



Universidade Federal do ABC

Michelle Mantovani

Carvões ácidos obtidos a partir de resíduo da produção do biodiesel para utilização como catalisador na reação de esterificação do glicerol

Santo André

2014

Universidade Federal do ABC

Carvões ácidos obtidos a partir de resíduo da produção do biodiesel para utilização como catalisador na reação de esterificação do glicerol

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal do ABC como forma de obter
o grau de Bacharel em Química.

Aluna: Michelle Mantovani
Orientadora: Maraisa Gonçalves

Santo André

2014

SUMÁRIO

Resumo	1
1. Introdução.....	2
1.1. Carvões como catalisadores ácidos na reação de eterificação	3
2. Objetivos	6
3. Parte experimental	6
3.1. Preparação dos carvões ácidos	6
3.2. Caracterização dos materiais.....	7
3.2.1. Adsorção/dessorção de N ₂	7
3.2.2. Difratomia de raios-X (DRX)	7
3.2.3. Titulação de grupos funcionais superficiais	7
3.2.4. Análise elementar de carbono, oxigênio e enxofre	7
3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios-X	8
3.2.6. Análise de infravermelho (IV)	8
3.2.7. Análise termogravimétrica.....	8
3.3. Avaliação da atividade catalítica dos carvões.....	8
4. Resultados e Discussões	9
4.1. Caracterização dos carvões.....	9
4.1.1. Adsorção/dessorção de N ₂	9
4.1.2. Difratomia de raios-X (DRX)	9
4.1.3. Titulação de grupos funcionais superficiais	10
4.1.4. Análise elementar de carbono, oxigênio e enxofre	11
4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios-X	11
4.1.6. Análise de infravermelho (IV)	12
4.1.7 Análise termogravimétrica.....	13
4.2. Avaliação da atividade catalítica dos carvões.....	14
5. Conclusões.....	18
6. Referências Bibliográficas.....	18

Resumo

Neste trabalho foram preparados e caracterizados carvões ácidos para aplicação como catalisador na eterificação do glicerol. Os materiais foram preparados pela carbonização de uma mistura do resíduo de biodiesel (glicerina) com ácido sulfúrico em diferentes proporções ($m_{\text{glicerina}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$), mantendo-se em aquecimento a 150°C por diferentes tempos. Também foi realizado um tratamento com ácido sulfúrico, após a carbonização, no carvão obtido com menor acidez, CG10:1. Pela caracterização verificou-se que os carvões obtidos têm baixa área superficial, devido a não ativação destes, porém, possuem elevada acidez. Além disso, pela análise de microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios-X, análise elementar e análise de infravermelho verificou-se a presença de enxofre nos carvões carbonizados em presença de elevada quantidade de ácido e também naqueles tratados com ácido pós-carbonização. A atividade catalítica dos carvões para a reação de eterificação do glicerol em presença de *tert*-butanol foi elevada, sendo comparável ao catalisador comercial Amberlyst-15. Os carvões CG1:3-6h e CG1:3-24h (carbonizados com glicerol:H₂SO₄ 1:3 por 6h e 24h, respectivamente) apresentaram aproximadamente 55% de conversão do glicerol. O CG10:1 (carbonizado com glicerol:H₂SO₄ 10:1 por 24h) não apresentou atividade catalítica significativa, porém após o tratamento ácido (com ácido sulfúrico após a carbonização), a conversão do glicerol foi de aproximadamente 70%, não ocorrendo diferença significativa nos tempos de tratamento. Sendo assim é viável a produção de um carvão ácido a partir de resíduo do biodiesel para utilização como catalisador em reações de eterificação do glicerol.

Palavras-chave: resíduo, glicerol, carvão ácido, catalisador, eterificação.

1. Introdução

Nas últimas décadas, o aquecimento global e as constantes crises do petróleo são questões de preocupação mundial, motivando discussões sobre fontes de energias renováveis que têm um menor impacto sobre as emissões de CO₂ e dependência do petróleo. Dentre as diversas fontes renováveis, a utilização do biodiesel é crescente em grande parte do mundo, e no Brasil, desde janeiro de 2010 é obrigatório o uso de 5% deste misturado ao diesel de origem fóssil (Agência Nacional Do Petróleo, 2012).

O processo predominante de produção de biodiesel se dá por meio da transesterificação de um óleo com um álcool na presença de um catalisador. Além do biodiesel que consiste numa mistura de alqui-ésteres, essa reação produz aproximadamente 10% de glicerina como subproduto (uma mistura de glicerol, água, etc).

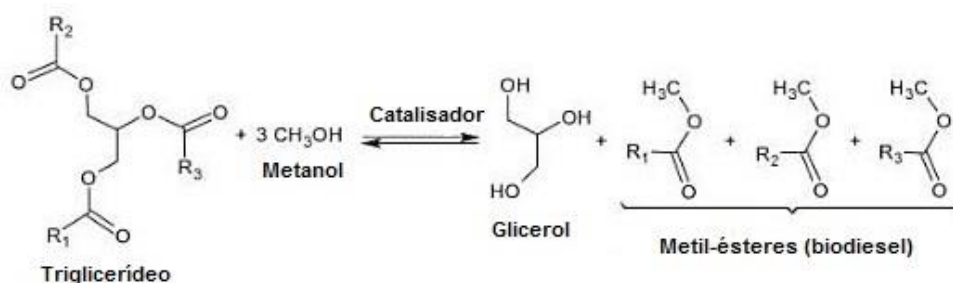


Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeo com metanol para a produção de biodiesel.

A maioria dos produtos industriais que utiliza o glicerol como matéria-prima, só faz uso da forma purificada, por isso, a glicerina obtida na produção do biodiesel é considerada como um potencial poluente ambiental, uma vez que a purificação desta possui um custo elevado (Leoneti *et al.*, 2012). Assim, uma importante área de pesquisa vem se desenvolvendo, visando novas estratégias de uma conversão eficiente da glicerina em produtos com valor agregado por meio de diversos processos, tais como: oxidação, hidrogenólise, esterificação, eterificação, reforma catalítica para produzir gás de síntese ou mesmo a produção de carvões com propriedades catalíticas (Balaraju *et al.*, 2009; Dosuna-Rodriguez *et al.*, 2011; Gonzalez *et al.*, 2013; Kamonsuangkasem *et al.*, 2013; Oliveira *et al.*, 2013; Prabhavathi Devi *et al.*, 2014).

Neste trabalho foi proposta a utilização da glicerina para produção de carvão com propriedades ácidas para utilização como catalisadores na transformação do glicerol em combustíveis oxigenados, por meio de reações de eterificação em presença de *tert*-butanol. Esta é uma alternativa promissora e

economicamente viável, uma vez que faz uso de um subproduto da produção de biodiesel justamente para a produção de aditivos que melhoram a eficiência da queima de combustíveis, reduzindo o nível de emissão de materiais particulados e monóxido de carbono ou aumentando a octanagem da gasolina (Viswanadham e Saxena, 2013). Além disso, testes toxicológicos mostram que os aditivos produzidos a partir do glicerol apresentam toxicidade ambiental menor que o metil-*terc*-butil éter (MTBE) (Nanda *et al.*, 2014) que é mundialmente utilizado, apesar de ser considerado um potencial cancerígeno (US-EPA, 2012).

