



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AVANÇOS EM CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS DERIVADOS DE
CARBONO NA VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE BIOMASSA

FLAVIANA CAMPOS PAMPLONA RIBEIRO
DOUTORADO

Manaus/AM
Julho/2023

FLAVIANA CAMPOS PAMPLONA RIBEIRO

AVANÇOS EM CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS DERIVADOS DE
CARBONO NA VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE BIOMASSA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal do Amazonas
como parte do requisito para a obtenção do título de
Doutora em Química.

LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA

Orientador

MARCOS DE OLIVEIRA JUNIOR

Coorientador

Manaus/Am
Julho/2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

R484a Ribeiro, Flaviana Campos Pamplona
Avanços em catalisadores sólidos ácidos derivados de carbono
na valorização de resíduos de biomassa / Flaviana Campos
Pamplona Ribeiro . 2023
120 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Luiz Kleber Carvalho de Souza
Coorientador: Marcos de Oliveira Junior
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. Catalisadores ácidos sustentáveis. 2. Método one-pot. 3.
Resíduos do açaí. 4. Guaraná. 5. Biomassa. I. Souza, Luiz Kleber
Carvalho de. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

AVANÇOS EM CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS DERIVADOS DE
CARBONO NA VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE BIOMASSA

FLAVIANA CAMPOS PAMPLONA RIBEIRO

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutora em Química.

Aprovada em 28 de julho de 2023.

Documento assinado digitalmente
 LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA
Data: 25/08/2023 18:16:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA (PPGQ/UFAM)

Presidente/Orientador



PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO (PPGQ/UFAM)

Membro interno



FLÁVIO AUGUSTO DE FREITAS (PPGQ/UFAM)

Membro interno



FRANCISCO XAVIER NOBRE (IFAM)

Membro externo

Documento assinado digitalmente
 CARLOS EMMERSON FERREIRA DA COSTA
Data: 28/08/2023 15:04:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

CARLOS EMMERSON FERREIRA DA COSTA (DQ/UFPA)

Membro externo

Universidade Federal do Amazonas

Manaus, 28 de julho de 2023

A todas as pessoas que tornaram possível a realização desse sonho, principalmente ao meu marido Rafael Dias do Nascimento, pela compreensão e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus e à Ciência pela oportunidade da vida e por continuar viva. Viva! Gratidão eterna.

Agradeço ao meu pai Raimundo Rosemiro Pamplona Ribeiro, não por ser somente meu genitor, mas por todos esses anos a que tem me tolerado, por seus incentivos principalmente na área de estudos e se hoje em dia estou onde estou, com certeza é um dos grandes responsáveis.

Agradeço também à minha mãe, Margarida Cutrim Campos, que durante anos sempre me tratou com muito carinho, incentivando-me nas horas que mais precisei e me dando apoio, enfim agradeço pelas suas qualidades que nunca faltaram como uma mãe exemplar.

Agradeço aos meus irmãos Fábio e Wagner, principalmente pelos vários momentos que passamos juntos, momentos felizes ou não, mas que sempre estiveram ao meu lado.

Agradeço à minha avó Jacytatá Pamplona Ribeiro (in memorian) que certamente foi uma pessoa extremamente importante na minha vida, pelo seu apoio, carinho, amizade e pela sua história de vida, um grande exemplo de perseverança.

À família Dias, por ter entrado na minha vida, especialmente ao meu marido Rafael Dias do Nascimento pelos momentos felizes que passei ao seu lado, nos momentos de tristeza me acolheu e principalmente ao incentivo nos estudos e que sem o seu apoio não seria possível a realização desse sonho.

Agradeço ao Prof. Dr. Luiz Kleber Carvalho de Souza por seus ensinamentos como orientador, amizade e momentos de descontração. Principalmente pela paciência.

Agradeço aos colegas de laboratório, Rayanne e Vanuza, pelo nosso trio formado de doutorandas. Não preciso dizer o quanto nossos momentos foram felizes, embora algumas vezes pensássemos que não íamos aguentar e cada uma dava força para as outras. Não posso esquecer do meu braço direito Jamily, companheira de todas as horas no laboratório.

À todos os amigos que conquistei durante a minha vida, principalmente a minha amiga Débora Pamplona, pelos momentos de cumplicidade, incentivo, carinho, confiança.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”
(Simone de Beauvoir)

RESUMO

Materiais de carbono são precursores eficientes para produção de catalisadores ácidos sólidos com potencial para substituir catalisadores homogêneos, como o ácido sulfúrico. Após tratamento podem apresentar propriedades físico-químicas atraentes, como estabilidade térmica, propriedades elétricas, superfície ácida, área superficial elevada e volume e distribuição de poros satisfatório. Também podem originar catalisadores de baixo custo, sustentáveis e eficientes, tais quais os catalisadores produzidos nesta pesquisa. Dessa forma este trabalho tem como objetivo produzir catalisadores ácidos sustentáveis derivados de resíduos de biomassa e aplicá-los na reação de esterificação. O capítulo 1 traz uma breve revisão dos materiais de carbono, assim como suas aplicações. Aborda os principais métodos de obtenção de biocarvão e hidrocarvão e a funcionalização com ácido sulfúrico empregada na pesquisa. O capítulo 2 descreve a produção de catalisadores sulfonados derivados dos resíduos do guaraná. A carbonização/sulfonação tradicional e carbonização hidrotermal *one-pot* foram usadas para sintetizá-los. Foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV-EDS), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adsorção-dessorção de N₂ e titulação de Boehm. A amostra *one-pot* CGH10* apresentou conversão de 96% na esterificação com catalisador 5% em massa, razão molar ácido oleico/metanol 1:12 a 100 °C por 1 h. No reuso manteve-se estável até o quarto ciclo, com 78%. Foi testado também na reação de esterificação de ácidos graxos livres (AGL) em resíduos de óleo de cozinha. Houve conversão máxima de AGL de 63% usando 5% em massa de catalisador, 2 h, razão molar óleo/metanol 1:12 e 75 °C. O capítulo 3 descreve produção de catalisadores sulfonados de esferas de carbono derivados dos resíduos do açaí, produzidos via carbonização hidrotermal com e sem uso de ácido cítrico como catalisador. Foram caracterizados por DRX, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), MEV-EDS, análise termogravimétrica e espectrometria de massas (TG-MS), FTIR e titulação de Boehm. A atividade catalítica foi testada até o quinto reuso empregando 5% de catalisador em massa, tempo de 1 h a 100 °C e razão molar de ácido oleico/metanol de 1:12. O catalisador CS.100-1 apresentou conversão de 91-88% até o quinto uso. Os parâmetros reacionais foram otimizados, porém não houve variação significativa na conversão de ácido oleico (89-93%). Os resultados apontam que a atividade catalítica está relacionada aos grupos sulfônicos

ancorados na superfície do catalisador. O uso dos resíduos de biomassa evita descarte de material em local impróprio. Além disso são catalisadores de produção rápida, de baixo valor econômico e simples com excelente atividade catalítica e reciclabilidade.

Palavras-chave: catalisadores ácidos sustentáveis, método *one-pot*, resíduos do açaí, guaraná, biomassa, esferas de carbono, carbonização hidrotermal.

ABSTRACT

Carbon materials are efficient precursors for the production of solid acid catalysts with the potential to replace homogeneous catalysts, such as sulfuric acid. After treatment, they can exhibit attractive physicochemical properties, such as thermal stability, electrical properties, acidic surface, high surface area, and satisfactory pore volume and distribution. They can also yield low-cost, sustainable, and efficient catalysts, much like the catalysts produced in this research. Thus, the aim of this work is to produce sustainable acid catalysts derived from biomass residues and apply them to the esterification reaction. Chapter 1 provides a brief review of carbon materials, as well as their applications. It covers the main methods of obtaining biochar and hydrochar, and the sulfuric acid functionalization employed in the research. Chapter 2 describes the production of sulfonated catalysts derived from guarana residues. Traditional carbonization/sulfonation and one-pot hydrothermal carbonization were used to synthesize them. They were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N₂ adsorption-desorption and Boehm titration. The one-pot sample CGH10* showed 96% conversion in the esterification with a 5% mass catalyst, oleic acid/methanol molar ratio of 1:12 at 100 °C for 1 hour. It remained stable up to the fourth cycle during reuse, at 78% conversion. It was also tested in the esterification reaction of free fatty acids (FFA) in waste cooking oil. A maximum FFA conversion of 63% was achieved using a 5% mass catalyst, 2 hours, an oil/methanol molar ratio of 1:12, and 75° C. Chapter 3 describes the production of sulfonated carbon sphere catalysts derived from acai berry residues, produced via hydrothermal carbonization with and without the use of citric acid as a catalyst. They were characterized by XRD, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), SEM-EDS, thermogravimetric-mass spectroscopy (TG-MS), FTIR, and Boehm titration. Catalytic activity was tested up to the fifth reuse, using a 5% mass catalyst, 1-hour reaction time at 100 °C, and an oleic acid/methanol molar ratio of 1:12. The CS.100-1 catalyst showed 91-88% conversion up to the fifth use. Reaction parameters were optimized, but there was no significant variation in oleic acid conversion (89-93%). The results indicate that catalytic activity is related to the sulfonic groups anchored on the catalyst's surface. The use of biomass residues prevents improper material disposal. Furthermore, these catalysts are

rapidly produced, economically valuable, and simple, exhibiting excellent catalytic activity and recyclability.

Keywords: Sustainable acid catalysts, one-pot method, biomass residues, carbon spheres, hydrothermal carbonization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina. Adaptado. Celulose ⁴ , hemicelulose ⁵ e lignina ⁴	22
Figura 1.2. Materiais de carbono e principais características. Fonte: próprio autor.	23
Figura 1.3. Microestruturas dos derivados de biomassa: (a) pólen de colza, (b) esporos do fungo <i>Ganoderma lucidum</i> , (c) membranas de casca de ovo de galinha (d) algodão, (e) amentilho de salgueiro, (f) bambu, (g) madeira, (h) palha de trigo, (i) esponja de bucha, (j) berinjela, (k) pólen de pinheiro e (l) fungos <i>Auricularia</i> . Licença Elsevier para uso da figura: 5606760546974.	25
Figura 1.4. Proposta de mecanismo para formação de biocarvão a partir de biomassa. Adaptado ¹⁹	28
Figura 1.5. Proposta de mecanismo para formação de hidrocarvão a partir de biomassa. Adaptado ¹⁹	29
Figura 1.6. Mecanismo de formação de hidrocarvão a partir de glicose. Adaptado ^{19,25} ...	31
Figura 1.7. Esfera de carbono derivada de resíduo de biomassa produzida por carbonização hidrotermal. Fonte: próprio autor.	32
Figura 1.8. Esquema de sulfonação de biocarvão para produção de catalisador ácido sólido. Fonte: próprio autor	33
Figura 1.9. Rota de produção de catalisadores sulfonados derivados de biomassa. Fonte: próprio autor	34
Figura 2.1. a) Curvas TG das amostras CG4, CG4* e CGH10*. b) Curvas DTG das amostras CG4, CG4* e CGH10*.....	49
Figura 2.2. Padrões de difração de raios-X de amostras preparadas usando diferentes métodos de síntese.	51
Figura 2.3. Espectros FTIR para as amostras CG4, CG4* e CG10*.....	53
Figura 2.4. a) Imagens MEV e EDS de CG4. b) Imagens MEV e EDS de CG4*. c) Imagens MEV e EDS de CG10*.....	55
Figura 2.5. Comparação de valores de conversão para amostras de catalisador ácido sólido usando reação de esterificação de ácido oleico. Cada ciclo de reação foi realizado a 100 °C por 1 h, usando 5% de carga de catalisador e uma proporção de ácido oleico para metanol de 1:12.	57
Figura 2.6. Comparação de valores de conversão para amostras de catalisador ácido sólido usando reação de esterificação de ácido oleico. Cada ciclo de reação foi realizado a 100 °C	

por 1 h, usando 5% de carga de catalisador e uma proporção de ácido oleico para metanol de 1:12.	58
Figura 2.7. Influência dos parâmetros de reação na reação de esterificação de AGL em óleo de cozinha residual usando CGH10*. a) A reação foi realizada por 1 h, usando carga de catalisador de 5% em massa e proporção de óleo para metanol de 1:12. b) A reação foi realizada a 75 °C por 1 h e proporção de óleo para metanol de 1:12. c) A reação foi realizada a 75 °C por 1 h, usando 5% em massa de carregamento de catalisador. d) A reação foi realizada a 75 °C, carga de catalisador de 5% em massa e proporção de óleo para metanol de 1:12.	60
Figura 2.8. Reciclo das amostras CG4*, CG5* e CG6* na reação de esterificação do ácido oleico. Cada ciclo de reação foi realizado a 100 °C por 1 h, usando 5% de carga de catalisador e uma proporção de ácido oleico para metanol de 1:12.	61
Figura 2.9. Reciclo das amostras CGH8*, CGH10*, CGH12* e CGH14* na reação de esterificação do ácido oleico. Cada ciclo de reação foi realizado a 100 °C por 1 h, usando 5% de carga de catalisador e uma proporção de ácido oleico para metanol de 1:12.....	62
Figura 2.10. a) Curvas TG das amostras CG4* e CG4*R. b) Curvas DTG das amostras CG4* e CG4*R. c) Curvas DTG dos catalisadores CGH10* e CGH10*R. d) Curvas DTG dos catalisadores CGH10* e CGH10*R.....	63
Figura 2.11. Reciclo do catalisador CGH10* na reação de esterificação de AGL. Cada ciclo de reação foi realizado a 75° C por 2 h, usando carga de catalisador de 5% e proporção de óleo para metanol de 1:12.....	64
Figura 3.1. a) Curvas TG e DTG das amostras HC, CSA e CS. b) Curvas TG e DTG das amostras CSA.80-1 e CSA.80-1R5. b) Curvas TG e DTG das amostras CS.100-1 e CS.100-1R5.	79
Figura 3.2. Espectros de massa de $m/z = 2$ (H_2) das amostras de hidrocarvão e catalisadores.....	84
Figura 3.3. Espectros de massa de $m/z = 16$ (CH_4) das amostras de hidrocarvão e catalisadores.....	85
Figura 3.4. Espectros de massa de $m/z = 18$ (H_2O) das amostras de hidrocarvão e catalisadores.....	85
.....	86
Figura 3.5. a) Espectros de massa de $m/z = 44$, b) $m/z = 28$, c) $m/z = 12$ e d) $m/z = 15$ (CO_2 , CO , C e CH_3^+) das amostras de hidrocarvão e catalisadores	86

.....	87
Figura 3.6. a) Espectros de massa de $m/z = 34$, b) $m/z = 60$ e c) $m/z = 66$ (H_2S , COS e SO_2) das amostras de hidrocarvão e catalisadores.....	87
Figura 3.7. a) Espectros de massa de $m/z = 30$, b) $m/z = 15$ e c) $m/z = 46$ ($HCOH$, OH^- e $HCOOH$) das amostras de hidrocarvão e catalisadores.....	88
Figura 3.8. Espectros de massa de $m/z = 26$ (C_2H_2) das amostras de hidrocarvão e catalisadores.....	88
Figura 3.9. Difração de raios-X dos hidrocarvões CSA e CS e dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1.	89
Figura 3.10. Espectros FTIR dos hidrocarvões, catalisadores sulfonados e catalisadores sulfonados reutilizados.	91
Figura 3.11. Espectros de XPS dos catalisadores. a) -d) Espectro C 1s dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1. b) -e) Espectro O 1s dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1. c) -f) Espectro S 2p dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1.....	93
Figura 3.12. Espectros de XPS. a) -b) Hidrocarvão CSA e c) -d) Hidrocarvão CS.....	94
Figura 3.13. a) Imagens MEV e análise EDS de CS. b) Imagens MEV e análise EDS de CS.100-1. c) Imagens MEV e análise EDS de CSA. d) Imagens MEV e análise EDS de CSA.80-1.	96
Figura 3.14. Mecanismo de formação de esferas de carbono. Adaptado de Li <i>et al.</i> ³⁴	97
Figura 3.15. Imagens de MEV de amostras de holocelulose carbonizadas hidrotermicamente. a, b, c, d, e) Amostras CSA carbonizadas por 2, 4, 6, 12, 24h. f, g, h) Amostras CS carbonizadas por 12, 24, 36 h.....	99
Figura 3.16 Imagens de MEV de amostras de biomassa bruta carbonizadas hidrotermicamente. a, b, c) Amostras carbonizadas com catalisador por 6, 12 e 24h. d, e, f) Amostras carbonizadas sem catalisador por 6, 12 e 24h.	100
Figura 3.17. Mecanismo de formação de esferas de carbono a partir de celulose. Adaptado de Sevilla <i>et al.</i> ³⁸	102
Figura 3.18. Comparação de rendimento de catalisadores usando reação de esterificação de ácido oleico. As reações foram realizadas em 100 °C por 1 h, usando 5% em peso de catalisador e ácido oleico/metanol na razão de 1:12. a) Catalisador CSA.80-1. b) Catalyst CS.100-1.....	105
Figura 3.19. Influência dos parâmetros reacionais na reação de esterificação de ácido oleico utilizando CS.100-1. a) Tempo 1 h, carga de catalisador 5% em massa e razão ácido	

oleico/metanol 1:12. b) Temperatura 75 °C, carga de catalisador 5% em massa e razão ácido oleico/metanol 1:12. c) Temperatura 75 °C, tempo 1 h e razão ácido oleico/metanol 1:12. d) Temperatura 75 °C, carga de catalisador 5% em massa e carga de catalisador 5% em massa.	107
Figura 3.20. a) Reciclo de CSA.80-1. b) Reciclo de CS.100-1. As reações foram realizadas a 100 °C por 1 h, usando 5% em peso de catalisador e razão molar de ácido oleico/metanol 1:12.	108
Figura 3.21. Densidade de sítios ácidos fortes a cada ciclo de uso dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Variação dos parâmetros para esterificação de AGL em resíduos de óleo de cozinha.....	48
Tabela 2.2. Intervalos de temperatura e as respectivas perdas de massa.....	50
Tabela 2.3. Propriedades ácidas dos catalisadores funcionalizados.....	56
Tabela 2.4. Parâmetros estruturais do catalisador ácido sólido.....	58
Tabela 2.5. Propriedades ácidas dos catalisadores funcionalizados reutilizados.....	63
Tabela 3.1. Perdas de massa em suas respectivas faixas de temperatura	81
Tabela 3.2 Fragmentos iônicos possíveis das emissões gasosas dos hidrocarbões e catalisadores sulfonados.....	83
Tabela 3.3. Composição química das amostras de hidrocarvão e catalisadores.....	95
Tabela 3.4. Propriedades ácidas dos catalisadores funcionalizados.....	103
Tabela 3.5 Propriedades ácidas dos catalisadores funcionalizados.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AGL – Ácidos graxos livres
- ATR – Reflexão total atenuada
- BET – Brunauer-Emmett-Teller
- BJH – Barrett-Joyner-Halenda
- CG4 – Biocarvão de resíduo de fruto de guaraná via pirólise a 400 °C
- CG4* – Catalisador de resíduo de fruto de guaraná carbonizado por pirólise a 400 °C
- CG5 – Biocarvão de resíduo de fruto de guaraná via pirólise 500 °C
- CG5* – Catalisador de resíduo de fruto de guaraná carbonizado por pirólise a 500 °C
- CG6 – Biocarvão de resíduo de fruto de guaraná via pirólise a 600 °C
- CG6* – Catalisador de resíduo de fruto de guaraná carbonizado por pirólise a 600 °C
- CGH10* – Catalisador de resíduo de fruto de guaraná via método *one-pot* a 100 °C
- CGH12* – Catalisador de resíduo de fruto de guaraná via método *one-pot* a 120 °C
- CGH8* – Catalisador de resíduo de fruto de guaraná produzido via método *one-pot* a 80 °C
- CHG14* – Catalisador de resíduo de fruto de guaraná via método *one-pot* a 140 °C
- CS – Hidrocarvão derivado de caroço de açaí produzido somente com água
- CS.100-1 – Catalisador derivado de caroço de açaí produzido somente em água e sulfonado a 100 °C por 1 h
- CS.60-1 – Catalisador derivado de caroço de açaí produzido somente em água e sulfonado a 60 °C por 1 h
- CS.80-1 – Catalisador derivado de caroço de açaí produzido somente em água e sulfonado a 80 °C por 1 h
- CS.80-2 – Catalisador derivado de caroço de açaí produzido somente em água e sulfonado a 80 °C por 2 h
- CS.80-4 – Catalisador derivado de caroço de açaí produzido somente em água e sulfonado a 80 °C por 4 h
- CSA – Hidrocarvão derivado de caroço de açaí produzido com ácido cítrico como catalisador
- CSA.100-1 – Catalisador derivado de caroço de açaí produzido com ácido cítrico e sulfonado a 100 °C por 1 h
- CSA.60-1 – Catalisador derivado de caroço de açaí produzido com ácido cítrico e sulfonado a 60 °C por 1 h

CSA.80-1 – Catalisador derivado de caroço de açaí produzido com ácido cítrico e sulfonado a 80 °C por 1 h

CSA.80-2 – Catalisador derivado de caroço de açaí produzido com ácido cítrico e sulfonado a 80 °C por 2 h

CSA.80-4 – Catalisador derivado de caroço de açaí produzido com ácido cítrico e sulfonado a 80 °C por 4 h

DRX – Difração de raios-X

DTG – Termogravimétrica derivada

EDS – Espectroscopia de raio-X por energia dispersiva

FTIR – Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier

HMF – Hidroximetilfurfural

HMT – Hexametiltetramina

HTC – Carbonização hidrotermal

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

ONU – Organização das Nações Unidas

POA's – Processos oxidativos avançados

TG/MS – Termogravimétrica/ Espectroscopia de massa

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	21
1.1 INTRODUÇÃO	21
1.2 MATERIAIS DE CARBONO DERIVADOS DE BIOMASSA E SUAS APLICAÇÕES.....	23
1.3 CATALISADORES ÁCIDOS SÓLIDOS.....	27
1.3.2 Hidrocarvão	29
1.3.3 Funcionalização	32
OBJETIVOS.....	38
1.3 Objetivo geral	38
1.4 Objetivos específicos	38
CAPÍTULO 2	41
2.1 INTRODUÇÃO	42
2.2 EXPERIMENTAL.....	44
2.2.1 Materiais.....	44
2.2.2 Síntese de catalisadores ácidos sólidos à base de carbono.....	44
2.2.2.1 Sulfonação tradicional.....	45
2.2.2.2 Sulfonação <i>one-pot</i>	45
2.2.3 Caracterização dos catalisadores.....	45
2.2.4 Esterificação do ácido oleico	46
2.2.5 Esterificação de AGL.....	47
2.2.6 Reutilização do catalisador	48
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
2.3.1 Caracterização estrutural dos materiais de carbono sintetizados	48
2.3.1.1 Análise térmica.....	48
2.3.1.2 Difração de raios-X	51
2.3.1.3 FTIR	52
2.3.1.4 MEV – EDS	53
2.3.1.5 Método de titulação de Boehm	55
2.3.2 Desempenho catalítico dos catalisadores de carbono derivados de biomassa	56
2.3.2.1 Esterificação do ácido oleico	56
2.3.2.2 Esterificação de AGL	58
2.3.3 REUTILIZAÇÃO DE CATALISADOR.....	60

2.3.3.1 Esterificação do ácido oleico	60
2.3.3.2 Esterificação de AGL	63
2.4 CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS.....	65
CAPÍTULO 3	70
3.1 INTRODUÇÃO	71
3.2 EXPERIMENTAL	74
3.2.1 Materiais.....	74
3.2.2 Síntese de catalisador ácido sólido.....	74
3.2.2.1 Remoção de lignina.....	74
3.2.2.2 Carbonização hidrotermal	75
3.2.2.3 Funcionalização.....	75
3.2.3 Caracterização do catalisador.....	76
3.2.4 Esterificação de ácido oleico.....	77
3.2.5 Reuso de catalisador.....	77
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
3.3.1 Caracterização dos materiais de carbono sintetizados	77
3.3.1.1 Análise térmica.....	77
3.3.1.1.1 TG-MS	83
3.3.1.2 DRX	89
3.3.1.3 FTIR	90
3.3.1.4 XPS	92
3.3.1.5 MEV-EDS	95
3.3.1.5.1 Efeito do tempo de carbonização hidrotermal na formação das esferas	98
3.3.1.6 Titulação Boehm	102
3.3.1.7 Remoção de lignina dos resíduos	103
3.3.2 Performance catalítica de catalisadores derivados de biomassa	104
3.3.2.1 Otimização das condições de reação de esterificação	105
3.3.3 Reuso de catalisador.....	107
3.3.3.1 Análise de conversão de ácido oleico	108
3.3.3.2 Análise de sítios ácidos	110
3.4 CONCLUSÃO	112
REFERÊNCIAS.....	113
CONSIDERAÇÕES FINAIS	118

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento populacional provocou aumento da demanda energética e essa por sua vez tem aumentado o uso de fontes de energia não renováveis, como os combustíveis fósseis. O uso destes combustíveis contribui para aumento nas emissões de gases tóxicos e nocivos como N_xO_y , CO, SO_2 e CO_2 . Fontes de energia não renováveis têm intensificado a emissão de gases de efeito estufa, como o CO_2 , que vem aumentando a temperatura global, levando a mudanças climáticas provavelmente irreversíveis no mundo ¹. Os danos ambientais em decorrência da queima desses combustíveis e escassez de energia fóssil tem contribuído de forma negativa para a exploração de tecnologias de conversão de energia alternativa, com preço acessível e substitutos ecologicamente corretos ². As energias renováveis são importantes recursos para o desenvolvimento sustentável da sociedade.

Diferente dos combustíveis fósseis, que são fontes não renováveis e com reservas limitadas, as energias renováveis usam fontes de energias abundantes e que constantemente se renovam no planeta. São exemplos de energia renovável a energia eólica, solar, hídrica, oceânica, hidrogênio e biomassa. A biomassa, entre todas as fontes de energia renovável, é a mais versátil. Bioenergia, como também é conhecida, no setor energético pode ser empregada para produção de combustíveis, eletricidade e calor. Porém é a única fonte de energia renovável contendo carbono. Com uma composição rica em carbono oriundo de fotossíntese pode ser transformada em biocombustível e/ou em materiais de carbono com alto valor agregado.

Cresce o número de estudos na área para encontrar precursores de carbono, que sejam de baixo custo e de alta disponibilidade, com intuito de reduzir custos de produção e mitigar problemas ambientais. Destinar grandes áreas de plantação para extração de biomassa para essa finalidade, tampouco é viável econômica e ambientalmente. Dessa forma, estudos estão sendo direcionados para o reaproveitamento dos resíduos de biomassa como precursores de materiais de carbono, principalmente os resíduos agrícolas, com alto teor de carbono. Biomassa é um termo amplo que se refere a vários tipos de materiais orgânicos. A biomassa de origem vegetal é denominada de lignocelulósica e é composta

principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (Figura 1.1). A celulose (teor na biomassa de 13 – 51%) é um biopolímero de cadeia linear com unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β -1,4. Os grupos hidroxila formam ligações inter e intramoleculares nas cadeias de celulose, fortalecendo as cadeias e compactando a celulose em uma estrutura cristalina. A hemicelulose (teor na biomassa de 6 – 37%) são polissacarídeos de baixo peso molecular de estrutura amorfa constituída de várias unidades de monossacarídeos (pentoses e hexoses) intercaladas às microfibrilas de celulose conferindo elasticidade a parede celular. A lignina (teor na biomassa de 14 – 37%) é um polímero polifenólico tridimensional amorfo, ligado covalentemente às cadeias de hemicelulose, formando um complexo de lignina-carboidrato, conferindo força e rigidez à parede celular. Outros componentes como amido, proteína, gordura e extrativos são encontrados em menor quantidade (<10%)³.

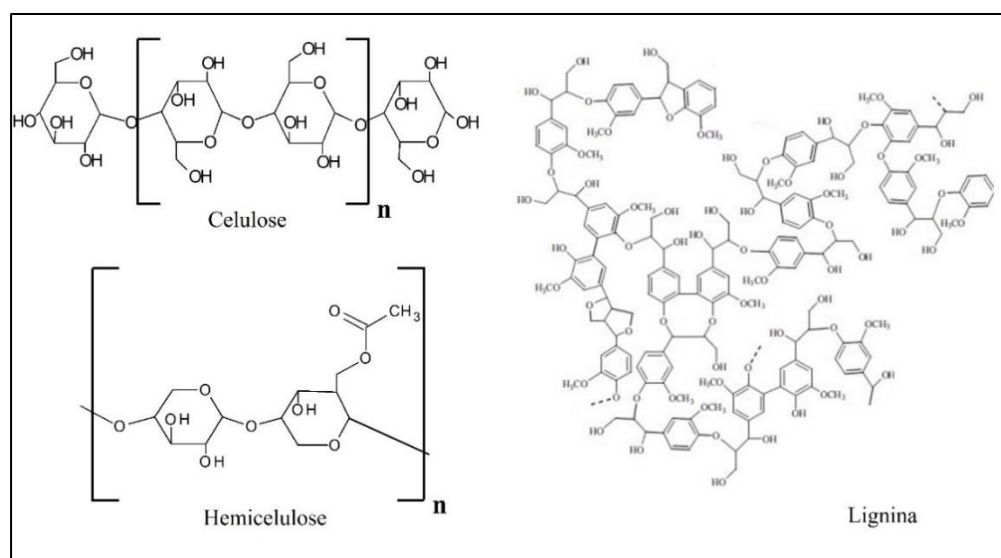


Figura 1.1. Estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina. Adaptado. Celulose⁴, hemicelulose⁵ e lignina⁴.

A quantidade de cada componente ligninocelulósico é bem variável e depende do tipo de biomassa e em menor extensão da parte da planta estudada. Phang *et al.*⁶ lista a quantidade relativa de celulose, hemicelulose e lignina para os resíduos de biomassas mais estudados na literatura. Para exemplificar as folhas de dendê possuem em média 34% de celulose, 22% de hemicelulose e 44% de lignina. Casca de soja é rica em celulose (66%), com menores teores de hemicelulose (27%) e lignina (6%). O pé de milho tem alto teor de hemicelulose (48%) e celulose (44%) e baixo teor de lignina (8%).

Estes biopolímeros possuem composição rica em carbono sendo adequados para síntese de diversos materiais de carbono, que sob tratamento químico ou físico podem

adquirir propriedades físico-químicas excelentes para serem empregados em diferentes áreas, como a adsorção, catálise, fotocatálise, células de combustíveis, entre outras.

1.2 MATERIAIS DE CARBONO DERIVADOS DE BIOMASSA E SUAS APLICAÇÕES

Grafite, grafeno, fulereno, nanotubos de carbono, carbono amorfo são alguns exemplos de materiais carbonáceos que podem ser obtidos da biomassa (Figura 1.2). Basicamente todos os tipos de biomassa, incluindo plantas, animais e microrganismos podem ser considerados precursores para a produção de materiais de carbono, devido a abundância, disponibilidade, baixo custo, renovabilidade e sustentabilidade. Além disso, a biomassa possui naturalmente estrutura porosa 3D hierárquica e sob condições adequadas tende a produzir materiais carbonáceos de estrutura semelhante ⁷. Uma estrutura de poros desenvolvida é benéfica para o alto desempenho do material de carbono. A microporosidade (poros < 2 nm) favorece a formação de materiais com elevada área superficial, porém dificulta a difusão e o transporte de espécies químicas. Por outro lado, mesoporos (2 – 50 nm) auxiliam a difusão e o transporte dessas espécies, porém reduz a área superficial. Os macroporos (> 50 nm) são necessários quando as taxas de difusão são elevadas. A distribuição de poros deve ser ajustada de acordo com a finalidade do material de carbono ⁸.

