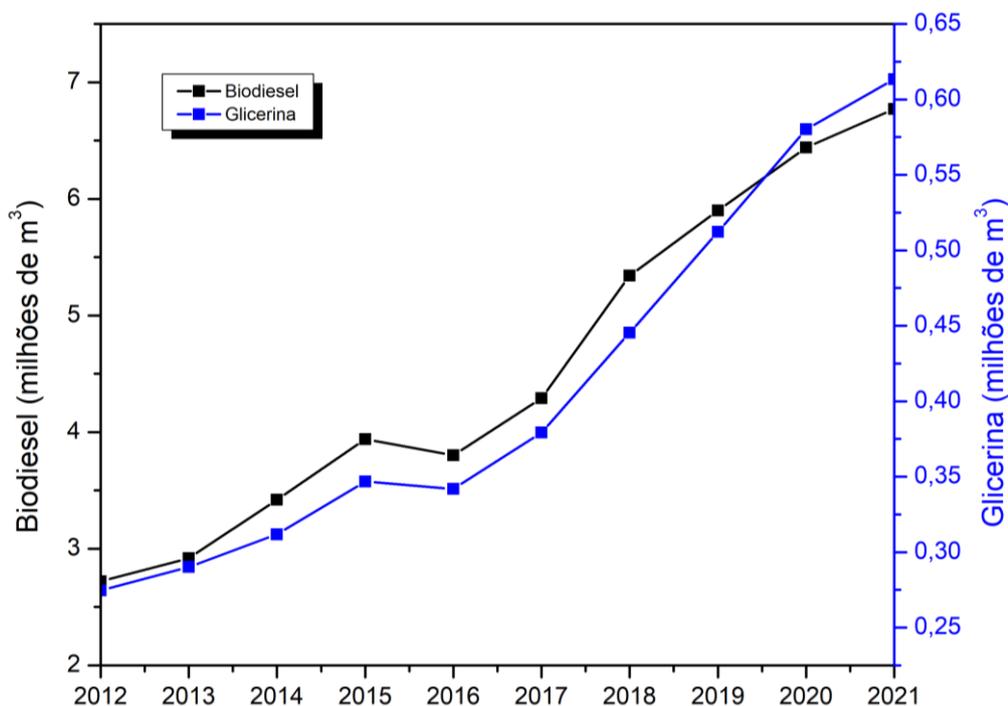


Fonte: Adaptado de (INAMUDDIN *et al.*, 2021)

A transesterificação de diversos materiais que contêm ácidos graxos, abrangendo desde várias gorduras vegetais e animais até óleos vegetais, como soja, girassol, palma, canola, e algodão, resulta na geração significativa de resíduos de glicerol; a produção de 10 kg de biodiesel pode gerar 1 kg de glicerol (BATISTA *et al.*, 2022). O aumento na produção de biodiesel acarreta inevitavelmente um aumento correspondente na produção de glicerina, cujo principal componente é o glicerol. Dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) evidenciam um crescimento da produção brasileira de biodiesel: a produção aumentou em cerca de 2,5 vezes de 2012 a 2021, alcançando 6,7 milhões de m³ em 2021; em

consequência, nota-se um crescimento da produção de glicerina(Figura 2) (ANP, 2022).

Figura 2 - Crescimento da produção brasileira de biodiesel e glicerol



Fonte: (ANP, 2022)

A glicerina oriunda da produção do biodiesel mostra-se inadequada para a maioria das aplicações tradicionais do glicerol, tais como na indústria alimentícia e farmacêutica, em produtos de cuidados pessoais, anticongelantes, explosivos e em muitos outros processos como um composto intermediário, devido à sua qualidade insatisfatória (BATISTA *et al.*, 2022). A glicerina, após tratamento, geralmente contém cerca de 86% de glicerol e uma mistura de resíduos de ácidos graxos e ésteres, pureza esta que não é adequada para que seja utilizado pelo atual mercado industrial, uma vez que é necessária uma pureza superior a 98% na maior parte das aplicações e os processos de purificação apresentam alto custo(HÁJEK; SKOPAL, 2010; RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010; VELUTURLA *et al.*, 2018).

Um dos fatores que limita a plena implementação do biodiesel é o seu alto custo de produção em relação ao diesel de petróleo. Assim, uma das maneiras de reduzir consideravelmente esse custo é agregar valor ao glicerol, seja diretamente ou após conversão em produtos de alto valor agregado, eliminando a preocupação ambiental

associada ao excedente de glicerol (INAMUDDIN *et al.*, 2021; NDA-UMAR *et al.*, 2022).

Diante disso, a conversão do glicerol, assim como a produção de catalisadores, constituem uma forma de agregar valor ao resíduo da produção do biodiesel. A combustão direta da glicerina não é viável devido à sua alta viscosidade, baixo poder calorífico, alta temperatura de ignição e quantidade de sal. Além de que sua combustão incompleta pode gerar substâncias carcinogênicas, como a acroleína (CHIOSSO *et al.*, 2020). As rotas de conversão química do glicerol abrangem oxidação seletiva, hidrogenólise, desidratação, acetilação, carboxilação, decomposição, desidroxilação, oligomerização seletiva, produção de gás de síntese por reforma, esterificação e eterificação (GALHARDO *et al.*, 2013).

Além disso, a conversão biológica da glicerina em produtos de valor agregado está sendo explorada como uma maneira de reduzir os custos da produção de biodiesel, por exemplo, pode ser utilizado como substrato para co-digestão anaeróbica e produção de biogás, oferecendo uma fonte potencial de bioenergia (CHEN *et al.*, 2018).

Nesse sentido, a preparação de catalisadores sólidos a partir do glicerol apresenta uma solução em termos de gerenciamento de resíduos, particularmente, carvões sulfonados tem mostrado elevada acidez, estabilidade térmica e boa atividade catalítica, incluindo em reações de conversão do próprio glicerol (AHMAD *et al.*, 2021; TAO *et al.*, 2015).

2.2 Carvões

Os materiais à base de carbono referem-se a uma classe de substâncias em que os átomos de carbono podem assumir diferentes estados de hibridização (sp^1 , sp^2 , sp^3), resultando em diferentes estruturas alotrópicas. Nessas substâncias, os átomos de carbono podem formar ligações covalentes robustas com outros átomos de carbono ou com uma vasta classe de elementos metálicos e não metálicos, dando origem a um número enorme de compostos, desde moléculas pequenas até cadeias longas e sólidos. (SPERANZA, 2019).

Materiais à base de carbono revolucionaram diversos campos, desde eletrônicos até ciências ambientais. Grafite e carvões, tanto ativados quanto não ativados, destacam-se como materiais de longa data em uso. Nas últimas décadas,

observou-se o desenvolvimento de materiais de carbono nanométricos ou nanoestruturados mais sofisticado: devido às suas distintas propriedades físico-químicas, os materiais de carbono inovadores, a exemplo do grafeno e seus derivados, fulerenos e nanotubos de carbono, despertaram significativo interesse. Tais materiais apresentam excelentes características, tais como boa condutividade, notável estabilidade química, porosidade ajustável, ampla área de superfície específica e sítios eletroativos. (SIVAKAMI *et al.*, 2022).

Wudl (2014) destaca a versatilidade do carbono na eletrônica, enquanto Rao; Singh e Bashambu (2021) discutem a síntese e aplicações de nanomateriais à base de carbono, incluindo nanotubos de carbono, fulerenos, carbono ativado e óxido de grafeno. Titirici *et al.* (2015) enfatizam a necessidade de materiais de carbono sustentáveis, especialmente em energia renovável e ciências ambientais. Pérez-Mayoral; Calvino-Casilda e Soriano (2016) exploram ainda mais o uso de materiais de carbono em catálise heterogênea, particularmente na síntese de produtos de alto valor. Esses estudos destacam a importância dos materiais à base de carbono no avanço da tecnologia e na abordagem de desafios ambientais.

Atualmente, além da preparação de estruturas nano e porosas, a funcionalização de materiais baseados em carbono é a base de diversas aplicações, como catálise, conversão de energia, detecção, biomedicina e adsorção (SPERANZA, 2019).

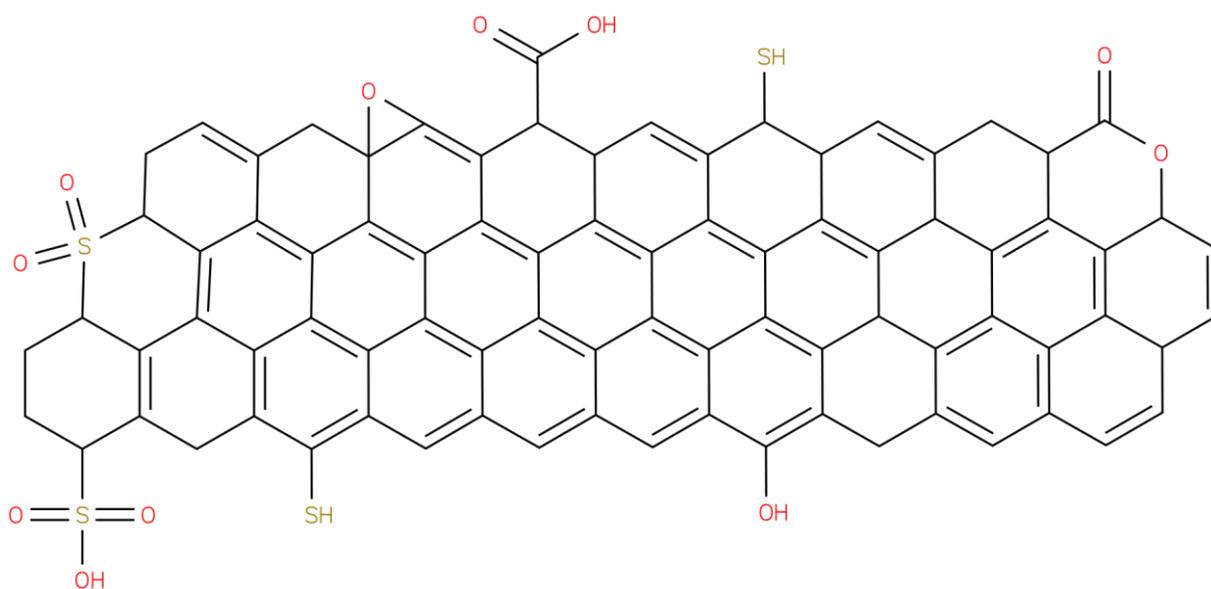
Quanto a carvões, estes podem ser definidos como um materiais sólidos com elevado teor de carbono, resultantes da decomposição de um precursor, que pode ser um material orgânico natural ou sintético. São formados a partir do processo conhecido como carbonização, envolvendo um tratamento térmico em temperaturas geralmente superiores a 200 °C. A carbonização é um processo complexo no qual diversas reações ocorrem simultaneamente. Estas incluem desidrogenação, condensação, transferência de hidrogênio e isomerização.(FITZER *et al.*, 1995).