1.1. Carvões como catalisadores ácidos na reação de eterificação

Atualmente, devido à grande expansão das indústrias químicas, respondendo às exigências de uma população em crescimento, intensifica-se a necessidade do surgimento de novos processos químicos, mais eficientes e com impactos ambientais negligenciáveis. Nesse contexto, destaca-se a utilização de diversos catalisadores que sejam eficientes e baratos, principalmente aqueles obtidos a partir de materiais de baixo custo.

As reações de eterificação do glicerol são favorecidas em presença de sítios ácidos, principalmente os ácidos de Brønsted. As resinas do tipo Amberlyst se destacam entre os catalisadores ácidos, principalmente em reações de eterificação, devido a sua superfície ser constituída basicamente por grupos sulfônicos, sendo que comercialmente, a Amberlyst-15 que é uma resina polimérica composta por copolímeros de estireno e divinilbenzeno com ligações cruzadas, é uma das mais utilizadas (Klepacova *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2010). Para substituir essas resinas, as quais possuem alguns inconvenientes, como a baixa estabilidade térmica, o tratamento de materiais a base de carbono consiste em uma promissora área de investigação para obtenção de catalisadores ácidos de elevada eficiência e de baixo custo. A grande vantagem de utilização de carvões a partir de resíduos a base de carbono, tais como a glicerina, além de agregar valor a estes resíduos, é a facilidade de inserção de grupos nestes sólidos durante ou pós-carbonização. Os grupos superficiais dos carvões são dependentes do precursor utilizado e também do tipo de tratamento aplicado a este, porém, destacam-se os grupos oxigenados e sulfonados como grupos ácidos. Uma representação da superfície de um carvão ácido é apresentada na Figura 2.

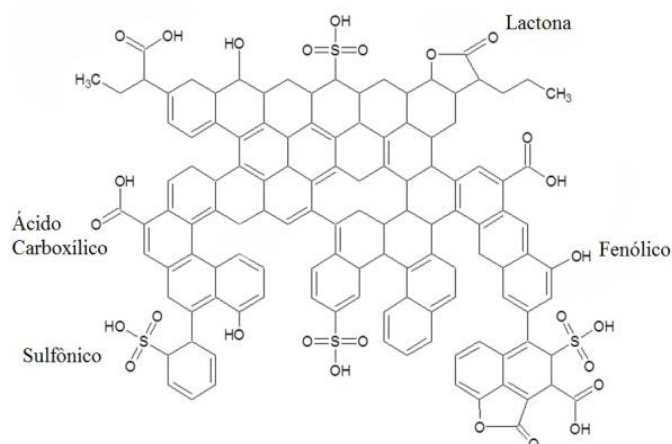


Figura 2. Representação dos grupos funcionais na superfície de um carvão.

Diferentes tratamentos são relatados na literatura para materiais a base de carbono como carvão ou carvão ativado (CA). Zhang e colaboradores descrevem um tratamento com H_2O_2 e HNO_3 em uma série de CAs, obtendo melhores resultados para o tratamento com HNO_3 , com inserção de diversos grupos oxigenados como: lactonas, carboxílicos e carbonílicos (Zhang *et al.*, 2012). Fallah e colaboradores relatam diferentes tratamentos com HNO_3 , $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2SO_4 , HCl e NaOH em CA comercial inserindo diversos grupos (Fallah e Azizian, 2012). Hung e colaboradores também relatam um tratamento com ácido nítrico em um CA inserindo diversos grupos oxigenados ácidos (Huang *et al.*, 2009).

Carvões sulfonados a partir da carbonização de açúcares para utilização como catalisadores em reações de conversão do glicerol, principalmente na reação de esterificação e eterificação, também foram investigados por diferentes pesquisadores. Janaun e Ellis, estudando um carvão sulfonado obtido a partir da carbonização de glicose na eterificação do glicerol com *tert*-butanol, identificaram por cromatografia gasosa com detector de massas (CG-MS) os éteres de glicerol, mostrando a viabilidade da utilização destes catalisadores na reação (Janaun e Ellis, 2010; Janaun, 2011). Sánchez e colaboradores relatam a conversão completa do glicerol, com seletividade de 50% para os produtos tri-substituídos utilizando um catalisador obtido pela carbonização e sulfonação de glicose (Sánchez *et al.*, 2011). Zhang *et al* prepararam carvão a partir de sucrose com elevada quantidade de sítios ácidos: 3,20 e 2,66 $mmol_{H^+}/g$, respectivamente. A atividade catalítica desses materiais foi avaliada na conversão do etanol resultando em, aproximadamente, 100% de conversão (Zhang *et al.*, 2010). Também carvões sulfonados obtidos a

partir de resíduos da agroindústria para utilização como catalisador na eterificação do glicerol são relatados na literatura. Zhao e colaboradores, utilizando carvão sulfonado a partir de resíduos de amendoim para eterificação do glicerol com isobuteno nas condições de 4:1 (isobuteno:glicerol), 6% catalisador e temperatura de 70°C, obtiveram uma elevada conversão de glicerol (Zhao, W. *et al.*, 2010). Outros autores também relatam a produção de carvões sulfonados a partir de diferentes resíduos lignocelulósicos e sua utilização como catalisadores na reação de eterificação do glicerol, obtendo elevada conversão (Galhardo *et al.*, 2013; Gonçalves *et al.*, 2013).

A aplicação de catalisadores a base de carvões sulfonados obtidos a partir de glicerol é pouco relatado na literatura. Prabhavathi Devi e colaboradores prepararam carvões a partir de glicerol utilizando a razão glicerol:ácido de 1:4, com elevada atividade catalítica na conversão de diversas moléculas orgânicas (Prabhavathi Devi *et al.*, 2014). Também, os mesmos autores relatam a utilização de carvão de glicerol como catalisador na produção do biodiesel com resultados promissores (Prabhavathi Devi *et al.*, 2014). Porém, não há relatos na literatura sobre a utilização de carvões a partir de glicerol para aplicação como catalisador na reação de eterificação do próprio glicerol, sendo que este é um dos processos mais utilizados na transformação do glicerol em combustíveis oxigenados, os quais podem ser utilizados como aditivos da gasolina (Rahmat *et al.*, 2010).

A reação de eterificação em presença de novos catalisadores tais como os carvões obtidos neste trabalho, normalmente, é utilizada em presença de *tert*-butanol (TBA) devido a alguns fatores, destacando a dificuldade de polimerização do reagente e a formação de apenas uma fase dos reagentes. Os principais produtos obtidos nesta reação são: 2-*tert*-butoxi-1,3-propanodiol e 3-*tert*-butoxi-1,2-propanodiol (MTBG), 1,2-di-(*tert*-butoxi)-3-propanol e 1,3-di-(*tert*-butoxi)-2-propanol (DTBG) e 1,2,3-tri-(*tert*-butoxi)-propano (TTBG), mostrados na figura 3.