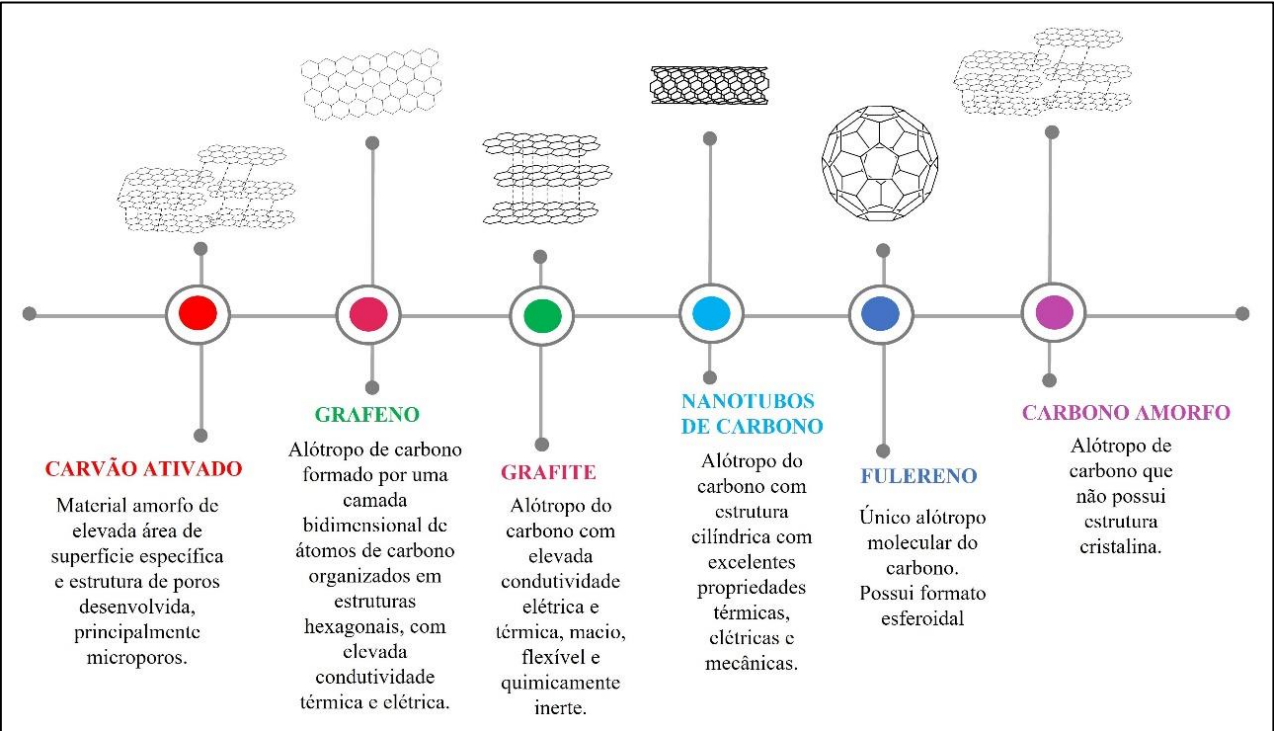


Figura 1.2. Materiais de carbono e principais características. Fonte: próprio autor.

A composição da biomassa auxilia na formação de poros durante a formação de compostos carbonáceos. A celulose e a hemicelulose possuem grupos hidroxilas em abundância e durante a pirólise desses componentes em uma atmosfera inerte, entre 200 – 350 °C para a hemicelulose e 290 – 400 °C para celulose, os grupos hidroxil são degradados em compostos voláteis, como H₂O, CO, CO₂, CH₄, facilitando o desenvolvimento de estruturas de poros. Além disso anéis aromáticos podem ser formados durante as reações de desidratação, desidrogenação e aromatização. Já a lignina apresenta estrutura predominantemente aromática e possui intervalo de temperatura de pirólise mais ampla, de 140 a 900 °C. Precursores com elevada concentração de hidrocarbonetos aromáticos são potencialmente grafitáveis. Dessa forma materiais de carbono derivados de celulose e lignina são caracterizados por poros hierárquicos e alto grau de grafitação, respectivamente ⁹. Portanto a estrutura porosa e o grau de grafitação podem ser ajustados de acordo com a proporção de celulose, hemicelulose e lignina na biomassa utilizada.

Outro fator que pode determinar a morfologia e a propriedade físico-químicas dos materiais de carbono é a microestrutura original da biomassa. Por exemplo estruturas vasculares e macro/mesoporos podem ser usados como biomodelos. Alguns componentes químicos como proteínas, fosfolipídios, aminoácidos e sulfetos auxiliam na dopagem *in situ* ⁹. A dopagem *in situ* ou autodopagem é comumente realizada com precursor com alto teor de heteroátomo como o nitrogênio e as biomassas são formadas naturalmente por proteínas. O efeito pode ser intensificado com biomassas, por exemplo, que possuem substâncias ricas em nicotina, como o tabaco ¹⁰.

As microestruturas naturalmente presentes nas biomassas podem permanecer ou serem aperfeiçoadas nos materiais de carbono derivados. A Figura 1.3 mostra as microestruturas abundantes nos materiais de carbono derivados de biomassa. Esferas de carbono (Figura 1.3a e 1.3b), fibras de carbono (Figura 1.3c), tubos de carbono (Figuras 1.3d-1.3i), folhas de carbono (Figura 1.3j) e materiais de carbono tipo favo de mel (Figuras 1.3k e 1.3l) ⁹.

A maioria das biomassas lignocelulósicas duras mantem sua estrutura porosa mesmo em altas temperaturas de carbonização. Identificar previamente as estruturas naturais é apropriado para preparar materiais de carbono com morfologia e estruturas desejadas. O método que aproveita as estruturas intrínsecas das biomassas é denominado *bio-template*. Amentilhos de salgueiro, bambu, madeira e palha, por exemplo, possuem estrutura tubular natural e são mais bem aproveitadas para produção de tubos de carbono. Metais como Na,

Mg, Ca e principalmente K podem atuar como agentes no desenvolvimento de poros ¹⁰. Apesar das vantagens é um método limitante, pois pode ser necessário estratégia de reestruturação para modificação da microestrutura original da biomassa.

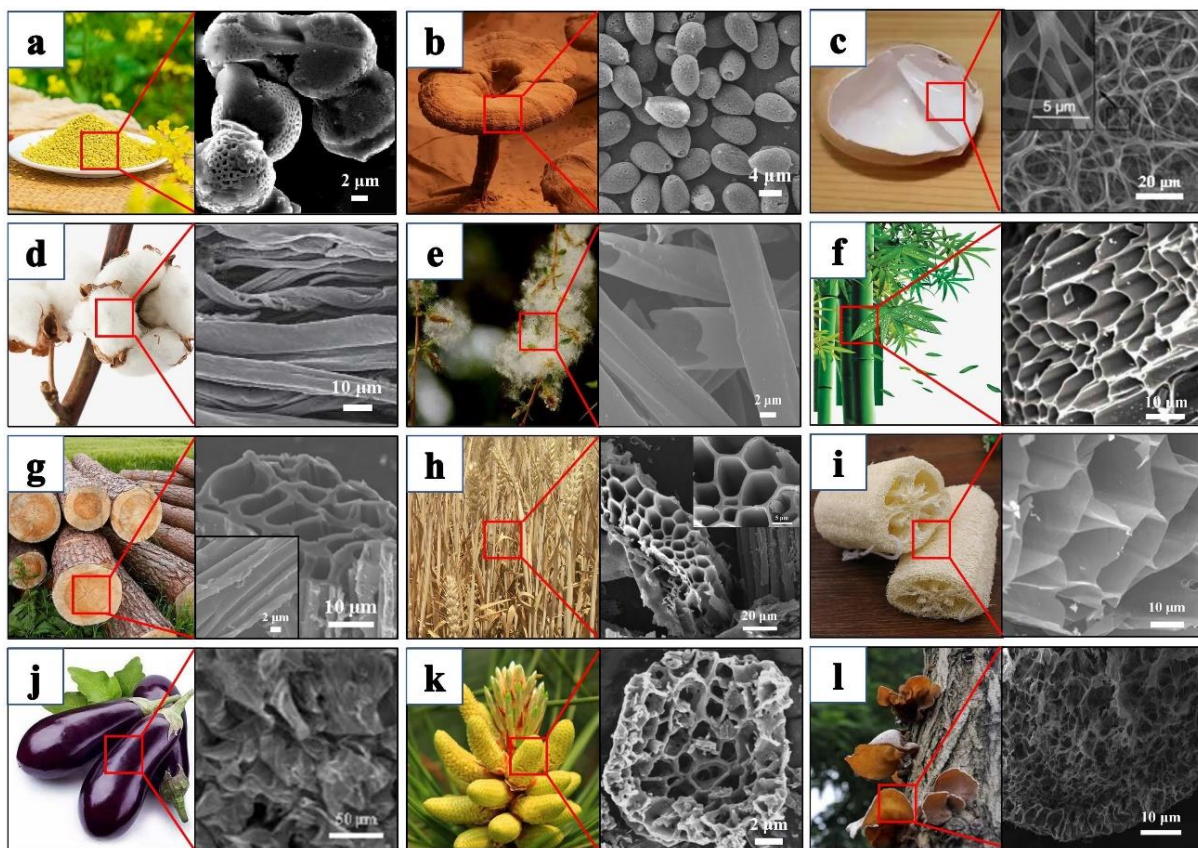


Figura 1.3. Microestruturas dos derivados de biomassa: (a) pólen de colza, (b) esporos do fungo *Ganoderma lucidum*, (c) membranas de casca de ovo de galinha (d) algodão, (e) amentilho de salgueiro, (f) bambu, (g) madeira, (h) palha de trigo, (i) esponja de bucha, (j) berinjela, (k) pólen de pinheiro e (l) fungos *Auricularia*. Licença Elsevier para uso da figura: 5606760546974.

A diversidade na morfologia e propriedades físico-químicas dos materiais de carbono derivados de biomassa permite ampla aplicação. Zhao *et al.* ¹¹ prepararam materiais de carbono microporosos a base de lignina de licor negro pelo método de ativação química com ZnCl_2 e KOH para captura de CO_2 . As melhores propriedades texturais se deu por ativação de KOH, formando material com estrutura de carbono desordenada, com área superficial BET de $1336,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e os microporos ocupando 93,2% do volume de poros. O melhor desempenho foi alcançado com adsorção de $5,20 \text{ mmol g}^{-1}$ a 0°C , $3,6 \text{ mmol g}^{-1}$ a 25°C e $2,23 \text{ mmol g}^{-1}$ a 50°C sob pressão parcial de CO_2 de 100 kPa. Ma *et al.* ¹² produziram carbonos porosos derivados de casca de avelã co-dopados com nitrogênio e enxofre, usando como agente dopante a tioureia e ativados com KOH. A ativação com KOH formou material de carbono predominantemente microporoso, com área superficial BET de $2181 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e os

microporos estreitos (<1 nm) ocupando 80% do volume total de poros. O melhor desempenho foi alcançado com adsorção de CO₂ de 4,30 e 6,44 mmol g⁻¹a 100 kPa, 25 °C e 0 °C, respectivamente.

O mercúrio é um poluente altamente tóxico e potencialmente acumulativo no ambiente e seres vivos (bioacumulação) e comumente liberado em indústrias de queima de carvão. Com intuito de reduzir essas emissões de mercúrio Wang *et al.* ¹³ produziram um material de carbono poroso em camadas derivados de resíduos alimentares para remoção de mercúrio em gases de combustão. Com elevada área de superfície (2925 m² g⁻¹) possui mesoporos pequenos (0,4 – 5 nm) e apresentou desempenho excelente com remoção de 100 % de mercúrio em 5 processos sucessivos de adsorção e dessorção sob temperatura de 150 °C.

Usados para remoção de poluentes ou contaminantes por adsorção materiais de carbono também podem ser sintetizados para serem empregados em fotocatalise, em processos oxidativos avançados (POA's). Martin-Martinez ¹⁴ produziram catalisadores obtidos a partir de caroços de pêssgo testados na oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio de soluções concentradas de 4-nitrofenol (5 g L⁻¹). Os resíduos do fruto do pêssgo foram ativados com H₃PO₄ e carbonizados sob fluxo de ar a 400 °C e posteriormente carbonizados em atmosfera inerte a 800 °C para melhorar o desempenho do catalisador na oxidação de efluentes com alta concentração de poluentes.

No setor energético os materiais de carbono, como por exemplo carbonos 2D derivados da pirólise de biomassa ¹⁵, podem constituir materiais de eletrodo promissores para dispositivos de armazenamento e conversão de energia eletroquímica de alto desempenho. Com propriedades texturais e físico-químicas ajustáveis podem adquirir alta área superficial, distribuição e volume de poros e abundantes sítios ativos. São exemplos de dispositivos baterias (íon lítio, lítio-enxofre, sódio/potássio, metal-ar etc.) e supercapacitores.

Com propriedades texturais e química de superfície ajustáveis os materiais de carbono são muito utilizados como catalisadores heterogêneos ou suporte de catalisadores. A seção a seguir abordará os principais métodos de produção de materiais carbonáceos para uso como catalisadores e técnicas de funcionalização para obtenção de materiais com superfície de elevada concentração de sítios ativos.

1.3 CATALISADORES ÁCIDOS SÓLIDOS

Os resíduos de biomassa são matérias-primas com alto teor de carbono que podem ser usadas para fabricação de catalisadores de baixo custo. A transformação desses resíduos em material carbonáceo ocorre primeiro por carbonização, para introdução de grupos funcionais apropriados. Os processos mais comuns de produção de material carbonáceo derivado de biomassa são a pirólise e a carbonização hidrotermal. Posteriormente os materiais de carbono podem ser funcionalizados por sulfonação com ácido sulfúrico para ancoragem de grupos sulfônicos, modificando as propriedades físico-químicas da superfície do biocarvão ou hidrocarvão para produção de catalisadores ácidos sólidos.

1.3.1 Biocarvão

A biomassa e seus resíduos podem ser submetidos a processos termoquímicos para produção de materiais de alto valor agregado. O biocarvão (Figura 1.4), por exemplo, é uma substância sólida rica em carbono com alto grau de aromatização. Ele pode ser produzido a partir da carbonização da biomassa lignocelulósica residual por pirólise, torrefação e gaseificação em ambiente controlado, na ausência ou reduzida quantidade de oxigênio ¹⁶.

Existem outros processos termoquímicos no qual a biomassa é convertida em produtos sólidos, líquidos e gasosos. A combustão, que é um processo de oxidação exotérmica na presença de gás oxigênio em elevadas temperaturas (700 – 1400 °C) não é um método eficiente para produção de biocarvão, uma vez que a maior parte do carbono da biomassa é convertida em gás carbônico. A gaseificação ocorre em torno de 800 °C sob atmosfera limitada de gás oxigênio e durante sua combustão incompleta libera gases como monóxido de carbono, gás hidrogênio, gás carbônico e gás nitrogênio, além de água (figura 1.4). A maior parte do carbono presente é liberado na forma de gás carbônico e monóxido de carbono. Ambos os processos possuem baixo rendimento na produção de materiais de carbono ¹⁷.

A pirólise é um processo de decomposição térmica realizada na ausência de gás oxigênio e converte biomassa em três frações de produtos: biocarvão, vapores condensáveis (bio-óleo) e produtos gasosos não condensáveis. As pirólises geralmente ocorrem entre 300 e 700 °C e corresponde a técnica mais viável para produção de biocarvão e bio-óleo ¹⁸. Porém

a pirólise lenta, que promove a decomposição química da biomassa em temperaturas moderadas na faixa de 350 – 550 °C em atmosfera inerte produz biocarvão com melhor rendimento (30%), enquanto a pirólise rápida possui rendimento de 12% e o processo de gaseificação rende cerca de 10%. Temperaturas mais baixas e taxas de aquecimento baixas (longos tempos de pirólise) tendem a aumentar a produção de biocarvão. Altas temperaturas e taxas de aquecimento baixas (longos tempos de pirólise) favorecem produção de gás e quando ocorre em temperaturas moderadas e em curto tempo tendem a produzir líquidos ¹⁷.

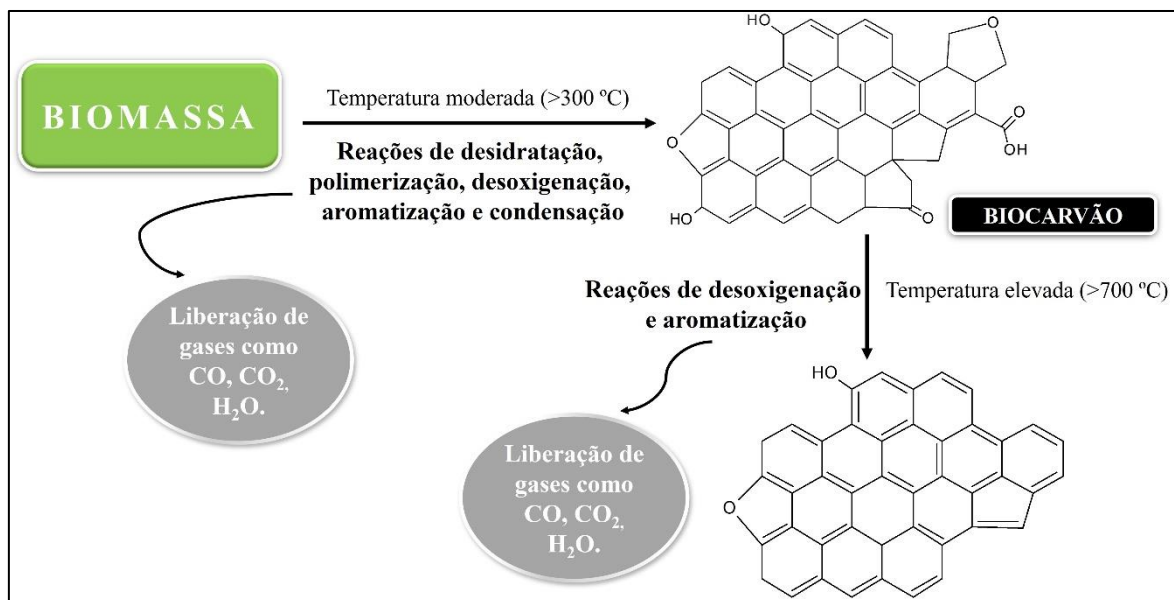


Figura 1.4. Proposta de mecanismo para formação de biocarvão a partir de biomassa. Adaptado ¹⁹.

O teor de umidade da biomassa também é levado em consideração na escolha do melhor método de produção de biocarvão. Biomassas com elevados teores de umidade (>70%) consomem mais energia para compensar o aumento no calor de vaporização durante o aquecimento durante a pirólise. Além disso os gases produzidos durante a pirólise são diluídos pelo excesso de vapor d'água, tornando o valor calorífico menor ¹⁷. O ideal é que a biomassa possua em média 10% de umidade para um processo mais eficiente.

Os materiais de carbono resultantes de pirólise possuem superfície com grupos funcionais **-OH** e **-COOH**, assim como qualquer material orgânico carbonizado por pirólise ²⁰. A eliminação desses grupos, caso necessário, ocorre por elevada temperatura de carbonização (Figura 1.4). Elevadas temperaturas de carbonização (>800 °C) geram materiais de carbono de alto grau grafitico, com alta condutividade elétrica. Biocarvões com temperatura de pirólise < 500 °C praticamente não apresentam propriedades elétricas ²¹.

As propriedades dos biocarvões, como concentrações dos elementos químicos presentes, densidade, porosidade e pH estão relacionadas com o tipo de biomassa precursora selecionada, técnica de pirólise e principalmente pelos parâmetros reacionais usados durante a produção do biocarvão. Fatores como teor de umidade e tamanho de partícula, condições de reação (temperatura de reação, tempo de reação, taxa de aquecimento) influenciam diretamente nas características do produto. Apesar disso, a seleção do precursor geralmente se dá pela disponibilidade da biomassa no local de produção do biocarvão, visando principalmente redução de custos com transporte ¹⁷.

1.3.2 Hidrocarvão

A carbonização hidrotermal converte biomassa em três tipos de produtos, que dependem da temperatura de carbonização. Em temperaturas mais baixas ($T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) produz hidrocarvão (Figura 1.5) como produto primário; em $400\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ tem-se hidrocarboneto líquido como produto primário (bio-óleo) e o processo também é conhecido como liquefação hidrotérmica; há formação de gases como produto primário quando ocorre no estado supercrítico da água ($T > 374\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P \geq 22,1\text{ Mpa}$) e o processo também é denominado de gaseificação hidrotérmica ²⁰.

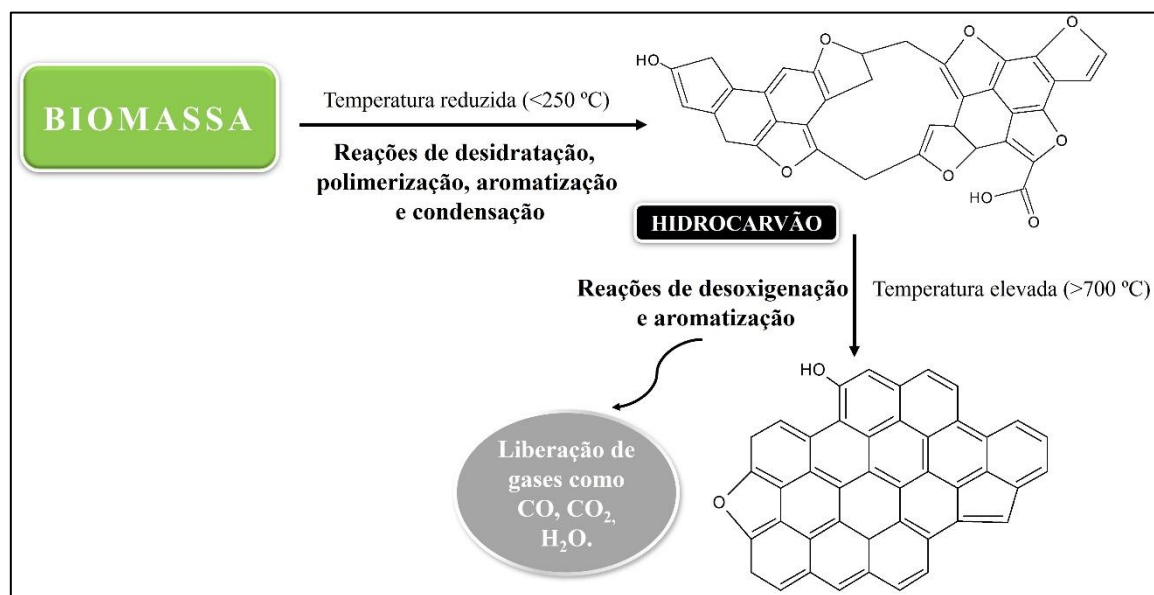


Figura 1.5. Proposta de mecanismo para formação de hidrocarvão a partir de biomassa. Adaptado ¹⁹.

Hidrocarvão (Figura 1.5) é outro material de carbono que pode ser produzido a partir de resíduos de biomassa. Ele é obtido por carbonização hidrotermal utilizando água em condições subcríticas (180 – 250 °C) como solvente e reagente ²². A carbonização

hidrotermal pode converter biomassa residual em materiais de superfície rica em grupos funcionais (por exemplo -OH, C=O e -COOH) e estruturas de carbono porosas, com teor de carbono de 60 – 70% em massa. Por usar solvente não tóxico, abundante e acessível tem crescido o interesse na área de produção de hidrocarvão, em contraste a síntese via pirólise. Além disso as temperaturas moderadas da carbonização hidrotermal têm baixo consumo de energia ²³.

Comparado com a pirólise a carbonização hidrotermal possui várias vantagens. Não há necessidade de pré-tratamento na amostra, como secagem, com consumo intensivo de energia; as condições reacionais são mais moderadas, uma vez que a carbonização hidrotermal ocorre em temperaturas mais baixas; uma parte da energia de combustão dos açúcares pode ser liberada pelo processo durante a formação de carbonos condensados; o hidrocarvão possui teor reduzido de cinzas, alto teor de carbono, maior poder calorífico e densidade de energia ²⁴. Não são propensos a autoignição e a carbonização hidrotermal não produz grandes quantidades de gases nocivos durante o processo ²⁵.

Solventes, além da água, podem ser empregados na carbonização hidrotermal. Podem ser usadas soluções ácidas, alcalinas ou iônicas para melhorar o teor de carbono, poder calorífico e a reatividade do hidrocarvão, assim facilita a degradação de carboidratos e remove minerais formadores de cinzas. Íons H⁺ ou OH⁻ podem fornecer rotas reacionais diferentes ou acelerar a velocidade da reação, devido ao aumento da força iônica ²⁶.

Embora a biomassa possa ser convertida em hidrocarvão, nem toda biomassa pode ser carbonizada para produzir hidrocarvão. Por exemplo Simsir *et al.* ²⁷ estudaram a carbonização hidrotérmica de glicose, celulose, quitina, quitosana e cavacos de madeira a 200 °C nos tempos de 6 a 48 h. Em diferentes tempos de carbonização houve produção de hidrocarvão derivado de madeira, celulose e quitosana, evidenciada pela formação de esferas de carbono de diferentes tamanhos. No entanto, a quitina aparentemente não sofreu carbonização hidrotérmica. A alta estabilidade térmica de estrutura da quitina, em função do grupo funcional amida, impediu que a quitina fosse convertida em hidrocarvão a 200 °C ²⁷.

Alguns fatores como tipo de biomassa, pH, temperatura, tempo de reação e proporção de biomassa para água influenciam na morfologia e propriedades físico-químicas dos hidrocarvões produzidos. O aumento de temperatura e tempo de carbonização aumentam a porcentagem de carbono fixo no hidrocarvão, ao mesmo tempo que reduz o rendimento da carbonização hidrotermal ²⁴. Da mesma forma o pH baixo inicial tende a reduzir o rendimento da carbonização.

O mecanismo do processo de carbonização hidrotermal possui vários estágios de reações consecutivas e simultâneas. Considerando um monossacarídeo como a glicose a decomposição em condições subcríticas começa com a desidratação e condensação retroaldol. Em temperaturas $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a desidratação é favorecida. Antes da desidratação da glicose, acredita-se que ela se isomeriza em frutose e a medida em que a frutose é formada ela sofre desidratação, com formação de hidrometilfurfural (HMF) e liberação de três moléculas de H_2O . Dessa forma o HMF atua como monômero primário e sofre diversas reações de polimerização e policondensação que levam a formação de rede de carbono aromático do tipo polifurânico (Figura 1.6). Porém uma fração de HMF pode degradar e produzir ácido levulínico e ácido fórmico. No entanto a aromatização depende da temperatura de carbonização hidrotermal ²⁵.

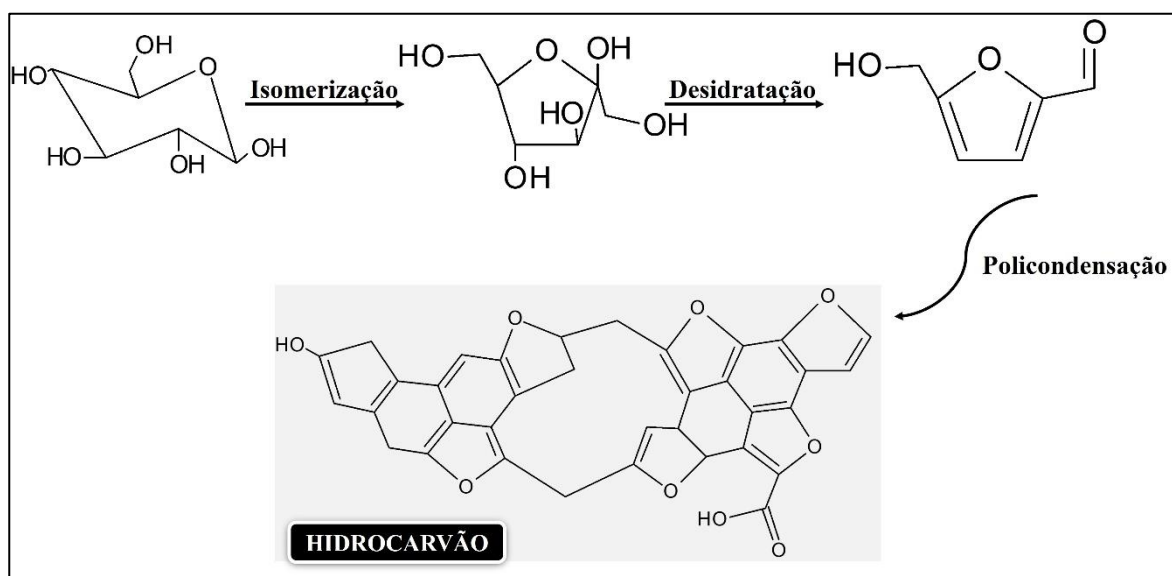


Figura 1.6. Mecanismo de formação de hidrocarbvão a partir de glicose. Adaptado ^{19,25}.

Para estruturas mais complexas, como os polissacarídeos, a degradação é iniciada pela hidrólise para formação de monossacarídeos. Esses monossacarídeos podem ainda de decompor em ácidos orgânicos, como ácido acético, láctico, propenoico, levulínico e fórmico, em vez de HMF. Os ácidos produzidos podem, inclusive, posteriormente atuar como catalisadores para degradação de polissacarídeos, tornando a carbonização hidrotermal um processo autocatalítico ²⁵. Não há um mecanismo claro e as reações não são totalmente conhecidas, pois além das inúmeras reações consecutivas e simultâneas possíveis para um mesmo precursor, como por exemplo a glicose, fatores como concentração, pH, temperatura e tempo de reação influenciam todo o sistema ²⁸.

A conversão/degradação de estruturas como celulose, lignina ou biomassa lignocelulósica é mais difícil, pois não sofrem degradação em temperaturas baixas ($T < 180$ °C). Recomenda-se uso de catalisadores ou remoção de lignina²⁵. A lignina é parcialmente degradada nas condições reacionais empregadas na carbonização hidrotermal e impede que a holocelulose (celulose + hemicelulose) seja convertida em hidrocarvão. Portanto, a remoção de lignina facilita a produção de hidrocarvão, evitando condições mais drásticas de carbonização, como aumento de temperatura ou tempo de reação. Ainda é um desafio a produção de hidrocarvão derivado de biomassa bruta com propriedades físico-químicas semelhantes ao hidrocarvão derivado de glicose²⁴.

Os hidrocarvões, principalmente os derivados de carboidratos, tendem a formar partículas de forma esférica (Figura 1.7). As esferas de carbono possuem estabilidade estrutural adequada, alta relação superfície/volume e espaços vazios para acomodar elementos, como por exemplo íons metálicos e outros. Como suporte de catalisador heterogêneo supera os materiais não esféricos convencionais, pois fornece difusão e transferência mais rápida de reagentes e produtos e oferece boa acessibilidade aos poros²⁹. Além disso a morfologia das esferas de carbono pode ser ajustada pelo controle das condições experimentais, como temperatura de carbonização, tempo de reação, tipo e concentrações dos precursores.

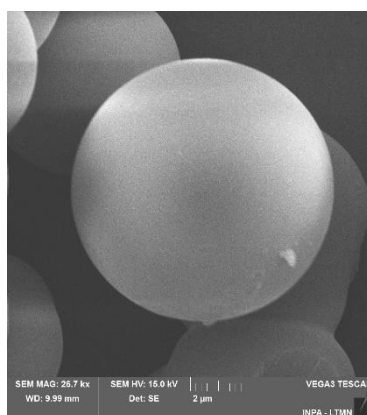


Figura 1.7. Esfera de carbono derivada de resíduo de biomassa produzida por carbonização hidrotermal. Fonte: próprio autor.

1.3.3 Funcionalização

Biocarvões ou hidrocarvões podem ser funcionalizados com ácidos dando origem aos catalisadores ácidos sólidos. A funcionalização ácida geralmente ocorre com uso de ácido sulfúrico concentrado como agente de sulfonação (Figura 1.8). Catalisadores

sulfonados a base de carbono possuem geralmente alta densidade de grupos sulfônicos (sítios ativos) ancorados na superfície e estes são os principais responsáveis pela atividade catalítica desses materiais ²⁰. Na reação de sulfonação ocorre a oxidação dos anéis de carbono aromáticos, no qual os grupos sulfônicos são ligados covalentemente ao carbono via substituição eletrofílica, assim como a ocorrência de outras reações secundárias, como oxidação e desidratação ²². Além disso, outros grupos oxigenados são formados durante a sulfonação, como o -COOH ³⁰ e contribuem para melhorar a performance do catalisador.

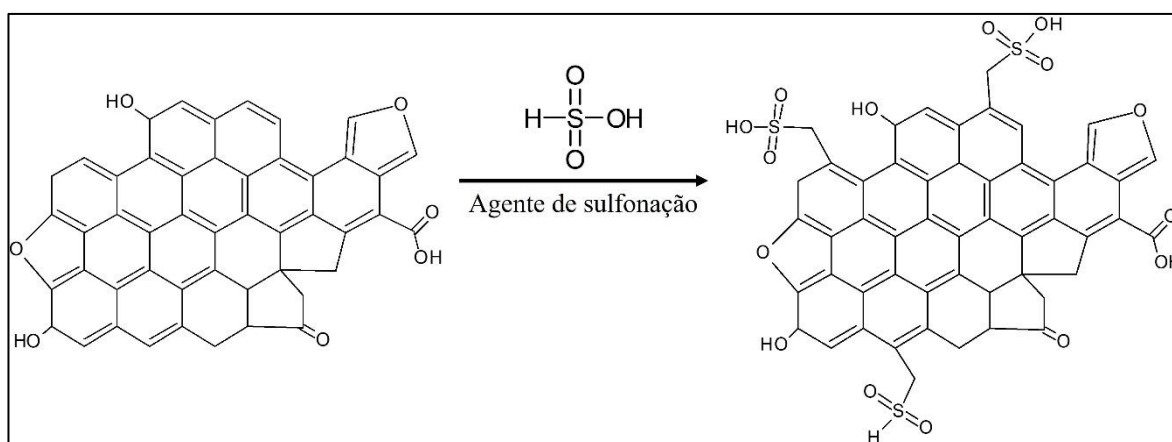


Figura 1.8. Esquema de sulfonação de biocarbão para produção de catalisador ácido sólido. Fonte: próprio autor

As propriedades catalíticas de um material de carbono sulfonado são comparáveis às do ácido sulfúrico concentrado ou até superiores ²⁰ e não possui as desvantagens de um catalisador ácido homogêneo. A acidez dos catalisadores sulfonados se dá pela presença na superfície de três grupos ácidos principais: ácido carboxílico (-COOH), ácido fenólico (-OH) e ácido sulfônico (-SO₃H). O ácido carboxílico e o fenólico são considerados ácidos fracos e contribuem em menor proporção para a atividade catalítica, enquanto os grupos sulfônicos são denominados de grupos ácidos fortes e são majoritariamente responsáveis pela atividade catalítica dos catalisadores sulfonados ^{22,31}.