Carvões ativados se destacam por sua estrutura porosa desenvolvida e elevada área superficial, geralmente superior a 400 m² g⁻¹, resultante do processo de ativação, seja química ou física (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Em contrapartida, carvão não ativado refere-se ao material que passou apenas pelo processo de carbonização, resultando na ausência de desenvolvimento de uma estrutura porosa e área superficial significativa. Esse tipo de carvão é vantajoso

quando os grupos funcionais na superfície são mais relevantes do que as características texturais.

Carvões funcionalizados com grupos sulfônicos têm mostrado grande potencial como catalisadores em diversas reações, demonstrando estabilidade térmica e química, além de alta acidez de Brønsted (FERREIRA *et al.*, 2020; MATEO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2007). Estes catalisadores sólidos apresentam uma rede amorfa composta de folhas de anéis carbônicos policíclicos, com hibridização sp^2 , contendo grupos sulfônicos e outros grupos oxigenados nas extremidades (GALHARDO *et al.*, 2013; LAM; LUONG, 2014). A Figura 3 mostra uma representação da estrutura de um carvão sulfonado com grupos funcionais de superfície.

Figura 3 - Representação de grupos superficiais presentes em carvões sulfonados



Fonte: Autor

Os principais métodos para preparação de carvões a partir de materiais residuais são a pirólise e a carbonização hidrotérmica. Na pirólise, fixa-se uma temperatura, na faixa de 400 a 800 °C, em um ambiente com restrição de oxigênio ou atmosfera inerte; enquanto na carbonização hidrotérmica, temperaturas mais baixas são utilizadas (de 120 a 250°C) em atmosfera oxidante. A carbonização hidrotérmica, em relação a pirólise, produz maior densidade de sítios oxigenados, mas produz pior porosidade e menor área superficial. (SIVAKAMI *et al.*, 2022).

Grupos oxigenados são gerados pela interação dos centros ativos do carvão com o oxigênio do precursor ou de outro agente oxidante presente; assim, a química de superfície do carvão vai definir suas propriedades físico-químicas, ácido-básicas e hidrofiliicidade. Dos grupos oxigenados que podem ser encontrados no carvão, os ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis e anidridos se destacam como os que atribuem características ácidas à superfície de carvões, que é hidrofóbica, mas se torna hidrofílica com a presença de tais grupos. (CHIOSSO *et al.*, 2020).

A carbonização hidrotérmica pode ser conduzida com ou sem a presença de um agente funcionalizante (como ácido sulfúrico, no caso da sulfonação). Quando conduzida na presença desse agente, é chamada de carbonização *in situ*. Por outro lado, se a carbonização hidrotérmica é realizada sem o agente funcionalizante, será necessário realizar uma etapa adicional de funcionalização, o que não é economicamente vantajoso (GONÇALVES *et al.*, 2014).

Um precursor oxigenado pode fornecer, mesmo sem nenhum agente oxidante, uma quantidade substancial de grupos ácidos de superfície para o carvão produzido. Chiosso *et al.* (2020) observaram uma densidade de sítio ácidos totais de 0,4 mmol/g para um carvão sintetizado a partir da glicose sem processo de funcionalização, fato que atribuíram a formação de grupos -COOH e -OH derivados da carbonização incompleta do precursor. Uma forte sulfonação também pode oxidar grupos alifáticos a grupos -COOH e -OH, aumentando a densidade de sítios ácidos (MO *et al.*, 2008).

Em reações que se procedem através de catalisadores com alta densidade de grupos ácidos de Brønsted, a utilização das resinas de troca iônica da família Amberlyst é o processo mais consolidado, isto pela quantidade de grupos sulfônicos presente neste tipo de resina, entretanto, a baixa estabilidade térmica desse material direciona a busca por alternativas (MANTOVANI *et al.* 2018).

Neste contexto, materiais carbonáceos se mostram promissores por apresentarem estabilidade térmica e facilidade de inserção de grupos ácidos. Tem sido investigada a eficiência de carvões baseados em glicerol tratados com ácido sulfúrico como catalisadores em reações de conversão orgânica, como as reações de conversão do glicerol e conversão de monossacarídeos provenientes da biomassa.

Os estudos realizados por Gonçalves *et al.* (2015) evidenciam que o método de carbonização hidrotérmica é eficiente para inserção de sítios ácidos em carvões baseados em glicerol. Obteve-se, com o carvão preparado na proporção mássica 1:3

(glicerina :H₂SO₄), na eterificação do glicerol, rendimentos semelhantes para os produtos mono-terc-butil-éter de glicerol (MTBG) e di-terc-butil-éter de glicerol (DTBG) aos obtidos quando usada a resina comercial Amberlyst-15, alcançando cerca de 80 % de conversão do glicerol. Além disso, de acordo com Mantovani *et al.* (2018), verifica-se que carvões preparados a partir do glicerol possuem propriedades equivalentes aos carvões preparados a partir da glicerina oriunda da produção de biodiesel (77% de glicerol) quanto à estrutura, acidez e grupos funcionais de superfície. Desse modo, carvões baseados em glicerol podem ser avaliados como catalisadores a fim de se obter as propriedades esperadas para carvões preparados a partir da glicerina.

Carvões baseados em glicerol preparados por carbonização e sulfonação *in situ* foram avaliados por Mantovani *et al.* (2018), obtendo-se sólidos com uma concentração significativa de grupos ácidos; os quais proporcionaram rendimentos próximos a 70% para o 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il (solketal) na reação de acetilação do glicerol; e para os produtos da eterificação do glicerol, 57% (MTBG) e 28% (DTBG), com reusabilidade em ambos os casos. A desidratação da frutose também foi avaliada usando os materiais preparados como catalisadores, alcançando-se condições mais amenas quando em comparação com outros trabalhos usando carvões como catalisadores nesta reação, com rendimento para a molécula plataforma 5-HMF próximo a 69%. Assim, os resultados indicam que os grupos ácidos desempenham um papel crucial na atividade catalítica dessas reações, enfatizando a necessidade de otimizar a quantidade de grupos ácidos de Brønsted, especialmente os grupos sulfônicos e carboxílicos.

2.3 Conversão da frutose a 5-HMF

Além de combustíveis, grande parte do consumo do petróleo é empregado na indústria química na produção de fármacos, químicos, polímeros, detergentes, fibras, etc. Visando o uso de materiais renováveis que promovam o desenvolvimento sustentável, é favorecido o uso de materiais lignocelulósicos na produção de substâncias de interesse econômico que são originalmente derivadas do petróleo. O petróleo é composto principalmente de longas cadeias de hidrocarbonetos, enquanto a biomassa é altamente funcionalizada. Isso evidencia que a obtenção de combustíveis a partir do petróleo tende a conter menos processos, enquanto a

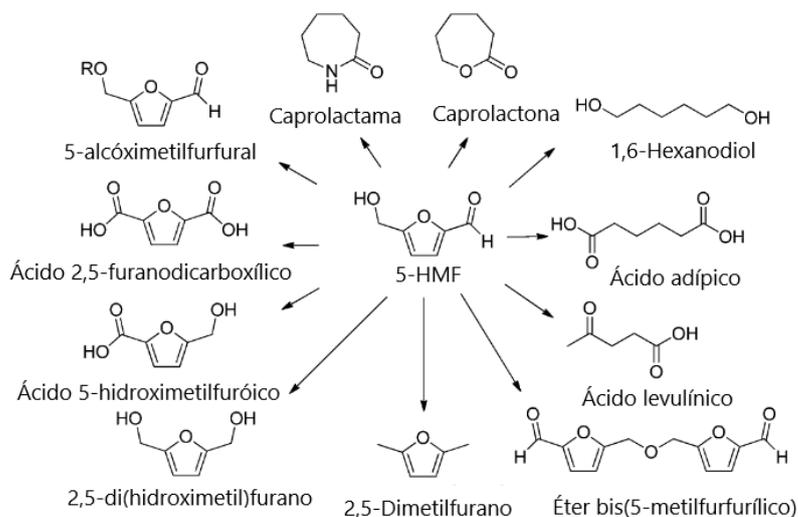
obtenção de químicos tende a ser mais viável a partir da biomassa, considerando que esta já está funcionalizada (GALLO; TRAPP, 2017).