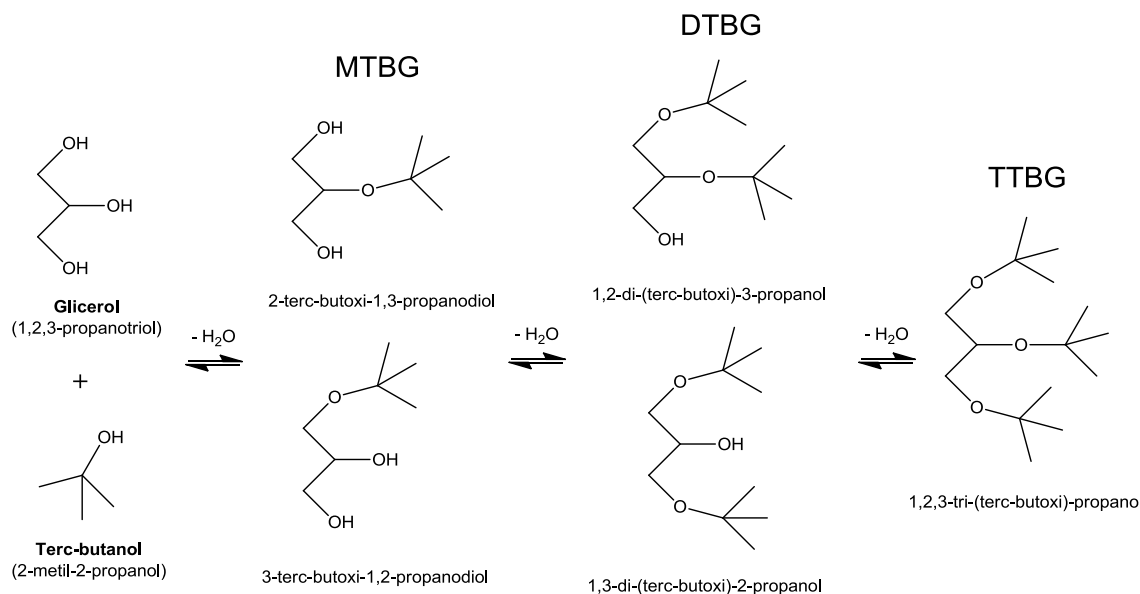


Figura 3. Principais produtos obtidos na eterificação do glicerol com *terc*-butanol.

Os produtos mais substituídos (TTBG) são considerados os mais interessantes, uma vez que podem ser misturados tanto ao próprio biodiesel quanto ao diesel, sendo que este pode conter até 40% de aromáticos, já que os TTBG são mais solúveis em combustíveis não-polares (Pagliaro e Rossi, 2010).

2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi a preparação de um carvão com propriedades ácidas a partir de resíduo de biodiesel, a glicerina, com elevada atividade catalítica na reação de eterificação do glicerol em presença do *terc*-butanol (TBA).

3. Parte experimental

3.1. Preparação dos carvões ácidos

Os carvões foram preparados por carbonização da glicerina, em reator tipo autoclave a 150°C, com as devidas proporções de ácido sulfúrico e diferentes tempos de carbonização.

Para a preparação dos carvões com diferentes proporções de ácido foi utilizado o tempo de 24h de carbonização. Carvões com as seguintes proporções mássicas ($m_{\text{glicerina}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) foram preparados: 10:1, 5:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3 sendo que os carvões com os melhores resultados foram escolhidos para

este trabalho e nomeados como CG10:1, CG1:2 e CG1:3, respectivamente, onde CG (carvão de glicerol) é seguido pela proporção mássica utilizada. Além disso, o CG1:3 foi preparado variando o tempo de carbonização em 6 e 24h, sendo denominados por CG1:3-6h e CG1:3, respectivamente.

Para o carvão preparado com a menor quantidade de ácido, CG10:1, a inserção de grupos ácidos foi realizada pós-carbonização, utilizando um tratamento a 180°C na proporção carvão:H₂SO₄ de 1:10 (1g de carvão para 10 mL de H₂SO₄), em diferentes tempos 2h, 5h e 10h. Os carvões foram denominados como CG10:1-T2h, CG10:1-T5h e CG10:1-T10h.

3.2. Caracterização dos materiais

3.2.1. Adsorção/dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C foram realizadas um equipamento Quantachrome, modelo Autosorb 1-MP. Aproximadamente 200mg de amostra foram pré-tratadas a 150°C sob vácuo por 4h para remoção de água e gases adsorvidos em sua superfície e em seguida foi realizada a análise de adsorção/dessorção de N₂. A área superficial dos carvões (S_{BET}) foi calculada pela equação proposta por Brunauer, Emmett e Teller.

3.2.2. Difractometria de raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada em difratômetro (Bruker – D8 Focus) com radiação CuK α a 40 kV e 40 mA, velocidade de varredura de 0,2°/min, em intervalo de varredura entre 2 θ = 10 a 80°.

3.2.3. Titulação de grupos funcionais superficiais

Para titulação utilizou-se 300mg do carvão em contato com 25mL de NaOH 0,1mol/L mantida em agitação por 24h. Uma alíquota de 10mL desta solução foi, então, titulada com HCl, em titulador automático Metrohm e os resultados foram obtidos pela média de três repetições.

3.2.4. Análise elementar de carbono, oxigênio e enxofre

Aproximadamente 3mg de amostra dos carvões foram submetidos à análise de carbono, oxigênio e enxofre (COS) em analisador elementar (ThermoFinnigan FLASH EA1112 CSNH-O) e os resultados foram obtidos pela média de três repetições.

3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios-X

Para a obtenção das micrografias, as amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL-JMS 6701F (*Field emission scanning electron microscope*). Foram realizadas análises de EDX (*Energy-Dispersive electron probe X-ray analysis*) com mapeamento elementar.

3.2.6. Análise de infravermelho (IV)

A análise de infravermelho para os carvões foram realizadas em um espectrômetro Varian com transformada de Fourier FT-IR 660. As amostras foram homogeneizadas em KBr na razão de aproximadamente 3:100 ($m_{\text{carvão}}/m_{\text{KBr}}$). A mistura foi seca em estufa por 12h, posteriormente esta foi prensada e a pastilha resultante submetida a análises por espectroscopia de FTIR do tipo transmissão. Os espectros foram medidos com acumulação de 100 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.7. Análise termogravimétrica

Para avaliação da estabilidade dos carvões foi realizada a análise termogravimétrica utilizando o equipamento TGA-Q500 da marca TA instruments. Cerca de 10mg da amostra foram inseridos no forno, aquecendo de 30 a 800°C , sob taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com um fluxo de N_2 de $100 \text{ mL}/\text{min}$.