A presença de grupos hidrofílicos na superfície desses materiais (-COOH e -OH) podem facilitar o acesso de reagentes ao grupo sulfônico, aumentando as taxas de reação, mesmo em materiais de pequena área superficial. Por outro lado, podem dificultar o acesso de moléculas hidrofóbicas como o ácido oleico, usado na reação de esterificação, diminuindo a atividade catalítica ²²

Na sulfonação podem ser empregados o ácido sulfúrico e o ácido sulfúrico fumegante (os mais usados) ou outros agentes de sulfonação como o ácido clorossulfônico, ácido p-toluenossulfônico, sulfato de amônio e ácido sulfanílico. A eficiência da sulfonação

está relacionada com os parâmetros experimentais como temperatura, tempo de reação, razão carbono/agente sulfonante. A densidade ácida dos grupos sulfônicos é o fator primordial para atividade catalítica e ela depende dos parâmetros experimentais selecionados e do agente sulfonante ²².

O método mais empregado de sulfonação de materiais de carbono derivados de biomassa é a sulfonação direta. Nesse método o material de carbono é aquecido juntamente com o agente sulfonante, sob diferentes condições experimentais, até obtenção de catalisador sulfonado com elevada densidade de sítios ácidos fortes (grupos sulfônicos) e com desempenho satisfatório nos testes catalíticos.

A funcionalização pode ocorrer via sulfonação *in situ* ou pós tratamento térmico. Na sulfonação *in situ* a carbonização e sulfonação ocorrem simultaneamente, no qual a matéria prima é misturada diretamente com ácido sulfúrico concentrado e aquecida. Há formação de carbono sulfonado de porosidade e estabilidade baixas devido a reduzida temperatura de carbonização. O catalisador geralmente apresenta alta atividade catalítica, pois o método permite maior ancoragem dos grupos sulfônicos na superfície, aumentando a concentração de sítios ativos ^{20,32}.

A sulfonação pós tratamento térmico consiste na sulfonação do material previamente carbonizado, permitindo adição de grupos ácidos na superfície do material carbonáceo. A estrutura do carbono é mantida e resulta em um material sulfonado a base de carbono altamente rígido. Geralmente, o método confere ao material maior proporção de mesoporos e área superficial, facilitando a adsorção de grupos moleculares maiores, como ácidos graxos na esterificação e melhora a atividade catalítica ³³.

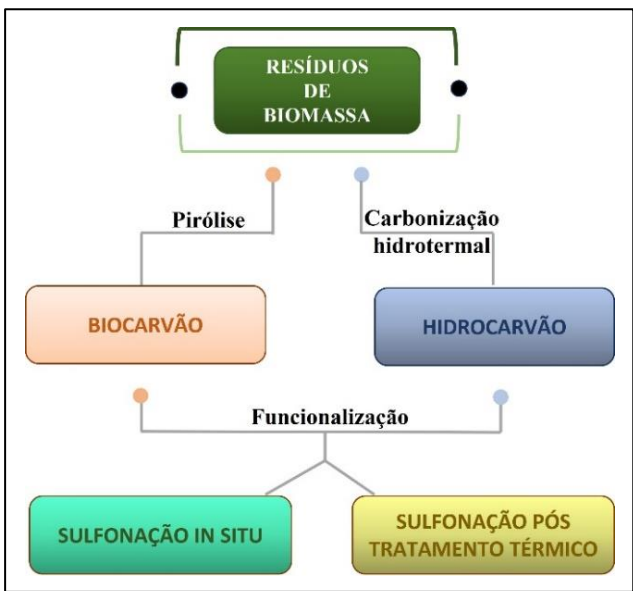


Figura 1.9. Rota de produção de catalisadores sulfonados derivados de biomassa. Fonte: próprio autor

A Figura 1.9 ilustra os principais métodos de obtenção de materiais carbonáceos e as técnicas de funcionalização para produção de catalisadores sulfonados a base de carbono.

REFERÊNCIAS

- [1] YAO, C.; FAN, H.; ADOGWA, A., *et al.* Recent Advances in Carbon Dioxide Selective Hydrogenation and Biomass Valorization via Single-Atom Catalysts. *Resources Chemicals and Materials*, v. 2, n. 3, p. 189-207, 2023
- [2] XILIANG, C.; ZHANG, W.; QU, Y., *et al.* Solvent-free synthesis of honeycomb-like N-doped porous carbon derived from biomass pine sawdust as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 926, p. 116909, 2022.
- [3] GONG, C.; MENG, X.; THYGESEN, L. G., *et al.* The significance of biomass densification in biological-based biorefineries: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 183, p. 113520, 2023.
- [4] SHAO, Y.; LI, C.; FAN, M., *et al.*, in press. Sequential pyrolysis for understanding specific influence of cellulose- and lignin-derived volatiles on properties of counterpart char. *Green Chemical Engineering*. DOI: 10.1016/j.gce.2023.04.004.
- [5] REN, J.-L.; SUN, R.-C. Hemicelluloses. In: *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*. Elsevier, p. 73–130, 2010.
- [6] PHANG, F. J. F.; SOH, M.; KHAERUDINI, D. S., *et al.* Catalytic wet torrefaction of lignocellulosic biomass: An overview with emphasis on fuel application. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 43, p. 162–89, 2023.
- [7] XUE, B.; XU, J.; FENG, Y., *et al.* Morphology engineering of biomass-derived porous carbon from 3D to 2D towards boosting capacitive charge storage capability. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 642, p. 736–46, 2023.
- [8] HASSAN, M. M.; CARR, C. M. Biomass-derived porous carbonaceous materials and their composites as adsorbents for cationic and anionic dyes: A review. *Chemosphere*, v. 265, p. 129087, 2021.
- [9] ZHANG, X.; HAN, R.; LIU, Y., *et al.* Porous and graphitic structure optimization of biomass-based carbon materials from 0D to 3D for supercapacitors: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 460, p. 141607, 2023.
- [10] RIBEIRO, F. C. P.; ARAUJO, R. O.; SANTOS, V. O., *et al.* In: *Role of activated carbons as metal-free catalysts. Carbon-Based Metal Free Catalysts*. Elsevier, p. 245–65, 2022.

- [11] ZHAO, J.; ZHANG, W.; SHEN, D., *et al.* Preparation of porous carbon materials from black liquor lignin and its utilization as CO₂ adsorbents. *Journal of the Energy Institute*, v. 107, p. 101179, 2023.
- [12] MA, C.; LU, T.; SHAO, J., *et al.* Biomass derived nitrogen and sulfur co-doped porous carbons for efficient CO₂ adsorption. *Separation and Purification Technology*, v. 281, p. 119899, 2022.
- [13] WANG, A.; CHEN, W.; LIU, S., *et al.* Layered porous carbon material derived from food residues and its application for elemental mercury adsorption in flue gas. *Fuel*, v. 335, p. 126876, 2023.
- [14] MARTIN-MARTINEZ, M.; ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; GARCÍA, J., *et al.* Exploring the activity of chemical-activated carbons synthesized from peach stones as metal-free catalysts for wet peroxide oxidation. *Catalysis Today*, v. 313, p. 20–25, 2018.
- [15] DONG, W.-X.; QU, Y.-F.; LIU, X., *et al.* Biomass-derived two-dimensional carbon materials: Synthetic strategies and electrochemical energy storage applications. *FlatChem*, v. 37, p. 100467, 2023.
- [16] PARIDA, S.; SINGH, M.; PRADHAN, S. Biomass wastes: A potential catalyst source for biodiesel production. *Bioresource Technology Reports*, v. 18, p. 101081, 2022.
- [17] DAFUL, A. G.; R CHANDRARATNE, M. Biochar Production From Biomass Waste-Derived Material. In: *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. Elsevier, p. 370–78, 2020.
- [18] VILLAMIL, J. A.; DE LA RUBIA, M. A.; DIAZ, E.; MOHEDANO, A. F. Technologies for wastewater sludge utilization and energy production: Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and sewage sludge. In: *Wastewater Treatment Residues as Resources for Biorefinery Products and Biofuels*. Elsevier, p. 133–53, 2020.
- [19] ARAUJO, R. A. Catalisadores heterogêneos baseados em materiais de carbono sulfonado para aplicação na reação de esterificação. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Brasil, 2022.
- [20] ZAILAN, Z.; TAHIR, M.; JUSOH, M., *et al.* A review of sulfonic group bearing porous carbon catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 175, p. 430–52, 2021.
- [21] LIU, C.; HAN, M.; LIN, J., *et al.* Wood biomass-derived carbon for high-performance electromagnetic wave absorbing and shielding. *Carbon*, v. 208, p. 255–76, 2023.
- [22] FONSECA, J. M.; SPESSATO, L.; CAZETTA, A. L., *et al.* Sulfonated carbon: synthesis, properties and production of biodiesel. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 170, p. 108668, 2022.
- [23] DEEPAK, K. R.; MOHAN, S.; DINESHA, P., *et al.* CO₂ uptake by activated hydrochar derived from orange peel (*Citrus reticulata*): Influence of carbonization temperature. *Journal of Environmental Management*, v. 342, p. 118350, 2023.

- [24] LIU, F.; YU, R.; JI, X., *et al.* Hydrothermal carbonization of holocellulose into hydrochar: Structural, chemical characteristics, and combustion behavior. *Bioresource Technology*, v. 263, p. 508–16, 2018.
- [25] ALATALO, S.-M.; SILLANPÄÄ, M. Hydrothermal carbonization in the synthesis of sustainable porous carbon materials for water treatment. In: *Advanced Water Treatment*. Elsevier, p.445–503, 2020
- [26] SERAJ, S.; AZARGOHAR, R.; BORUGADDA, V. B., *et al.* Energy recovery from agro-forest wastes through hydrothermal carbonization coupled with hydrothermal co-gasification: Effects of succinic acid on hydrochars and H₂ production. *Chemosphere*, v. 337, p. 139390, 2023.
- [27] SIMSIR, H.; ELTUGRAL, N.; KARAGOZ, S. Hydrothermal carbonization for the preparation of hydrochars from glucose, cellulose, chitin, chitosan and wood chips via low-temperature and their characterization. *Bioresource Technology*, v. 246, p. 82–87, 2017.
- [28] TITIRICI, M.-M.; FUNKE, A.; KRUSE, A. Hydrothermal Carbonization of Biomass. In: *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*. Elsevier, p.325–52, 2015.
- [29] GHOSH, A.; SINGHA, A.; CHATTERJEE, R., *et al.* Influence of heteroatom-doped Fe-carbon sphere catalysts on CO₂- mediated oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Molecular Catalysis*, v. 535, p. 112836, 2023.
- [30] MO, X.; LOPEZ, D.; SUWANNAKARN, K., *et al.* Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 254, n. 2, p. 332–38, 2008.
- [31] HAMZA, M.; AYOUB, M.; SHAMSUDDIN, R. BIN; *et al.* A review on the waste biomass derived catalysts for biodiesel production. *Environmental Technology & Innovation*, v. 21, p. 101200, 2021.
- [32] ZHANG, B.; GAO, M.; TANG, W., *et al.* Esterification efficiency improvement of carbon-based solid acid catalysts induced by biomass pretreatments: Intrinsic mechanism. *Energy*, v. 263, p. 125606, 2023.
- [33] ZHANG, B.; GAO, M.; TANG, W., *et al.* Reduced surface sulphonic acid concentration Alleviates carbon-based solid acid catalysts deactivation in biodiesel production. *Energy*, v. 271, p. 127079, 2023.

OBJETIVOS

1.3 Objetivo geral

Produzir catalisadores ácidos derivados de resíduos de biomassa obtidos a partir de diferentes métodos de síntese e aplicá-los na produção de éster metílico.

1.4 Objetivos específicos

- Caracterizar e avaliar materiais de carbono que apresentam propriedades promissoras para aplicação como catalisadores heterogêneos;
- Estudar a aplicação dos resíduos de guaraná na síntese de catalisadores de carbono sulfonado via método tradicional e *one-pot*;
- Estudar a aplicação dos resíduos de açaí na síntese de esferas de carbono via método de carbonização hidrotermal;
- Otimizar parâmetros de produção e funcionalização de catalisadores para aumento de desempenho catalítico;
- Selecionar materiais provenientes de resíduos, com produção rápida, barata e sustentável.

Esta tese é fundamentada nos seguintes artigos

CAPÍTULO 2

- RIBEIRO, FLAVIANA C.P.; SANTOS, VANUZA O.; ARAUJO, RAYANNE O.; SANTOS, J.L.; CHAAR, J.S.; FALCÃO, NEWTON P.S.; FARIAS, M.A.S.; SOUZA, LUIZ K.C. Determination of the thermal stability of sulfonic groups in heterogeneous acid catalysts derived from residue of guarana amazon biomass. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022.

CAPÍTULO 3

- RIBEIRO, FLAVIANA C.P.; SANTOS, JAMILY L.; ARAUJO, RAYANNE O.; SANTOS, VANUZA O.; CHAAR, JAMAL S.; TENORIO, JORGE A.S.; SOUZA, LUIZ K. C. Sustainable Catalysts for Esterification: Sulfonated Carbon Spheres from Biomass Waste using Hydrothermal Carbonization. Artigo submetido em fase de revisão.

Adicionalmente, os artigos e capítulos de livros abaixo estão indiretamente relacionados a esta tese:

- RIBEIRO, F. C. P., ARAUJO, R. O., SANTOS, V. O., DA SILVA CHAAR, J., GONÇALVES, A. A. S., & DE SOUZA, L. K. C. (2022). Role of activated carbons as metal-free catalysts. In *Carbon-Based Metal Free Catalysts* (pp. 245–265). Elsevier.
- RIBEIRO, F. C. P., SANTOS, J. L., CHAAR, J. DA S., & DE SOUZA, L. K. C. (2023). Introduction to Renewable Energies. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier.
- DE SOUZA, L. K. C., RIBEIRO, F. C. P., ARAUJO, R. O., SANTOS, J. L., GUIMARÃES, M. N., LIMA, V. M. R., DA S. CHAAR, J., & FALCÃO, N. P. S. (2023). CO₂ capture by microporous carbon based on Brazil nut shells. *Environmental Science and Pollution Research*.
- ARAUJO, RAYANNE O.; RIBEIRO, FLAVIANA C.P.; SANTOS, VANUZA O.; LIMA, VICTORIA M.R.; SANTOS, JAMILY L.; VILAÇA, JOSE E.S.; CHAAR, JAMAL S.; FALCÃO, NEWTON P.S.; POHLIT, ADRIAN M.; SOUZA, LUIZ K.C. Renewable Energy from Biomass: an Overview of the Amazon Region. *BioEnergy Research*, v. 15, p. 834-849, 2021.
- ARAUJO, RAYANNE O.; SANTOS, VANUZA O.; RIBEIRO, FLAVIANA C.P.; CHAAR, JAMAL DA S.; PEREIRA, ANDERSON M.; FALCÃO, NEWTON P.S.; SOUZA, L.K.C. Magnetic acid catalyst produced from acai seeds and red mud for biofuel production. *Energy Conversion and Management*, v. 228, p. 113636, 2021.

- ARAUJO, RAYANNE O.; SANTOS, VANUZA O.; RIBEIRO, FLAVIANA C.P.; CHAAR, JAMAL DA S.; FALCAO, NEWTON P.S.; SOUZA, L.K.C. One-step synthesis of a heterogeneous catalyst by the hydrothermal carbonization of acai seed. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2021.
- ARAUJO, RAYANNE O.; SANTOS, VANUZA O.; RIBEIRO, FLAVIANA C.P.; COSTA, MARIA J.F.; JAMAL DA S.; FALCAO, NEWTON P.S.; DA COSTA, CARLOS E.F.; SOUZA, LUIZ K.C. A facile ultrasound-assisted synthesis of mesoporous carbon. *Journal Carbon Letters*, 2022.
- SANTOS, VANUZA O.; ARAUJO, RAYANNE O.; RIBEIRO, FLAVIANA C. P.; QUEIROZ, LEANDRO S.; GUIMARÃES, MARIANA N.; COLPANI, DAIARA; DA COSTA, CARLOS E.F.; CHAAR, JAMAL S.; DE SOUZA, LUIZ K.C. Non-isothermal kinetics evaluation of buriti and inaja seed biomass waste for pyrolysis thermochemical conversion technology. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021
- SANTOS, VANUZA O.; QUEIROZ, LEANDRO S.; ARAUJO, RAYANNE O.; RIBEIRO, FLAVIANA C.P.; GUIMARÃES, MARIANA N.; DA COSTA, CARLOS E.F.; CHAAR, JAMAL S.; DE SOUZA, LUIZ K.C. Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology Reports*, v. 12, p. 100553, 2020.
- SANTOS, VANUZA O.; ARAUJO, RAYANNE O.; RIBEIRO, FLAVIANA C.P.; COLPANI, DAIARA; LIMA, VICTORIA M.R.; TENÓRIO, JORGE A.S.; COLETI, JORGE; FALCÃO, NEWTON P.S.; CHAAR, JAMAL S.; DE SOUZA, LUIZ K.C. Analysis of thermal degradation of peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth) seed using isoconversional models. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, v. 135, p. 367-387, 2022.

CAPÍTULO 2

DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE GRUPOS SULFÔNICOS EM CATALISADORES ÁCIDOS HETEROGÊNEOS DERIVADOS DE RESÍDUO DE BIOMASSA DE GUARANÁ AMAZÔNICO

O capítulo 2 compreende um artigo científico publicado que descreve a produção de catalisadores sulfonados derivados de resíduos de guaraná para produção de biocombustível. Tem como objetivo específico “Estudar a aplicação dos resíduos de guaraná na síntese de catalisadores de carbono sulfonado via método tradicional e *one-pot*”. O artigo científico foi publicado na edição especial do “*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*”, com título “*Determination of the thermal stability of sulphonic groups in heterogeneous acid catalysts derived from amazon biomass*”. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11514-1>. Licença Elsevier para uso do artigo: 5606211193548.



Fonte: próprio autor

2.1 INTRODUÇÃO

Segundo relatório da Organização das Nações Unidas (ONU), até o ano de 2050, estima-se que o crescimento da população mundial atinja 9,7 bilhões de pessoas ¹. A ONU também projeta que até o ano 2100, a população do planeta terá cerca de 11 bilhões de habitantes. Essa estimativa assustadora levará os setores de alimentos e energia ao limite e acelerará seu esgotamento prematuro, além de gerar a possibilidade de uma crise energética sem precedentes ². Estudos mostram que o crescimento populacional afeta diretamente o aumento da demanda energética ³, reforçando ainda mais a dependência de combustíveis fósseis como petróleo, gás natural e carvão ². O esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e sua alta taxa de extração, bem como a evidente flutuação de seus preços, tem levado os cientistas a buscarem alternativas de recursos renováveis ⁴. Além disso, a queima desses combustíveis fósseis é a principal responsável pela emissão de gases de efeito estufa que alteram o clima e causam o aquecimento global ⁵.

As circunstâncias relatadas tornam muito mais urgente a adoção de medidas sustentáveis; especificamente, a inclusão de energias renováveis na matriz energética ⁶. O biodiesel é um combustível renovável que pode substituir o diesel fóssil ⁷ e possui propriedades vantajosas, como a baixa emissão de gases poluentes, além de ser biodegradável ⁸. Isso já foi feito no Brasil, onde 13% do diesel comercial vendido ao consumidor contém biodiesel ⁹, que consiste em um éster obtido das reações de transesterificação utilizando óleos vegetais e gordura animal ¹⁰ ou por meio de reações de esterificação utilizando ácidos graxos livres e álcool ¹¹.

A reação de esterificação para produção de biodiesel pode utilizar catalisadores homogêneos ou heterogêneos de caráter ácido ou básico. A catálise homogênea geralmente ocorre na presença de hidróxido de potássio ou sódio ¹², ácido sulfúrico ¹³ ou ácido clorídrico ¹⁴. Embora proporcione alta atividade catalítica e rápidas conversões ¹⁵, a catálise homogênea também apresenta muitas desvantagens, como dificuldades no processo de separação, purificação e regeneração do catalisador, elevando os custos de produção. Corrosiva para pessoas e equipamentos além disso, é ambientalmente perigosa devido à geração de grandes volumes de águas residuais ^{5,16-18}. Por outro lado, os catalisadores heterogêneos são preferidos porque reduzem o consumo de água ¹⁶, facilitam o processo de separação ¹⁹ e permitem a regeneração do catalisador ¹⁰.

Métodos de produção de biodiesel de baixo custo instigam pesquisas para desenvolver catalisadores heterogêneos à base de carbono derivados de fontes naturais de resíduos de biomassa ^{20,21}, ou os chamados catalisadores verdes, por serem atóxicos, menos corrosivos e abundantes ²². Exemplos disso podem ser vistos nos trabalhos desenvolvido por Akinfalabi *et al.* ²³ que produziram um catalisador derivado do bagaço da cana-de-açúcar; Tang *et al.* ²⁴ que produziram um catalisador de carvão ativado sulfonado derivado de biomassa de cacho de frutos de dendê, semente de mamão e casca de milho; Ngaosuwan *et al.* ²⁵ que sintetizaram um catalisador baseado em carbono sulfonado derivado de resíduo de café; Araújo *et al.* ²⁶ que produziram catalisadores ácidos à base de carbono sulfonado derivados da biomassa da semente de açaí. Farabi *et al.* ²⁷ produziram um catalisador baseado em carbono sulfonado derivado de palmiste e casca de bambu e Li *et al.* que prepararam um catalisador a partir do carbono da casca de arroz. Todos esses estudos relatam materiais com alta atividade catalítica, com conversão de ácido oleico variando de 71 a 99%.

Na região amazônica há grande disponibilidade de resíduos de biomassa provenientes da indústria do guaraná (*Paullinia cupana*), e seu resíduo pode ser utilizado para a produção de catalisadores. O Brasil é praticamente o único produtor de guaraná do mundo que está expandindo sua produção para outros estados fora do Amazonas, como os estados do Pará, Rondônia, Acre, Bahia, São Paulo e Mato Grosso ²⁹. Na Amazônia brasileira, o município de Maués (250 km de Manaus) é o maior produtor. O fruto do arbusto do guaraná é reconhecido por suas propriedades medicinais, cuja semente é utilizada pela indústria alimentícia principalmente devido ao efeito estimulante de substâncias como cafeína, teofilina e teobromina que se encontram no fruto ³⁰. Sua produção anual é de 4300 toneladas e cerca de 70% é utilizada na indústria de refrigerantes; o restante (30%) é vendido na forma de cápsulas, pó, bebida, xarope e extratos ^{31,32}. Após seu processamento industrial, há resíduos de casca, arilo e semente, que são materiais sem valor comercial, e cujo destino são os lixões ou uso como adubo do solo após a compostagem ³³.

O resíduo do processamento do guaraná é composto por biomassa lignocelulósica que, independentemente da origem, é composta principalmente por celulose (30–50%) ³⁴, hemicelulose (20–30%) ³⁵ e lignina (10–25%) ³⁶. Esta composição é geralmente adequada para a síntese de catalisadores heterogêneos ácidos à base de carbono. Eles são funcionalizados com grupos sulfônicos por sulfonação, que produz catalisadores sólidos estáveis com sítios ácidos ativos de alto rendimento ³⁷. Isso resulta em materiais com alto poder de conversão em reações de esterificação, que em muitos casos são superiores aos

catalisadores convencionais ³⁸. Em parte, isso se justifica pela alta concentração de grupos ativos na superfície do material de carbono que favorecem a reatividade na esterificação, conforme relatado por Santos *et al.* ³⁹.

O custo de produção do biodiesel também pode ser reduzido com o uso de matérias-primas de menor qualidade, como óleo de canola, graxa, óleo de laranja ⁴⁰, mas o resíduo do óleo de cozinha é uma alternativa mais sustentável e barata ⁴¹. Tradicionalmente, a transesterificação é usada para a produção de biodiesel, mas a saponificação pode ocorrer em materiais com teor de ácidos graxos livres (AGL) maior que 2% e alto teor de umidade ²⁴, preferindo a esterificação de AGL, geralmente usada como pré-tratamento de transesterificação. Catalisadores ácidos heterogêneos podem ser usados com bons resultados ⁴².

Neste trabalho, foram desenvolvidos catalisadores ácidos sulfonados heterogêneos à base de resíduos do processamento do guaraná para a indústria de refrigerantes. Até onde sabemos, não há relatos na literatura de síntese de catalisadores ácidos heterogêneos à base de carbono que utilizem resíduos de guaraná para reações de esterificação. Os catalisadores sintetizados foram testados em um modelo de reação de esterificação e o catalisador que apresentou a melhor atividade catalítica foi selecionado para a esterificação de ácidos graxos livres (AGL) em óleo de cozinha residual e sua otimização. Além disso, foram realizados testes de caracterização e reciclabilidade dos catalisadores produzidos.

2.2 EXPERIMENTAL

2.2.1 Materiais

As cascas e os casquilhos de guaraná (*Paullinia Cupana*) foram obtidos na cidade de Maués, município do estado do Amazonas. Ácido sulfúrico concentrado P.A.-ACS (1840 g, Synth) foi usado para funcionalização. Metanol P.A.-ACS (100%, Synth) e ácido oleico P.A. (Synth) foram usados na reação de esterificação. O óleo de cozinha foi coletado em uma lanchonete na cidade de Manaus, estado do Amazonas (AM).

2.2.2 Síntese de catalisadores ácidos sólidos à base de carbono

Os resíduos do fruto de guaraná (casca e casquilho) foram secos a 100 °C por 24 horas e depois moídos em moinho de bolas. O material resultante foi transferido para uma barquinha de alumina e carbonizado em forno tubular sob atmosfera de N₂ e vazão de 80 mL min⁻¹, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ a 400 e repetiu-se o procedimento para 500 e 600 °C, para formação de biocarvão.

2.2.2.1 Sulfonação tradicional

As amostras foram funcionalizadas com 1 g do biocarvão e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%) sob agitação magnética a 80 °C por 2 h em um Erlenmeyer. Posteriormente, o material foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada até que o teste de precipitação de BaCl₂ para a água de lavagem fosse negativo para íons sulfato. Então foi filtrado e seco a 100 °C durante 12 h. Os catalisadores foram denominados CGT, onde T representa a temperatura de carbonização; por exemplo, CG4 é uma amostra de guaraná carbonizada a 400 °C. “*” é adicionado ao nome de uma amostra que foi sulfonada e R é para o reciclo.

2.2.2.2 Sulfonação *one-pot*

A carbonização/sulfonação hidrotérmica *one-pot* consistiu em 1 g de resíduo de guaraná e 10 mL de ácido sulfúrico (98%) a 80, 100, 120 e 140 °C por 24 h em autoclave Teflon. Após esta etapa, os catalisadores foram filtrados e lavados com água destilada várias vezes para remover os íons sulfato que foram detectados no teste de precipitação com BaCl₂. Os catalisadores permaneceram na estufa a 100 °C durante 12 h. Os catalisadores foram designados como CGHT*, onde T representa a temperatura de carbonização; por exemplo, CGH8* é uma amostra carbonizada e sulfonada a 80 °C, C representa carbono, G guaraná e H hidrotermal “*” é adicionado ao nome da amostra que foi sulfonado e R é para reciclo.

2.2.3 Caracterização dos catalisadores

As curvas TG foram realizadas usando termoanalisador Shimadzu, modelo DTG60H. Os testes foram realizados em atmosfera de N₂ a 100 mL min⁻¹ com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ de 28 a 800 °C.

A difração de raios-X foi realizada em difratômetro de raios X convencional PANalytical, modelo Empyrean, usando radiação Cu K α , tensão de 40 kV, faixa de varredura de 5° a 80°, 2 Θ e com passo angular de 0,0263°.

Os espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) foram registrados usando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21, com 64 varreduras na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹, em modo de transmitância, resolução 1,0 e apodização Happ-Genzel.

Imagens MEV e espectros EDS foram obtidos com microscópio eletrônico de varredura Tescar, modelo Vegas 3, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X com tensão de aceleração de 20 kV.

A determinação da área superficial, volume específico dos poros, porosidade e distribuição do tamanho dos poros foram obtidas por meio de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ obtidas a -196 °C, usando um analisador volumétrico MicrotracBel, modelo Belsorp Max. A área superficial foi determinada usando o método Brunauer–Emmett–Teller (BET), com base nos dados de adsorção de N₂ na faixa de pressão relativa de 0,05–0,15 P/P₀. O volume total de poros foi estimado a partir da quantidade de N₂ adsorvido a P/P₀ ~ 0,99. A distribuição do tamanho dos poros foi avaliada usando o método Barrett–Joyner–Halenda (BJH) para uma aproximação. Amostras sulfonadas foram desgaseificadas a 120 °C por 2 h antes da análise e o biocarvão a 200 °C por 2 h.

A determinação da densidade dos sítios ácidos na superfície do catalisador foi realizada pelo método de titulação de Boehm, no qual 0,5 g de catalisador foi adicionado a quatro frascos Erlenmeyer contendo cada um: (1) 17 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ de NaHCO₃, (2) 17 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ de Na₂CO₃, (3) 17 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ de NaOH e (4) 20 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄. Os frascos com as amostras foram agitados por 24 h e filtrados para a retirada do material sólido. Posteriormente, alíquotas de 5 mL foram removidas das soluções 1–3 e acidificadas com HCl 0,05 mol L⁻¹. Os grupos ácidos presentes na superfície do catalisador (carboxílicos, fenóis, lactonas e sulfonas) foram determinados por titulação com NaOH 0,05 mol L⁻¹ e fenolftaleína como indicador.

2.2.4 Esterificação do ácido oleico

Para a reação de esterificação, foram utilizados 0,67 g de catalisador ácido sólido, 13,35 g de ácido oleico P.A. e 18,17 g de metanol anidro (razão molar de ácido oleico/metanol de 1:12 e carga de catalisador 5%). A carga de catalisador é calculada a partir da massa de ácido oleico utilizada na reação de esterificação. A reação foi realizada em um reator de alta pressão Parr Instrument Company, modelo 5500 Compact mini bancada, sob pressão atmosférica, a 100 °C por 1 h. O material foi filtrado, centrifugado para remover os resíduos do catalisador e uma pequena alíquota (≈5 mL) foi transferida para um béquer e aquecida a 100 °C por 40 min para evaporação do excesso de metanol e água. A conversão do ácido oleico foi calculada pelo índice de acidez, via titulação com hidróxido de sódio e fenolftaleína como indicador (triplicata). A conversão pode ser calculada a partir da equação 2.1:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\left(\frac{CB \times MB \times FCB \times VB}{m}\right) - AAO}{AAO} \times 100\% \quad (2.1)$$

onde CB é a concentração de base (NaOH), MB é a massa molar da base (NaOH), FCB é o fator de correção de base (NaOH), VB é o volume de base titulado, m é a massa de oleato de metila e AAO é a acidez do ácido oleico.

2.2.5 Esterificação de AGL

Os resíduos de óleo de cozinha foram filtrados e armazenados em um frasco hermético a uma temperatura de ≈ 25 °C. A amostra foi testada primeiro em uma reação de esterificação modelo na proporção molar óleo/metanol 1:12, 1 h, 100° C e 5% em massa de catalisador. Os parâmetros listados foram variados para estudar seus efeitos na conversão de AGL e podem ser vistos na Tabela 2.1. Após a reação, o material foi filtrado, centrifugado para remover resíduos do catalisador e uma pequena alíquota (≈5 mL) foi transferida para um béquer e aquecido a 100 °C por 40 min para evaporação do excesso de metanol e água. A conversão percentual de AGL nas amostras calculada pelo índice de acidez usando a seguinte equação 2.2:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\left(\frac{CB \times MB \times FCB \times VB}{m}\right) - AA}{AA} \times 100\% \quad (2.2)$$

onde CB é a concentração de base (NaOH), MB é a massa molar da base (NaOH), FCB é o fator de correção de base (NaOH), VB é o volume de base titulado, m é a massa da amostra de teste e AA é a acidez do AGL.