A maior parte da composição da biomassa é celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero linear do monossacarídeo glicose e é a principal constituinte da biomassa, enquanto a hemicelulose é um polímero amorfo de muitos monossacarídeos, predominantemente, xilose. A lignina, por sua vez, é um polímero de unidades fenólicas, sua estrutura suporta a parede celular das plantas.

Após pré-tratamento por método físico, químico ou biológico da biomassa, pode-se desestabilizar a complexa rede estrutural entre a celulose, a hemicelulose e a lignina. A hidrólise da celulose produz monossacarídeos, principalmente glicose e da hemicelulose, xilose. A frutose pode ser obtida através da isomerização da glicose catalisada por ácidos de Lewis (LI *et al.*, 2019b).

A partir da conversão química de monossacarídeos, é possível obter moléculas que não têm uma aplicação direta em larga escala, mas que são intermediárias na produção de químicos importantes, tais moléculas são conhecidas como moléculas plataforma. Dentre as moléculas plataforma, as mais importantes são 5-HMF, ácido levulínico, xilitol e sorbitol; as quais têm a flexibilidade para serem transformados em uma ampla variedade de químicos com aplicação relevante (GALLO; TRAPP, 2017). A Figura 4 mostra exemplos de compostos importantes que podem ser obtidos do 5-HMF como intermediário.

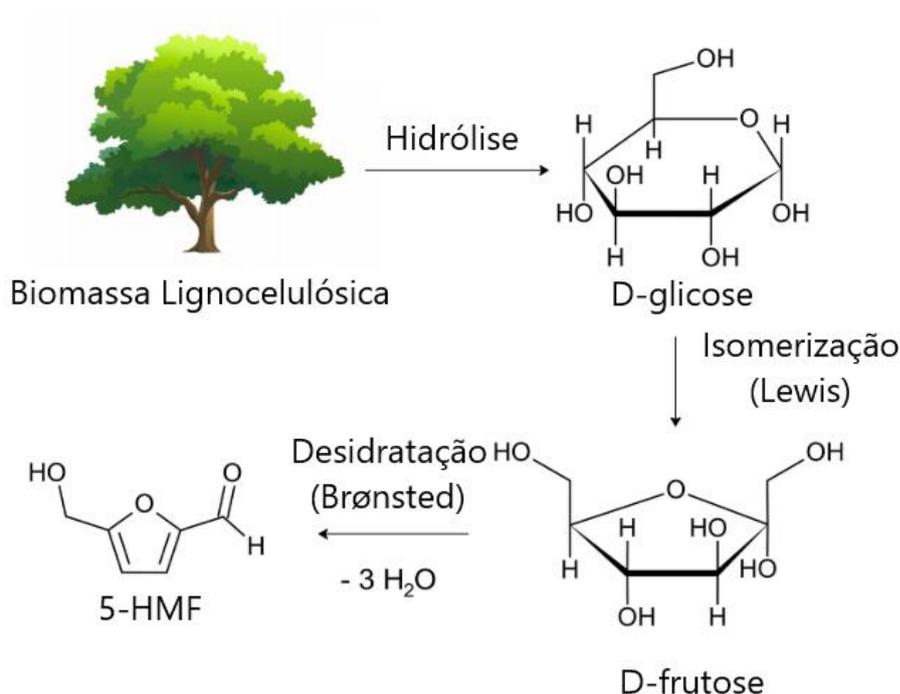
Figura 4 – Compostos de grande valor agregado, derivados do 5-HMF



Fonte: Adaptado de (VAN PUTTEN *et al.*, 2013)

O 5-HMF pode ser derivado de qualquer monossacarídeo proveniente da biomassa, mas sua formação é favorecida quando a frutose é utilizada como matéria-prima, devido à elevada seletividade desta reação na presença de ácidos de Brønsted (JING *et al.*, 2019). A Figura 5 apresenta a rota de obtenção do 5-HMF a partir da biomassa.

Figura 5 – Rota de formação do 5-HMF derivado da biomassa lignocelulósica



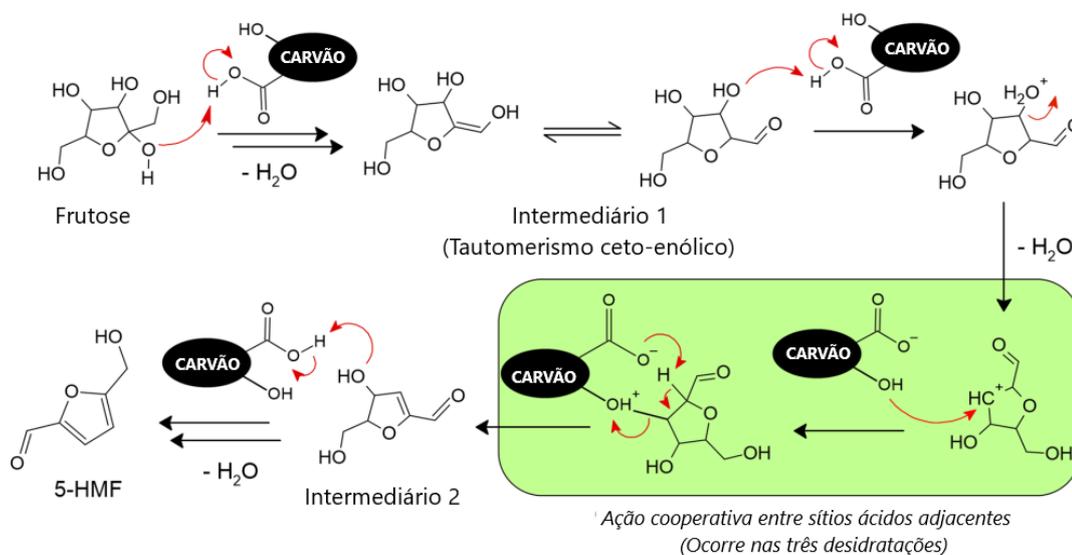
Fonte: Adaptado de (TUDINO *et al.*, 2020)

A formação de 5-HMF a partir da desidratação da frutose é direta e geralmente apresenta alta seletividade na presença de catalisadores ácidos de Brønsted, especialmente em dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente (TUDINO *et al.*, 2020). Apesar disso, deve-se considerar a polimerização cruzada para formação de huminas e a rehidratação do 5-HMF para formação dos ácidos fórmico e levulínico como reações laterais que podem diminuir o rendimento do produto de interesse (PORTILLO PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019).

O mecanismo proposto por Nunes *et al.* (2021) para a reação de desidratação da frutose em DMSO é caracterizado pela atuação cooperativa de sítio ácidos fortes

e fracos adjacentes (Figura 6). A presença de sítios que contêm o grupo hidroxila, como os grupos fenólicos, próximos a sítios ácidos fortes (sulfônicos e carboxílicos) promove a adsorção da frutose ao aumentar a hidrofiliabilidade da superfície, tornando a frutose mais acessível aos sítios catalíticos (YU *et al.*, 2020). A primeira etapa de desidratação envolve a protonação da frutose mediada por um sítio ácido do catalisador, seguida de uma etapa de eliminação de uma molécula de água. Forma-se um carbocátion que é estabilizado pela ação cooperativa de sítios ácidos adjacentes. Apenas a segunda desidratação foi detalhada na Figura 6 para a etapa de eliminação de água, pois envolve a maior energia de ativação, mas estas etapas ocorrem de maneira similar nas três desidratações. Assim, a ação cooperativa de sítios ácidos adjacentes ocorre nas três etapas de eliminação de água, formando os intermediários 1, 2 e, por fim, o 5-HMF. (NUNES *et al.*, 2021).

Figura 6 - Possível mecanismo da reação de desidratação da frutose catalisada por carvões funcionalizados com sítios ácidos fortes e fracos



Fonte: Adaptado de (NUNES *et al.*, 2021)

Além de sítios ácidos que possam atuar de modo cooperativo, outro fator que permite o aumento da eficiência na conversão da frutose é o aquecimento por irradiação de micro-ondas. Em comparação com o aquecimento convencional, o aquecimento via micro-ondas proporciona redução do tempo de reação, aumento da velocidade da reação e melhor eficiência energética (JIA *et al.*, 2019; WANG; HAO; ZHAO, 2018). Materiais baseados em carbono são ideais para o desenvolvimento de

catalisadores responsivos à micro-ondas devido à propriedade de absorção de micro-ondas, com constante dielétrica no intervalo de 3-16, permitindo o aquecimento localizado na superfície do catalisador de modo a intensificar a interação dos sítios ativos com as moléculas de reagente (LYU *et al.*, 2022).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Preparar e caracterizar carvões de glicerol, em condições de carbonização e sulfonação *in situ* mediante tratamento com ácido sulfúrico, otimizando suas características ácidas.

3.2 Objetivos Específicos

- a) Otimizar a preparação de carvões sulfonados baseados em glicerol.
- b) Avaliar de maneira qualitativa e quantitativa os grupos funcionais de superfície dos materiais obtidos.
- c) Verificar a atividade catalítica dos carvões na reação de desidratação da frutose a 5-HMF.