3.3. Avaliação da atividade catalítica dos carvões

Para avaliar a atividade dos carvões preparados promoveu-se a reação de eterificação do glicerol com *tert*-butanol (TBA). A reação foi realizada em reator tipo autoclave de aço inoxidável (PARR), na proporção molar glicerol:TBA de 1:4, 5% de catalisador (% em relação a massa de glicerol), em atmosfera inerte de N_2 , a 120°C sob agitação de 600rpm. As amostras foram coletadas em diferentes tempos de reação.

Os produtos da reação foram identificados em um CG-MS (Shimadzu 2010 – plus) e a quantificação por cromatografia a gás (Agilent 7890-A, equipado com uma coluna capilar DB-Wax, $30\text{m} \times 0,25\text{mm} \times 0,25\mu\text{m}$) acoplada a detector por ionização em chamas e um injetor automático. As condições de análise foram 250°C no injetor, 300°C para o detector, com fluxo de N_2 na coluna de $1,6\text{mL}/\text{min}$ e temperatura inicial de 50°C por 2min, rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 230°C permanecendo nesta por 3min.

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização dos carvões

O rendimento para os carvões obtidos foi de 40-43% (m/m), resultado similar ao obtido na literatura (Prabhavathi Devi *et al.*, 2011). As propriedades texturais, a morfologia e as características químicas dos carvões foram avaliadas utilizando diferentes técnicas e os resultados obtidos são descritos a seguir.

4.1.1. Adsorção/dessorção de N₂

A área superficial para todos os carvões preparados, obtida pela análise de adsorção de N₂ foi menor que 10m²/g. A baixa área superficial é devido ao processo de preparação dos carvões, pois estes foram apenas carbonizados em baixa temperatura e não foram submetidos a um processo de ativação.

4.1.2. Difratometria de raios-X (DRX)

A cristalinidade dos carvões foi analisada por difratometria de raios-X e os resultados obtidos foram semelhantes para todos os carvões. Na figura 4 é apresentado o difratograma para o CG1:3, onde observa-se um pico de difração (002) amplo e de baixa intensidade na faixa de $2\theta = 20$ a 30° , característico para carvões de estrutura amorfa (Okamura *et al.*, 2006; Tang *et al.*, 2012).

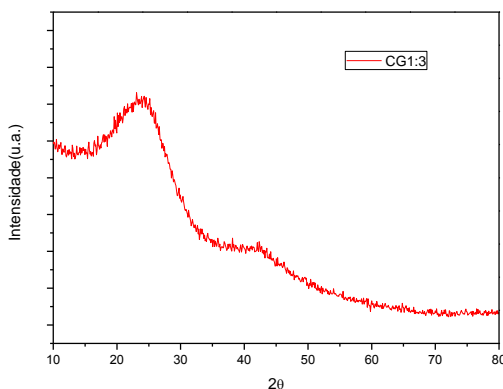


Figura 4. Difratograma de raios-X do CG1:3. Analisado com radiação CuK α a 40 kV e 40 mA, velocidade de varredura de 0,2°/min.

4.1.3. Titulação de grupos funcionais superficiais

A acidez do carvão é um parâmetro importante para utilização deste como catalisador na reação de eterificação de glicerol. Assim, a acidez foi quantificada por meio da titulação de Boehm, utilizando uma solução de NaOH, a qual titula todos os grupos funcionais ácidos presentes na superfície do carvão. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Acidez superficial dos carvões.

Carvão	Grupos ácidos totais (mmol _{H+} /g)
CG10:1	0,8 ± 0,1
CG1:2	2,9 ± 0,1
CG1:3	3,9 ± 0,1
CG1:3-6h	3,8 ± 0,1
CG10:1-T2h	3,5 ± 0,2
CG10:1-T5h	3,5 ± 0,6
CG10:1-T10h	3,3 ± 0,1

Observa-se, primeiramente, que a quantidade de grupos ácidos superficiais totais presentes nos carvões de glicerol aumenta com a quantidade de ácido utilizado durante a carbonização, sendo de 0,8 2,9 e 3,9 mmol_{H+}/g para o CG10:1, CG1:2 e CG1:3, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que os carvões produzidos neste trabalho possuem maior acidez que aqueles relatados na literatura para um carvão a partir do glicerol, 1,9 mmol_{H+}/g (Prabhavathi Devi *et al.*, 2014).

Pelos resultados obtidos para os carvões tratados após a carbonização, percebe-se que a quantidade de grupos ácidos aumenta aproximadamente 4 vezes quando comparado ao carvão sem tratamento, CG10:1, mostrando a eficiência do mesmo. Porém, o tempo de tratamento não interfere no resultado final, uma vez que a quantidade de grupos ácidos obtida foi semelhante para todos os carvões tratados (CG10:1-T2h, CG10:1-T5h e CG10:1-T10h). Além disso, estes resultados são semelhantes ao mostrado na literatura, onde Valle-Vigón e colaboradores obtiveram carvões sulfonados com acidez total de 2,9-3,9mmol_{H+}/g, sendo 0,35-0,39mmol_{H+}/g para os grupos –SO₃H (Valle-Vigón, 2012).

Outro ponto importante a ser mencionado é que para os carvões preparados com proporção glicerol:ácido de 1:3 em diferentes tempos (CG1:3 e CG1:3-6h) a quantidade de sítios ácidos totais é semelhante, sendo que o tempo utilizado para seu preparo não mostrou interferência neste resultado.

4.1.4. Análise elementar de carbono, oxigênio e enxofre

Para determinar a composição do carvão em carbono, oxigênio e enxofre, foi realizada uma análise elementar (COS) e os resultados obtidos são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Análise elementar dos carvões.

Carvão	C (%)	O (%)	S (%)
CG1:3	58,6 ± 0,1	34,5 ± 0,1	3,4 ± 0,1
CG10:1	69,9 ± 0,1	22,9 ± 0,1	Não detectável
CG10:1-T2h	53,0 ± 0,2	40,2 ± 0,9	3,5 ± 0,1
CG10:1-T5h	53,1 ± 0,3	40,6 ± 0,9	3,6 ± 0,5
CG10:1-T10h	54,2 ± 0,3	40,6 ± 0,1	3,7 ± 0,1

Pelos resultados obtidos pela análise elementar verifica-se maior quantidade de oxigênio para os carvões preparados em maior quantidade de ácido, sendo 22,9 e 34,5% para o CG10:1 e CG1:3, respectivamente. Não foi detectado enxofre no CG10:1, carvão preparado com pequena quantidade de ácido, em nenhuma técnica utilizada. Por isso foi realizado um tratamento com ácido (H₂SO₄) pós-carbonização neste carvão em diferentes tempos. Verifica-se que não há diferença significativa na quantidade de carbono, oxigênio e enxofre com o tempo de tratamento. Assim, destaca-se que como o CG10:1, não apresenta enxofre, infere-se que todo o enxofre detectado, aproximadamente 3,5%, seja enxofre superficial, uma vez que o tratamento não irá interferir na composição do bulk dos carvões. Os resultados obtidos para os carvões são similares aos encontrados em literatura, onde a quantidade de enxofre encontrada para carvões mesoporos sulfonados varia entre 1,7 e 4,2% (Janaun e Ellis, 2011).