Tabela 2.1. Variação dos parâmetros para esterificação de AGL em resíduos de óleo de cozinha

Parâmetro	Valores
Temperatura/°C	50, 75, 100
Razão molar óleo/metanol	1:9, 1:12, 1:15, 1:20
Catalisador/massa %	2, 5, 10
Tempo/min	30, 60, 90, 120

2.2.6 Reutilização do catalisador

Para avaliar a reciclabilidade do catalisador, vários ciclos de reação foram realizados em que o catalisador após cada ciclo foi filtrado a vácuo, lavado com metanol e seco a 80 °C durante 12 h e reutilizado nas mesmas condições aplicadas no teste catalítico.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Caracterização estrutural dos materiais de carbono sintetizados

2.3.1.1 Análise térmica

A análise termogravimétrica foi utilizada para estimar a estabilidade térmica das amostras CG4, CG4* e CGH10*. As Figuras 2.1a e 2.1b mostram, respectivamente, curvas termogravimétricas (TG) e derivadas termogravimétricas (DTG), obtidas sob atmosfera inerte, partindo de 28 °C até 800 °C, para as amostras de biocarvão (CG4) e catalisadores (CG4* e CGH10 *). Na amostra CG4, foram observados dois eventos de perda de massa. A primeira perda de massa (2,5%) ocorre desde a temperatura ambiente até 164 °C e está relacionada à perda de água adsorvida na superfície e produtos voláteis ^{19,43}, enquanto a segunda perda de massa (28,4%) ocorreu na faixa de temperatura entre 272 e 800 °C. Isto corresponde à degradação dos compostos carbonáceos remanescentes ^{27,43}. Após a sulfonação, três eventos de perda de massa foram observados para a amostra CG4*. O

catalisador tem uma perda de massa de 14,4% no primeiro evento e ocorre desde a temperatura ambiente até 142 °C. O evento ocorreu devido à remoção de água adsorvida ou grupos sulfônicos que estavam fracamente ligados à superfície do catalisador. O teor de água adsorvida aumenta devido hidrofiliicidade dos grupos sulfônicos ancorados nos catalisadores. A segunda perda de massa (12,5%) ocorreu na faixa de 170–308 °C e pode ser atribuída à decomposição de grupos sulfônicos ligados fortemente no suporte de carbono^{27,43}. Observe que esse evento de perda de massa não é observado na amostra CG4, portanto pode ser atribuído à eliminação de grupos sulfônicos ancorados na superfície do catalisador. A terceira perda de massa (57,7%) ocorreu na faixa de 316–800 °C e foi relacionada à decomposição do material à base de carbono.

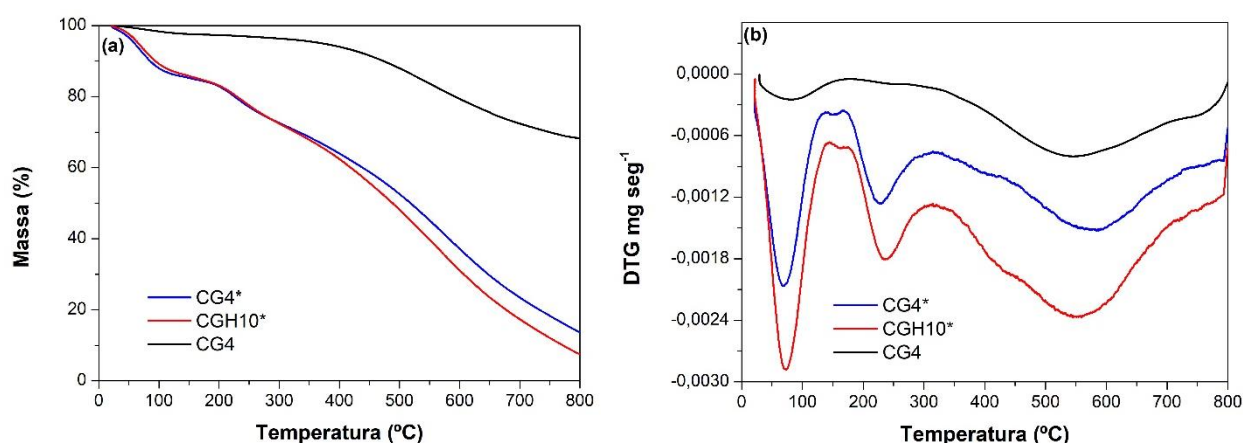


Figura 2.1. a) Curvas TG das amostras CG4, CG4* e CGH10*. b) Curvas DTG das amostras CG4, CG4* e CGH10*.

A amostra CGH10* foi obtida usando o método de carbonização/sulfonação hidrotérmica *one-pot*. Como esperado, as curvas apresentam três regiões de perda de massa. A primeira perda de massa (13,7%) ocorreu na faixa de 24–146 °C e pode ser atribuída à remoção de água adsorvida ou grupos sulfônicos que estavam fracamente ligados à superfície do catalisador. O teor de água adsorvida aumenta devido hidrofiliicidade dos grupos sulfônicos ancorados nos catalisadores. A perda de massa de 12,3% no segundo evento na faixa de temperatura de 173–300 °C é atribuída aos fortes grupos sulfônicos ancorados na superfície do material. A última perda de massa (62,8%) ocorreu na faixa de temperatura de 323 a 800 °C e foi relacionada à decomposição do material à base de carbono. Para todas as amostras, a maior perda de massa está relacionada à degradação de compostos carbonáceos.

O perfil de perda apresentado para as amostras CG4* e CGH10* é semelhante aos catalisadores à base de carbono sulfonado derivados de biomassa lignocelulósica,

conforme relatado por Araujo *et al.* ²⁶, Wataniyakul *et al.* ⁴³ e Farabi *et al.* ⁴⁷. Os resultados obtidos podem ser encontrados na Tabela 2.2. É importante lembrar que através da análise termogravimétrica é possível determinar semi-quantitativamente a quantidade de grupos ácidos a partir da decomposição dos grupos sulfônicos ancorados na superfície do catalisador. Considera-se aqui que o segundo evento de perda de massa dos catalisadores é atribuído à degradação de grupos sulfônicos fortemente ligados à superfície.

Observa-se que no caso de perda de massa relacionada aos componentes carbonáceos, a amostra CG4 sofreu uma perda de massa de 28,4%, enquanto a amostra sulfonada CG4* sofreu uma perda de massa de 57,5% em faixas de temperatura semelhantes. A introdução de grupos –SO₃H leva à diminuição da estabilidade térmica do suporte de carbono. Resultado semelhante foi relatado por Li *et al.* ⁴⁴, que observaram que a sulfonação resultou em uma pequena mudança na temperatura máxima de degradação. Há também uma destruição parcial do catalisador durante a sulfonação ⁴⁵. A amostra sulfonada CGH10* apresentou perda de massa similar (62,8%) em uma faixa de temperatura semelhante ao do catalisador CG4*

Tabela 2.2. Intervalos de temperatura e as respectivas perdas de massa.

Amostra	Intervalo de temperatura (°C) / Perda de massa (%)		
CG4	29-164 / 2,5	-	272 – 800 / 28,4
CG4*	21-142 / 14,4	170 – 308/ 12,5	316 – 800 / 57,5
CGH10*	24-146 / 13,7	173-300 / 12,3	323-800 / 62,8

Os catalisadores obtidos pelos dois métodos de obtenção apresentam excelente estabilidade térmica dos grupos sulfônicos em torno de 170 °C para as amostras sintetizadas pelo método tradicional e 173 °C para o método *one-pot*, indicando que a temperatura de 100 °C do reator durante a reação de esterificação, não destrói os grupos sulfônicos dos catalisadores aqui estudados. Estabilidade térmica próxima foi relatada por Farabi *et al.* ²⁷ em torno de 200 °C para catalisador derivado de bambu obtido pelo método tradicional e a 150 °C por Deeba *et al.* ⁴⁶ usando resíduos de levedura sulfonados. O biocarvão apresenta estabilidade térmica em torno de 272 °C, quando inicia a decomposição dos compostos carbonáceos. Já os catalisadores CG4* e CG10* a decomposição da estrutura carbônica inicia em 316 °C e 323 °C, respectivamente.

2.3.1.2 Difração de raios-X

O padrão DRX (Figura 2.2) indica que todas as amostras de materiais de carbono derivados do resíduos do fruto do guaraná têm baixa cristalinidade com um pico pouco intenso e largo em 2θ de 20–30°. Isso é atribuído aos planos de carbono amorfo (002) que contêm folhas de carbono aromático desenvolvidas pelo tratamento térmico aplicado aos materiais aqui descritos. Há outro pico de difração largo de menor intensidade em 2θ de 40–50° no plano (101), que está relacionado a uma estrutura semelhante ao grafeno; no entanto, é bastante desordenada²⁵. A funcionalização do biocarvão reduziu a intensidade dos picos de difração em relação ao plano (101). Os mesmos picos de difração em 2θ podem ser observados na amostra CGH10* e foram percebidos na amostra CG4*. Semelhante ao trabalho de Ibrahim *et al.*³⁸, as amostras de catalisador produzidas neste trabalho geram anéis de carbono policíclicos aromáticos com orientação aleatória, portanto, não há um pico bem definido e intenso em 2θ de 10–30° que confirmaria um domínio cristalino tridimensional de grafite²⁷.

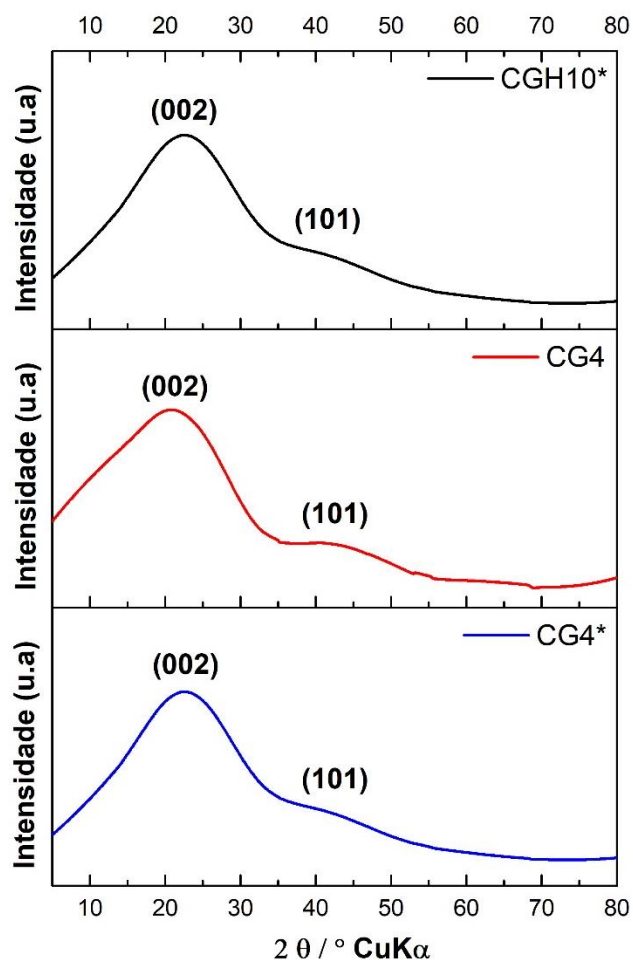


Figura 2.2. Padrões de difração de raios-X de amostras preparadas usando diferentes métodos de síntese.

2.3.1.3 FTIR

A Figura 2.3 mostra os espectros FTIR para as amostras CG4, CG4* e CGH10*. Verificou-se que existem bandas de absorção semelhantes para todas as amostras, com exceção das amostras sulfonadas que possuem bandas correspondentes aos grupos sulfônicos. Assim, as amostras CG4, CG4* e CGH10* possuem uma banda larga em torno de 3340 cm^{-1} referente ao de estiramento --OH de ácidos carboxílicos ou fenólicos^{21,25,47}. Além disso, podem estar associados à adsorção de água na superfície dos materiais²⁶. Foram observadas bandas no comprimento de onda de 1699 cm^{-1} , que representa a banda de estiramento de C=O ^{24,38,39} para as amostras CGH10* e CG4*, evidenciando a introdução de grupos funcionais --COOH de ácidos carboxílicos após sulfonação⁴⁸. Após a reação as concentrações relativas de grupos carboxila, éster e fenol aumentam, enquanto as de anidrido e carbonila/quinona diminuem, pois ocorre hidrólise dos grupos éster e perda de grupos fenólicos. Farabi *et al.*²⁷ afirma que a banda em torno de 1699 cm^{-1} também pode ser associada com dobramento de --OH da água associada ao grupo sulfato ou que a banda pertence ao sítio ácido de Brønsted, o que justificaria a atividade catalítica observada. A presença de um estiramento C=C do hidrocarboneto poliaromático pode ser confirmada pela banda de comprimento de onda em torno de 1585 cm^{-1} que é observado nos espectros das três amostras analisadas, embora a banda tenha maior intensidade para o biocarvão, enquanto nas amostras sulfonadas a intensidade é semelhante^{23,24,49}. Uma banda larga evidenciada no espectro da amostra do biocarvão em $1460\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ denota a presença de oxigênio de acordo com a vibração de estiramento C--O em hidroxila, éster ou éter e vibrações de dobramento O--H ⁴³.

Em contraste com a amostra de biocarvão, as duas amostras sulfonadas tinham bandas adicionais em 1160 e 1028 cm^{-1} , que estão associados com as vibrações simétricas de estiramento de O=S=O , indicando assim a presença de grupos $\text{--SO}_3\text{H}$ ligados covalentemente à estrutura de carbono poliaromático^{39,50}. Outra banda única das amostras funcionalizadas está localizada em torno de 570 cm^{-1} e isso corresponde à vibração de dobramento de grupos OH ligados $\text{--SO}_3\text{H}$ ³⁹. Isso confirmou a eficiência da ancoragem dos sítios ativos $\text{--SO}_3\text{H}$ no suporte de carbono após funcionalização via sulfonação para catálise de reações de esterificação. A análise dos espectros de FTIR confirma a presença de grupos ácido forte $\text{--SO}_3\text{H}$ e grupos ácido fraco --COOH e --OH ligados à estrutura de carbono

poliaromático, que correspondem a grupos carboxílicos e fenólicos provenientes da oxidação do material ²².

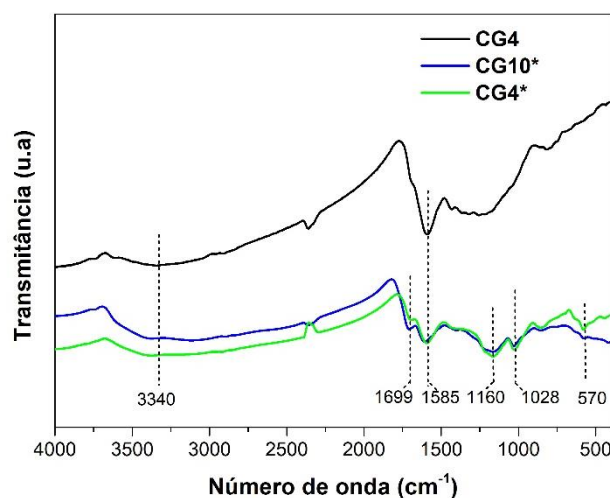


Figura 2.3. Espectros FTIR para as amostras CG4, CG4* e CG10*.

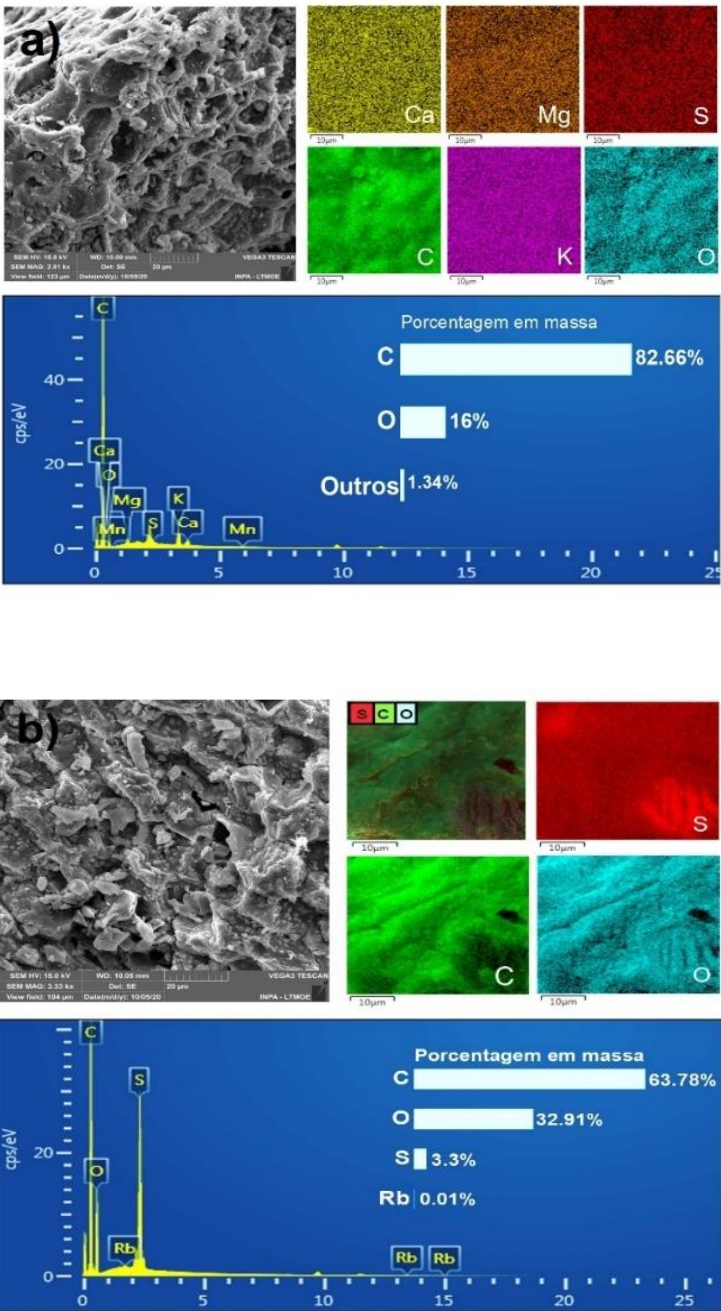
2.3.1.4 MEV – EDS

As imagens MEV das amostras CG4, CG4* e CGH10* são mostradas na Figura 2.4. A morfologia da amostra CG4 (Figura 2.4a) tem características mais regulares do que a morfologia daquela exibida pela amostra CG4* (Figura 2.4b). Isso mostra que há uma mudança na superfície do catalisador após sua oxidação com H₂SO₄ durante a sulfonação ⁴⁵. A morfologia da amostra CGH10* (Figura 2.4c) apresenta uma estrutura mais compacta que a da amostra funcionalizada CG4*, semelhante à fibra bruta de palmiste estudada por Krishnan *et al.* ³⁷, o que provavelmente se deve à carbonização hidrotérmica em condições mais moderadas.

A composição química elementar da superfície foi analisada qualitativamente usando espectros EDS. O carvão ativado (CG4) (Figura 2.4a) apresentou alguns oligoelementos (K, Ca e Mg) que não estão presentes na amostra funcionalizada CG4* (Figura 2.4b), que provavelmente foram eliminados durante a sulfonação e o processo de lavagem. O carvão ativado já apresentava uma quantidade desprezível de enxofre (0,05%), então o componente de enxofre detectado na amostra funcionalizada (3,3%) originou-se basicamente dos grupos -SO₃H que estavam ligados à estrutura do material. O teor de oxigênio dobrou após a sulfonação devido à introdução de grupos -SO₃H na superfície do catalisador ⁵⁰. O mapa elementar da amostra CG4* (Figura 2.4b) demonstra algumas regiões, nas quais ocorreu o ancoramento de grupos sulfônicos, e indica que o ancoramento ocorreu

uniformemente na superfície do catalisador, o que facilita a acessibilidade dos sítios catalíticos ao substratos e, assim, melhora o desempenho do catalisador.

A amostra CGH10* tem um teor de enxofre ligeiramente maior (4,7%) quando comparada à amostra sulfonada CG4* (3,3%). O teor de oxigênio da amostra hidrotérmica também foi ligeiramente superior (33,28%) ao da amostra CG4* (32,91%). Pesquisas indicam que grupos funcionais oxigenados auxiliam na ancoragem dos grupos sulfônicos na superfície do catalisador.



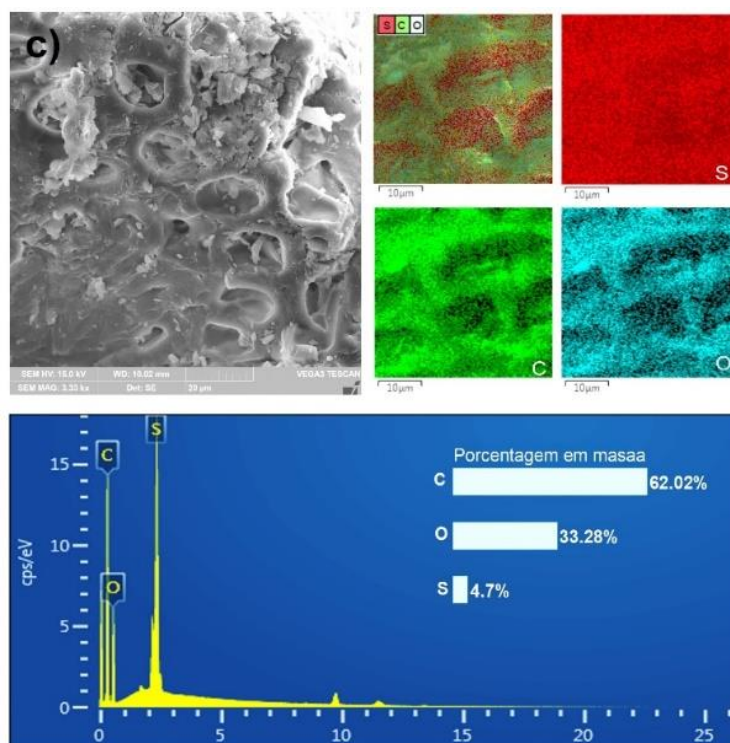


Figura 2.4. a) Imagens MEV e EDS de CG4. b) Imagens MEV e EDS de CG4*. c) Imagens MEV e EDS de CG10*.

2.3.1.5 Método de titulação de Boehm

A temperatura de carbonização influencia significativamente a ancoragem de grupos sulfônicos que desempenham um papel essencial durante as reações de esterificação. A temperatura de carbonização apropriada depende do tipo e natureza da biomassa estudada, que está principalmente relacionada à estabilidade de grupos funcionais contendo oxigênio²⁴. O efeito da temperatura de carbonização na densidade dos sítios ácidos é mais evidente nas amostras CG4*, CG5* e CG6* (Tabela 2.3). O aumento da temperatura reduziu significativamente o teor de SO_3H nos catalisadores, com redução de 93% da amostra CG4* ($1,6 \text{ mmol g}^{-1}$) em relação à amostra CG5* ($0,11 \text{ mmol g}^{-1}$), com aumento de 100°C na temperatura de carbonização. A amostra CG6* tem densidade de sítio de ácido sulfônico insignificante ($0,02 \text{ mmol g}^{-1}$). Esse efeito se deve à formação de grandes folhas de carbono aromático policíclico com o aumento da temperatura, formando uma estrutura mais rígida com poucos grupos funcionais ou moléculas neutras ou polares, o que dificulta a ancoragem dos grupos sulfônicos^{51,52}. As densidades totais de sítios ácidos seguem o mesmo padrão e diminuem com o aumento da temperatura de carbonização. A carga de SO_3H e ácido total são condizentes com os valores de conversão de ácido oleico apresentados nas reações de

esterificação do ácido oleico. A alta densidade do ácido influenciou principalmente a atividade catalítica durante a reação de produção do éster ³⁷. Entre as amostras hidrotermais, a acidez total apresentou valores quase análogos, e o mesmo ocorreu para a acidez dos grupos sulfônicos, resultando em conversões semelhantes de ácido oleico de 90 a 96% nas reações de esterificação.

Tabela 2.3. Propriedades ácidas dos catalisadores funcionalizados

Amostras	Densidade ácida (mmol g ⁻¹)		Conversão de ácido oleico (%)
	-SO ₃ H	Total	
CG4*	1,6	3,31	93
CG5*	0,11	2,34	58
CG6*	0,02	1,85	27
CGH8*	1,34	3,35	93
CGH10*	1,35	3,35	96
CGH12*	1,14	3,33	93
CGH14*	1,06	3,34	90

2.3.2 Desempenho catalítico dos catalisadores de carbono derivados de biomassa

2.3.2.1 Esterificação do ácido oleico

As amostras preparadas pelo método *one-pot* e pelo método tradicional foram testadas na reação de esterificação com razão molar ácido oleico/metanol de 1:12 e carga de catalisador 5%, pressão atmosférica, temperatura 100 °C e tempo de 1 h. Dentre as amostras preparadas pelo método tradicional, a amostra CG4* apresentou o melhor desempenho, com conversão de 93%. O catalisador CG5* apresentou conversão de ácido oleico de 58% no primeiro ciclo, bem abaixo do valor do CG4*. A amostra CG6* mostrou uma baixa conversão de 27% para o primeiro ciclo (Figura 2.5).

Nota-se que a conversão do ácido oleico diminuiu com o aumento da temperatura de carbonização, pois as principais propriedades dos catalisadores, como acidez do grupo sulfônico, acidez total, grupos funcionais ligados à superfície, estão relacionadas à temperatura de carbonização e estudos sugerem que a sulfonação em temperaturas

moderadas é mais bem-sucedida ²². Hamza *et al.* ²² também observaram esse mesmo efeito. Endut *et al.* ⁵³ produziram um catalisador de casca de coco e afirmaram que a temperatura de carbonização foi o fator predominante na conversão do ácido em éster metílico, pois a baixa temperatura de carbonização melhora a estrutura de poros do catalisador. Além disso, há maior quantidade de átomos de hidrogênio e oxigênio e componentes da biomassa, o que facilita a ligação de grupos sulfônicos à superfície do carvão ativo ⁵⁴. O aumento dos sítios ativos melhora o desempenho do catalisador. Na faixa de temperatura estudada, as amostras hidrotermais apresentaram valores de conversões de ácido oleico semelhantes em relação ao primeiro ciclo (Figura 2.6).

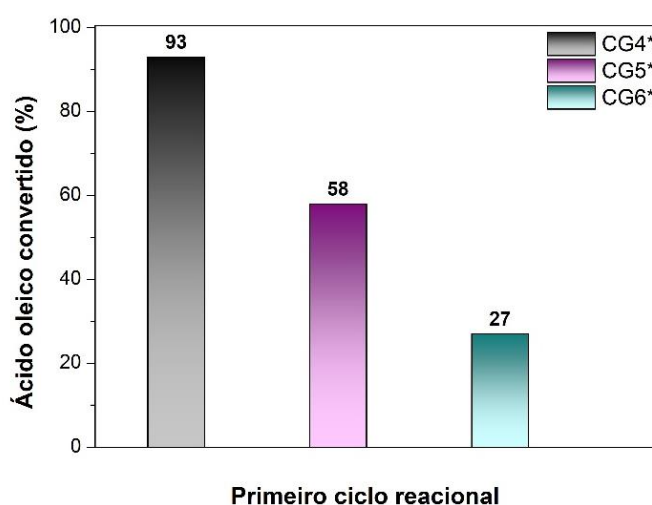


Figura 2.5. Comparação de valores de conversão para amostras de catalisador ácido sólido usando reação de esterificação de ácido oleico. Cada ciclo de reação foi realizado a 100 °C por 1 h, usando 5% de carga de catalisador e uma proporção de ácido oleico para metanol de 1:12.

Como mostrado na Figura 2.6, o aumento da temperatura de carbonização/sulfonação hidrotérmica tende a reduzir ligeiramente a conversão de ácido oleico desde o primeiro ciclo, e isso é observado nas amostras CGH12* e CGH14*. Um processo semelhante ocorreu nas amostras CG5* e CG6*. Também há diminuição na conversão da amostra CGH8*. A alta temperatura promove reações de condensação, oxidação e desidrogenação que ocorrem durante a sulfonação ²⁵, o que promove continuidade na carbonização do material, dificultando a ancoragem dos grupos sulfônicos na superfície dos catalisadores. Todas as amostras apresentaram os mesmos valores de conversões no primeiro ciclo, mostrando que a densidade inicial dos sítios ácidos é semelhante.

Os catalisadores CG4* e CGH10* apresentaram atividade catalítica na reação de esterificação que está ligada à densidade do grupo $-SO_3H$. A carbonização e sulfonação das amostras não formaram uma estrutura de poros bem desenvolvida. Dados de adsorção

de N₂ em baixa temperatura mostram que a área superficial específica é relativamente baixa, com valores não superiores a 1 m² g⁻¹. O volume total de poros é desprezível. As propriedades texturais analisadas confirmam a não porosidade do material (resumo dos dados na Tabela 2.4).

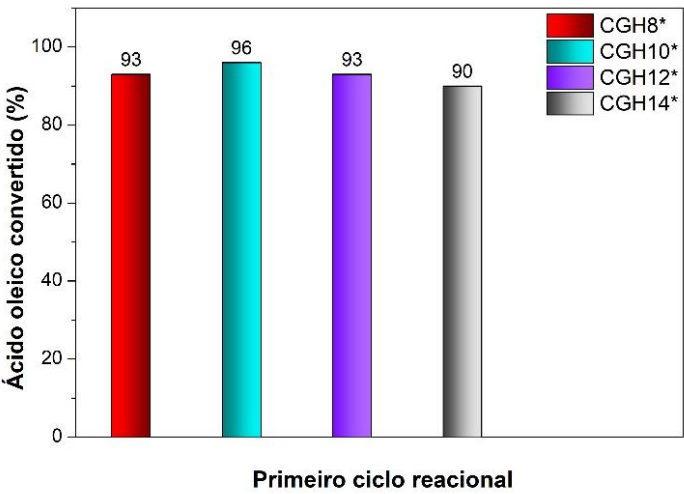


Figura 2.6. Comparação de valores de conversão para amostras de catalisador ácido sólido usando reação de esterificação de ácido oleico. Cada ciclo de reação foi realizado a 100 °C por 1 h, usando 5% de carga de catalisador e uma proporção de ácido oleico para metanol de 1:12.

Tabela 2.4. Parâmetros estruturais do catalisador ácido sólido.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	W (nm)	V _t (cm ³ g ⁻¹)	Densidade ácida (mmol g ⁻¹)		Conversã o de ácido oleico (1 h, 5%)
				-SO ₃ H	Total	
CG4	0,99	3;195	0,23	-	-	-
CG4*	0,56	7;21	0,13	1,6	3,31	93%
CGH10*	0,31	16;108	0,072	1,35	3,35	96%

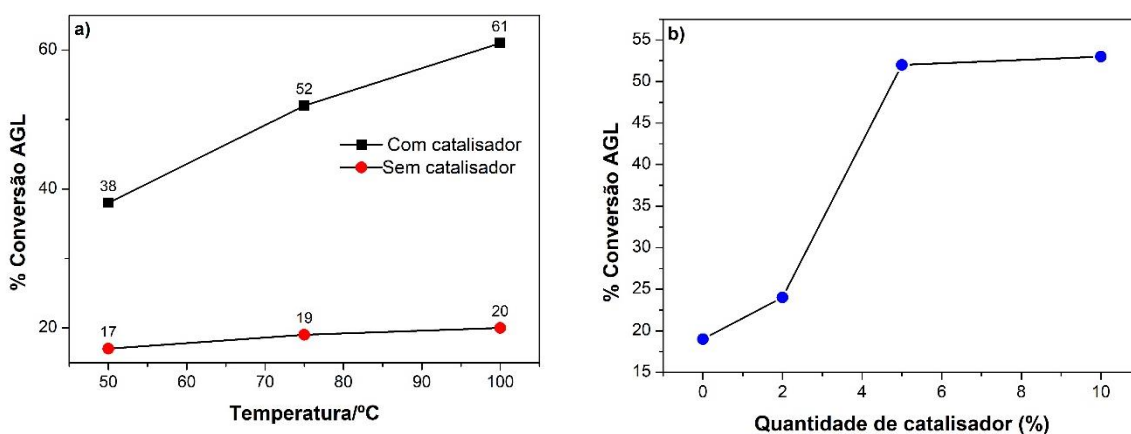
SBET – área de superfície BET; V_t – volume de poro de ponto único a 0,99 P/P₀; W – diâmetros obtidos a partir do máximo da curva PSD calculado pelo método BJH.

2.3.2.2 Esterificação de AGL

O desempenho do catalisador CGH10* foi avaliado na reação de esterificação de ácidos graxos livres (AGL) em óleo de cozinha residual. Os resultados da Figura 2.7 mostraram que a conversão de ácido oleico da reação de esterificação catalisada por

CGH10* aumenta com o aumento da temperatura, atingindo uma conversão de 61% a 100° C por 1 h e 5% em massa de catalisador (Figura 2.7a). Este efeito pode ser entendido por vários fatores: uma reação de esterificação é um processo endotérmico, um aumento no número de colisões entre as moléculas e a viscosidade do óleo diminui com o aumento da temperatura, facilitando a mobilidade das partículas ^{40,42}.

A redução da carga de catalisador também reduziu a conversão de AGL, mas acima de 5%, não alterou significativamente o desempenho catalítico, mostrando que o melhor desempenho é 5% em massa, conforme mostra a Figura 2.7b. Isso é explicado pelo aumento do número de sítios ativos disponíveis durante a reação com o aumento da carga do catalisador, o que contribui para o aumento da conversão ¹⁶. Se o equilíbrio da reação foi alcançado, o aumento da carga do catalisador não afeta significativamente na conversão de ácido oleico ⁵⁴. Utilizando os parâmetros 5 % em massa de catalisador, 1 h e 75° C, a atividade catalítica a partir de razão molar de ácido oleico/metanol de 1:12 não apresentou diferença significativa na conversão de AGL, atingindo uma conversão máxima de 56%. O aumento da razão molar óleo/metanol melhora a formação de espécies metoxi na superfície do catalisador, levando a um aumento na conversão de AGL e auxilia na acessibilidade, proporcionando um meio menos viscoso para a reação ocorrer ⁵⁵. O tempo de reação também influenciou positivamente no desempenho do catalisador, atingindo uma conversão máxima de 63% em 2 h (Figura 2.7d). A atividade catalítica de CGH10* na reação de esterificação de AGL apresentou desempenho inferior em comparação à reação de esterificação de ácido oleico nas mesmas condições.