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese do carvão

Os carvões sulfonados baseados em glicerol (CG) foram preparados por carbonização e sulfonação *in situ* em um reator de aço inoxidável do tipo autoclave revestido com teflon com volume total de 80 mL (Figura 7), com proporção mássica glicerol : ácido sulfúrico de 1:2, 1:3 e 1:4, conforme o procedimento estabelecido previamente pelo grupo Mantovani *et al.* (2018). Para cada síntese, foram utilizados 5 g de glicerol (LabSynth, 99,5 %) e 10, 15 ou 20 g (proporção mássica 1:2, 1:3 e 1:4, respectivamente) de ácido sulfúrico (LabSynth, 95-98 %). A mistura glicerol/ácido sulfúrico foi realizada no reator e submetida a um banho de óleo por 15 min a 180°C, sob agitação magnética e pressão autógena. O reator foi resfriado até a temperatura ambiente e o carvão foi lavado com água destilada para remoção do excesso de ácido sulfúrico, até que o pH fosse aproximadamente igual a 4. Em seguida, o carvão foi lavado com acetona em um sistema Soxhlet para remoção de matéria orgânica não carbonizada. O sólido foi, então, seco em estufa a 80 °C por 12 h e macerado. Nomeou-se os carvões de acordo com a proporção mássica utilizada para síntese como CG 1:2, CG 1:3 e CG 1:4.

Figura 7 - Reator do tipo autoclave utilizado para preparação dos carvões



Fonte: Autor

4.2 Técnicas de caracterização

4.2.1 Titulação de grupos de ácidos (Método Boehm para determinação de acidez superficial)

Para a determinação da acidez superficial dos carvões preparados, foi utilizado o procedimento definido por Boehm (2002). Aproximadamente 300 mg dos carvões foram misturados com: 25 mL de uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, para quantificação dos grupos ácidos totais; ou com 25 mL de uma solução de NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹, para determinação dos grupos carboxílicos e sulfônicos. As misturas foram mantidas sob agitação por 24 h em um agitador mecânico a 150 rpm e, em seguida, centrifugadas a 3000 rpm por 5 min. Após a centrifugação, foram retiradas alíquotas de 5 mL, avolumou-se até 25 mL com água destilada e titulou-se com uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹. As titulações foram realizadas com auxílio de um pHmetro. As análises foram realizadas em duplicata e os resultados foram obtidos a partir da média ± desvio padrão.

4.2.2 Análise elementar

Os carvões preparados foram submetidos à análise elementar para quantificação mássica de carbono, hidrogênio e enxofre (CHS) em um analisador elementar (Thermo Scientific Flash EA1112). Para realização da análise, cerca de 3 mg de carvão é colocado em cápsula de estanho, que é submetida em seguida à combustão no equipamento. As análises foram realizadas em duplicata em dias diferentes e os resultados foram exibidos através da média ± desvio padrão.

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos carvões foi avaliada em um analisador termogravimétrico TGA Q500 (TA Instruments). Uma amostra de massa de 3,7 mg de carvão foi inserida no forno e aquecida de 25 a 800 °C sob fluxo de N₂, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, registrando as variações de massa na amostra.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva de raios-X (EDX)

A micrografia do carvão foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura compacto JSM-6010LA (JEOL) com potência de 10 kV e ampliação variando entre 50 e 500 vezes. Também foram realizadas análises de energia dispersiva de raios-X. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados serão expostos como média \pm desvio padrão. A amostra foi analisada sem recobrimento.

4.2.5 Difração de raios-X em pó (DRX)

O difratograma do carvão foi adquirido em um difratômetro de raios-X por policristais (Cu α = 1,54056 Å e detector *silicon strip linear* LynxEye 1D) D8 Focus (Bruker AXS). As varreduras foram realizadas de $2\theta = 5^\circ$ até 90° com velocidade de varredura de 10 graus por minuto.

4.2.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de infravermelho do carvão foi realizada em um espectrômetro na região do infravermelho modelo Varian-Agilent 640-IR FT-IR no modo ATR. Os espectros obtidos foram do tipo transmissão com acumulação de 32 *scans* e resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.7 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos catalisadores foram obtidos em um espectrômetro Raman dispersivo T64000 (HoribaJobim-Yvon) na configuração subtrativa com detector CCD 2014x256 – OPEN-ELD/R e sistema micro-raman. O laser de excitação empregado foi do modelo Verdi G5 (Coherent Inc.) operando em 532 nm (verde) e 1,5 mV. As aquisições foram obtidas com acumulação de 15 *scans* em modo single-window centradas em 1400 cm^{-1} . O tempo de aquisição para cada espectro foi de 1 minuto.

4.2.8 Avaliação da atividade catalítica

Os carvões preparados foram testados na desidratação da frutose com DMSO como solvente, mediante aquecimento por micro-ondas. Essa avaliação preliminar objetivou comparar a atividade catalítica dos carvões sob as condições de 120 °C de temperatura e 5 min de tempo de reação. A quantidade de frutose utilizada foi de 5 % m/v em DMSO e a quantidade de catalisador foi de 5 % m/m com relação à massa de frutose inicial. Utilizou-se um equipamento de micro-ondas laboratorial modelo CEM Discover 2.0. Num processo típico, 5 mL de uma solução de frutose 5 % m/v em DMSO, 12,5 mg de catalisador (previamente seco em estufa a 80 °C por 12 h) e uma barra magnética foram adicionados em reator de vidro para micro-ondas. Em seguida, a reação é iniciada com rampa de aquecimento de 2 min até atingir 120 °C, uma vez que esta temperatura é alcançada a reação é realizada por 5 min. O reator é resfriado sob fluxo de ar comprimido. As alíquotas de reação (1,5 mL) foram filtradas em filtro de seringa (0,45 µm). Dilui-se 0,9 mL das alíquotas para 5 mL com H₂SO₄ 5 mmol/L (fase móvel).

4.2.9 Identificação e quantificação dos produtos obtidos

A identificação e quantificação dos produtos foi realizada por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) utilizando um Cromatógrafo Líquido Agilent 1220 Infinity LC equipado com uma coluna Rezex ROA Organic Acid H⁺ (300 x 7,80 mm). A fase móvel utilizada foi uma solução aquosa 5 mmol/L de H₂SO₄ previamente filtrada em membrana 0,45 µm. Durante as análises a coluna foi mantida a 60 °C com fluxo de fase móvel (isocrático) igual a 0,7 mL/min. Os produtos das reações foram identificados e quantificados por meio de curvas analíticas previamente construídas de frutose, 5-HMF, ácido levulínico e ácido fórmico. Os carboidratos foram detectados por detector de índice de refração (*Refraction Index Detector* - RID) a 40 °C. Para o 5-HMF, o ácido fórmico e o ácido levulínico foram detectados por detector de arranjo de diodos (*Diode Array Detector* – DAD) em 254, 210 e 210 nm, respectivamente.

A conversão de frutose, rendimento do 5-HMF e seletividade do 5-HMF foram calculados utilizando as equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$\text{Convers\~ao de frutose(\%)} = \frac{\text{Concentra\~ao final de frutose} - \text{Concentra\~ao inicial de frutose}}{\text{Concentra\~ao inicial de frutose}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Rendimento de 5 - HMF(\%)} = \frac{\text{Concentra\~ao final de 5-HMF}}{\text{Concentra\~ao inicial de frutose}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade para 5 - HMF(\%)} = \frac{\text{Rendimento de 5-HMF}}{\text{Convers\~ao de frutose}} \times 100 \quad (3)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e rendimento mássico dos carvões

Preparou-se os carvões baseados em glicerol (CG) nas proporções mássicas 1:2, 1:3 e 1:4 (glicerol: ácido sulfúrico), a Tabela 1 contém o rendimento mássico obtido (em relação à massa de glicerol).

Tabela 1 - Rendimento mássico de cada carvão

Carvão	Rendimento Mássico (%)
CG 1:2	46 ± 1
CG 1:3	47 ± 1
CG 1:4	50 ± 1

Os resultados encontrados quanto ao rendimento mássico são semelhantes para as diferentes proporções, de modo que é possível afirmar que a proporção utilizada não foi determinante para o resultado do rendimento mássico. Os resultados são superiores aos encontrados por Mantovani *et al.* (2018), que obtiveram 35% de rendimento para o carvão equivalente ao CG 1:3, utilizando a mesma metodologia de síntese. Isso pode ser atribuído à remoção incompleta de ácido sulfúrico e material não carbonizado durante as etapas de lavagem. Além disso, a carbonização incompleta pode gerar um material com elevado teor de oxigênio.

5.2 Determinação da acidez superficial (Método de Boehm)

Foi realizada a titulação de acordo com o método de Boehm de determinação da acidez superficial. A quantidade de grupos ácidos totais e a quantidade relativa à grupos ácidos carboxílicos e sulfônicos foi calculada e os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Grupos ácidos de superfície obtidos por titulação de Boehm

Referência	Carvão	Grupos Superficiais (mmol g ⁻¹)	
		Totais	Carboxílicos + Sulfônicos
Este trabalho	CG 1:2	3,8 ± 0,1	1,9 ± 0,2
Este trabalho	CGP 1:3	4,37 ± 0,02	1,91 ± 0,01
Este trabalho	CG 1:3	4,72 ± 0,01	1,85 ± 0,01
Este trabalho	CG 1:4	4,55 ± 0,01	1,98 ± 0,04
(MANTOVANI <i>et al.</i> , 2018)	Glicerol: ácido sulfúrico (1:3) ^a	4,0 ± 0,1	1,3 ± 0,1
(MANTOVANI <i>et al.</i> , 2018)	Glicerol: ácido sulfúrico (1:1) ^a	3,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1

^a Proporção mássica do carvão com o mesmo método de síntese que o utilizado neste trabalho.