4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios-X

Também foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura com mapeamento elementar por energia dispersiva de raios-X (EDX) para confirmar a quantidade de grupos ácidos,

principalmente enxofre, na superfície dos carvões. As micrografias com o mapeamento elementar para o oxigênio e enxofre obtidas para o CG1:3-6h são apresentadas na Figura 5.

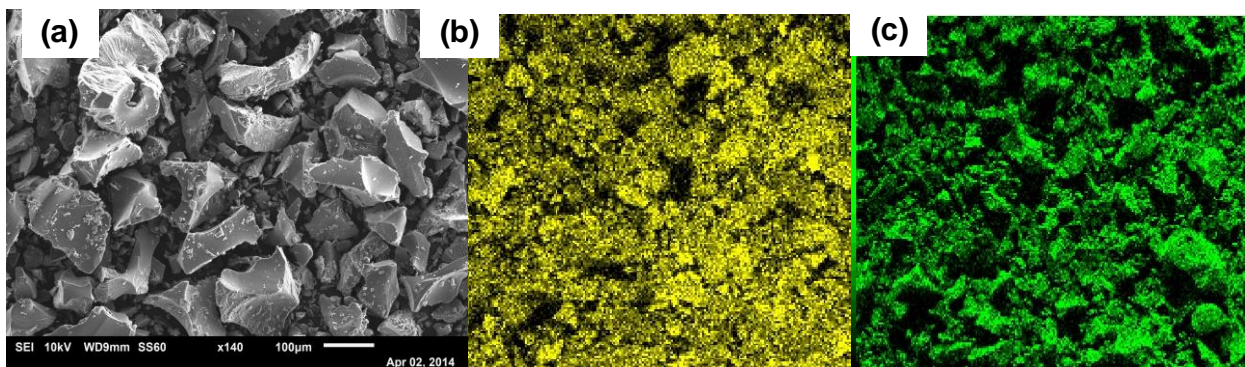


Figura 5. Micrografia (a) e mapeamento de enxofre (b) e oxigênio (c) obtida para o carvão CG1:3-6h. Analisado em microscópio eletrônico de varredura JEOL-JMS 6701F com mapeamento elementar por EDX.

Pelos resultados obtidos verifica-se a formação de grandes aglomerados sem uma forma e tamanho definido no carvão. Porém ocorre uma boa dispersão à superfície do carvão de enxofre (b) e oxigênio (c) quando se analisam os resultados obtidos pelo mapeamento por EDX. A quantificação de enxofre foi de 3,6; 3,1 e 1,9% para o CG1:3, CG1:3-6h e CG1:2, respectivamente.

4.1.6. Análise de infravermelho (IV)

A fim de confirmar a presença de grupos funcionais na superfície dos carvões foi realizada a análise de infravermelho e os espectros obtidos são apresentados na figura 6.

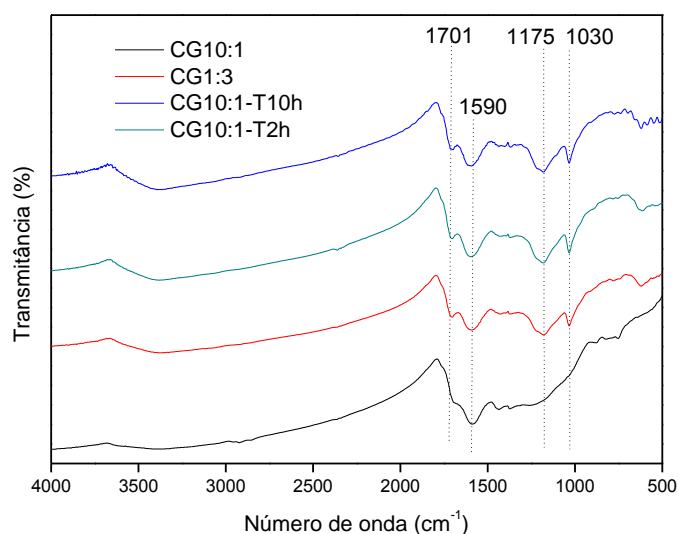


Figura 6. Espectro de infravermelho dos materiais obtidos. Espectros medidos com acumulação de 100 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

Todos os carvões apresentam banda em 1590cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento de ligações C=C (Zhou *et al.*, 2001; Boehm, 2002; Sanchez *et al.*, 2011) formada no processo de carbonização. Também é possível observar bandas características dos modos de estiramento de carbonila (Zhao, W. *et al.*, 2010; Kastner *et al.*, 2012) de grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) em 1701cm^{-1} .

Além disso, bandas características de estiramento assimétrico (1030cm^{-1}) e simétrico (1175cm^{-1}) de SO_2 pertencentes a grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ (Xing *et al.*, 2007; Zhao, W. *et al.*, 2010; Larkin, 2011; Sanchez *et al.*, 2011) são observadas para o carvão preparado com maior quantidade de ácido, CG1:3, e para os carvões tratados com ácido após a carbonização, CG10:1-T2h e CG10:1-T10h.

4.1.7 Análise termogravimétrica

Para avaliar a estabilidade dos grupos ácidos foi realizada a análise termogravimétrica dos carvões. Os resultados obtidos para o CG1:2 e CG1:3 são apresentados na Figura 7.

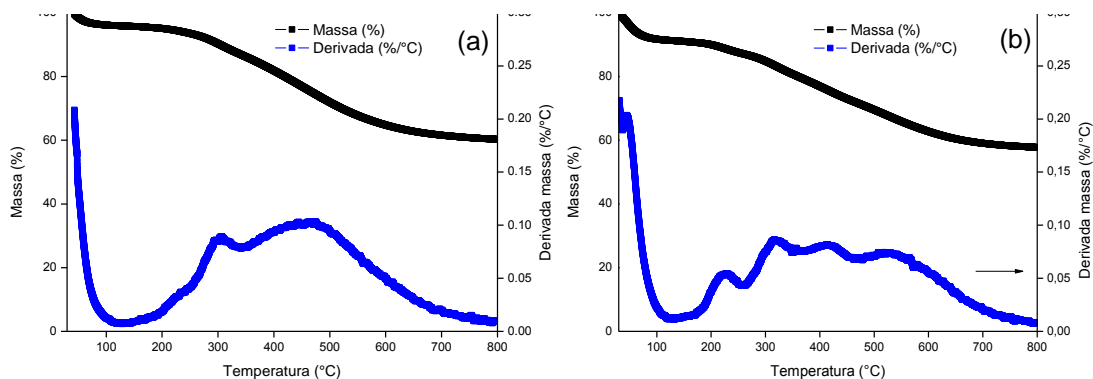


Figura 7. Termogramas para os carvões (a) CG1:2 e (b) CG1:3. Analisado em aquecimento de 30 a 800°C sob taxa de aquecimento de 10°C/min, com um fluxo de N_2 de 100 mL/min.