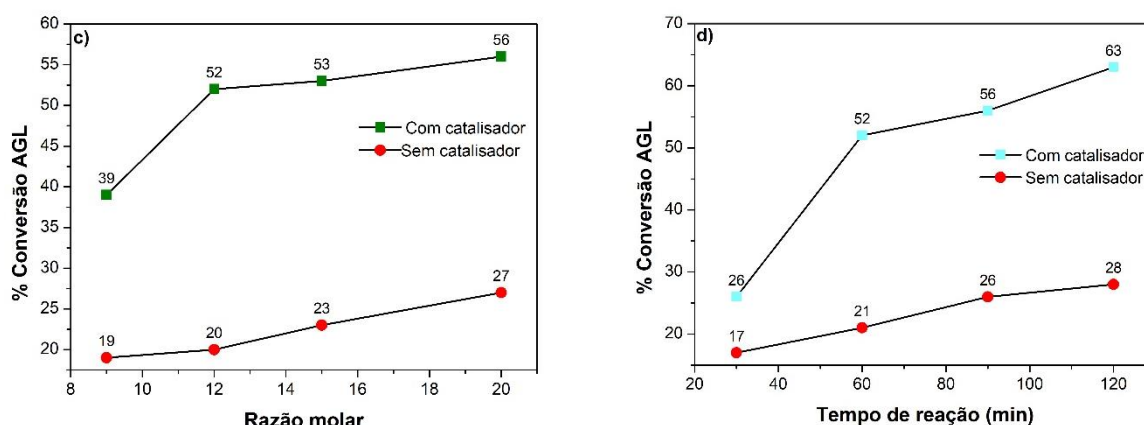


Figura 2.7. Influência dos parâmetros de reação na reação de esterificação de AGL em óleo de cozinha residual usando CGH10*. a) A reação foi realizada por 1 h, usando carga de catalisador de 5% em massa e proporção de óleo para metanol de 1:12. b) A reação foi realizada a 75 °C por 1 h e proporção de óleo para metanol de 1:12. c) A reação foi realizada a 75 °C por 1 h, usando 5% em massa de carregamento de catalisador. d) A reação foi realizada a 75 °C, carga de catalisador de 5% em massa e proporção de óleo para metanol de 1:12.

No entanto, o resíduo do óleo de cozinha possui ácidos graxos livres e triglicerídeos, impedindo que os reagentes acessem os sítios ativos devido ao impedimento estérico promovido pelas moléculas volumosas dos triglicerídeos ⁵⁴. O melhor desempenho do catalisador CGH10* na reação de esterificação de AGL foi de 63% usando 5% em massa de catalisador, razão molar óleo/metanol 1:12, 2 h e 75° C (Figura 2.7d). O catalisador tipo Al-MCM-41 produzido por Carmo Jr. *et al.* ⁵⁶ resultou em conversão de ácido oleico de 60% em 2 h, mas com temperatura de 180 °C.

2.3.3 REUTILIZAÇÃO DE CATALISADOR

2.3.3.1 Esterificação do ácido oleico

Nos testes catalíticos (razão molar de ácido oleico/metanol 1:12, carga de catalisador de 5% a 100 °C e 1 h), a amostra CG4* preparada pelo método tradicional apresentou o melhor desempenho, com 93 % de conversão no primeiro ciclo, mas houve uma redução acentuada após dois ciclos de execução. As amostras CG5* e CG6* mostraram atividade catalítica insignificante após o primeiro ciclo de reação. A amostra CG6* mostrou uma baixa conversão de 27% para o primeiro ciclo e 9% para o segundo, excluindo assim a necessidade de um terceiro ciclo (Figura 2.8).

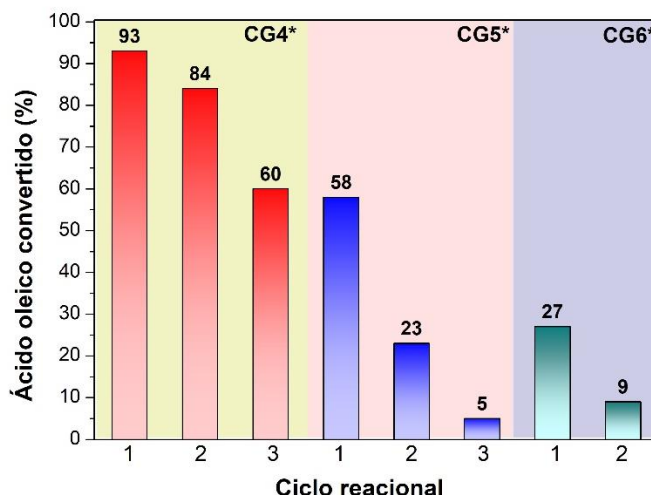


Figura 2.8. Reciclo das amostras CG4*, CG5* e CG6* na reação de esterificação do ácido oleico. Cada ciclo de reação foi realizado a 100 °C por 1 h, usando 5% de carga de catalisador e uma proporção de ácido oleico para metanol de 1:12.

Na faixa de temperatura estudada, as amostras hidrotermais apresentaram valores de conversão de ácido oleico semelhantes em relação ao primeiro ciclo (Figura 2.9). No entanto, ao analisar os valores de conversão dos segundos ciclos dos catalisadores, nota-se que a amostra CGH14* apresenta uma conversão abaixo das demais (apenas 60%), enquanto para as demais amostras a conversão ficou na faixa de 90 a 94%. Após o terceiro ciclo, há uma queda acentuada na conversão para as amostras CGH8*, CGH12* e uma queda ainda maior para o catalisador CGH14*. Com base nos valores de conversão de ácido oleico de cada amostra, a amostra CGH10* foi selecionada para mais ciclos (Figura 2.9), pois foi reutilizada por vários ciclos sem alterações significativas no valor de conversão da reação. A amostra CGH10* apresentou o melhor desempenho catalítico (96%). Portanto, sua estabilidade e eficiência de reutilização foram avaliadas até o quinto ciclo de reação. Além de apresentar alta atividade catalítica, o uso contínuo após quatro ciclos apresentou conversão de 78%. No entanto, após cinco ciclos, houve uma redução significativa na conversão de ácido oleico.

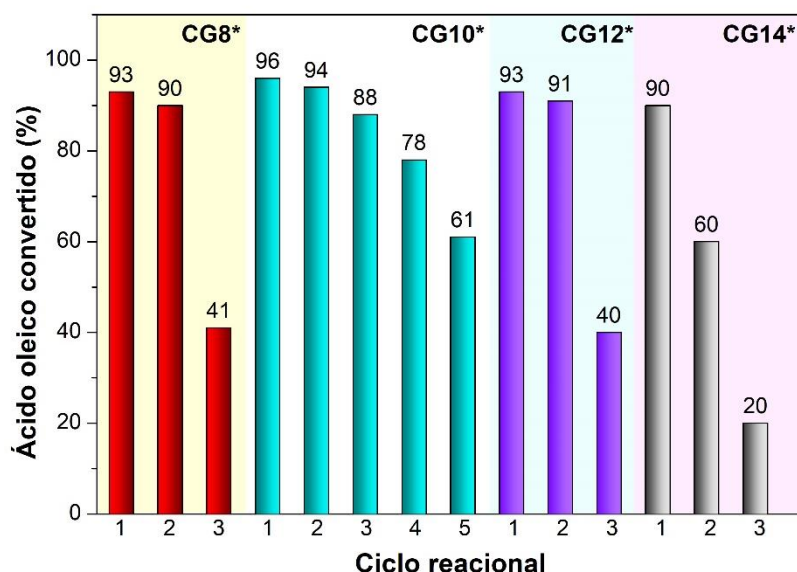


Figura 2.9. Reciclo das amostras CGH8*, CGH10*, CGH12* e CGH14* na reação de esterificação do ácido oleico. Cada ciclo de reação foi realizado a 100 °C por 1 h, usando 5% de carga de catalisador e uma proporção de ácido oleico para metanol de 1:12.

As amostras hidrotermais CGH8*, CGH12* e CGH14* não apresentaram resultados satisfatórios após três ciclos de execução. Ngaosuwan *et al.*²⁵ sintetizaram catalisadores sulfonados derivados de resíduos de café e observaram uma redução acentuada na conversão em uma reação de 2 h. O melhor desempenho catalítico ocorreu com uma conversão de 60,6% que reduziu para 18,5% após cinco ciclos de reação. Ibrahim *et al.*³⁸ usaram vários métodos para melhorar a reciclabilidade do catalisador de carbono sulfonado hidrotérmico derivado do milho em reações de esterificação. A lavagem com solventes foi ineficaz e gerou uma conversão de 20% após dois ciclos de reação. A lavagem com solvente e a regeneração com H₂SO₄ geraram uma conversão no segundo ciclo de 90–92%. Este foi um resultado promissor; entretanto, impõe ônus ao processo produtivo.

As curvas TG/DTG confirmaram a tendência indicada nos testes de reuso de catalisadores (Figura 2.10). A amostra CGH10* apresenta uma perda de 12,3% (Tabela 2.5) que pode ser atribuída aos grupos sulfônicos. Após três ciclos, a amostra CGH10*R apresentou uma perda de 8,6%. Isso corresponde a uma redução de aproximadamente 33% nos grupos sulfônicos. A amostra CG4* para a mesma região teve uma perda de 12,5% e a amostra CG4*R teve uma perda de massa de 4%. Houve uma redução de 68% atribuída aos grupos sulfônicos. A redução na concentração de grupos sulfônicos está vinculada principalmente a lixiviação desses grupos durante lavagem com solventes e/ou reação de esterificação.

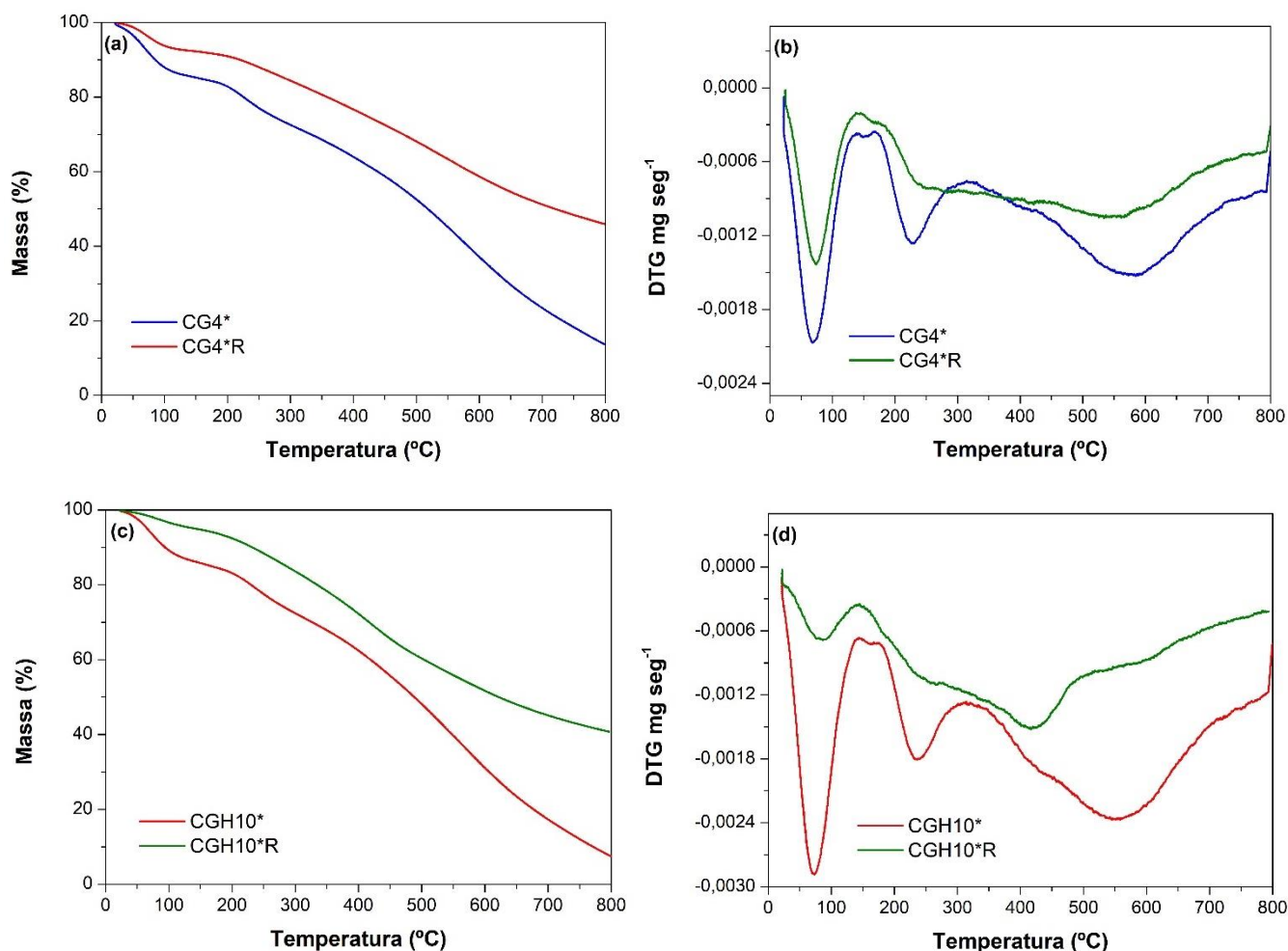


Figura 2.10. a) Curvas TG das amostras CG4* e CG4*R. b) Curvas DTG das amostras CG4* e CG4*R. c) Curvas DTG dos catalisadores CGH10* e CGH10*R. d) Curvas DTG dos catalisadores CGH10* e CGH10*R.

Tabela 2.5. Propriedades ácidas dos catalisadores funcionalizados reutilizados

Amostras	Intervalo de temperatura (°C) / Perda de massa (%)		
CG4*R	26 – 140 / 7,4	148 – 246 / 4,0	262 – 800 / 41,2
CGH10*R	24 – 138 / 4,7	142-272 / 8,6	280-800 / 44,84

2.3.3.2 Esterificação de AGL

Nos testes catalíticos, o melhor desempenho do catalisador na esterificação de AGL foi nas condições de reação óleo/metanol razão molar 1:12, carga de catalisador de 5% a 75 °C e 2 h (Figura 2.11). A amostra CGH10* preparada pelo método hidrotérmico apresentou 63% de conversão no primeiro ciclo e baixa redução após três ciclos de execução. A atividade catalítica pode ser reduzida pela lixiviação de sítios ácidos e devido ao bloqueio

da superfície do catalisador por reagentes não convertidos ⁴², principalmente pelo excesso de metanol.

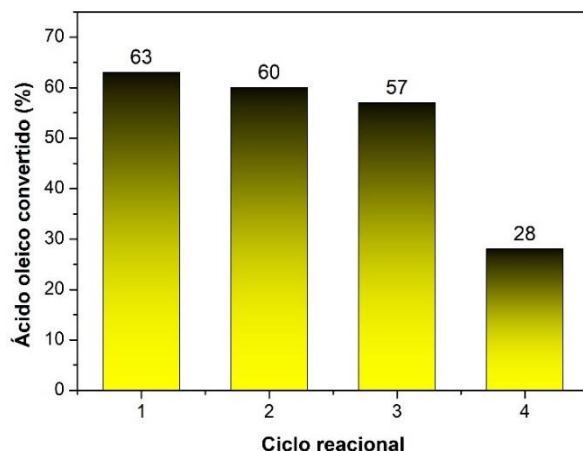


Figura 2.11. Reciclo do catalisador CGH10* na reação de esterificação de AGL. Cada ciclo de reação foi realizado a 75° C por 2 h, usando carga de catalisador de 5% e proporção de óleo para metanol de 1:12.

2.4 CONCLUSÃO

Os resíduos de frutos de guaraná apresentaram propriedades físico-químicas adequadas para utilização como catalisadores ácidos sólidos para reações de esterificação. Os dois métodos de obtenção dos catalisadores estudados foram eficientes e geraram materiais com propriedades catalíticas satisfatórias nas reações de esterificação do ácido oleico, porém a amostra hidrotérmica CGH10* apresentou os resultados mais promissores, principalmente no que se refere ao reaproveitamento do catalisador. Apresenta uma conversão de 88% no terceiro ciclo, na reação de esterificação de ácido oleico a 100 °C por 1 h, usando 5% de carga de catalisador e proporção de ácido oleico/metanol de 1:12.

Entre os dois métodos aqui estudados, o método tradicional foi influenciado de forma mais significativa pela variação de temperatura, pois a baixa temperatura de carbonização melhora a estrutura dos poros e aumenta a quantidade de átomos de hidrogênio e oxigênio, o que é importante para ancorar grupos sulfônicos na superfície do ativo carbono.

O catalisador CGH10* testado na reação de esterificação de AGL apresentou resultados satisfatórios, considerando as condições brandas escolhidas para a síntese. Resultado semelhante foi encontrado no teste de reciclabilidade, com pequena redução da atividade até o terceiro ciclo. Os resultados obtidos na caracterização dos materiais estão de acordo com os valores de conversão de ácido oleico encontrados nos testes catalíticos, sugerindo que o principal fator responsável pela atividade catalítica é o sítio ácido forte dos

grupos sulfônicos que são ancorados durante a funcionalização. A utilização do resíduo de biomassa de guaraná para a produção de catalisadores à base de carbono pode contribuir na redução de acúmulo de materiais que normalmente são depositados em aterros/lixões ou mesmo em locais públicos, como ruas.

Agradecimentos Os autores agradecem o apoio financeiro da Universidade Federal do Amazonas, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM)—Processo nº 01.02.016301.03414/2021-67, Edital nº 010/2021—Áreas prioritárias de CT&I. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – código financeiro 001.

REFERÊNCIAS

- [1] ONU. 9.7 billion on Earth by 2050, but growth rate slowing, says new UN population report. In: United Nations. 2019. <https://news.un.org/en/story/2019/06/1040621>. Accessed on 20 Jul 2019.
- [2] KUMAR, M. R.; MOHANTY, K. Effect of low-cost catalysts on yield and properties of fuel from waste biomass for hydrocarbon-rich oil production. *Materials Science for Energy Technologies*, v. 3, p. 526–35, 2020.
- [3] CHONG, C. T.; LOE, T. Y.; WONG, K. Y., *et al.* Biodiesel sustainability: The global impact of potential biodiesel production on the energy–water–food (EWF) nexus. *Environmental Technology and Innovation*, v. 22, p. 101408, 2021.
- [4] ATHAR, M.; ZAIDI S. A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 6, p. 104523, 2020.
- [5] MUNIR, M.; AHMAD, M.; MUBASHIR, M., *et al.* A practical approach for synthesis of biodiesel via nonedible seeds oils using trimetallic based montmorillonite nanocatalyst. *Bioresource Technology*, v. 328, p. 124859, 2021.
- [6] MAHMOUD, H. R.; EL-MOLLA, S. A.; IBRAHIM, M. M. Biodiesel production via stearic acid esterification over mesoporous ZrO₂/SiO₂ catalysts synthesized by surfactant-assisted sol-gel auto-combustion route. *Renewable Energy*, v. 160, p. 42–51, 2020.
- [7] ISHAK, N.; ESTEPHANE, J.; DAHDAH, E., *et al.* Outstanding activity of a biodiesel coated K₂O/fumed silica catalyst in the transesterification reaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, p. 104665, 2021.
- [8] LI, J.; LIANG, X. Magnetic solid acid catalyst for biodiesel synthesis from waste oil. *Energy Conversion and Management*, v. 141, p. 126–32, 2017.

- [9] MAZIVILA, S. J.; BORGES, N. W. Detection of illegal additives in Brazilian S-10/common diesel B7/5 and quantification of Jatropha biodiesel blended with diesel according to EU 2015/1513 by MIR spectroscopy with DD-SIMCA and MCR-ALS under correlation constraint. *Fuel*, v. 285, p. 119159, 2021.
- [10] DA COSTA, J. M.; LIMA, L. R. P. A. Transesterification of cotton oil with ethanol for biodiesel using a KF/bentonite solid catalyst. *Fuel*, v. 293, p. 120446, 2021.
- [11] MA, J.; SHI, M.; HOANG, T. K. A., *et al.* A facile preparation of nitrogen-doped porous carbons from renewable as efficient catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 291, p. 121609, 2021.
- [12] ASLAN, V.; ERYILMAZ, T. Polynomial regression method for optimization of biodiesel production from black mustard (*Brassica nigra* L.) seed oil using methanol, ethanol, NaOH, and KOH. *Energy*, v. 209, p. 118386, 2020.
- [13] GEBREMARIAM, S.N.; MARCHETTI, J. M. Techno-economic feasibility of producing biodiesel from acidic oil using sulfuric acid and calcium oxide as catalysts. *Energy Conversion and Management*, v. 171, p. 1712–20, 2018.
- [14] SU, C. H. Recoverable and reusable hydrochloric acid used as a homogeneous catalyst for biodiesel production. *Applied Energy*, v. 104, p. 503–09, 2013.
- [15] KRZYŻYŃSKA, B.; MALAIKA, A.; PTASZYŃSKA, K.; *et al.* Modified activated carbons for esterification of acetic acid with ethanol. *Diamond and Related Materials*, v. 101, p. 107608, 2020.
- [16] FOROUTAN, R.; MOHAMMADI, R.; RAMAVANDI, B. Waste glass catalyst for biodiesel production from waste chicken fat: Optimization by RSM and ANNs and toxicity assessment. *Fuel*, v. 291, p. 120151, 2020.
- [17] HUANG, J.; ZOU, Y.; YASEEN, M., *et al.* Fabrication of hollow cage-like CaO catalyst for the enhanced biodiesel production via transesterification of soybean oil and methanol. *Fuel*, v. 290, p. 119799, 2021.
- [18] NISAR, J.; RAZAQ, R.; FAROOQ, M., *et al.* Enhanced biodiesel production from Jatropha oil using calcined waste animal bones as catalyst. *Renewable Energy*, v. 101, p. 111–19, 2017.
- [19] BEDIR, O.; DOĞAN, T. H. Use of sugar industry waste catalyst for biodiesel production. *Fuel*, v. 286, p. 19476, 2021.
- [20] QUAH, R. V.; TAN, Y. H.; MUBARAK, N. M., *et al.* An overview of biodiesel production using recyclable biomass and non-biomass derived magnetic catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 4, p. 103219, 2019.
- [21] BALAJI, M.; NIJU, S. Banana peduncle—A green and renewable heterogeneous base catalyst for biodiesel production from *Ceiba pentandra* oil. *Renewable Energy*, v. 146, p. 2255–69, 2020.

- [22] HAMZA, M.; AYOUB, M.; SHAMSUDDIN, R. B., *et al.* A review on the waste biomass derived catalysts for biodiesel production. *Environmental Technology and Innovation*, v. 21, p. 101200, 2021.
- [23] AKINFALABI, S.I.; RASHID, U.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C., *et al.* A. Synthesis of reusable biobased nano-catalyst from waste sugarcane bagasse for biodiesel production. *Environmental Technology and Innovation*, v. 18, p. 100788, 2020.
- [24] TANG, Z. E.; LIM, S.; PANG, Y. L., *et al.* Utilisation of biomass wastes based activated carbon supported heterogeneous acid catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 158, p. 91-102, 2020.
- [25] NGAOSUWAN, K.; GOODWIN, J. G.; PRASERTDHAM, P. A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. *Renewable Energy*, v. 86, p. 262–69, 2016.
- [26] ARAUJO, R. O.; CHAAR, J. S.; QUEIROZ, L. S., *et al.* Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. *Energy Conversion and Management*, v. 196, p. 821–30, 2019.
- [27] FARABI, M. S. A.; IBRAHIM, M. L.; RASHID, U., *et al.* Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo. *Energy Conversion and Management*, v. 181, p. 562–70, 2019.
- [28] LI, M.; CHEN, D.; ZHU, X. Preparation of solid acid catalyst from rice husk char and its catalytic performance in esterification. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 34, n. 9, p. 1674–82, 2013.
- [29] MARQUES, L. L. M.; FERREIRA, E. D. F.; DE PAULA, M. N., *et al.* Paullinia cupana: a multipurpose plant—a review. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 29, n.1, p. 77–110, 2019.
- [30] SILVA, M. P.; THOMAZINI, M.; HOLKEM, A. T., *et al.* Production and characterization of solid lipid microparticles loaded with guarana (*Paullinia cupana*) seed extract. *Food Research International*, v. 123, p. 144–52, 2019.
- [31] GIGLIO, A. D.; GIGLIO, A. D. Using *Paullinia cupana* (Guarana) to Treat Fatigue and Other Symptoms of Cancer and Cancer Treatment. In: *Bioactive Nutraceuticals and Dietary Supplements in Neurological and Brain Disease*. Elsevier, p. 57–63, 2015.
- [32] SANTANA, A.L.; MACEDO, G. A. Health and technological aspects of methylxanthines and polyphenols from guarana: A review. *Journal of Functional Foods*, v. 47, p. 457–68, 2018.
- [33] LOPES, F. C. R.; PEREIRA, J. C.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. *Bioresource Technology*, v. 270, p. 294–302, 2018.

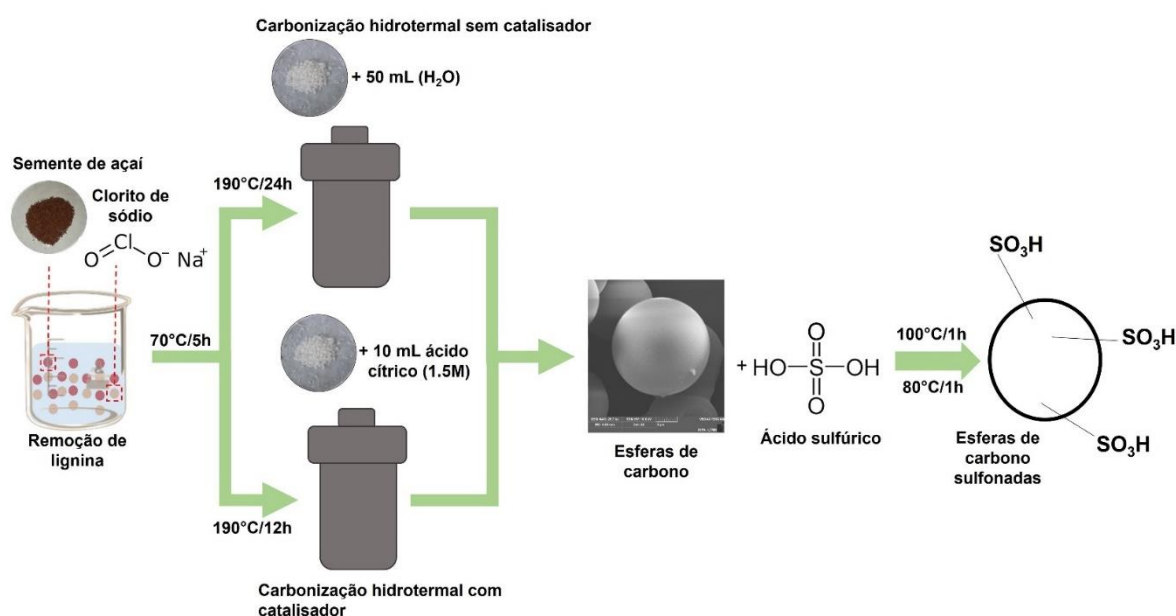
- [34] KE, L.; WU, Q.; ZHOU, N., *et al.* Lignocellulosic biomass pyrolysis for aromatic hydrocarbons production: Pre and in-process enhancement methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 165, p. 112607, 2022.
- [35] BANDGAR, P. S.; JAIN, S.; PANWAR, N. L. A comprehensive review on optimization of anaerobic digestion technologies for lignocellulosic biomass available in India. *Biomass Bioenergy*, v. 161, p. 106479, 2022.
- [36] ARORA, A.; NANDAL, P.; SINGH, J., *et al.* Nanobiotechnological advancements in lignocellulosic biomass pretreatment. *Materials Science for Energy Technologies*, v. 3, p. 308–18, 2020.
- [37] KRISHNAN, S. G.; PUA, F. L.; SYED, J. S. N. Synthesis and characterization of local biomass supported magnetic catalyst for esterification reaction. *Materialstoday: Proceedings*, v. 31, p. 161–65, 2020.
- [38] IBRAHIM, S. F.; ASIKIN-MIJAN, N.; IBRAHIM, M. L., *et al.* Sulfonated functionalization of carbon derived corncob residue via hydrothermal synthesis Route for esterification of palm fatty acid distillate. *Energy Conversion and Management*, v. 210, p. 112698, 2020.
- [39] SANTOS, E. M.; TEIXEIRA, A. P. C.; DA SILVA, F. G., *et al.* New heterogeneous catalyst for the esterification of fatty acid produced by surface aromatization/ sulfonation of oilseed cake. *Fuel*, v. 150, p. 408–14, 2015.
- [40] ROSLAN, N. A.; ZAINAL, A. S.; ABDULLAH, N., *et al.* Esterification reaction of free fatty acid in used cooking oil using sulfonated hypercrosslinked exchange resin as catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 180, p. 414-24, 2022.
- [41] GUO, M.; JIANG, W.; CHEN, C., *et al.* Process optimization of biodiesel production from waste cooking oil by esterification of free fatty acids using $\text{La}^{3+}/\text{ZnO-TiO}_2$ photocatalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 229, p. 113745, 2021.
- [42] AL-SAKKARI, E. G.; ABDELDAYEM, O. M.; EL-SHELTAWY, S. T., *et al.* Esterification of high FFA content waste cooking oil through different techniques including the utilization of cement kiln dust as a heterogeneous catalyst: A comparative study. *Fuel*, v. 279, p. 118519, 2020.
- [43] WATANIKUL, P.; BOONNOUN, P.; QUITAIN, A. T., *et al.* Preparation of hydrothermal carbon acid catalyst from defatted rice bran. *Industrial Crops and Products*, v. 117, p. 286–94, 2018.
- [44] LI, X.; LU, X.; LIANG, M., *et al.* Conversion of waste lignocellulose to furfural using sulfonated carbon microspheres as catalyst. *Waste Management*, v. 108, p. 119–26, 2020.
- [45] PAN, H.; SUN, J.; LIU, J., *et al.* Preparation of sulfonated carbon derived from orange peel and its application in esterification. *Chemical Physics Letters*, v. 770, p. 138395, 2021.

- [46] DEEBA, F.; KUMAR, B.; ARORA, N., *et al.* Novel bio-based solid acid catalyst derived from waste yeast residue for biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 159, p. 127-39, 2020.
- [47] YANG, Y. T.; YANG, X. X.; WANG, Y. T., *et al.* Alcohothermal carbonization of biomass to prepare novel solid catalysts for oleic acid esterification. *Fuel*, v. 219, p. 166–75, 2018.
- [48] XIAO, Y.; HILL, J. M. Solid acid catalysts produced by sulfonation of petroleum coke: Dominant role of aromatic hydrogen. *Chemosphere*, v. 248, p. 125981, 2020.
- [49] BASUMATARY, S.; NATH, B.; DAS, B., *et al.* Utilization of renewable and sustainable basic heterogeneous catalyst from *Heteropanax fragrans* (Kesseru) for effective synthesis of biodiesel from *Jatropha curcas* oil. *Fuel*, v. 286, p. 119357, 2021.
- [50] LI, J.; ZHANG, H.; CAI, M., *et al.* Enhanced catalytic performance of activated carbon-supported Ru-based catalysts for acetylene hydrochlorination by azole ligands. *Applied Catalysis A*, v. 529, p. 117431, 2020.
- [51] GUO, F.; XIU, Z. L.; LIANG, Z. X. Synthesis of biodiesel from acidified soybean soapstock using a lignin-derived carbonaceous catalyst. *Applied Energy*, v. 98, p. 47-52, 2012.
- [52] LOU, W. Y.; GUO, Q.; CHEN, W. J., *et al.* A Highly Active Bagasse-Derived Solid Acid Catalyst with Properties Suitable for Production of Biodiesel. *ChemSusChem*, v. 8, n. 5, p. 1533-41, 2012.
- [53] ENDUT, A.; ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M., *et al.* Optimization of biodiesel production by solid acid catalyst derived from coconut shell via response surface methodology. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 124, p. 250-57, 2017.
- [54] ARAUJO, R. O.; SANTOS, V. O.; RIBEIRO, F. C. P., *et al.* Magnetic acid catalyst produced from acai seeds and red mud for biofuel production. *Energy Conversion and Management*, v. 228, p. 113636, 2021.
- [55] SHATESH, K.; SHAMSUDDIN, M. R.; FARABI, M. S. A., *et al.* Production of methyl esters from waste cooking oil and chicken fat oil via simultaneous esterification and transesterification using acid catalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 226, p. 113366, 2020.
- [56] CARMO, A.C.; DE SOUZA, L. K. C.; DA COSTA, C. E. F., *et al.* Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. *Fuel*, v. 88, n. 3, p. 461–8, 2009.