Kumar *et al.* (2019) propuseram que o aquecimento gradual da temperatura ambiente até 180 °C promoveria a facilitação da carbonização e sulfonação *in situ*, entretanto os autores não fizeram o teste que comprove esta proposição. Assim, esta hipótese foi testada comparando a acidez de carvões preparados com e sem aquecimento gradual até 180 °C (CGP 1:3 e CG 1:3, respectivamente). No aquecimento gradual, o tempo para que a temperatura atingisse 180 °C foi de aproximadamente 1 h, e a carbonização foi realizada por 15 min após atingir esta temperatura. Quanto ao CGP 1:3, verificou-se que a densidade de sítios ácidos totais, bem como carboxílicos e sulfônicos, é semelhante à obtida para o CG 1:3. Deste modo, os resultados obtidos não justificam o aquecimento gradual até 180 °C a fim de se modificar as características ácidas, visto que a acidez não se alterou de maneira significativa.

Em relação ao CG 1:3, os valores obtidos estão de acordo com os valores de acidez superficial tipicamente encontrados para carvões preparados com a mesma metodologia. Mantovani *et al.* (2018) obtiveram para o carvão equivalente ao CG 1:3, utilizando a mesma metodologia de síntese, 4,0 e 1,3 mmol g⁻¹ para os valores de acidez total e acidez relativa a grupos sulfônicos e carboxílicos, respectivamente.

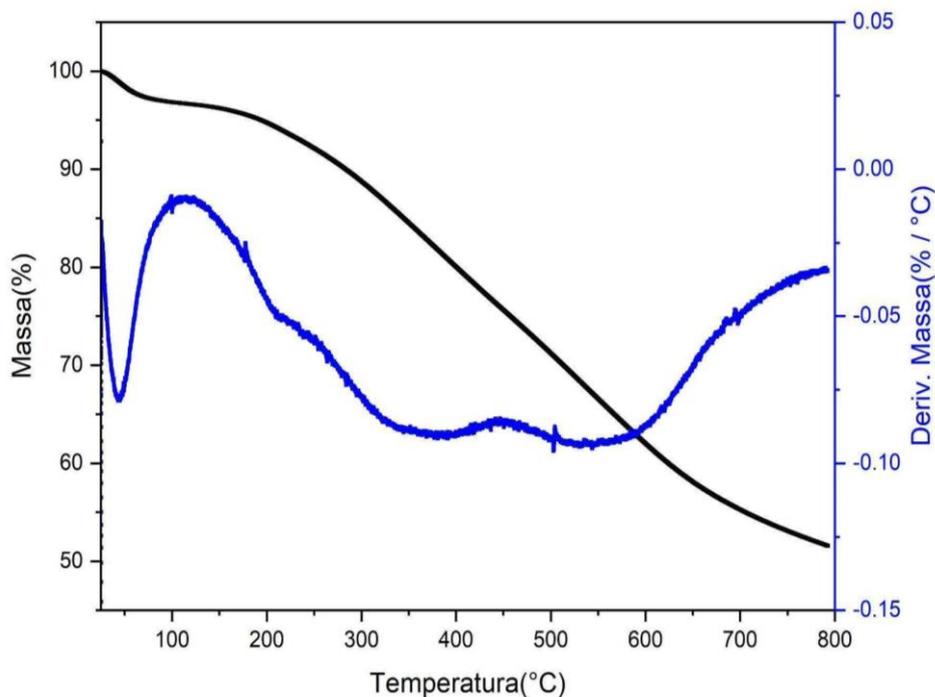
Os valores de acidez relativos ao CG 1:4 são semelhantes aos valores referentes ao CG 1:3, com desvio de aproximadamente 4% para grupos ácidos totais e de 7%, para grupos ácidos carboxílicos e sulfônicos.

O resultado encontrado para o CG 1:2 evidencia que a proporção mássica de 1:2 é suficiente para a inserção de sítios ácidos carboxílicos e sulfônicos em quantidades semelhantes às obtidas para os carvões preparados com proporção 1:3 e 1:4, deste modo, possibilitando a diminuição da quantidade de ácido sulfúrico utilizada para preparação do catalisador. Apesar da inferior densidade de sítios ácidos totais no CG 1:2, resultados da literatura evidenciam que os sítios ácidos sulfônicos e carboxílicos são eminentemente responsáveis pela atividade catalítica em reações de conversão do glicerol e desidratação da frutose, justificando o uso de carvões preparados com esta proporção mássica se os testes catalíticos comprovarem a eficiência deste catalisador (GALHARDO, 2013; GONÇALVES *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2020).

5.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para o carvão CG 1:3. A Figura 8 apresenta os resultados.

Figura 8 - Análise termogravimétrica para o carvão CG 1:3

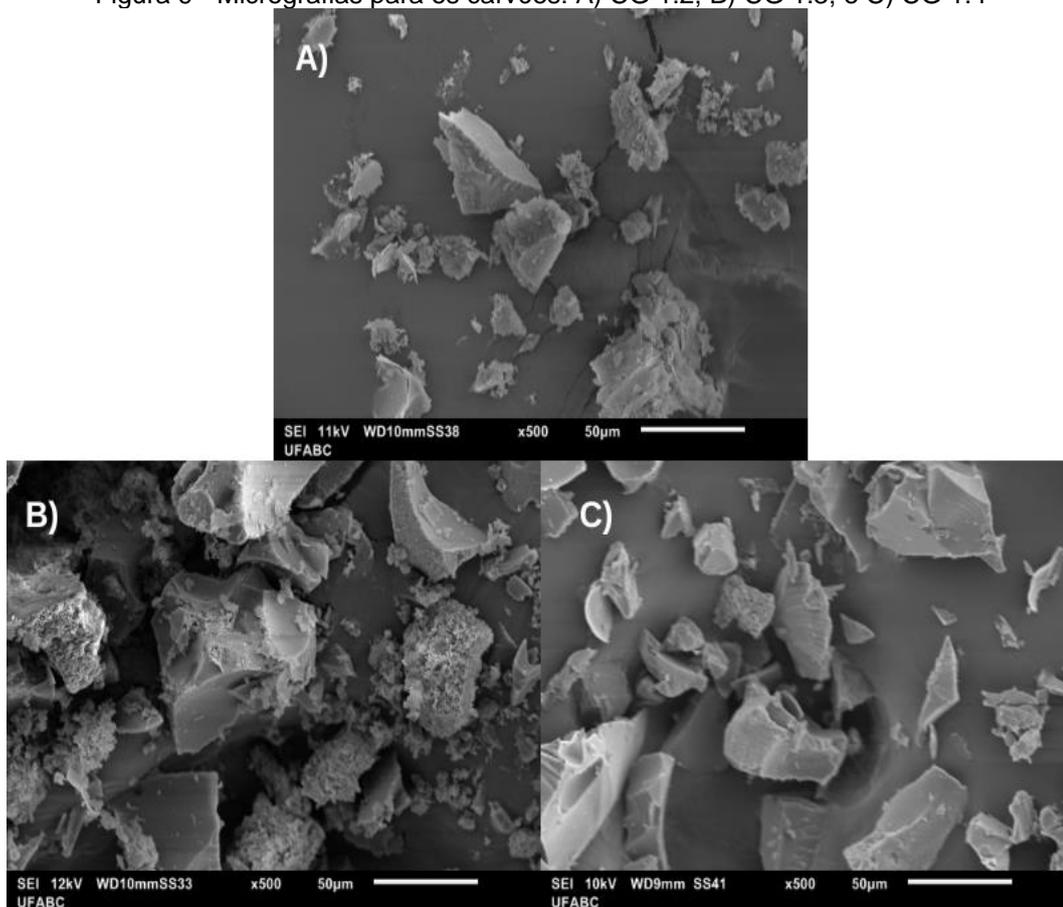


Ao se analisar a curva de derivada da massa, destacam-se três regiões de perda de massa. A primeira região está no intervalo de 50 a 200 °C, e pode ser atribuída a perda de massa associada a dessorção de água presente como umidade, e gases voláteis. A segunda região abrange a faixa de 200 a 350 °C, e está relacionada à perda dos grupos ácidos sulfônicos e carboxílicos (GONÇALVES *et al.*, 2016). A terceira região abrange a região de 400 a 500 °, sendo atribuída à perda dos grupos ácidos lactônicos e fenólicos (GONÇALVES *et al.*, 2016). Portanto, as condições de operação devem ser limitadas a até 200 °C a fim de evitar a decomposição de grupos ácidos (KONWAR *et al.*, 2018). A região de perda de massa acima de 500 °C pode ser relacionada à grafitação do material (LI *et al.*, 2019a).