Existe uma controvérsia na literatura com respeito à atribuição de temperatura específica para a decomposição de grupos específicos presentes na superfície de carvões. A temperatura de decomposição é afetada pela textura porosa do carvão, a velocidade de aquecimento e da geometria do sistema experimental utilizado. No entanto, algumas tendências gerais foram estabelecidas por diferentes autores: um pico resultante da decomposição de grupos de ácidos carboxílicos e grupos sulfônicos em baixas temperaturas e em temperaturas mais elevadas, os picos de lactona, fenol, éter e grupos das carbonilas (Figueiredo *et al.*, 1999). Os resultados obtidos pela derivada da análise termogravimétrica (Figura 7) indicou que o carvão CG1:3 possui maior quantidade de grupos que se decompõem em baixa temperatura, carboxílicos e sulfônicos, confirmado pela maior intensidade do pico em aproximadamente

200-350°C. Também destacam-se picos largos em temperaturas elevadas, 400-700°C que podem ser atribuídos a decomposição de grupos fenólicos e carbonilas. O pico em aproximadamente 100°C é atribuído à perda de água adsorvida na superfície dos carvões (Gorgulho *et al.*, 2008).

4.2. Avaliação da atividade catalítica dos carvões

Para avaliar as propriedades catalíticas dos diferentes carvões preparados, os mesmos foram utilizados em reações de eterificação do glicerol em presença de *tert*-butanol (TBA). Além disso, para fins de comparação, a reação também foi realizada utilizando o catalisador comercial, Amberlyst-15. Nas condições de análise utilizada neste trabalho não foram separados os isômeros dos dois produtos MTBG (2-*tert*-butoxi-1,3-propanodiol e 3-*tert*-butoxi-1,2-propanodiol) e os dois DTBG (1,2-di-(*tert*-butoxi)-3-propanol e 1,3-di-(*tert*-butoxi)-2-propanol). Os resultados obtidos para a avaliação das propriedades catalíticas dos carvões preparados com diferentes proporções de ácidos, o CG1:3-6h e a comparação do catalisador comercial Amberlyst-15 são apresentados na figura 8.

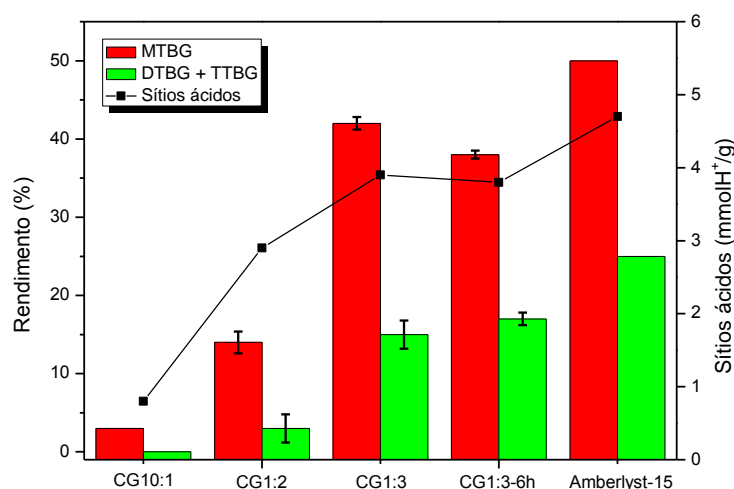


Figura 8. Rendimentos para os produtos da reação de eterificação do glicerol com TBA utilizando os catalisadores CG10:1, CG1:2, CG1:3, CG1:3-6h e Amberlyst-15. Condições: temperatura 120°C, glicerol:TBA 1:4, 5% de catalisador e 6h de reação.

A partir dos resultados obtidos tem-se que quanto maior a quantidade de sítios ácidos, maior é o rendimento dos produtos da eterificação do glicerol, confirmando a importância da acidez do material para a reação, principalmente os grupos sulfonados (Zhao, Y. *et al.*, 2010). O carvão preparado com a menor quantidade de ácido, CG10:1, não apresentou atividade catalítica significativa, enquanto houve

17%, 57% e 55% de conversão do glicerol para os carvões CG1:2, CG1:3 e CG1:3-6h, respectivamente. Em comparação com o catalisador comercial, temos que em presença dos carvões CG1:3 e CG1:3-6h, a conversão de glicerol foi de aproximadamente 20% menor que na reação utilizando a Amberlyst-15. Além disso, a diferença entre as conversões do CG1:3-6h e CG1:3 é considerada desprezível, mostrando que o tempo de preparo do catalisador não influencia na atividade catalítica. Desta forma o primeiro é mais viável de ser produzido, uma vez que será utilizado menos tempo para preparação do catalisador, apresentando um custo menor de energia.

Sendo assim, a cinética de reação e a avaliação da reprodutibilidade desta foi realizada em presença de CG1:3-6h e os resultados obtidos são apresentados na figura 9.

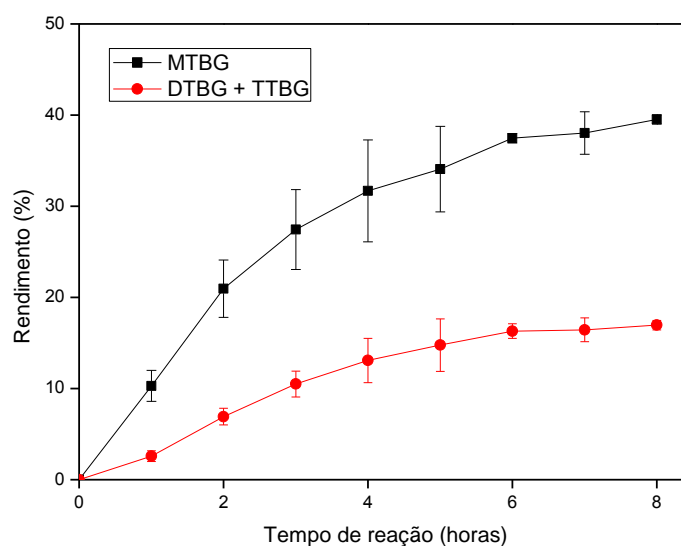


Figura 9. Cinética da reação de eterificação do glicerol com TBA utilizando CG1:3-6h. Condições: temperatura 120°C, glicerol:TBA 1:4 e 5% de catalisador.

Observa-se que há um equilíbrio aparente alcançado entre 6 e 7h de reação, corroborando com resultados da literatura (Frusteri *et al.*, 2009). Desta forma, o tempo de 6h foi utilizado em todos os estudos deste trabalho. A reação foi realizada em triplicata e o erro máximo obtido para o rendimento dos produtos não ultrapassou 5%, valor que indica a reprodutibilidade da reação.