CAPÍTULO 3

CATALISADORES SUSTENTÁVEIS PARA ESTERIFICAÇÃO: ESFERAS DE CARBONO SULFONADO DE RESÍDUOS DE BIOMASSA USANDO CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

O capítulo 3 compreende um artigo científico submetido em fase de revisão que descreve a produção de catalisadores sulfonados de esferas de carbono derivados de resíduos de açaí, produzidos via carbonização hidrotermal com/sem uso de ácido cítrico como catalisador. Tem como objetivo específico “Estudar a aplicação de resíduos de caroço de açaí na síntese de esferas de carbono via método de carbonização hidrotermal”. O artigo foi submetido e está em fase de revisão.



Fonte: próprio autor

3.1 INTRODUÇÃO

É evidente a necessidade de buscar alternativas mais sustentáveis para o setor energético e industrial, pois eles emitiram cerca de 37,12 bilhões de toneladas de CO₂ no ano de 2021 ¹. Uma opção para substituir derivados de petróleo na geração de energia é a inserção de fontes de energia renováveis. Destaca-se neste sentido o biodiesel que é biodegradável, renovável e de baixa emissão de gases poluentes. Além disso a emissão de CO₂ durante a queima desse combustível é relativamente compensada pela absorção de CO₂ durante o ciclo de vida do vegetal, na fotossíntese ².

A produção de biodiesel por esterificação consiste na reação entre ácidos graxos e álcool na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. A catálise heterogênea é preferível, em face da desvantagem apresentada pela catálise homogênea, entre elas a produção de resíduos tóxicos ou corrosão de equipamentos, a dificuldade de reutilização do catalisador empregado e a possível reação de saponificação ^{3,4}.

Os catalisadores ácidos sólidos mais conhecidos são os óxidos, Nafion, resinas Amberlyst-15 e materiais de carbono. A produção de biodiesel pode ter seu custo reduzido pela inserção de catalisadores eficientes e de baixo custo. Atualmente, os catalisadores derivados de resíduos de biomassa são de baixo custo, abundantes, biodegradáveis e não tóxicos. Vários estudos apontam a produção de catalisadores sólidos ácidos derivados de resíduos de biomassa para produção de biodiesel via reação de esterificação. Zhang *et al.* ⁴ sintetizaram um catalisador ácido sólido sulfonado derivado de pó de bambu que apresentou na esterificação conversão no primeiro uso de 97,3 e 82,9% após quatro ciclos de uso. Farabi *et al.* ⁵ obtiveram catalisadores ácidos sólidos sulfonados a partir da casca de palmiste e bambu com conversão de ácidos graxos livres (AGL) de 95%.

Existem diversos materiais de carbono derivados de biomassa, porém tem crescido o interesse pelas esferas de carbono. Materiais de carbono neste formato apresentam vantagens intrínsecas, como morfologia, porosidade e composição ajustável e podem adquirir alta estabilidade química, condutividade elétrica e elevada área de superfície, quando submetidas a tratamentos adequados ⁶. Dessa forma possuem ampla aplicação, como em adsorventes, armazenamento de energia, material de eletrodo, catalisadores e suporte de catalisadores ⁷. Existem vários métodos de produzi-las, porém a carbonização hidrotermal é um método mais simples, rápido e de baixo custo.

A carbonização hidrotérmica de biomassa é realizada em diferentes temperaturas, geralmente a partir de 230 °C, quando ocorre a degradação dos constituintes da biomassa (lignina, celulose e hemicelulose). Ocorre por vários mecanismos complexos de reações, como hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e processo de recondensação. A função da água na carbonização é enfraquecer algumas ligações da biomassa para formação de novos fragmentos moleculares. Em baixas temperaturas (<200° C) há carbonização incompleta com produção de hidrocarvão (sólido) como produto primário. O hidrocarvão é preferido em comparação ao biocarvão, pois apresenta menor teor de cinzas ⁸.

A biomassa lignocelulósica possui em ordem decrescente de abundância celulose, hemicelulose e lignina. Yu *et al.* ⁹, por exemplo, analisaram a palha de arroz e calcularam teores de celulose, hemicelulose e lignina de 40,2%, 44,0% e 15,8%, respectivamente. O resíduo de biomassa (palha de arroz) foi carbonizado hidrotermicamente sob elevada pressão (20 MPa) a 200 °C para formação de esferas de carbono. A análise de MEV revela formação de microesferas de carbono, porém a maioria do material permaneceu intacto, mostrando a baixa extensão da carbonização, uma vez que o produto típico da carbonização hidrotermal de biomassa é a formação de microesferas. A baixa conversão na formação de microesferas pode estar relacionado com a presença de lignina nos resíduos de biomassa. A lignina traz dureza e resistência aos materiais lignocelulósicos e a sua decomposição ocorre em temperaturas superiores a celulose e hemicelulose.

Esse efeito pode ser confirmado no trabalho de Liu *et al.* ¹⁰, que produziram microesferas de carbono a partir da carbonização hidrotermal de holocelulose (celulose + hemicelulose) extraída de resíduos florestais. Em seu trabalho concluiu que a temperatura de carbonização hidrotermal da holocelulose é menor do que o do pó de madeira, que possui alto teor de lignina. Nesse mesmo trabalho, os pesquisadores observaram que os hidrocarvões derivados de holocelulose apresentaram maior teor de carbono e estabilidade térmica, em relação aos produtos resultantes da carbonização hidrotermal do pó de madeira. Dessa forma afirma-se que a holocelulose é mais fácil de ser degradada, pois não possui os efeitos da blindagem de lignina, evidenciando que a remoção da lignina dos resíduos de biomassa pode favorecer a taxa e eficiência na conversão desse material em hidrocarvão. Na região amazônica existe uma ampla e diversa quantidade de resíduos lignocelulósicos, oriundos da produção e aproveitamento, artesanal ou industrial, dos frutos amazônicos ou introduzidos, como coco (*Cocos nucifera*), buriti (*Mauritia flexuosa*), açaí (*Euterpe*

oleracea), castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*), cacau (*Theobroma cacao*), cupuaçu (*Theobroma glandiflorum*), guaraná (*Paullinia cupana*), inajá (*Maximiliana maripa*) e tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) que são consumidas em grande quantidade, gerando um número igual ou muito maior de resíduos, que em muitos casos são destinados em locais impróprios¹¹. Dessas opções as sementes de açaí são os principais resíduos lignocelulósicos. No ano de 2021 foram produzidas no Brasil 1.485.113 toneladas de açaí que tem como principal produtor o Estado do Pará com 93,47% da produção, seguido do Estado do Amazonas com 5,6%¹².

O processamento da polpa do açaí gera um grande volume de resíduos. Estima-se que para cada 1 kg de açaí processado há aproximadamente geração de 0,8 kg de resíduos. Não há uma política governamental de reaproveitamento de resíduos o que enseja na sua deposição em locais inapropriados, como em ruas e bueiros. Um destino mais sustentável foi apontado por Araújo *et al.*¹³, com o estudo de catalisadores magnéticos sulfonados derivados de sementes de açaí e lama vermelha. Neste trabalho os catalisadores apresentaram elevada atividade catalítica na produção de biocombustível via esterificação. Manteve magnetismo e rendimento de 88% em três ciclos reacionais e foi separado do meio reacional com um ímã. Araújo *et al.*¹⁴ também produziram um catalisador derivado de açaí sulfonado que obteve conversão de ácido oleico de 93% na produção de éster metílico, cuja conversão foi mantida até o quarto ciclo sem perdas consideráveis.

Além do alto volume de resíduos o açaí apresenta semente com composição química favorável para produção de microesferas a partir da carbonização hidrotermal. Santos *et al.*¹⁵ analisaram a composição química da semente de açaí e os resultados experimentais demonstraram que possuem cerca de 40% de holocelulose e 41% de lignina, em contraste com outros resíduos de biomassa com teores maiores de lignina.

Neste trabalho, foram produzidos catalisadores sulfonados de esferas de carbono de baixo custo e com elevada atividade catalítica. Foram empregados como fonte de carbono a holocelulose extraída da semente do açaí. Dessa forma a carbonização hidrotermal pode ser realizada de forma mais eficiente em temperatura mais baixa sem a presença de lignina, que sofre degradação parcial nas condições ambientais e dificulta a conversão de celulose e hemicelulose em produtos carbonáceos durante a carbonização hidrotermal¹⁶. Um catalisador foi produzido a partir da carbonização hidrotermal (HTC) empregando apenas água como solvente e o outro catalisador foi obtido a partir da carbonização hidrotermal usando como catalisador o ácido cítrico. Estudos indicam que o uso de ácido cítrico como

catalisador aumenta a área superficial e a concentração de grupos oxigenados na superfície do hidrocarvão ¹⁷, características relevantes em um catalisador. A atividade catalítica e a reciclabilidade foram testadas em reação modelo de esterificação para produção de éster metílico. Os parâmetros de produção dos catalisadores foram otimizados, assim como os parâmetros reacionais. A técnica empregada permitiu produção de um catalisador com elevada atividade catalítica e excelente reciclabilidade até o quinto reciclo empregando somente água como solvente com redução de temperatura de carbonização hidrotermal. Além das vantagens apresentadas a holocelulose é um material facilmente extraído de resíduos de biomassa e suas propriedades físico-químicas permitem conversão em diferentes materiais carbonáceos de forma mais fácil do que a biomassa original.

3.2 EXPERIMENTAL

3.2.1 Materiais

As sementes de açaí (*Euterpe oleracea*) foram coletadas nas ruas de Belém, capital do estado do Pará (Brasil). Ácido sulfúrico concentrado P.A. – A.C.S. (1840 g, Synth) foi usado para funcionalização do hidrocarvão. Para remoção de lignina da semente de açaí foram usados ácido acético glacial P.A – ACS (1050 g, Synth, 100%) e clorito de sódio P.A – ACS (250 g, Sigma - Aldrich). Para produção de catalisador foi empregado ácido cítrico monohidratado P.A – ACS (250 g, Sigma - Aldrich). Para reação de esterificação foram usados metanol P.A – A.C.S. (100%, Synth) e ácido oleico P.A. (Synth).

3.2.2 Síntese de catalisador ácido sólido

3.2.2.1 Remoção de lignina

As sementes de açaí foram secas por 72 h a 100° C e moídas em moinho de facas (7Lab – 15Kg h⁻¹ – Willye 920). O material lignocelulósico resultante foi submetido a remoção de lignina usando 5 g de caroço de açaí, 5 g de clorito de sódio, 150 mL de água destilada e 1mL de ácido acético glacial. O conjunto foi mantido sob agitação e aquecimento a 70 °C por 5 h. Após esse tempo a solução apresentou coloração amarelada e continha a lignina solubilizada. A solução foi descartada e o material resultante que consiste na hemicelulose e celulose (holocelulose) foi lavado com água destilada e levado para secagem

em estufa a 100 °C durante 12 h. O material extraído da biomassa recebeu o nome de HC (holocelulose). O rendimento da extração de holocelulose é calculado pela equação:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de holocelulose}}{\text{massa total da semente de açaí}} \times 100\% \quad (3.1)$$

3.2.2.2 Carbonização hidrotermal

A holocelulose foi carbonizada em autoclave usando 1 g de amostra e 50 mL de água destilada durante 24 h a 190 °C. O material resultante foi lavado com água destilada e levado a estufa para secagem durante 12 h a 100 °C. As amostras foram denominadas CS, representando esferas de carbono baseados em holocelulose. Um segundo caminho foi adotado para a síntese esferas de carbono usando holocelulose. Em autoclave foram colocados 0,5 g de amostra e 10 mL de solução de ácido cítrico 1,5 mol L⁻¹ durante 12 h a 190 °C. O material resultante foi lavado com água destilada e levado a estufa para secagem durante 12 h a 100 °C. As amostras foram denominadas CSA, onde A representa ácido cítrico usado como catalisador na reação hidrotermal.

3.2.2.3 Funcionalização

A amostra CS foi funcionalizada usando a razão 1 g de amostra para 10 mL de ácido sulfúrico concentrado sob agitação durante 1 h a 100 °C. A amostra CSA empregou a mesma razão da amostra anterior, porém sob agitação durante 1 h a 80 °C. A amostra sulfonada carbonizada sem catalisador (CS) foi denominada CS.100-1, onde 100 e 1 representam temperatura e tempo de sulfonação, respectivamente. As amostras sulfonadas carbonizadas sem catalisador empregando outras temperaturas e tempos de sulfonação seguem esse modelo de nomenclatura. A amostra sulfonada carbonizada com catalisador (CSA) foi denominada CSA.80-1, onde 80 e 1 representam temperatura e tempo de sulfonação, respectivamente. As amostras sulfonadas carbonizadas com catalisador empregando outras temperaturas e tempos de sulfonação seguem esse modelo de nomenclatura. O R quando adicionado representa reciclo e a numeração após o R representa o ciclo reacional. Por exemplo CSA.80-1R1 representa o catalisador após o primeiro ciclo reacional.

3.2.3 Caracterização do catalisador

As curvas TG foram realizadas usando termoanalisador Shimadzu, modelo DTG-DSC 60H. Os testes foram realizados em atmosfera de N_2 a 100 mL min^{-1} com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 28 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os íons foram detectados por um multiplicador de elétrons secundário (SEM), cuja fonte de operação era de 70 eV.

A difração de raios-X foi realizada em difratômetro de raios-X convencional PANalytical, modelo Empyrean, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$, tensão de 40 kV, faixa de varredura de 5° a 80° , 2θ e com passo angular de $0,0263^{\circ}$.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram registrados usando um espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Spectrum XG GXI, com 20 varreduras na faixa de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, em modo de transmitância, resolução 4,0 e apodização Happ-Genzel. Foram produzidas pastilhas de KBr sob vácuo de bomba de vácuo mecânica.

Imagens MEV e espectros EDS foram obtidos com microscópio eletrônico de varredura Tescar, modelo Vegas 3, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X com tensão de aceleração de 20 kV.

A determinação da densidade dos sítios ácidos na superfície do catalisador foi realizada pelo método de titulação de Boehm, no qual 0,5 g de catalisador foi adicionado a quatro frascos Erlenmeyer contendo cada um: (1) 17 mL de solução $0,05\text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 , (2) 17 mL de solução $0,05\text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 , (3) 17 mL de solução $0,05\text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e (4) 20 mL de solução $0,05\text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . Os frascos com as amostras foram agitados por 24 h e filtrados para a retirada do material sólido. Posteriormente, alíquotas de 5 mL foram removidas das soluções 1–3 e acidificadas com $\text{HCl } 0,05\text{ mol L}^{-1}$. Os grupos ácidos presentes na superfície do catalisador (carboxílicos, fenóis, lactonas e sulfonas) foram determinados por titulação com $\text{NaOH } 0,05\text{ mol L}^{-1}$ e fenolftaleína como indicador.

Os espectros de XPS foram obtidos em espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X (VSW HA-100) com radiação $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6\text{ eV}$).

3.2.4 Esterificação de ácido oleico

O teste catalítico foi realizado em reação de esterificação usando 0,67 g de catalisador ácido sólido, 13,35 g de ácido oleico p.a e 18,17 g de metanol anidro, caracterizando razão molar de ácido oleico/metanol de 1:12 e carga de catalisador de 5%. A reação foi realizada em um reator Parr Instrument Company, modelo 5500 Compact mini bancada, sob pressão atmosférica, 100° C durante 1 h. O material reacional foi filtrado e centrifugado para remoção de possíveis resíduos de catalisador. Uma pequena alíquota (≈ 5 mL) foi aquecida a 100 °C por 40 minutos para evaporação de excesso de metanol e água. A conversão de ácido oleico foi calculada pelo índice de acidez via titulação de NaOH e fenolftaleína como indicador. A conversão pode ser calculada pela equação:

$$\% \text{ conversão} = \frac{\left(\frac{C \times MM \times CF \times V}{m} \right) - AOA}{AAO} \times 100\% \quad (3.2)$$

onde: C é a concentração da base, MM é massa molar da base, FC é o fator de correção da base, V é o volume titulado da base e AAO é a acidez do ácido oleico.

3.2.5 Reuso de catalisador

A reciclabilidade dos catalisadores foi testada em cinco ciclos reacionais. Após cada ciclo o catalisador foi filtrado a vácuo, lavado com hexano e seco a 80 °C durante 12 h e reutilizado sob as mesmas condições citadas no teste catalítico.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização dos materiais de carbono sintetizados

3.3.1.1 Análise térmica

As esferas de carbono sintetizadas por carbonização hidrotermal usando celulose e hemicelulose (holocelulose) extraída de biomassa foram submetidas a análise termogravimétrica (Figura 3.1a, 3.1b, e 3.1c). Os perfis de decomposição da holocelulose e dos hidrocarbões podem ser divididos em etapas (Figura 3.1a, 3.1b, e 3.1c). A primeira etapa

corresponde principalmente a evaporação de água e alguns produtos voláteis para todos os materiais. A segunda etapa sugere para todas as amostras desvolatilização e início da decomposição da amostra, com a pirólise da hemicelulose. A terceira etapa é a finalização da decomposição da amostra, com a pirólise da celulose, também para todas as amostras. A quarta etapa é a decomposição do hidrocarvão, logo somente para as amostras carbonizadas. Para a holocelulose (HC) a etapa de perda de água adsorvida na superfície ocorre até 139 °C e corresponde a perda de 6,7% de massa. A decomposição da holocelulose ocorre em duas etapas. A primeira em faixa estreita de temperatura correspondente a hemicelulose e a outra, em faixa mais larga de temperatura, para a celulose. Geralmente forma um ombro no perfil de TGA ¹⁸. O segundo evento de perda de massa corresponde a primeira faixa de temperatura de pirólise da holocelulose. Há perda de massa de 60,2% entre 173 e 342 °C. Nessa faixa ocorre duas reações importantes, que inclui pirólise da hemicelulose e da celulose. A faixa de temperatura para decomposição da hemicelulose representada por um ombro em curvas de DTG não foi identificada na análise. Etapas evidentes refletindo a decomposição de cada composto estrutural não foram encontradas. A perda de massa discreta após a decomposição da celulose pode estar vinculada a resíduos de lignina, que possui temperatura de decomposição maior (200–600 °C) ¹⁸ e zona de formação de carvão. Os métodos de remoção de lignina não possuem rendimento de 100%. Mais informações sobre remoção de lignina pode ser vista na seção 3.3.1.7 (remoção de lignina de resíduos de biomassa).

Observam-se para os hidrocarvões quatro eventos de perda de massa independente das condições de produção de esferas (Figura 3.1a). A primeira perda de massa até 110 °C está relacionada a perda de água adsorvida na superfície e alguns produtos voláteis. Para as amostras de CSA e CS as perdas de massa correspondem a 1,2 e 3,1%, respectivamente. A decomposição dos hidrocarvões ocorre em duas faixas de temperatura, uma mais baixa, iniciada em 150 até 450 °C, que corresponde ao segundo e o terceiro evento de perda de massa. No segundo evento foram constatados uma perda de massa de 3,3% para ambas as amostras de hidrocarvão. Este evento para a amostra de CS ocorre em 163–252 °C e para a amostra CSA em 155–228 °C. Ele é indicativo de eliminação de grupos funcionais oxigenados, como sítios ácidos fracos de -COOH e -OH ^{5,19,20}. Nesta faixa de temperatura ocorre decomposição da hemicelulose.

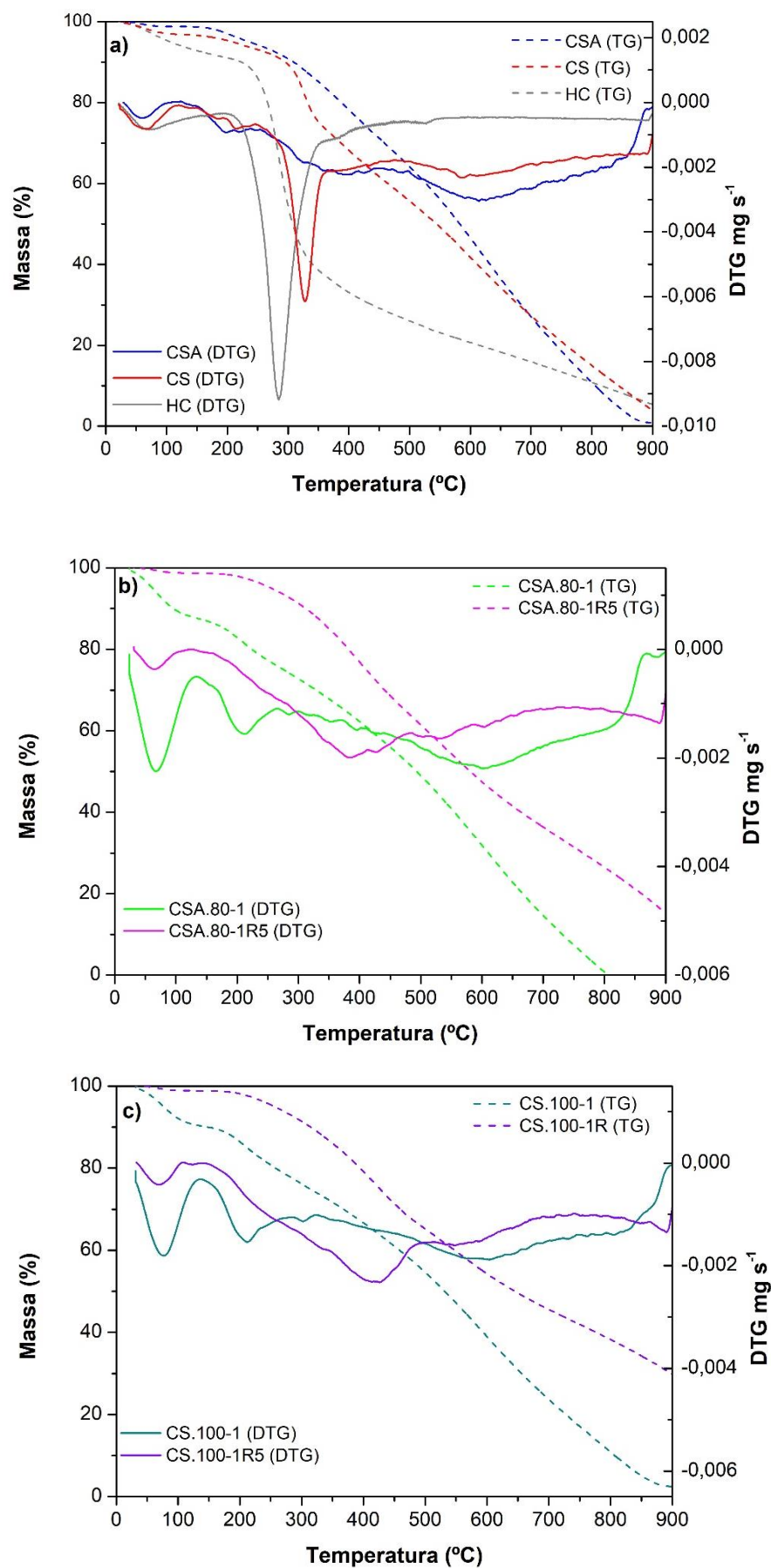


Figura 3.1. a) Curvas TG e DTG das amostras HC, CSA e CS. b) Curvas TG e DTG das amostras CSA.80-1 e CSA.80-1R5. c) Curvas TG e DTG das amostras CS.100-1 e CS.100-1R5.

A decomposição da holocelulose é finalizada na terceira perda de massa e está vinculada ao constituinte celulose, provavelmente de maior porcentagem na amostra. Caracteriza-se por um pico estreito e acentuado de perda de massa ²¹. Nota-se uma perda de massa iniciada em 267 °C para as duas amostras, porém o evento foi finalizado em 364 °C para o CS e em 451° C para o CSA. Correspondem a perda de 19 % para o hidrocarvão CS e 22% para o hidrocarvão CSA. Esses dois eventos são consistentes com os processos de desvolatilização e decomposição por pirólise da hemicelulose e celulose. O pico mais estreito e acentuado de CS entre 267 e 364 °C sugere que maior parte da celulose foi preservada, indicando baixa carbonização. Assemelha-se com o pico de perda da celulose presente na amostra de holocelulose (HC). A carbonização ocorreu somente em água e deve ter preservado melhor a estrutura original do precursor (holocelulose). O alargamento na faixa de temperatura de decomposição da celulose no hidrocarvão CSA (267–451 °C) pode estar relacionado com maior grau de carbonização da celulose, uma vez que a síntese de CSA foi catalisada por ácido cítrico e portanto, em condições menos brandas que o hidrocarvão CS. Em adição, o pico estreito e acentuado da celulose não está presente no perfil de decomposição do CSA. Esse efeito pode ser observado em Li *et al.* ¹⁸ que carbonizaram hidrotermicamente holocelulose extraída de resíduos florestais a 200–240 °C por 8 h. Analisando o comportamento de decomposição dos hidrocarvões por TGA concluíram que a holocelulose foi gradualmente sendo decomposta e convertida em hidrocarvão com o aumento de temperatura reacional. A maior extensão na carbonização foi justificada pelo aumento na faixa de temperatura do terceiro evento de perda de massa (decomposição da celulose).

A última perda de massa dos hidrocarvões iniciada em torno de 450 °C é devido a decomposição dos componentes carbonáceos remanescentes, que representam o carbono fixo ²⁰. Os intervalos de perda de massa e temperatura estão listados na tabela 3.1.

A Figura 3.1b mostra as amostras de materiais de carbono sulfonados CSA.80-1 e CSA.80-1R5. O perfil de perda dos materiais é diferente do que foi apresentado para as amostras não sulfonadas. A funcionalização por sulfonação alterou o perfil de perda de massa do catalisador CSA.80-1, em comparação ao hidrocarvão CSA. Os materiais apresentam quatro eventos de perda de massa, embora as curvas de perda de massa para o hidrocarvão CSA sejam mais distinguíveis. O primeiro evento para ambos os materiais se refere a perda de água adsorvida. Durante a sulfonação ocorre a ancoragem de grupos sulfônicos, logo, o hidrocarvão sulfonado é mais hidrofílico do que o hidrocarvão, o que

altera o perfil de perda de massa. Dessa forma é justificável o aumento na perda de massa referente a umidade de 1,2 para 12%. Além disso pode corresponder a grupos sulfônicos ancorados por ligações fracas e outros materiais voláteis. O segundo evento corresponde a decomposição da hemicelulose. A perda de massa do catalisador nessa faixa de temperatura (148–269 °C) de 11,4% é superior a perda do hidrocarvão CSA (3,3% em 155–228 °C). O aumento na perda está vinculada aos grupos sulfônicos ancorados na superfície do catalisador. Considerando que nessa faixa de temperatura 3,3% está vinculado a decomposição de hemicelulose, sugere-se que a perda de massa correspondente aos grupos sulfônicos é de 8,4%. O terceiro evento refere-se à decomposição de celulose. O catalisador apresenta curva menos acentuada nessa região, porém com aumento na faixa de temperatura. O hidrocarvão e o catalisador iniciam a perda em ≈ 270 °C, porém o catalisador finaliza em temperatura maior (508 °C). O hidrocarvão com perda de 22% e CSA.80-1 com 28%. Indicativo de maior extensão de carbonização da celulose devido a sulfonação ¹⁸. A última etapa é decorrente da decomposição dos materiais carbonáceos remanescentes (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Perdas de massa em suas respectivas faixas de temperatura

Amostras	Faixa de temperatura (°C) / Perda de massa (%)			
HC	22-139 / 6,7	173-342 / 60,2	400-900 / 23,6	
CSA	29-102 / 1,2	155-228 / 3,3	267-451 / 22	465-900 / 68,3
CSA.80-1	23-125 / 12	148-269 / 11,4	267-508 / 28	508-900 / 52,7
CSA.80-1R5	33-107 / 1,3	273-410 / 23	478-900 / 49,1	
CS	22-110 / 3,1	163-252 / 3,3	267-364 / 19	364-900 / 69,1
CS.100-1	31-134 / 9,6	143-288 / 11,4	290-495 / 22	495-900 / 52,7
CS.100-1R5	32-105 / 1,1	153-410 / 33	497-900 / 35,6	

A amostra CSA.80-1R5 (Figura 3.1b) apresenta três curvas de perda de massa. Possui baixo teor de umidade (1,3% em 33–107 °C). Por se tratar de um catalisador com 5 reciclos possui menor concentração de grupos sulfônicos hidrofílicos e de materiais voláteis. Valor bem inferior ao do catalisador CSA.80-1 (12%). Não há distinção na perda de massa referente a hemicelulose e celulose ou de grupos sulfônicos. Apresenta uma única curva de perda de massa em 273–410 °C de 23%. A ampla faixa de temperatura deve incluir vestígios de grupos sulfônicos e decomposição da cadeia carbônica fragilizada com as consecutivas

esterificações ²². Após o segundo evento há gradual perda de massa referente ao material carbonáceo remanescente na amostra (Tabela 3.1).

A Figura 3.1c mostra as curvas TG e DTG das amostras de materiais de carbono sulfonados CS.100-1 e CS.100-1R5. O perfil de perda dos materiais é diferente do que foi apresentado para as amostras não sulfonadas. A funcionalização por sulfonação alterou o perfil de perda de massa do catalisador CS.100-1, em comparação com o seu hidrocarvão precursor CS. Os materiais apresentam quatro eventos de perda de massa, embora as curvas de perda de massa para o hidrocarvão CS sejam mais distinguíveis. O primeiro evento para ambos os materiais se refere a perda de água adsorvida e outros produtos voláteis. Durante a sulfonação ocorre a ancoragem de grupos sulfônicos e estes são hidrofílicos. Dessa forma é justificável o aumento na perda de massa referente a umidade de 3,1 para 9,6%. Além disso pode corresponder a grupos sulfônicos ligados fracamente a superfície do catalisador. O segundo evento corresponde a decomposição da hemicelulose. A perda de massa do catalisador nessa faixa de temperatura (143–288 °C) de 11,4% é superior a perda do hidrocarvão CS (3,3% em 163–252 °C). O aumento na perda está vinculada aos grupos sulfônicos ancorados na superfície do catalisador. Considerando que nessa faixa de temperatura 3,3% está vinculado a decomposição de hemicelulose, sugere-se que a perda de massa correspondente aos grupos sulfônicos é de 8,4%. O terceiro evento refere-se à decomposição de celulose. O catalisador apresenta curva menos acentuada nessa região, porém com aumento na faixa de temperatura. O hidrocarvão e o catalisador iniciam a perda em 270 e 288 °C, respectivamente. Porém o catalisador finaliza em temperatura maior (495 °C). O hidrocarvão CS com perda de 19% e CS.100-1 com 22%. Indicativo de maior extensão de carbonização da celulose devido a sulfonação ¹⁸. A última etapa é decorrente da decomposição dos materiais carbonáceos remanescentes (Tabela 3.1).

A curva TG da amostra CS.100-1R (Figura 3.1c) apresenta três curvas de perdas de massas. Possui baixo teor de umidade de 1,1% em 32–105 °C. Por se tratar de um catalisador com 5 ciclos possui menor concentração de grupos sulfônicos hidrofílicos e de materiais voláteis. Valor bem inferior ao do catalisador CS.100-1 (9,6%). Não há distinção na perda de massa referente a hemicelulose e celulose ou de grupos sulfônicos. Apresenta uma única curva de perda de massa em 153–410 °C de 33%. A ampla faixa de temperatura deve incluir vestígios de grupos sulfônicos e decomposição da cadeia carbônica fragilizada com as consecutivas esterificações ²². Após o segundo evento há gradual perda de massa referente ao material carbonáceo remanescente na amostra (Tabela 3.1).

Os hidrocarvões CSA e CS possuem estabilidade térmica. A primeira perda de massa significativa de 22% para CSA e 19% para CS inicia em 267 °C para ambos os materiais. Dessa forma a sulfonação em 100 °C realizada não degrada a estrutura dos materiais. A sulfonação dos hidrocarvões reduz a estabilidade dos materiais. O CSA tem sua estabilidade reduzida de 155 para 148 °C e o CS de 163 para 143 °C com a introdução de grupos sulfônicos, o que aumenta a degradação do catalisador pela liberação de grupos sulfônicos. Essas temperaturas indicam que os grupos sulfônicos dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1 não são degradados em reações de esterificação a 100 °C.

3.3.1.1.1 TG-MS

Os gases emitidos durante a pirólise dos hidrocarvões e dos catalisadores foram avaliados por análise de TG-MS, com identificação de pico com diferentes intensidades através das relações m/z (Figura 3.8). A Tabela 3.2 mostra as emissões gasosas detectadas e os componentes prováveis que foram atribuídos de acordo as relações m/z comuns para biomassa. As quatro amostras analisadas apresentaram as mesmas relações m/z. Foram 14 componentes detectados, dos quais os principais são H₂ (m/z = 2), CH₄ (m/z = 16), H₂O (m/z = 18), CO (m/z = 28), CO₂ (m/z = 44).