5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva de raios-X (EDX)

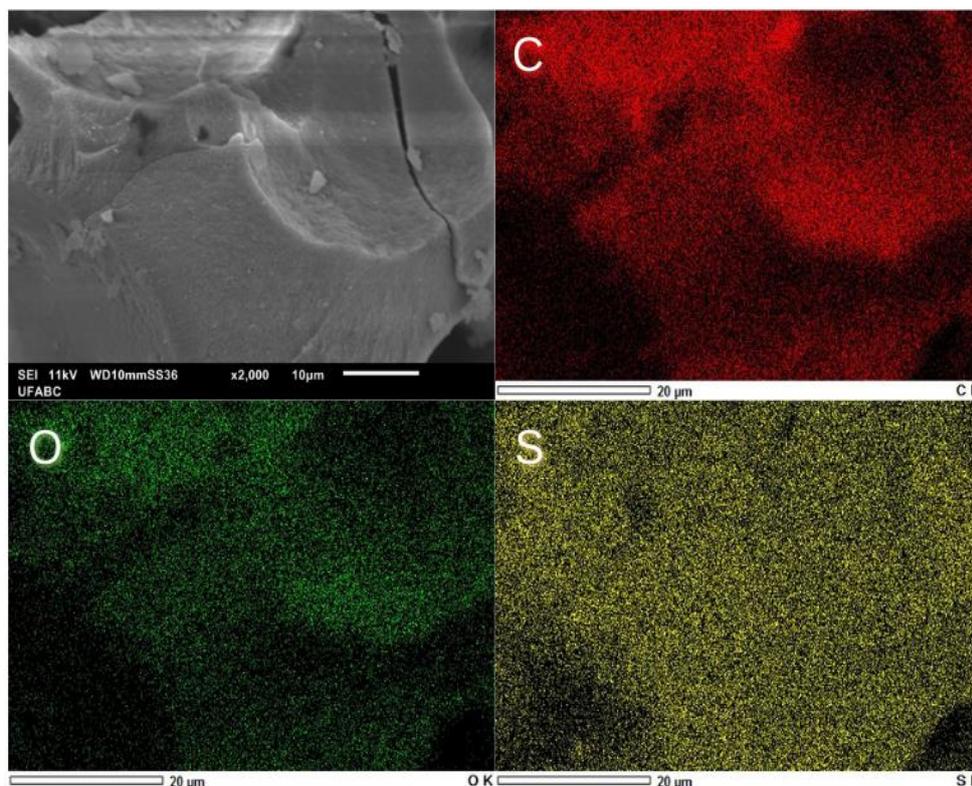
Obteve-se as micrografias para os carvões CG 1:2, CG 1:3 e CG 1:4 (Figura 9). Estas revelam a morfologia do material com partículas de estrutura amorfa e de formato e tamanho irregulares.

Figura 9 - Micrografias para os carvões: A) CG 1:2; B) CG 1:3; e C) CG 1:4



A Figura 10 apresenta o mapeamento elementar realizado por energia dispersiva de raios-X para o carvão CG 1:3, que pode ser considerado como representativo quanto aos outros carvões. Os resultados mostram que os elementos oxigênio e enxofre estão dispersos sobre a superfície do material, evidenciando, por consequência, a dispersão dos grupos funcionais de superfície.

Figura 10 - Análise de dispersão dos elementos carbono(C), oxigênio(O) e enxofre(S) na superfície do carvão CG 1:3



A composição elemental dos carvões obtida por EDX (Tabela 3), demonstra a presença de oxigênio e enxofre na superfície, evidenciando a inserção de grupos ácidos oxigenados e sulfônicos no material. Em concordância com os resultados de titulação de Boehm, o catalisador CG 1:2 apresentou quantidade de enxofre comparável ao CG 1:3 e CG 1:4, apesar de moderadamente inferior, indicando similar quantidade de sítios ácidos sulfônicos. Nota-se que o aumento da quantidade de H_2SO_4 utilizada na preparação do catalisador proporcionou um aumento significativo do teor de oxigênio na superfície do material, de modo que é possível constatar a eficiência do ácido não somente na inserção de grupos sulfônicos mas também de grupos oxigenados, uma vez que o CG 1:3 possui aproximadamente o mesmo teor de enxofre em relação ao CG 1:4, mas inferior teor de oxigênio.

Tabela 3 - Porcentagem mássica dos elementos na superfície dos carvões obtida por EDX

Carvão	C	O (%)	S
CG 1:2	87 ± 3	11 ± 3	0,8 ± 0,1
CG 1:3	82 ± 2	16 ± 2	1,1 ± 0,2
CG 1:4	81 ± 3	18 ± 3	1,1 ± 0,3

5.5 Análise elementar de carbono, hidrogênio e enxofre (CHS)

A Tabela 4 mostra a composição elementar dos carvões obtida por análise elementar. Observa-se que o enxofre foi inserido na estrutura dos carvões. Além disso, esses resultados são consistentes com a relação glicerol: ácido sulfúrico utilizada na carbonização, uma vez que a quantidade de enxofre inserido na estrutura do CG aumenta com a quantidade de ácido utilizado. Em comparação com a composição elementar determinada por EDX, a diferença de porcentagem de enxofre observada é relacionada ao princípio de cada técnica: a análise elementar estuda a composição elementar total do material; enquanto na análise de EDX, a composição elementar de superfície é analisada. Os carvões preparados neste trabalho apresentam porcentagem de enxofre inferior a encontrada na literatura para carvões sulfonados obtidos a partir do glicerol, pois resultados de outros trabalhos geralmente indicam maior teor de enxofre (acima de 2%) tanto em análise elementar quanto em EDX, o que pode indicar que uma menor eficiência de funcionalização de grupos sulfônicos foi alcançada; entretanto, a funcionalização foi efetiva quanto a inserção de grupos ácidos totais, como evidenciado pela titulação de grupos ácidos (CUI; ATKINSON, 2017; MANTOVANI *et al.*, 2018).

Tabela 4 - Composição elementar de carbono hidrogênio e enxofre dos carvões

Carvão	C	H (%)	S
CG 1:2	68,27 ± 0,04	4,0 ± 0,1	0,5 ± 0,2
CG 1:3	66,1 ± 0,8	3,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1
CG 1:4	63,7 ± 0,7	3,3 ± 0,1	1,35 ± 0,02

5.6 Difração de raios-X em pó (DRX) e espectroscopia Raman

A análise por difração de raios-X foi realizada para os carvões CG 1:2, CG 1:3, e CG 1:4. A Figura 11 apresenta os resultados.

Figura 11 - Padrões de difração de raios-X no intervalo de $2\theta = 10$ a 80° para os carvões CG 1:2, CG 1:3, e CG 1:4

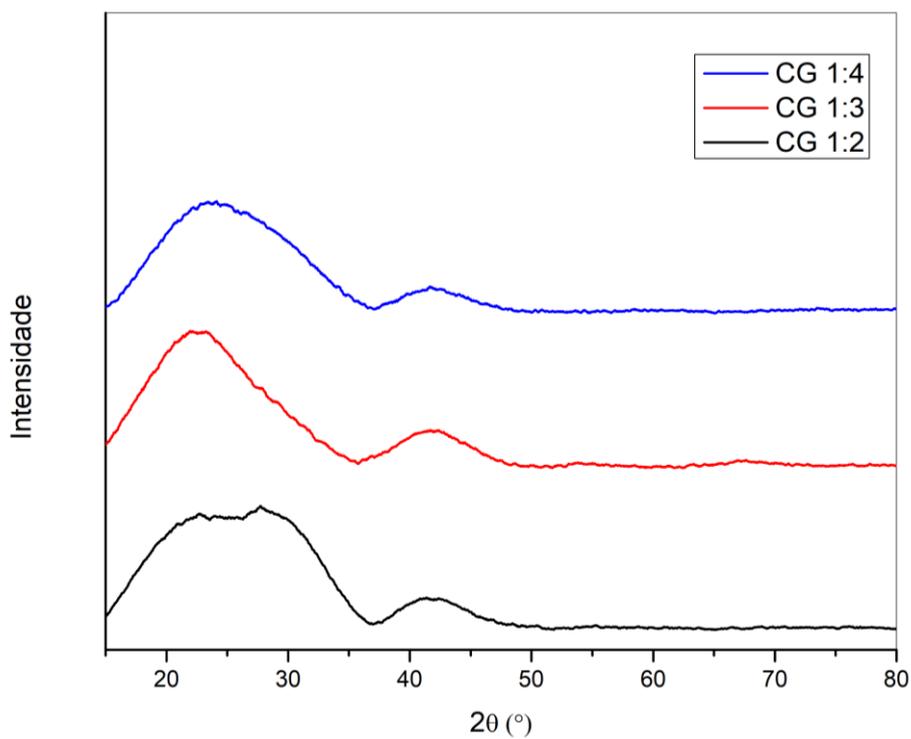
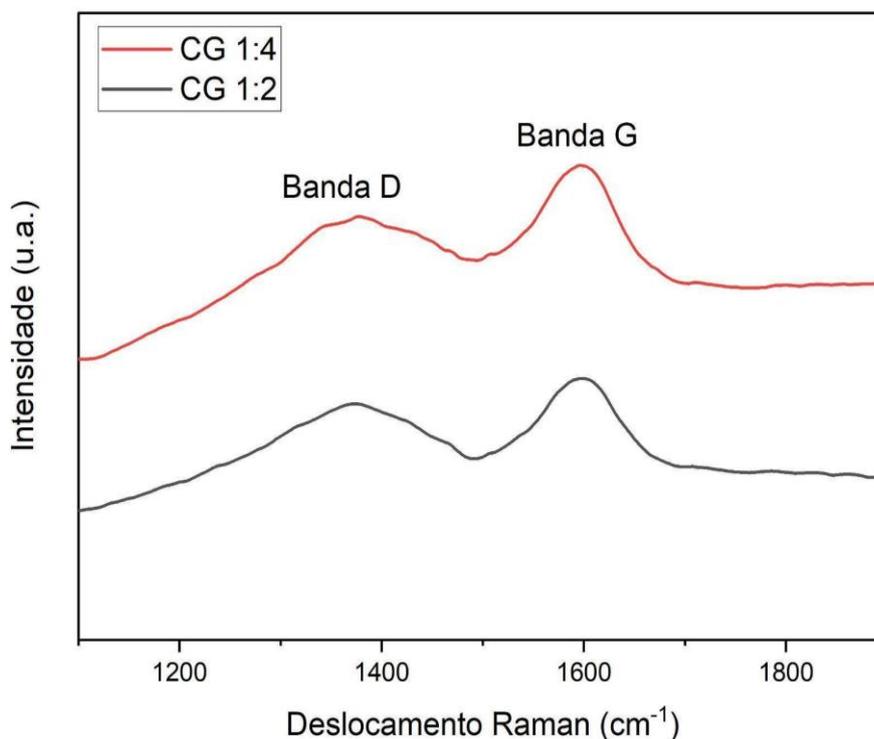