Como o CG10:1 apresentou atividade catalítica desprezível na reação de eterificação do glicerol devido a baixa quantidade de grupos superficiais, foi realizado um tratamento ácido posterior à

carbonização. Os resultados obtidos para os rendimentos dos produtos e a correlação com a quantidade de sítios ácidos são mostrados na figura 10.

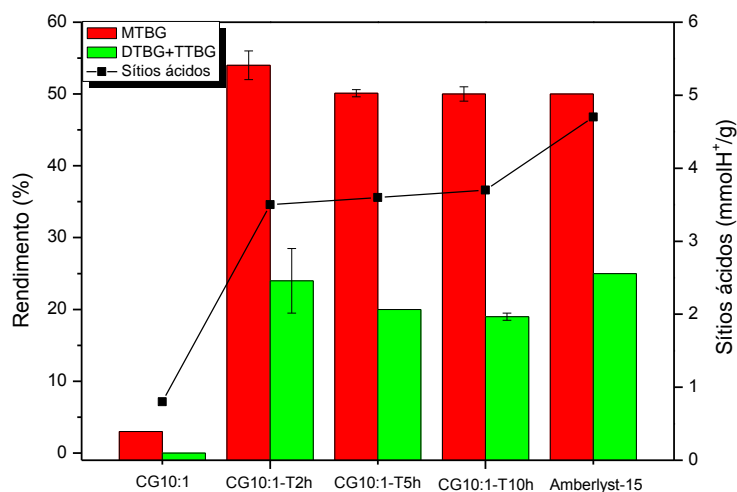


Figura 10 – Rendimentos para os produtos da reação de eterificação do glicerol com TBA utilizando os catalisadores CG10:1, CG10:1-T2h, CG10:1-T5h, CG10:1-T10h e Amberlyst-15. Condições: temperatura 120°C, glicerol:TBA 1:4, 5% de catalisador e 6h de reação.

Com os resultados obtidos, vemos que há aumento de rendimento de todos os produtos quando comparado com o uso do carvão sem tratamento, CG10:1, porém o tempo de tratamento não mostra diferença significativa entre os resultados obtidos para a atividade catalítica. O produto com maior rendimento foi o MTBG com aproximadamente 50%, sendo obtido 20% de rendimento para o DTBG + TTBG. Além disso, o rendimento para os carvões tratados é similar ao encontrado na reação com o catalisador comercial, Amberlyst-15, apesar da quantidade de sítios ácidos totais deste ser maior que nos carvões.

Os resultados obtidos, para todos os carvões, carbonizados em presença de ácido e tratados após a carbonização, estão similares ou melhores, que os resultados mostrados na literatura com outros catalisadores. González e colaboradores testaram diversas sílicas mesoporosas modificadas na eterificação do glicerol com isobuteno, sendo que, além da reação ser realizada por 24h e utilizando maior quantidade de catalisador (7,5% em relação a massa de glicerol) que a utilizada neste trabalho, a conversão do glicerol foi inferior que a obtida pelo CG1:3-6h (González *et al.*, 2014). Frusteri e

colaboradores testaram dois heteropoliácidos, Nafion suportado em sílica amorfa e Amberlyst-15 na eterificação do glicerol com TBA, encontrando conversões de glicerol de 82% para a Amberlyst-15 e conversões inferiores a 55% para os outros materiais (Frusteri *et al.*, 2009). Na literatura já foi demonstrada a eficiência catalítica de carvões sulfonados obtidos a partir de resíduos lignocelulósicos e açúcares em reações de eterificação do glicerol. Janaun e Ellis que utilizaram um carvão sulfonado a partir de glicose na eterificação de glicerol em presença de TBA relataram a viabilidade da utilização deste material como catalisador (Janaun e Ellis, 2010) Galhardo e colaboradores avaliando as propriedades catalíticas de um carvão sulfonado obtido a partir de casca de arroz na eterificação do glicerol obtiveram conversão de glicerol de aproximadamente 53% (Galhardo *et al.*, 2013).

Uma característica importante em catalisadores sólidos é sua estabilidade, apresentando atividade catalítica em várias reações consecutivas. Com o intuito de verificar a estabilidade dos grupos superficiais foi utilizado o carvão CG10:1-T2h, apenas lavado duas vezes com água destilada e etanol e seco a 120°C por 12h, entre cada reação. Os resultados obtidos para os rendimentos dos produtos de seis reações são apresentados na figura 11.

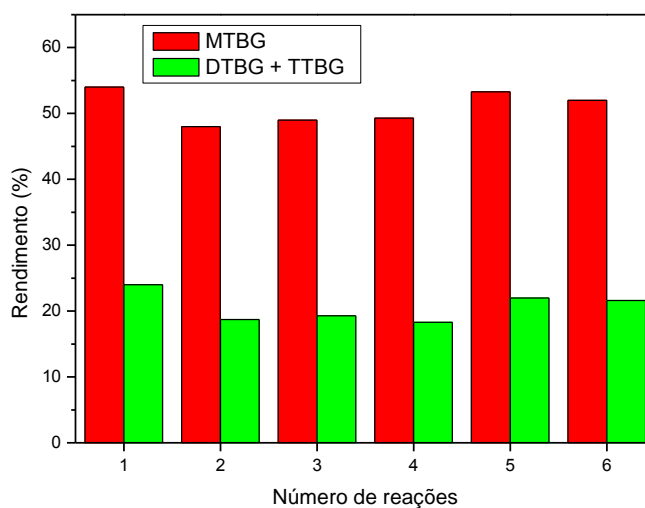


Figura 11 – Avaliação da estabilidade dos grupos superficiais do CG10:1-T2h. Condições: temperatura 120°C, glicerol:TBA 1:4, 5% de catalisador e 6h de reação.

A vulnerabilidade dos sítios ácidos ativos é atribuída a diferentes fatores de desativação: lixiviação ou bloqueio de sítios pelo glicerol. Pelos resultados obtidos neste trabalho, observamos que após o uso do carvão em seis reações sucessivas, o rendimento dos produtos se manteve

aproximadamente constante de forma que podemos inferir que os grupos são estáveis. O mesmo comportamento foi verificado por Zhao e colaboradores, avaliando a atividade catalítica de um carvão sulfonado a partir da casca de amendoim, em cinco reações de eterificação do glicerol, constaram que a atividade do catalisador, em termos de conversão do glicerol e de seletividade para DTBG e TTBG, permaneceu praticamente inalterada (Zhao, W. *et al.*, 2010).

Assim, com os resultados obtidos para a atividade catalítica, temos que podemos preparar carvões ácidos, utilizando o resíduo do biodiesel como precursor, por duas metodologias: utilizando ácido durante a carbonização ou o tratamento com ácido após a carbonização. Porém, levando em consideração, a conversão do glicerol obtida com os diferentes carvões, o custo de produção dos mesmos e a formação de resíduos, temos que o tratamento com ácido após carbonização pode ser evitada, pois carvão com atividade semelhante pode ser preparado utilizando somente a carbonização em presença de ácido.