Tabela 3.2 Fragmentos iônicos possíveis das emissões gasosas dos hidrocarvões e catalisadores sulfonados

m/z	Fragmentos/ moléculas
2	H ₂
12	C
15	CH ₃ ⁺
16	CH ₄ ou O ⁺
17	OH ⁻
18	H ₂ O
26	C ₂ H ₂
28	CO ou C ₂ H ₄
30	C ₂ H ₆ , HCHO
34	H ₂ S
44	CO ₂ ou C ₃ H ₈
46	HCOOH ou C ₂ H ₅ OH
60	COS ou CH ₄ CO ₂
66	SO ₂

O espectro de massa correspondente ao gás hidrogênio (m/z = 2) foi identificado em várias etapas, embora com perfil e intensidades diferentes para cada tipo de amostra

(Figura 3.2). Em temperaturas baixas pode ser emitido a partir da pirólise da celulose. Porém a medida em que a temperatura aumenta uma parte da celulose é transformada em L-glicosídeo e em hidrometilfurfural (HMF). Esse último também se decompõe em pequenas moléculas voláteis, furfural e formaldeído e por sua vez os aldeídos continuam a se decompor e eliminam gás hidrogênio. Outra fonte de emissão de gás hidrogênio ocorre acima de 500 °C, com eliminação de hidrogênio de hidrocarboneto aromático, presente principalmente na lignina ou em estruturas aromáticas provenientes de reações de condensação pós carbonização ²³. Os espectros de massa das amostras mostram emissão de gás hidrogênio em temperaturas elevadas, uma vez que todas as amostras foram carbonizadas.

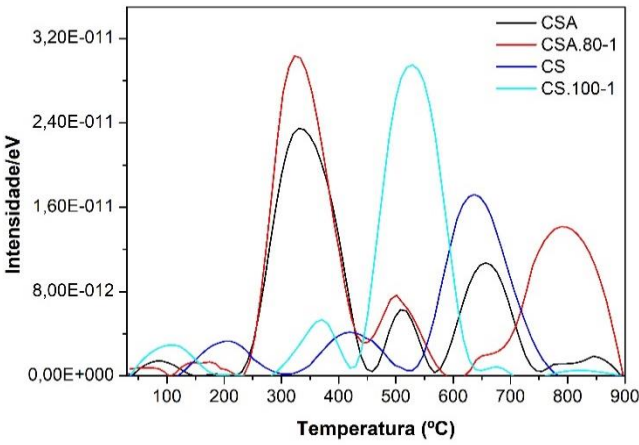


Figura 3.2. Espectros de massa de $m/z = 2$ (H_2) das amostras de hidrocarvão e catalisadores

O gás metano ($m/z = 16$) de acordo com os espectros de massa (Figura 3.3) está sendo eliminado pelas amostras desde temperaturas baixas até a finalização da análise (900 °C). A decomposição de metoxila (CH_3-O) pode gerar formação de compostos menores como CH_4 . O gás metano emitido ao final da análise é proveniente principalmente da lignina, que possui maior estabilidade térmica.

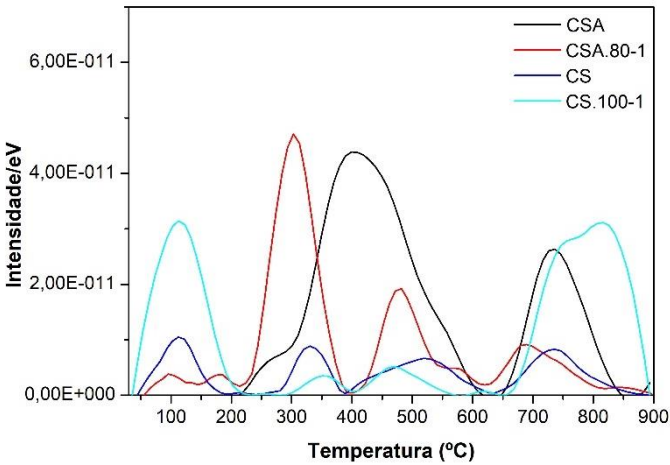


Figura 3.3. Espectros de massa de $m/z = 16$ (CH_4) das amostras de hidrocarvão e catalisadores

A água ($m/z = 18$) pode ser eliminada por desidratação, em temperatura inferior a $180\text{ }^\circ\text{C}$. Esse evento foi observado em todas as amostras (Figura 3.4). Porém após essa etapa ($T > 250\text{ }^\circ\text{C}$) ocorre desvolatilização, com a decomposição dos componentes lignocelulósicos, principalmente celulose. Grandes emissões de água é característico de material com alto teor de hidroxila e átomos de oxigênio ²⁴.

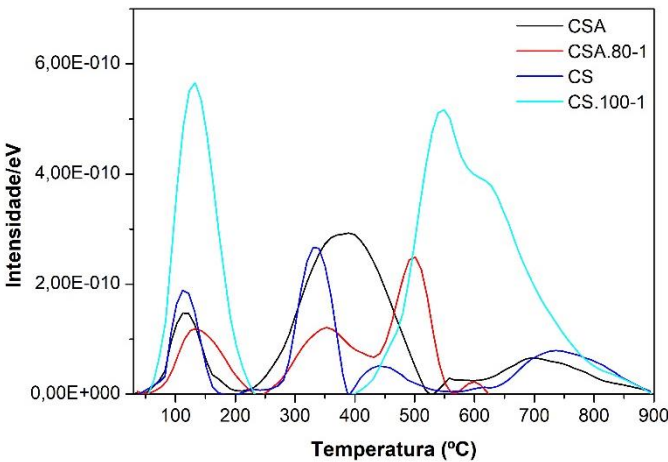
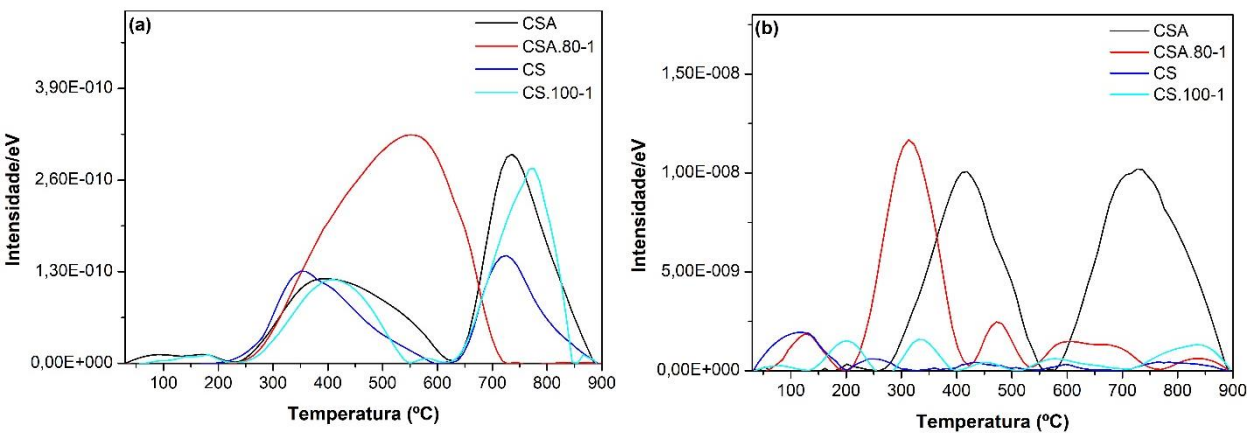


Figura 3.4. Espectros de massa de $m/z = 18$ (H_2O) das amostras de hidrocarvão e catalisadores

O dióxido de carbono ($m/z = 44$) e monóxido de carbono ($m/z = 28$) são resultantes da decomposição térmica de grupos carboxílicos (descarboxilação) e remoção de grupos carbonila dos materiais lignocelulósicos. O dióxido de carbono pode gerar fragmentos como o CO e C ($m/z = 28$ e $m/z = 12$). Os espectros de massa das amostras apontam semelhança nas curvas de CO_2 , CO e C (Figura 3.5). A emissão de CO foi mais intensa que a de CO_2 , o que era esperado, pois a pirólise se deu em atmosfera inerte. Houve emissão de CO_2 até o término da análise, assim como C e CO. As emissões de CO_2 , CO e C mais significativas ocorrem a partir de $200\text{ }^\circ\text{C}$. As emissões de íon metila ($m/z = 15$) também apresentam perfil semelhante e ocorreram a partir de $200\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.5d).



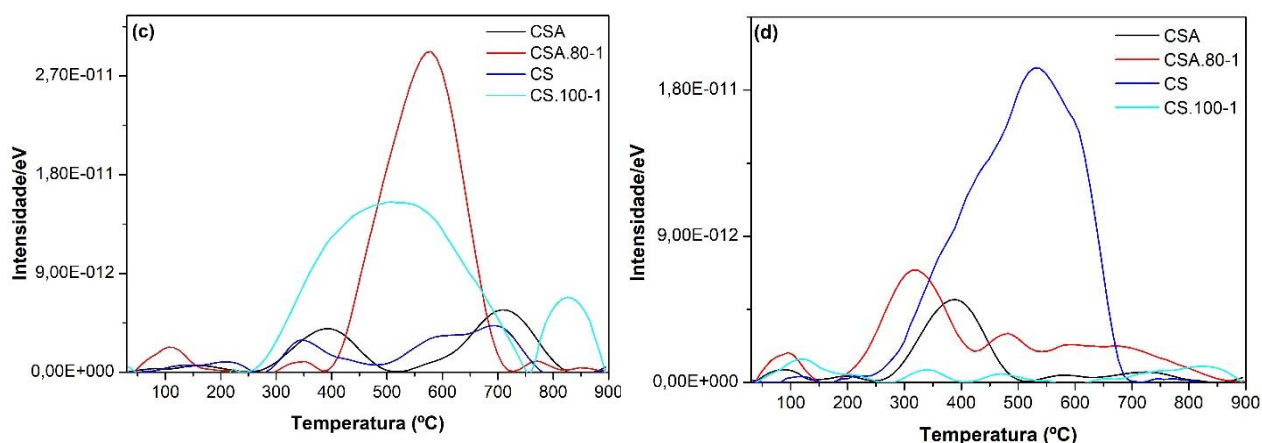
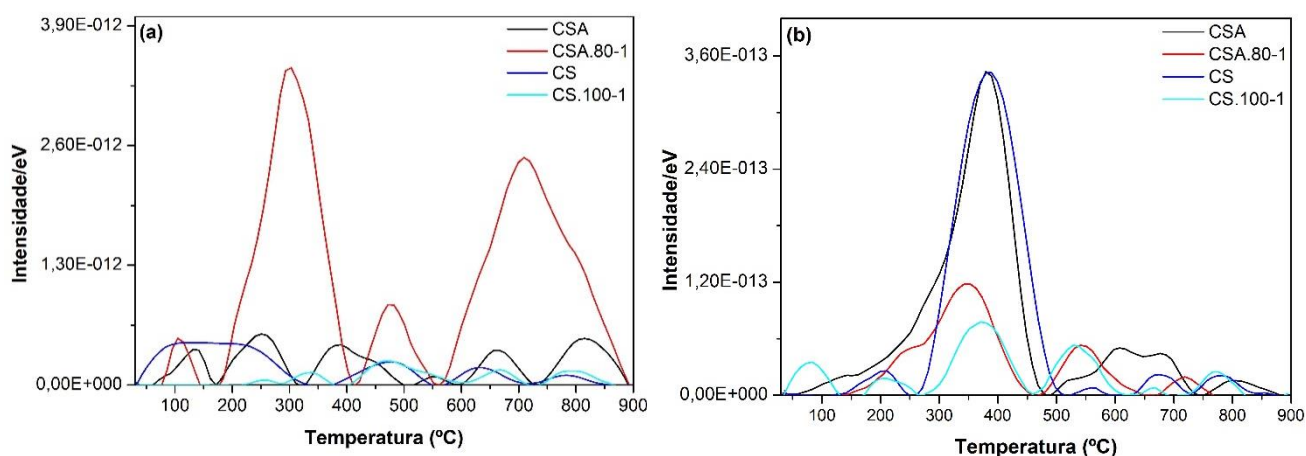


Figura 3.5. a) Espectros de massa de $m/z = 44$, b) $m/z = 28$, c) $m/z = 12$ e d) $m/z = 15$ (CO_2 , CO , C e CH_3^+) das amostras de hidrocarvão e catalisadores

A relação $m/z = 34$ pode ser atribuída a liberação de H_2S , a presença de sinal em m/z em 60 ao COS e $m/z = 66$ ao SO_2 e podem evidenciar a eliminação de gases com enxofre (Figura 3.6). Os espectros de massa indicam que o desprendimento desses componentes ocorreram em todas as amostras, sulfonadas ou não. Nos catalisadores as emissões de $m/z = 34$ iniciaram efetivamente 170°C para CSA.80-1 e 225°C para CS.100-1 e prolongou-se até o término da análise em vários eventos (Figura 3.6a). As emissões de íon COS não possuem perfil típico de amostra sulfonada, já que as amostras de hidrocarvão apresentam emissões de maior intensidade. As emissões de COS podem estar sobrepostas às emissões de ácido etanoico. As emissões foram iniciadas de forma mais significativa nas amostras na faixa de $200\text{--}300^\circ\text{C}$ até a temperatura de $500\text{--}600^\circ\text{C}$ (Figura 3.6b). As emissões de SO_2 (Figura 3.6c) são mais intensas na amostras de catalisadores e iniciam em torno de 170°C para os dois catalisadores.



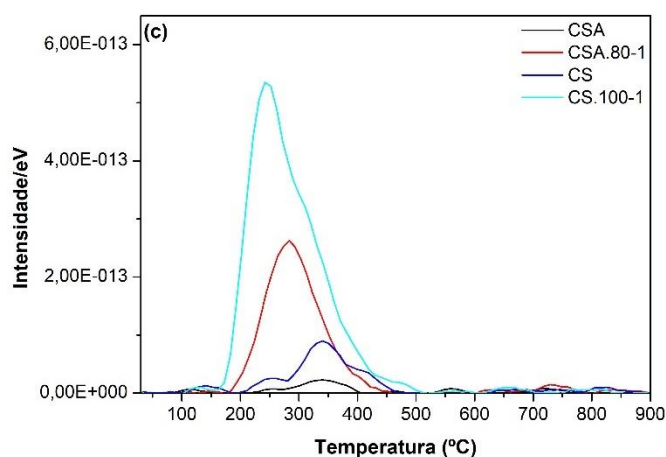


Figura 3.6. a) Espectros de massa de $m/z = 34$, b) $m/z = 60$ e c) $m/z = 66$ (H_2S , COS e SO_2) das amostras de hidrocarvão e catalisadores

Os grupos oxigenados como carboxila e carbonila também se decompõe em formaldeído, espectro de massa identificado na análise com $m/z = 30$ (Figura 3.7a). O formaldeído também é produto da decomposição do hidrometilfurfural (HMF), produto presente nas esferas de carbono. A emissão de formaldeído aumenta com o aumento de temperatura e está presente em todas as amostras. O hidroximetilfurfural é um composto rico em hidroxila e justifica a alta emissão de água e de hidroxilas ($m/z = 17$) (Figura 3.7b) e a sua decomposição gera ácido fórmico, encontrado na análise com $m/z = 46$ (Figura 3.7c). O furfural também pode sofrer decomposição e formar ácido fórmico.

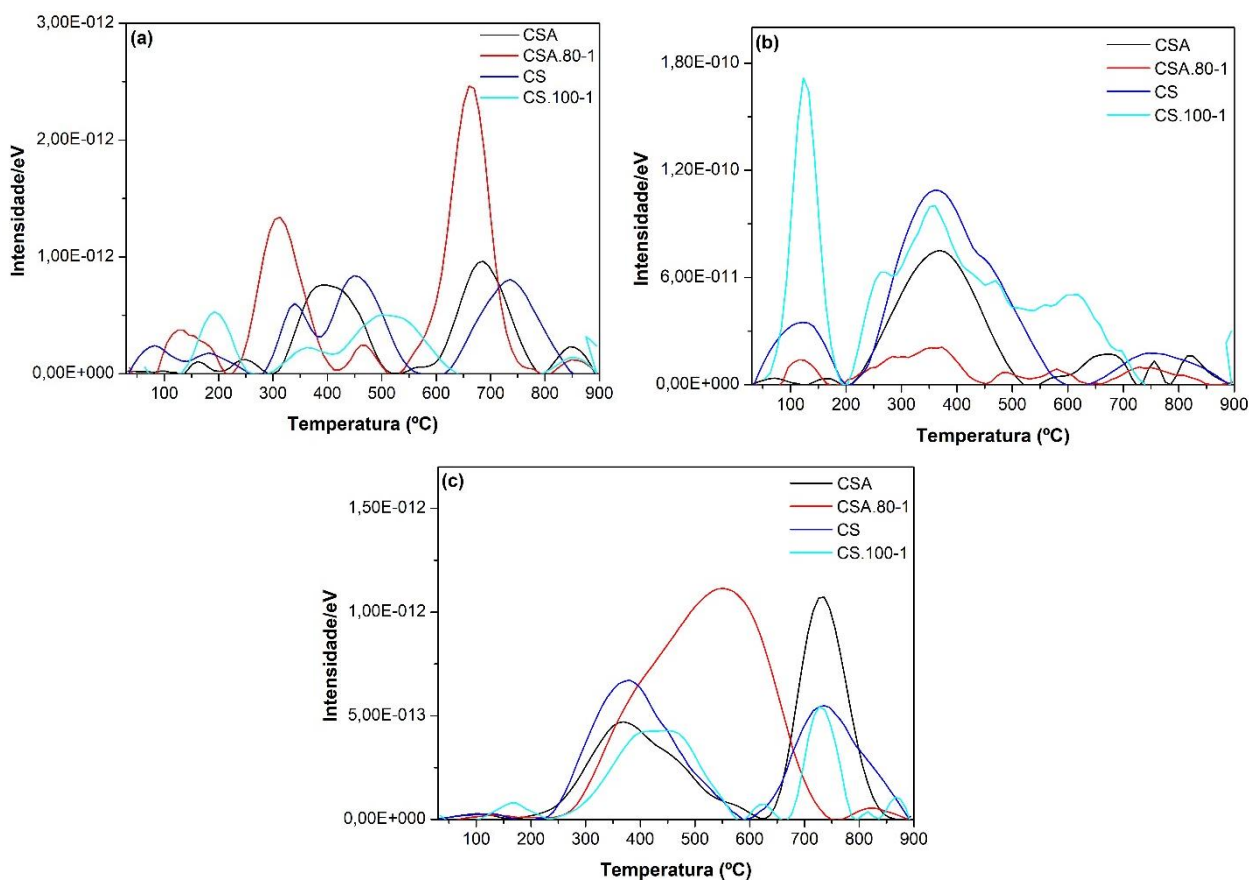


Figura 3.7. a) Espectros de massa de $m/z = 30$, b) $m/z = 15$ e c) $m/z = 46$ (HCOH , OH^- e HCOOH) das amostras de hidrocarvão e catalisadores

Há outros gases que foram emitidos. A pirólise de derivados de biomassa lignocelulósica libera hidrocarbonetos leves, como C_2H_2 ($m/z = 26$) (Figura 3.8), C_2H_4 ($m/z = 28$), C_3H_8 ($m/z = 44$) e C_2H_6 ($m/z = 30$), possíveis gases liberados na pirólise das amostras.

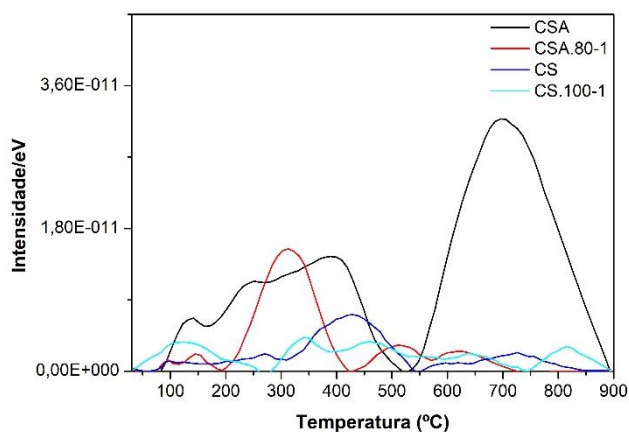


Figura 3.8. Espectros de massa de $m/z = 26$ (C_2H_2) das amostras de hidrocarvão e catalisadores

As curvas TG/DTG das amostras de hidrocarvão e dos catalisadores não apresentaram curvas de perda de massa definidas. Geralmente eram constituídas de extensas faixas de temperatura com perfil de perda indefinido. Tal aspecto foi confirmado com os espectros de massa das amostras. Não foi estabelecido um padrão de curva ou faixa de temperatura para uma mesma emissão gasosa. Para cada amostra, por exemplo, a curva de emissão de CO_2 era diferente, com intensidade e faixas de temperatura diferentes. Sabe-se que no TG a faixa de temperatura inferior a 180°C está relacionado com a água e outros compostos voláteis. O TG-MS aponta que existem muitas emissões gasosas nesse intervalo de temperatura, além da desidratação da água. As amostras possuem relativa estabilidade térmica, pois as principais emissões gasosas com C ocorrem a partir de 250°C . A desvolatilização com a emissão de água (decomposição dos materiais lignocelulósicos) também ocorre a partir de 250°C e foi confirmada no TG. Nessa temperatura também é iniciada de forma mais acentuada a eliminação de grupos oxigenados, principalmente por descarboxilação. De modo geral as emissões de componentes com enxofre ($m/z = 34$ e $m/z = 66$) apresentaram temperaturas de emissões condizentes com TG, pois ocorreu entre 170 e 225°C , indicando maior estabilidade para o catalisador CS.100-1.

3.3.1.2 DRX

A Figura 3.9 mostra o padrão de DRX das amostras da série de materiais de carbono produzidos. Percebe-se que as amostras de hidrocarvão CSA e CS apresentam padrão de DRX similares. O pico de baixa intensidade e largo em 2θ de $10-30^\circ$ é característico dos planos de carbono amorfo (002) que possuem folhas de carbono aromático desenvolvidas pela carbonização hidrotermal aplicada aos materiais descritos. Há outro pico de difração largo de menor intensidade em 2θ de $40-50^\circ$ que estão relacionados ao plano cristalino (101), atribuído a estrutura semelhante ao grafeno com alto nível de defeito²⁵. Os padrões de DRX dos catalisadores são similares entre si. A sulfonação dos hidrocarvões provocou ligeira diminuição do pico amorfo ($10-30^\circ$) e aumento no pico grafitico ($22,3^\circ$) nos catalisadores sulfonados¹⁸. A estrutura cristalina da celulose apresenta picos intensos definidos no trabalho de Singh *et al.*²⁶ $2\theta = 14,8; 16,6; 22,9$ e $34,5^\circ$ representam (110), (110), (200) e (004) planos cristalográficos, respectivamente.

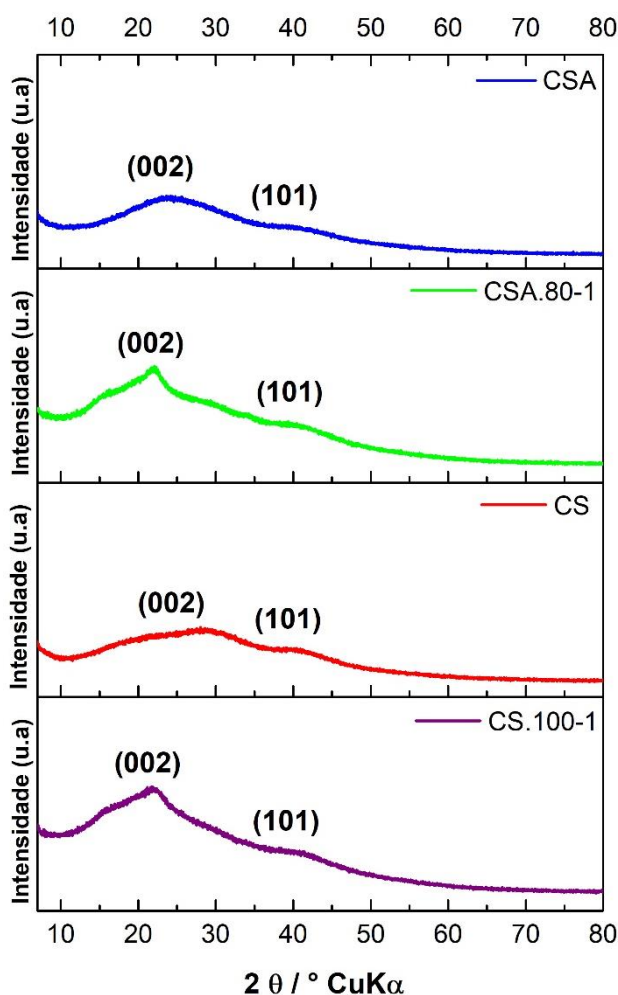
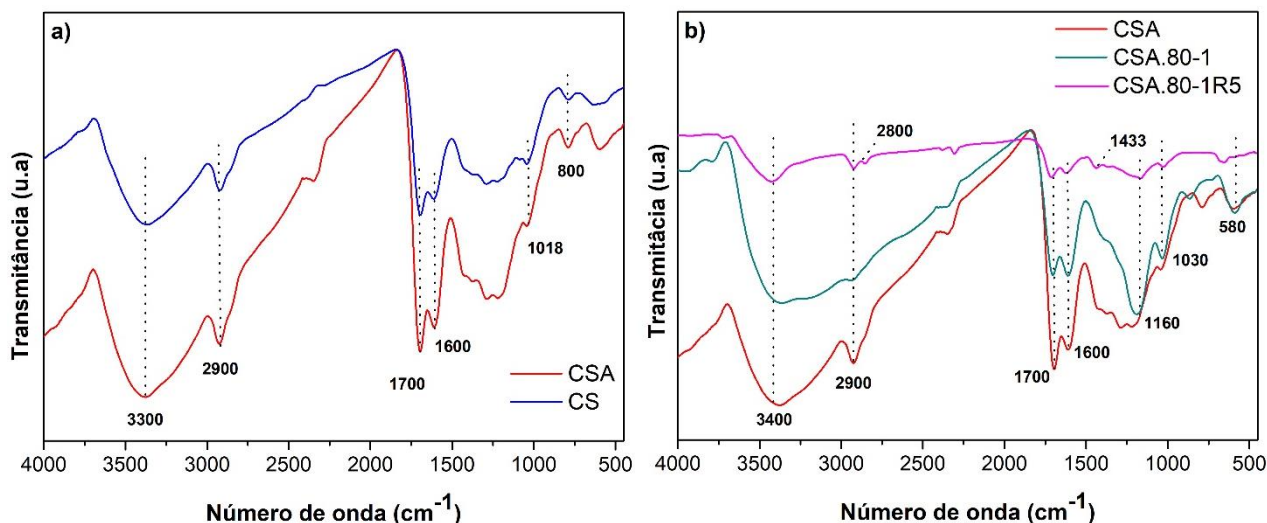


Figura 3.9. Difração de raios-X dos hidrocarvões CSA e CS e dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1.

3.3.1.3 FTIR

Os grupos funcionais das amostras da série de catalisadores ácidos sólidos foram identificados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), veja a Figura 3.10. Observando os espectros das amostras nota-se similaridade nas principais bandas. A banda em 3300 cm^{-1} corresponde a vibração de estiramento O-H, o que pode estar relacionada com água adsorvida ou grupos carboxila. A banda em 2900 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração de estiramentos simétrica e assimétrica das ligações de C-H e CH_2 . A banda em 1018 cm^{-1} é característica de vibração de estiramento de C-OH. Porém essa banda pode estar sobreposta a bandas de estiramentos dos grupos C-O, C=C e C-C-O, que podem ser encontrados em 1035 cm^{-1} ²⁷. Esses grupos funcionais são oriundos de celulose e hemicelulose e são encontrados em carvões derivados desses materiais. A banda em 1700 cm^{-1} é atribuído a vibrações C=O atribuídas a carbonila, carboxila, éster ou quinona. A região em $1000\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ confirma a presença de vibrações de estiramento C-O em éter, éster ou ácido carboxílico e vibrações de dobramento O-H ¹⁸. Em 1600 cm^{-1} observa-se banda oriunda da vibração de dobramento de C=C de anel aromático e 800 cm^{-1} é a vibração de dobramento do plano C-H aromático. Essas estruturas presentes são atribuídas a carbonização e desidratação da holocelulose, demonstrando a efetivação do processo HTC ^{2,9}.



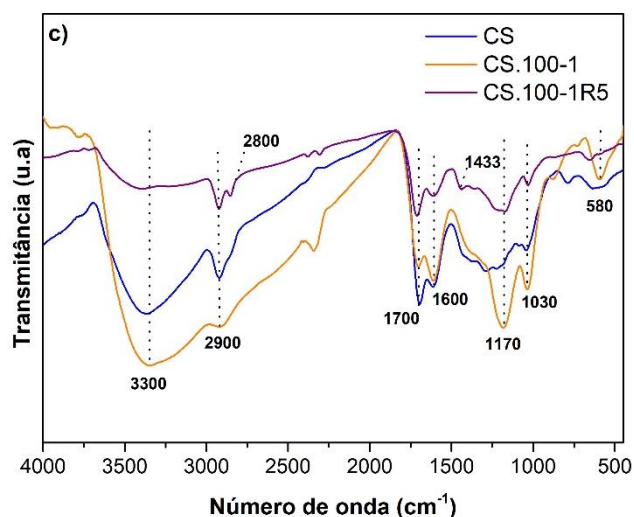


Figura 3.10. Espectros FTIR dos hidrocarbônios, catalisadores sulfonados e catalisadores sulfonados reutilizados.

A Figura 3.10b mostra os espectros das amostras carbonizadas hidrotermicamente com catalisador. Observa-se que além das bandas já citadas anteriormente há formação de novas bandas nas amostras sulfonadas. O êxito da sulfonação é comprovada pela ancoragem de grupos sulfônicos na superfície da amostra. As bandas em 1160 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} são características de vibração de estiramento simétrico das ligações $\text{--SO}_3\text{H}$ e $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, respectivamente, presentes em grupos sulfônicos²⁸. Uma banda adicional atribuída a sulfonação está localizada em 580 cm^{-1} e refere-se à vibração de dobramento dos grupos OH ligados a $\text{--SO}_3\text{H}$ ²⁹. Comparando a amostra não sulfonada (CSA) e sulfonada (CSA.80-1) evidencia-se que a banda de anel aromático em 1600 cm^{-1} e o de hidroxila em 3400 cm^{-1} aumentaram após a sulfonação. Pode ser consequência da recondensação de unidades aromáticas por carbonização ocorrida durante a sulfonação¹⁸. Além disso houve diminuição no sinal de CO em 1700 cm^{-1} . A banda referente ao estiramento C–H em 2900 cm^{-1} praticamente desapareceu. Os grupos sulfônicos ligados covalentemente a estrutura do carbono substitui o hidrogênio na superfície da amostra², ocorre a oxidação de grupos alifáticos CH_3 e CH_2 para grupo ácido carboxílicos durante sulfonação⁸ e transformação desses grupos alifáticos a anéis aromáticos¹⁸. Após 5 ciclos (CSA.80-1R5) percebe-se redução da intensidade na maioria das bandas. Pode ser em decorrência da quebra da estrutura aromática que mantinha a estabilidade dos catalisadores, sendo inclusive, um dos principais motivos de lixiviação dos grupos ácidos²². Por outro lado, há o reaparecimento das bandas em 2800 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} e a formação da banda em 1433 cm^{-1} . Essas bandas são consistentes com o acúmulo de ésteres sulfônicos produzidos durante as reutilizações do catalisador nas reações de esterificação³⁰. Da mesma forma as bandas que caracterizam

grupos sulfônicos (1170 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} e 580 cm^{-1}) são encontradas em CS.100-1 (Figura 3.10c), comprovando eficácia da sulfonação. A sulfonação possibilitou continuação da carbonização, com aumento na intensidade da banda para aromáticos ($\text{C}=\text{C}$ em 1600 cm^{-1}), aumento no de hidroxila (3300 cm^{-1}) e redução na banda para CO (1700 cm^{-1}). Percebe-se também que a sulfonação diminuiu a intensidade da banda em 2900 cm^{-1} , referente a ligações C–H, assim como ocorreu para a sulfonação de CSA. Reciclos sucessivos desestabilizaram o esqueleto carbônico, provocando colapso da estrutura aromática, pois nota-se redução de intensidade na maioria das bandas, principalmente para CO, C=C, OH e grupos sulfônicos²². Por outro lado, três picos são formados após 5 ciclos reacionais. Ésteres sulfônicos são depositados na superfície do catalisador e as bandas características estão em 2800 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} e 1433 cm^{-1} ³⁰.

3.3.1.4 XPS

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica de análise de superfície fina (1–10 nm). Com espectros de XPS foi possível ter análise semiquantitativa da composição elementar na superfície das amostras. A Figura 3.11 representa os espectros de XPS dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1.