Figura 12 - Espectros Raman para os carvões CG 1:2 e CG 1:4

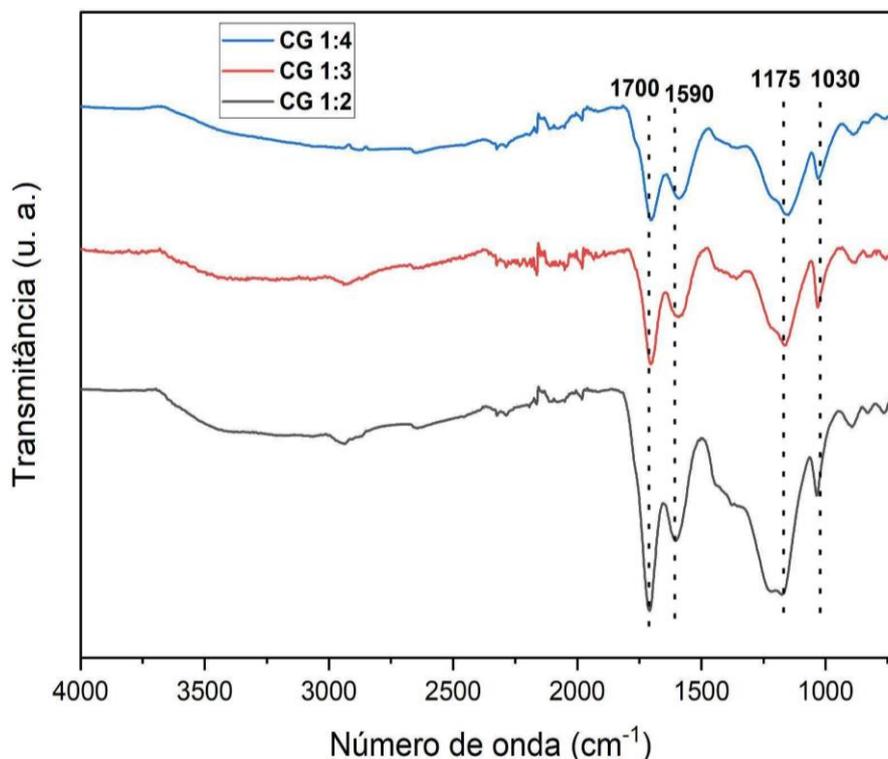


Comparando com o estudo de GAO *et al.*, (2017), os difratogramas apresentam halos característicos de carvão amorfo e grafitizado nos intervalos de 2θ de $15-35^\circ$ e $37-48^\circ$, respectivamente, indicando uma carbonização parcial, de modo que folhas de anéis carbônicos estão orientadas de forma aleatória. Analogamente, os resultados do espectro Raman (Figura 12) indicam uma banda D (próxima a 1370 cm^{-1}), oriunda de carvão amorfo, e uma banda G (próxima a 1595 cm^{-1}), características de carvão grafitizado (GAO *et al.*, 2017). Logo, evidencia-se que o método de carbonização foi eficiente na formação da estrutura característica de materiais carbonáceos.

5.7 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foi realizada a análise de espectroscopia no infravermelho para a confirmação da presença de grupos ácidos de enxofre e oxigênio. Os espectros de absorção de cada carvão estão expostos na Figura 13.

Figura 13 - Espectro de infravermelho para os carvões preparados



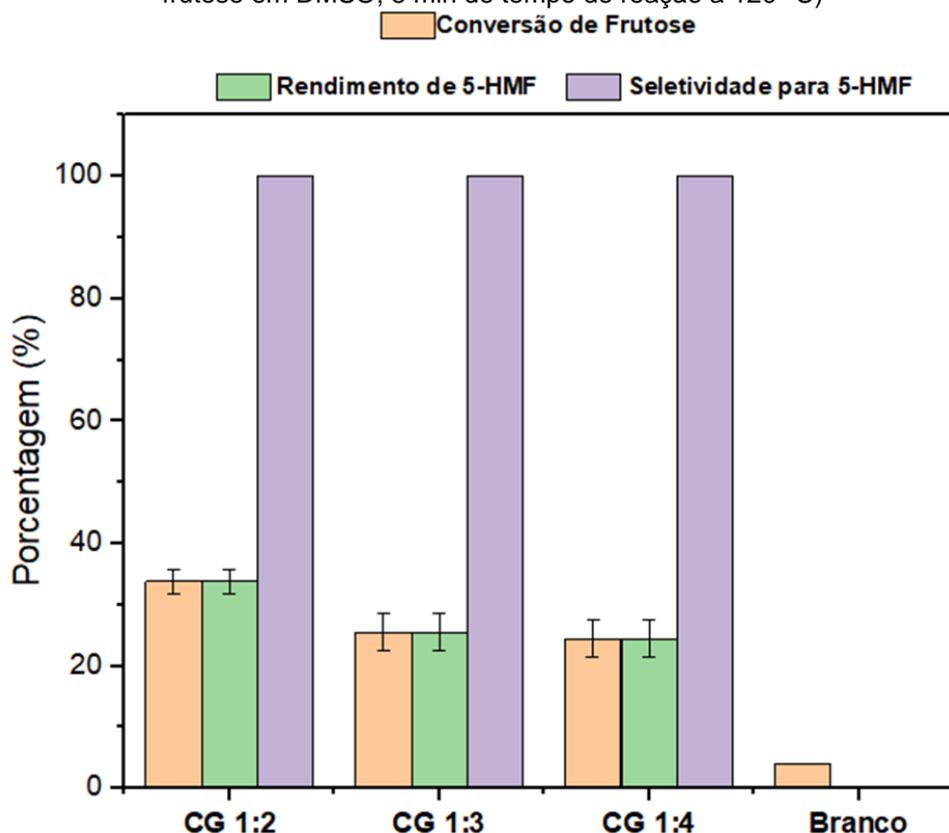
Foram observadas bandas em 1030 e 1175 cm^{-1} correspondentes ao estiramento da ligação S-O de grupos sulfônicos (ZHAO B., YI, C., LEI, Z., XU, J. *et al.*, 2010). Portanto, evidencia-se que a metodologia de sulfonação se mostrou eficiente para a inserção destes grupos na superfície do catalisador. Observa-se uma banda ao redor de 1700 cm^{-1} , esta pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O de grupos carboxílicos e fenólicos, confirmando a presença destes grupos no material (GAO *et al.*, 2017). Atribui-se a banda em 3400 cm^{-1} à ligação O-H, característica de grupos carboxílicos e lactônicos. A banda em 1590 cm^{-1} corresponde à ligação C=C, relacionada à estrutura carbonácea e, ao lado dos resultados de DRX, corrobora a respeito da formação das folhas aromáticas policíclicas (GAO *et al.*, 2017; KONWAR *et al.*, 2018).

5.8 Avaliação da atividade catalítica

A fim de avaliar a atividade catalítica dos carvões preparados, o teste catalítico foi realizado na reação de desidratação da frutose em DMSO como solvente e aquecimento por micro-ondas. A Figura 14 apresenta os resultados obtidos para as

reações realizadas com tempo de 5 min a 120°C, utilizando uma 5 mL de uma solução de frutose 5% m/v em DMSO, e 5 % de massa de catalisador em relação à massa de frutose.

Figura 14 - Atividade catalítica dos carvões obtidos (Condições: 5% m/m de catalisador; 5% m/v de frutose em DMSO; 5 min de tempo de reação a 120 °C)



Nota-se que houve uma ligeira diminuição da atividade catalítica para os carvões preparados com maior quantidade de ácido sulfúrico. O CG 1:2 apresentou rendimento para 5-HMF de 33,8%, enquanto os carvões CG 1:3 e CG 1:4 apresentaram resultados similares com rendimento para 5-HMF de 25,5 e 24,4 %, respectivamente. Isto corrobora com os resultados de caracterização de grupos funcionais de superfície, indicando que a proporção 1:2 é suficiente para inserir aos carvões sítios ativos em quantidade significativa para atividade catalítica em reações catalisadas por ácidos de Brønsted.

O resultado da reação em branco mostra uma atividade catalítica negligenciável para o solvente. Apesar dos baixos valores de conversão, a seletividade para 5-HMF foi igual a 100 % para todos os carvões, indicando que a conversão de frutose pode ter sido limitada pelas condições reacionais, de modo que é necessária a otimização

das condições reacionais a fim de obter maiores rendimentos para 5-HMF, tais são: porcentagem mássica de catalisador, concentração de frutose, temperatura de reação, e tempo de reação.

Elevados valores de conversão de frutose e seletividade para 5-HMF podem ser obtidos utilizando carvões sulfonados em condições relativamente brandas com aquecimento por micro-ondas. Nunes *et al.*, (2020) prepararam carvões sulfonados derivados da biomassa, que proporcionaram conversão de 93,3% de frutose (em uma solução de 10% m/v de DMSO) com 98% de seletividade para 5-HMF em apenas 10 segundos a 393 K. Wang; Hao; e Zhao, (2018) prepararam carvões porosos sulfonados como catalisadores ácidos usando frutose como fonte de carbono. Um rendimento de 87% de 5-HMF e uma conversão de frutose de 99% foram alcançados a 170°C em DMSO após 3 minutos. Isso indica que a otimização das condições reacionais pode melhorar a atividade catalítica dos carvões preparados, uma vez que a conversão da frutose pode estar sendo limitada termodinamicamente pela temperatura da reação; a dosagem de catalisador e concentração de frutose podem limitar cineticamente a reação, diminuindo a probabilidade de choques efetivos entre a frutose e os grupos superficiais do catalisador; e a otimização do tempo de reação é fundamental para determinar quando o equilíbrio é atingido, garantindo máxima conversão e seletividade.