5. Conclusões

As caracterizações dos materiais obtidos mostraram que os métodos de preparação utilizados foram eficientes para a formação de carvões com propriedades ácidas, sendo que estes apresentam atividade catalítica nas reações de eterificação do glicerol comparável ao catalisador comercial, a Amberlyst-15, mostrando assim que estes são promissores na utilização como catalisadores com propriedades ácidas. Além disso, os grupos superficiais são estáveis, não ocorrendo lixiviação destes para a solução reacional, mostrando atividade por mais de seis reações consecutivas.

Desta forma, a utilização do glicerol como precursor para a preparação de carvão com propriedades ácidas para utilização como catalisador em reações de eterificação do próprio glicerol, mostrou-se um processo viável agregando valor a este.

6. Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. Biocombustíveis. 2012. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?id=470> >. Acesso em: 02/2014.

- BALARAJU, M. et al. Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 354, n. 1–2, p. 82-87, 2009.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145-149, 2002.
- DOSUNA-RODRIGUEZ, I.; ADRIANY, C.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions. **Catalysis Today**, v. 167, n. 1, p. 56-63, 2011.
- FALLAH, R. N.; AZIZIAN, S. Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by different modified activated carbon cloths. **Fuel Processing Technology**, v. 93, n. 1, p. 45-52, 2012.
- FIGUEIREDO, J. L. et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, n. 9, p. 1379-1389, 1999.
- FRUSTERI, F. et al. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. **Applied Catalysis A: General**, v. 367, n. 1-2, p. 77-83, 2009.
- GALHARDO, T. S. et al. Preparation of Sulfonated Carbons from Rice Husk and Their Application in Catalytic Conversion of Glycerol. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2013.
- GONÇALVES, M. et al. Glycerol Conversion Catalyzed by Carbons Prepared from Agroindustrial Wastes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 8, p. 2832-2839, 2013.
- GONZALEZ, M. D.; CESTEROS, Y.; SALAGRE, P. Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with tert-butanol by modifying zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 450, p. 178-188, 2013.
- GONZÁLEZ, M. D. et al. Tuning the acidic and textural properties of ordered mesoporous silicas for their application as catalysts in the etherification of glycerol with isobutene. **Catalysis Today**, v. 227, n. 0, p. 171-178, 2014.
- GORGULHO, H. F. et al. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, 2008.
- HUANG, G.; SHI, J. X.; LANGRISH, T. A. G. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 2–3, p. 434-439, 2009.
- JANAUN, J.; ELLIS, N. Glycerol Etherification by tert-Butanol Catalyzed by Sulfonated Carbon Catalyst. **Journal of Applied Sciences**, v. 10, n. 21, p. 2633-2637, 2010.
- _____. Role of silica template in the preparation of sulfonated mesoporous carbon catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 394, n. 1-2, p. 25-31, 2011.
- KAMONSUANGKASEM, K.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A. Hydrogen production from yellow glycerol via catalytic oxidative steam reforming. **Fuel Processing Technology**, v. 106, n. 0, p. 695-703, 2013.
- KASTNER, J. R. et al. Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p. 122-132, 2012.
- KLEPACOVA, K.; MRAVEC, D.; BAJUS, M. Tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. **Applied Catalysis A: General**, v. 294, n. 2, p. 141-147, 2005.

LARKIN, P. Chapter 8 - Illustrated IR and Raman Spectra Demonstrating Important Functional Groups. In: LARKIN, P. (Ed.). **Infrared and Raman Spectroscopy**. Oxford: Elsevier, 2011. p.135-176.

LEE, H. J. et al. Etherification of glycerol by isobutylene: Tuning the product composition. **Applied Catalysis A: General**, v. 390, n. 1-2, p. 235-244, 2010.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, n. 0, p. 138-145, 2012.

NANDA, M. R. et al. A new continuous-flow process for catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive: Catalyst screening. **Applied Energy**, v. 123, p. 75-81, 2014.

OKAMURA, M. et al. Acid-Catalyzed Reactions on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 13, p. 3039-3045, 2006.

OLIVEIRA, V. L. et al. Glycerol oxidation on nickel based nanocatalysts in alkaline medium – Identification of the reaction products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, n. 0, p. 56-62, 2013.

PAGLIARO, M; ROSSI, M. **The Future of Glycerol**. 2nd edition. Cambridge: RSC Green Chemistry, 2010. p.162.

PRABHAVATHI DEVI, B. L. A. et al. Synthesis of sulfonic acid functionalized carbon catalyst from glycerol pitch and its application for tetrahydropyranyl protection/deprotection of alcohols and phenols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 345, n. 1-2, p. 96-100, 2011.

PRABHAVATHI DEVI, B. L. A. et al. A green recyclable SO₃H-carbon catalyst derived from glycerol for the production of biodiesel from FFA-containing karanja (*Pongamia glabra*) oil in a single step. **Bioresource Technology**, v. 153, n. 0, p. 370-373, 2014.

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**, v. 14, n. 3, p. 987-1000, 2010.

SÁNCHEZ, J. A. et al. Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetylgllycerols. **Applied Catalysis A: General**, v. 405, n. 1–2, p. 55-60, 2011.

SANCHEZ, J. N. A. et al. Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetylgllycerols. **Applied Catalysis A: General**, v. 405, n. 1-2, p. 55-60, 2011.

TANG, Y.-B.; LIU, Q.; CHEN, F.-Y. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, n. 0, p. 19-24, 2012.

US-EPA. United States Environmental Protection Agency. Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE). 2012. Disponível em: < <http://www.epa.gov/mtbe/> >. Acesso em: 02/2014.

VALLE-VIGÓN, P., SEVILLA, M., FUERTES. A. B. Sulfonated mesoporous silica-carbon composites and their use as solid acid catalysts. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 574-583, 2012.

VISWANADHAM, N.; SAXENA, S. K. Etherification of glycerol for improved production of oxygenates. **Fuel**, v. 103, p. 980-986, 2013.

XING, R. et al. Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, n. 1-2, p. 41-48, 2007.

ZHANG, B. et al. Novel sulfonated carbonaceous materials from p-toluenesulfonic acid/glucose as a high-performance solid-acid catalyst. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 7, p. 629-632, 2010.

ZHANG, X. et al. Surface properties of activated carbon from different raw materials. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 22, n. 4, p. 483-486, 2012.

ZHAO, W. 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.

ZHAO, Y. et al. Preparation of a novel sulfonated carbon catalyst for the etherification of isopentene with methanol to produce tert-amyl methyl ether. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 9, p. 824-828, 2010.

ZHOU, W. et al. Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Phenolic Resin with a Pendant Sulfonic Acid Group. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 22, p. 4801-4807, 2001.