6 CONCLUSÕES

Foi possível preparar catalisadores ácidos a partir da carbonização hidrotérmica do glicerol com sulfonação *in situ*. As técnicas de caracterização evidenciam a estrutura típica de materiais carbonáceos e a presença de sítios ácidos de Brønsted. Os valores de acidez e o teste catalítico relativos ao CG 1:2 evidenciam que é possível utilizar condições mais brandas de síntese (menor consumo de ácido sulfúrico), permitindo a inserção de grupos ácidos em quantidades significativas sem perda relevante de funcionalidade.

Como perspectivas futuras é possível citar: o estudo da presença e tipos de grupos funcionais de enxofre através da análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS); a análise das propriedades texturais relativas à porosidade e à área superficial; a otimização das condições durante a reação de desidratação da frutose, tais como o tempo de reação, temperatura, quantidade de catalisador e concentração de frutose; realizar testes de reuso e lixiviação do catalisador.

REFERÊNCIAS

AGUADO-DEBLAS, L. et al. Microwave-assisted glycerol etherification over sulfonic acid catalysts. **Materials**, v. 13, n. 7, 2020.

AHMAD, M. S. et al. A review on advances in green treatment of glycerol waste with a focus on electro-oxidation pathway. **Chemosphere**, 2021.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, gás Natural e Biocombustíveis - ANP - Anuário Estatístico 2018. **Anuário estatístico ANP**, 2018.

BATISTA, M. et al. Waste-Glycerol as a Precursor for Carbon Materials: An Overview. **Compounds**, v. 2, n. 3, p. 222–236, 16 set. 2022.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145–149, 2002.

CHEN, J. et al. Chemical and biological conversion of crude glycerol derived from waste cooking oil to biodiesel. **Waste Management**, 2018.

CHIOSSO, M. E. et al. Acid functionalized carbons as catalyst for glycerol etherification with benzyl alcohol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 1, p. 129–137, 1 mar. 2020.

CUI, Y.; ATKINSON, J. D. Tailored activated carbon from glycerol: Role of acid dehydrator on physiochemical characteristics and adsorption performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 32, p. 16812–16821, 2017.

FERREIRA, A. R. O. et al. Sulfonated activated carbons as potential catalysts for biolubricant synthesis. **Molecular Catalysis**, 2020.

FITZER, E. et al. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, p. 473–506, 1995.

GALHARDO, T. S. et al. Preparation of sulfonated carbons from rice husk and their application in catalytic conversion of glycerol. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 11, p. 1381–1389, 2013.

GALHARDO, T. S. Avaliação das propriedades catalíticas de carvões sulfonados obtidos a partir de cascas de arroz na conversão do glicerol. v. 120 f., p. 120, 2013.

GALLO, J. M. R.; TRAPP, M. A. The chemical conversion of biomass-derived saccharides: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 9, 2017.

GAO, S. et al. A versatile biomass derived carbon material for oxygen reduction reaction, supercapacitors and oil/water separation. **Nano Energy**, v. 33, p. 334–342, 2017.

- GONCALVES, M. et al. Green acid catalyst obtained from industrial wastes for glycerol etherification. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 695–703, abr. 2015.
- GONÇALVES, M. et al. Biodiesel wastes: An abundant and promising source for the preparation of acidic catalysts for utilization in etherification reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 468–474, 2014.
- GONÇALVES, M. et al. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. **Fuel**, v. 181, p. 46–54, 2016.
- HÁJEK, M.; SKOPAL, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. **Bioresource Technology**, 2010.
- INAMUDDIN et al. Biodiesel Technology and Applications. 1. ed. Newark: Newark: John Wiley & Sons, Incorporated, 2021.
- ISTASSE, T.; RICHEL, A. Mechanistic aspects of saccharide dehydration to furan derivatives for reaction media design. **RSC Advances**, v. 10, n. 40, p. 23720–23742, 2020.
- JIA, X. et al. Functionalized zeolite-solvent catalytic systems for microwave-assisted dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2019.
- JING, Y. et al. Catalytic Production of Value-Added Chemicals and Liquid Fuels from Lignocellulosic Biomass. **Chem**, v. 5, n. 10, p. 2520–2546, 2019.
- KONWAR, L. J. et al. Lignosulfonate-based macro/mesoporous solid protonic acids for acetalization of glycerol to bio-additives. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 314–323, 2018.
- KUMAR, S. et al. Effective biodiesel synthesis from palm fatty acid distillate (PFAD) using carbon-based solid acid catalyst derived glycerol. v. 142, p. 658–667, 2019.
- LAM, E.; LUONG, J. H. T. Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals. **ACS Catalysis**, 2014.
- LI, N. et al. Efficient Synthesis of Ethyl Levulinate Fuel Additives from Levulinic Acid Catalyzed by Sulfonated Pine Needle-Derived Carbon. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 23, n. 3, p. 171–180, 2019a.
- LI, X. et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. **Industrial Crops and Products**, 2019b.
- LIU, X.-Y. X.-Y. et al. Preparation of a Carbon-Based Solid Acid Catalyst by Sulfonating Activated Carbon in a Chemical Reduction Process. **Molecules**, v. 15, n. 10, p. 7188–7196, 2010.

LYU, X. et al. Energy efficient production of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) over surface functionalized carbon superstructures under microwave irradiation. **Chemical Engineering Journal**, 2022.

MANTOVANI, M. et al. Fructose dehydration promoted by acidic catalysts obtained from biodiesel waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, n. April, p. 860–869, 2018.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2006.

MATEO, W. et al. Synthesis and characterization of sulfonated activated carbon as a catalyst for bio-jet fuel production from biomass and waste plastics. **Bioresource Technology**, 2020.

MATHEW, G. M. et al. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. **Science of the Total Environment**, 2021.

MO, X. et al. Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts. **Journal of Catalysis**, 2008.

NDA-UMAR, U. I. et al. Synthesis and characterization of sulfonated carbon catalysts derived from biomass waste and its evaluation in glycerol acetylation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 6, p. 2045–2060, 1 jun. 2022.

NUNES, R. S. et al. Rational production of highly acidic sulfonated carbons from kraft lignins employing a fractionation process combined with acid-assisted hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 303, p. 122882, 1 maio 2020.

NUNES, R. S. et al. Ultra-Fast Selective Fructose Dehydration Promoted by a Kraft Lignin Sulfonated Carbon Under Microwave Heating. **Catalysis Letters**, v. 151, n. 2, p. 398–408, 2021.

PÉREZ-MAYORAL, E.; CALVINO-CASILDA, V.; SORIANO, E. Metal-supported carbon-based materials: Opportunities and challenges in the synthesis of valuable products. **Catalysis Science and Technology**, 2016.

PORTILLO PEREZ, G.; MUKHERJEE, A.; DUMONT, M. J. Insights into HMF catalysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2019.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2010.

RAO, N.; SINGH, R.; BASHAMBU, L. Carbon-based nanomaterials: Synthesis and prospective applications. **Materials Today: Proceedings**. **Anais...**2021.

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

SIVAKAMI, A. et al. Introduction to Biomass-Derived Carbon Materials. In: **Biomass-Derived Carbon Materials**. Wiley-VCH, 2022.

SPERANZA, G. The Role of Functionalization in the Applications of Carbon Materials: An Overview. **C — Journal of Carbon Research**, 2019.

TALHA, N. S.; SULAIMAN, S. Overview of catalysts in biodiesel production. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, 2016.

TAO, M. et al. Fabrication of sulfonated carbon catalyst from biomass waste and its use for glycerol esterification. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 355–360, 2015.

TITIRICI, M. M. et al. Sustainable carbon materials. **Chemical Society Reviews**, 2015.

TUDINO, T. C. et al. Influence of Dimethylsulfoxide and Dioxygen in the Fructose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural Mediated by Glycerol's Acidic Carbon. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 8 abr. 2020.

VAN PUTTEN, R. J. et al. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. **Chemical Reviews**, 2013.

VELUTURLA, S. et al. Catalytic valorization of raw glycerol derived from biodiesel: a review. **Biofuels**, v. 9, n. 3, p. 305–314, 4 maio 2018.

VIVEK, N. et al. Recent advances in the production of value added chemicals and lipids utilizing biodiesel industry generated crude glycerol as a substrate – Metabolic aspects, challenges and possibilities: An overview. **Bioresource Technology**, v. 239, p. 507–517, 1 set. 2017.

WANG, Q.; HAO, J.; ZHAO, Z. Microwave-Assisted Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Sulfonated Porous Carbon Derived from Biomass. **Australian Journal of Chemistry**, 2018.

WANG, X. et al. Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst. **Chemistry of Materials**, 2007.

WUDL, F. The Bright Future of Fabulous Materials Based on Carbon. **Daedalus**, 2014.

YU, X. et al. Adjacent acid sites cooperatively catalyze fructose to 5-hydroxymethylfurfural in a new, facile pathway. **Journal of Energy Chemistry**, v. 47, p. 112–117, 2020.

ZHAO B., YI, C., LEI, Z., XU, J., W. Y. et al. Etherification of Glycerol with Isobutylene to Produce Oxygenate Additive Using Sulfonated Peanut Shell Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 24, p. 12399–12404, 2010.