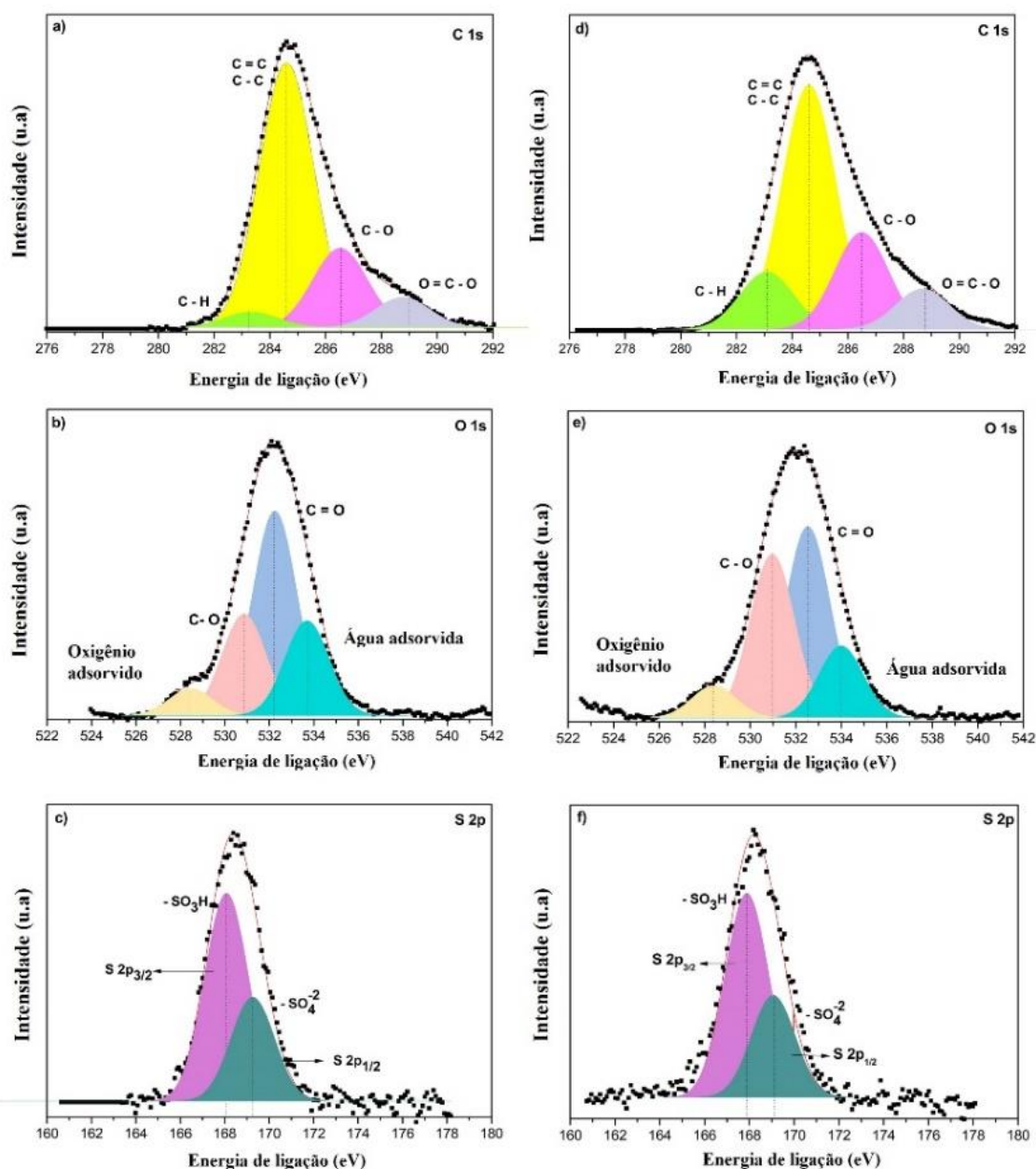


Figura 3.11. Espectros de XPS dos catalisadores. a) -d) Espectro C 1s dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1. b) -e) Espectro O 1s dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1. c) -f) Espectro S 2p dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1.

Os picos das quatro amostras em C 1s possuem energia de ligação em torno de 283; 284,6; 286,6 e 288,6 eV e representam as ligações C-H, C-C/C=C, C-O e O=C-O, respectivamente⁹. Em concordância com os espectros de FTIR (Figura 3.10) que confirmam presença de grupos alifáticos oriundos dos precursores dos hidrocarbões pela ligação C-H. A carbonização gera aromatização da estrutura evidenciada pela banda de C=C nas duas análises. C-O é estrutura de carbonila e O=C-O de ácidos carboxílicos. Há três picos de O 1s para as amostras de hidrocarbão CSA e CS (Figura 3.11). Possuem similaridade na área dos picos. Os picos em 528, 531 e 532,9 eV correspondem aos picos característicos de

oxigênio nucleofílico adsorvido, espécie intermediária reacional ³¹, C–O e C=O. Já os catalisadores possuem um pico adicional em 533,7 eV referente a água adsorvida ⁷. Os espectros de XPS em C 1s e O 1s das amostras de hidrocarvão são mostradas em Figura 3.12. As análises de TG (Figura 3.1) confirmam que as amostras sulfonadas (catalisadores) apresentam alto teor de água na superfície em decorrência dos grupos sulfônicos hidrofílicos. Os resultados de XPS de S 2p para os catalisadores são mostrados em Figura 3.11c e Figura 3.11f. Os dois picos em 168 e 169,2 eV correspondem a presença dos grupos sulfônicos –SO₃H e radical sulfato –SO₄²⁻. Os resultados ratificam a eficiência da funcionalização com ancoragem dos grupos sulfônicos. A área da banda dos grupos sulfônicos é proporcionalmente maior do que o de sulfato.

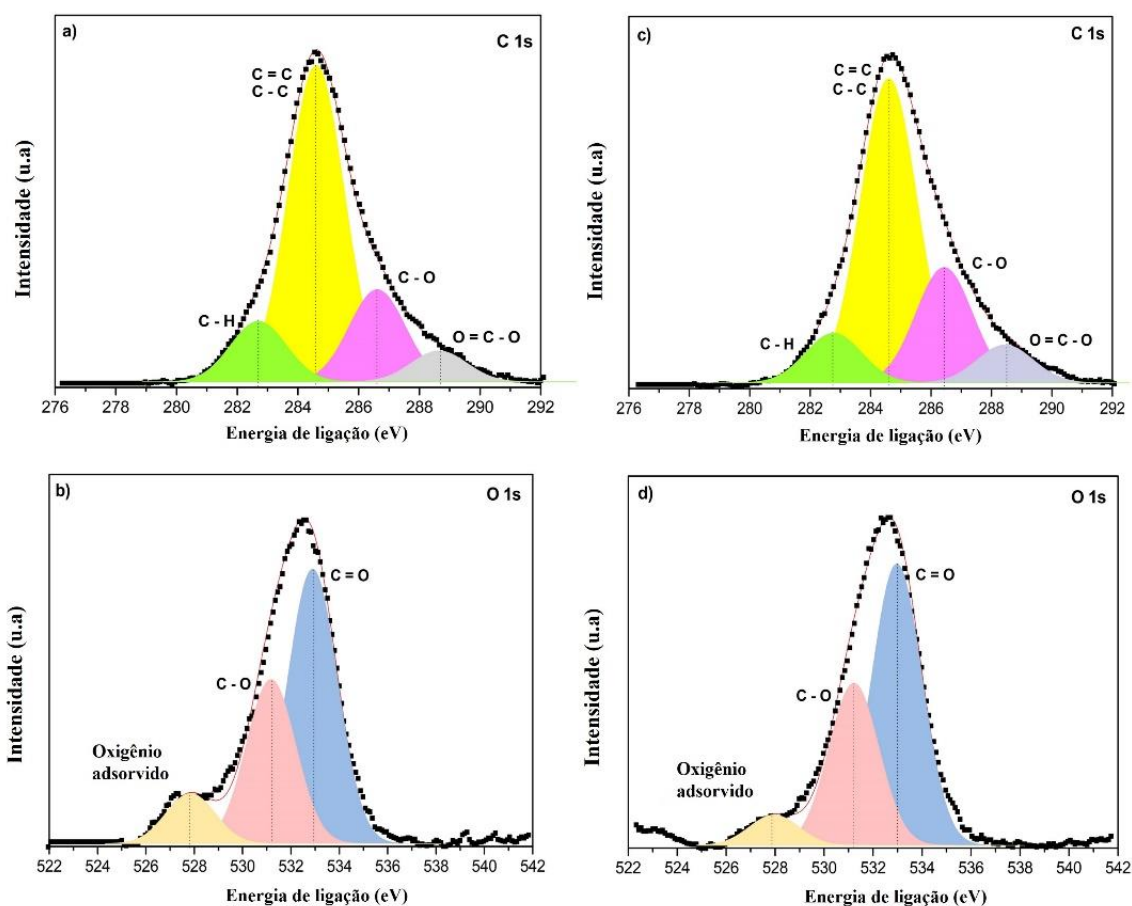


Figura 3.12. Espectros de XPS. a) -b) Hidrocarvão CSA e c) -d) Hidrocarvão CS.

A composição elementar da superfície das amostras é mostrada na Tabela 3.3. O teor dos elementos químicos está coerente com os tratamentos recebidos pelas amostras. A sulfonação incorpora oxigênio e enxofre às amostras. O hidrocarvão CSA e CS possuíam antes da sulfonação 23,7 e 22,6% de oxigênio, respectivamente. Após a sulfonação passaram

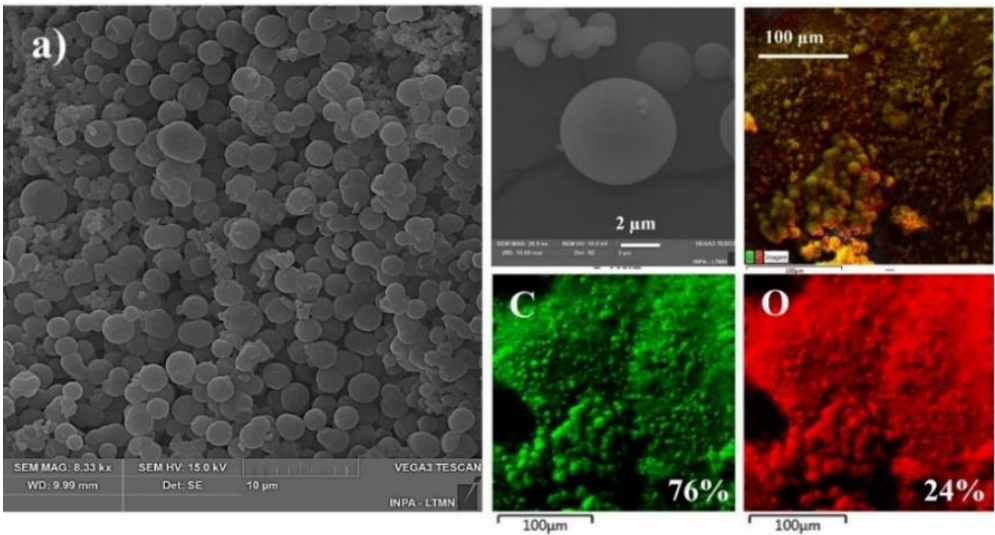
a ter 26 e 28%, respectivamente. Os hidrocarbões não apresentavam enxofre na composição. Logo o enxofre nas amostras de catalisadores é em decorrência da sulfonação realizada. O catalisador CSA.80-1 possui 1,9 % de enxofre e o CS.100-1 possui 2,5% de enxofre. Como mostrado em Figura 3.11 a maior parte do enxofre está na forma de grupos sulfônicos.

Tabela 3.3. Composição química detectada por XPS das amostras de hidrocarbão e catalisadores

Amostras	Composição elementar (%)		
	C	O	S
CSA	76,3	23,7	-
CSA.80-1	72,1	26,0	1,9
CS	77,4	22,6	-
CS.100-1	69,5	28,0	2,5

3.3.1.5 MEV-EDS

As Figura 3.13a e Figura 3.13b são as imagens de MEV das amostras antes e depois da sulfonação do hidrocarbão CS. Confirma-se a formação de microesferas de carbono derivada de resíduos de biomassa (caroço de açaí) carbonizada somente em água em baixa temperatura de carbonização hidrotermal de 190 °C. Pesquisas afirmam que a celulose pode ser carbonizada a 220 °C e a hemicelulose a 180 °C e espera-se que a estrutura da celulose (altamente ordenada) proteja a hemicelulose da carbonização hidrotermal ⁹. Dessa forma podem ser convertidas em polímeros esféricos com estruturas de furfural e 5-hidroximetilfurfural (HMF) reticuladas com poli anéis aromáticos a partir de 230 °C.



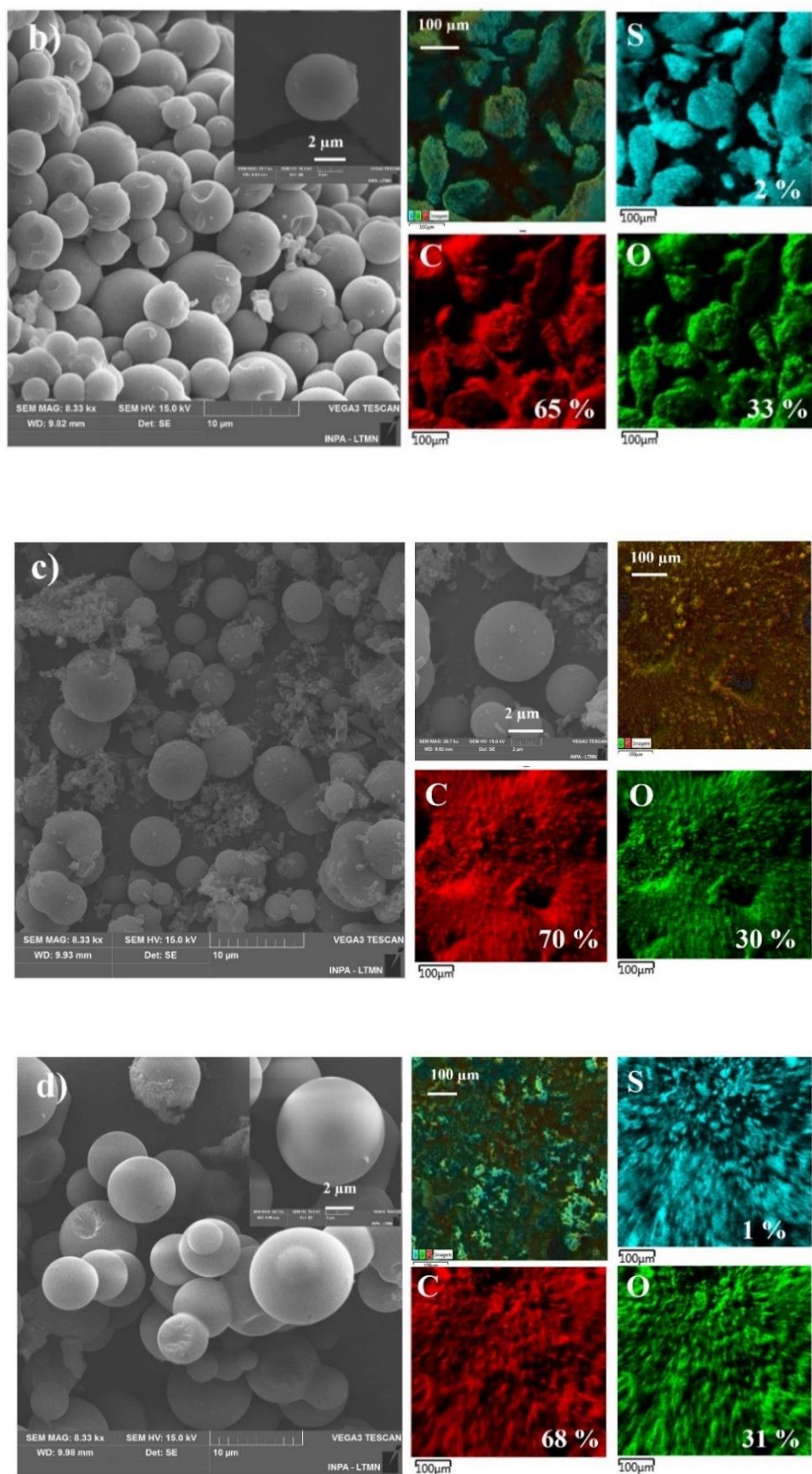


Figura 3.13. a) Imagens MEV e análise EDS de CS. b) Imagens MEV e análise EDS de CS.100-1. c) Imagens MEV e análise EDS de CSA. d) Imagens MEV e análise EDS de CSA.80-1.

O mecanismo resumido de formação dessas esferas pode ser encontrado no trabalho de Li *et al.* ³², que produziram esferas de carbono derivadas de resíduos de biomassa preparadas por carbonização hidrotermal (Figura 3.14).

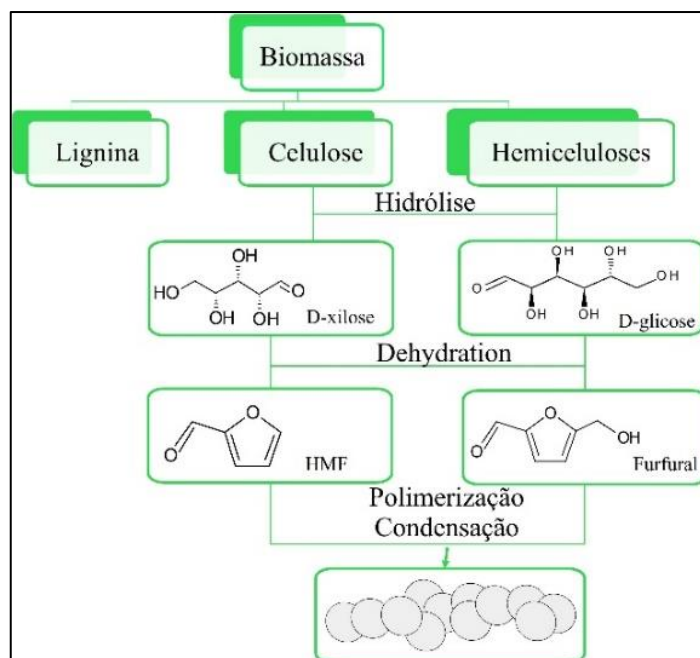


Figura 3.14. Mecanismo de formação de esferas de carbono. Adaptado de Li *et al.* ³²

Vale ressaltar que a estrutura esférica do hidrocarvão CS permaneceu quase intacta após a sulfonação (Figura 3.13b), porém algumas deformações foram visualizadas. As esferas de carbono sulfonadas produzidas por Zhao *et al.* ³³ a partir da carbonização hidrotermal da frutose também apresentaram deformações semelhantes após a funcionalização. O mesmo efeito pode ser notado no trabalho de Chang *et al.* ³⁴, que produziram nanoesferas de resina sulfonadas. As esferas de carbono são quimicamente estáveis e não foram destruídas após funcionalização com ácido sulfúrico. A funcionalização com ácidos fortes como o ácido sulfúrico dá continuidade à carbonização por diferentes rotas reacionais.

Analisando a composição química elementar nota-se aumento na quantidade de oxigênio e de enxofre na amostra CS.100-1, confirmando a efetivação da funcionalização com -SO₃H.

O hidrocarvão CS não apresenta enxofre, portanto o teor de enxofre da amostra CS.100-1 (2%) foi originado exclusivamente dos grupos sulfônicos ancorados na superfície do catalisador. O mapa elementar do catalisador CS.100-1 (Figura 3.13b) mostra distribuição uniforme do elemento enxofre, presente nos grupos -SO₃H. As Figura 3.13c e Figura 3.13d são imagens de MEV das amostras antes e depois da sulfonação do hidrocarvão CSA. Não

há diferença significativa na quantidade de carbono e de oxigênio pós funcionalização, porém a partir dos espectros EDS estima-se ancoragem de 1% de enxofre na superfície do catalisador. Tendo em vista que o hidrocarvão não apresentava enxofre o teor encontrado no catalisador provém da sulfonação e estão presentes nos grupos sulfônicos. O enxofre também se encontra distribuído de forma uniforme (grupos sulfônicos) na superfície do catalisador CSA.80-1, conforme mapa elementar (Figura 3.13d). Os espectros de XPS também confirmam a eficiência da sulfonação, conforme mostrado em Figura 3.11 e tabela 3.3. O uso de catalisador na síntese de esferas de carbono reduziu o tempo de carbonização (24 h para 12 h), comparando-se com a produção do hidrocarvão CS. Em adição os dois métodos de carbonização hidrotermal produziram microesferas de morfologia similar. Outro aspecto relevante é o teor de oxigênio nas amostras de hidrocarvão. Estudos apontam que o uso de catalisador ácido cítrico na carbonização hidrotermal aumenta a concentração de grupos oxigenados ⁹. Esse fato foi comprovado por XPS e EDS. No XPS o hidrocarvão CSA apresentou 23,7% de O e o CS 22,6%. Com diferença mais significativa o mapa elementar constatou 24% de O para o hidrocarvão CS e 30% para o hidrocarvão CSA.

As imagens de MEV mostram resíduos nas amostras de hidrocarvões, principalmente o hidrocarvão CSA (Figura 3.13c). A produção de esferas poliméricas de HMF possui muitas etapas e se torna mais complexa devido a possíveis reações colaterais. O HMF, por exemplo, pode sofrer polimerização cruzada e formar polímeros solúveis coloridos e huminas marrons insolúveis ³³. As huminas em questão são os compostos orgânicos resultantes da decomposição dos resíduos da biomassa utilizada. Dessa forma os resíduos observados podem ser as huminas produzidas. Provavelmente as huminas foram solubilizadas e eliminadas durante o processo de sulfonação, como pode ser observado nos catalisadores CS.100-1 e CSA.80-1 (Figura 3.13b e Figura 3.13d).

3.3.1.5.1 Efeito do tempo de carbonização hidrotermal na formação das esferas

Foram testados cinco tempos de carbonização a 190 °C para carbonização hidrotermal da holocelulose empregando ácido cítrico como catalisador. Como mostrado na Figura 3.15 nos tempos de carbonização 2, 4 e 6 h nota-se formação gradativa de esferas de carbono. Em 2 e 4 h há holocelulose que não foi convertida em esferas e em 6 h inicia-se o processo de formação das esferas. A partir de 12 h a maior parte da holocelulose foi transformada em esferas. Em 24 h não há mudança morfológica perceptível das esferas de

carbono. A carbonização hidrotermal da holocelulose empregando somente água é mostrado na Figura 3.15. Não há formação efetiva de esferas em 12 h de carbonização hidrotermal. Nota-se ainda muito material para ser convertido em esferas. Já com 24 h foi tempo suficiente para que maior parte da holocelulose fosse convertida em esferas de carbono. No tempo de 36 h nota-se que as esferas de carbono foram degradadas (Figura 3.15). A biomassa bruta (semente de açaí) também foi carbonizada hidrotermicamente (Figura 3.16). As imagens de MEV das amostras confirmaram os resultados obtidos por Li *et al.*¹⁸. A lignina dificulta a degradação da hemicelulose/celulose e aumenta a temperatura de carbonização hidrotermal. Na Figura 3.16 observa-se que todas as amostras carbonizadas com ácido cítrico ou não apresentaram baixa conversão de material lignocelulósico em esferas de carbono. As sementes de açaí foram carbonizadas a 190 °C por 6, 12 e 24 h, mesmas condições de carbonização hidrotermal das amostras de holocelulose. Dessa forma optou-se pela carbonização hidrotermal da holocelulose extraída das sementes de açaí, em detrimento dos resíduos brutos de biomassa para produção de catalisadores sulfonados de esferas de carbono.

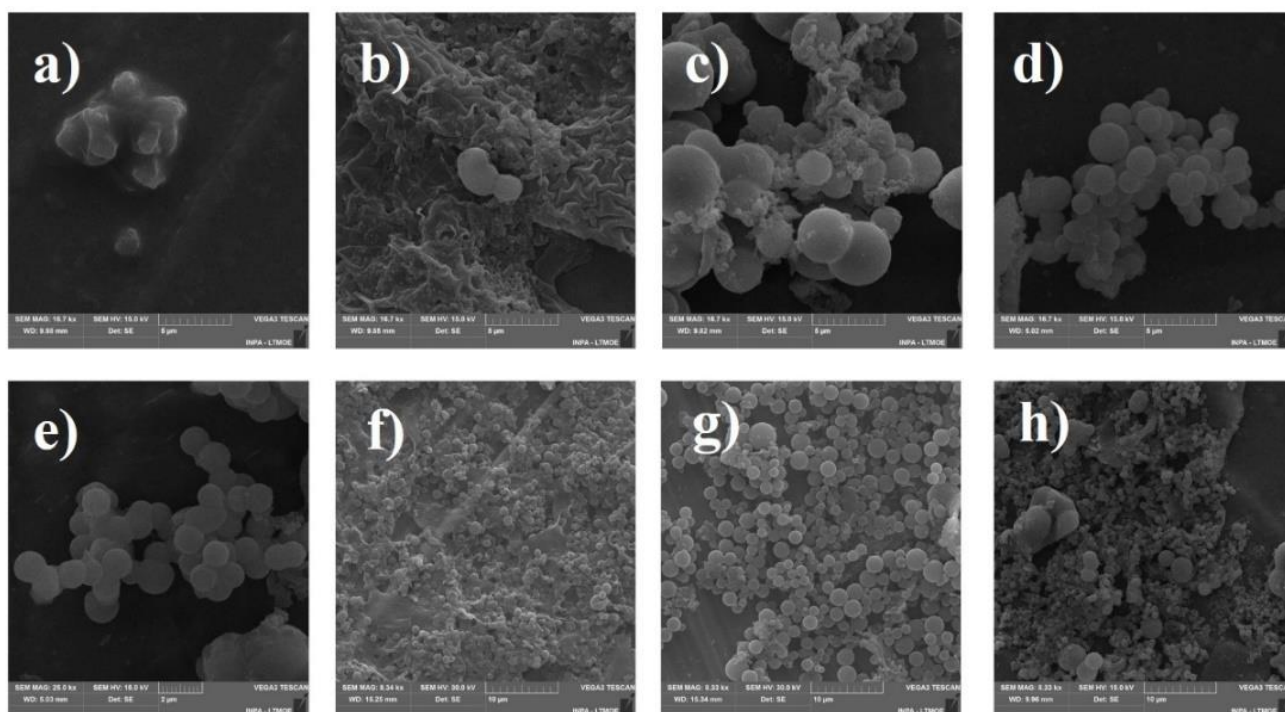


Figura 3.15. Imagens de MEV de amostras de holocelulose carbonizadas hidrotermicamente. a, b, c, d, e) Amostras CSA carbonizadas por 2, 4, 6, 12, 24 h. f, g, h) Amostras CS carbonizadas por 12, 24, 36 h.

A pressão aumentada na autoclave facilita a carbonização da celulose e hemicelulose e pode quebrar a barreira da estrutura cristalina da celulose. A celulose também protege a hemicelulose da decomposição e é a principal responsável pela formação das microesferas de carbono ⁹. A formação de microesferas por carbonização hidrotermal da celulose e hemicelulose se dá pela formação de 5 – HMF e HMF, respectivamente. A decomposição da hemicelulose ocorre em temperaturas mais baixas (180 °C), porém para formação de HMF é necessário um tempo maior do que a celulose, que por sua vez se decompõe em temperatura mais alta (220 °C). Ambos produzem HMF, porém a celulose contribui de forma mais efetiva. A glicose é um monômero da celulose e é um precursor do HMF. Há estudos que sugerem que as microesferas são formadas através da hidrólise da celulose em glicose, que sofreu desidratação e fragmentação para formar o HMF. O HMF sofre desidratação intermolecular ou condensação aldólica para formar microesferas ¹⁷.

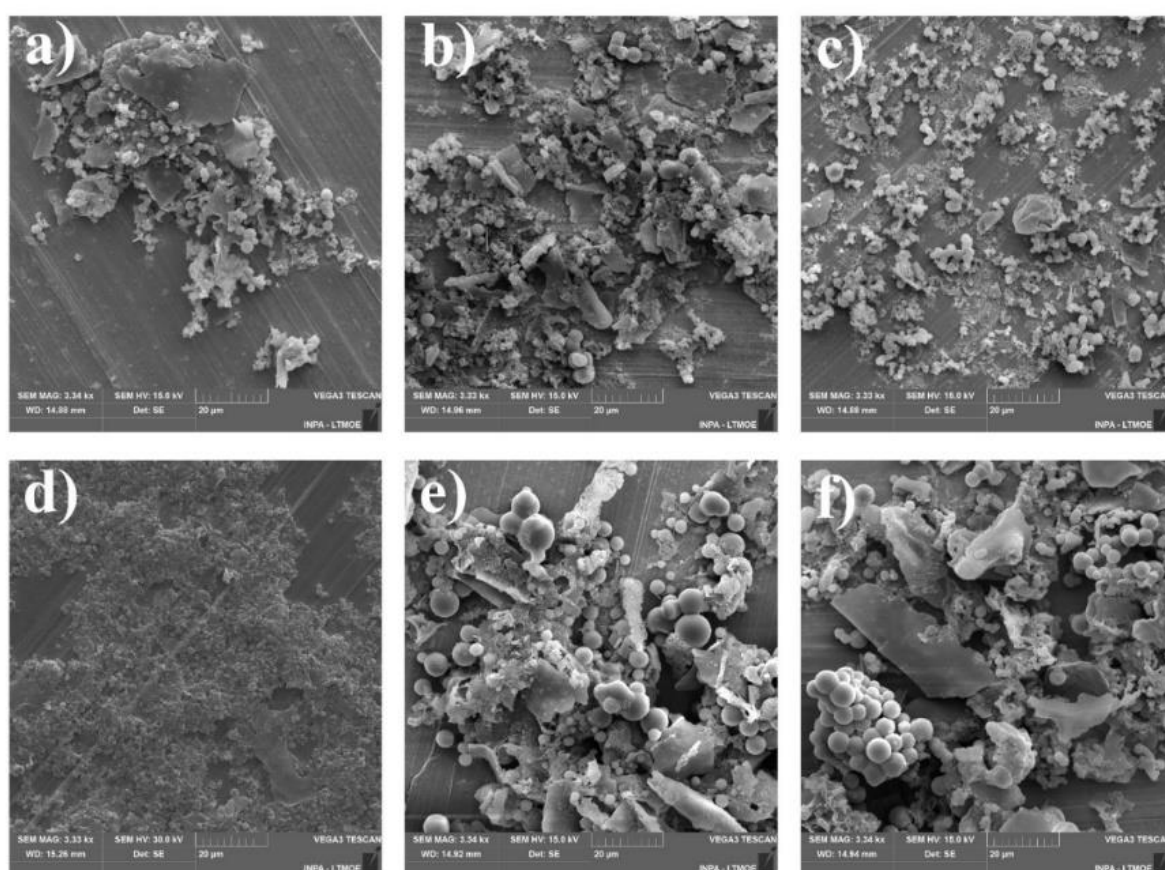


Figura 3.16 Imagens de MEV de amostras de biomassa bruta carbonizadas hidrotermicamente. a, b, c) Amostras carbonizadas com catalisador por 6, 12 e 24 h. d, e, f) Amostras carbonizadas sem catalisador por 6, 12 e 24 h.

O tempo de reação interfere positivamente na quantidade e tamanho das microesferas. Normalmente há decomposição secundária do hidrocarvão e pode ocorrer

reação cruzada com os componentes dissolvidos na fase líquida. Com o tempo prolongado as reações são intensificadas, auxiliando na formação das microesferas ¹⁷. Esse efeito é observado nas amostras submetidas a tempos maiores de carbonização, como em CSA com 12 h de carbonização (uso de catalisador) e CS com 24 h (somente água). Li *et al.* ³⁵ extraíram holocelulose de resíduos florestais e carbonizaram hidrotermicamente sob diferentes temperaturas e tempos. Concluíram que com o aumento de tempo de reação a holocelulose é gradualmente convertida em hidrocarbões amorfos e com alto teor de carbono com estrutura aromática e grupos funcionais oxigenados em abundância.

Sevilla *et al.* ³⁶ apresentaram um mecanismo de produção de esferas de carbono a partir da carbonização hidrotérmica da celulose, demonstrando todas as reações e espécies intermediárias (Figura 3.17). O mecanismo descreve a reação de hidrólise da celulose, formando oligômeros e glicose; os oligômeros sofrem hidrólise e a glicose é produzida, assim como a glicose pode sofrer isomerização e formar frutose ou a glicose pode ser decomposta em ácidos orgânicos; a glicose sofre desidratação e fragmentação e forma diversos compostos, principalmente compostos derivados de furfural (5-HMF, furfural, 5-metilfurfural) e esses compostos sofrem decomposição e são formados ácidos, aldeídos e fenóis; por sua vez os compostos resultantes da desidratação e fragmentação da glicose sofrem polimerização ou condensação via desidratação intermolecular ou condensação aldólica; os compostos que sofreram desidratação anteriormente são desidratados de forma intramolecular e os que sofreram condensação sofrem tautomerismo ceto-enol ao mesmo tempo em que ocorre a aromatização dos polímeros. São formados então aglomerados aromáticos. A concentração dos aglomerados aromáticos aumenta até formar uma solução supersaturada e nesse momento ocorre a nucleação. Os núcleos crescem por difusão em direção a superfície das espécies químicas presentes na solução. Essas espécies estão ligadas a superfície das microesferas por grupos reativos de oxigênio (hidroxila, carbonila, carboxílicos). Essa interação forma grupos estáveis de oxigênio, como éter ou quinona. Quando o crescimento cessa a superfície das partículas possui alta concentração de grupos de oxigênio reativos, enquanto no núcleo há formação de grupos menos reativos (éter, quinona, lactonas) ³⁶.

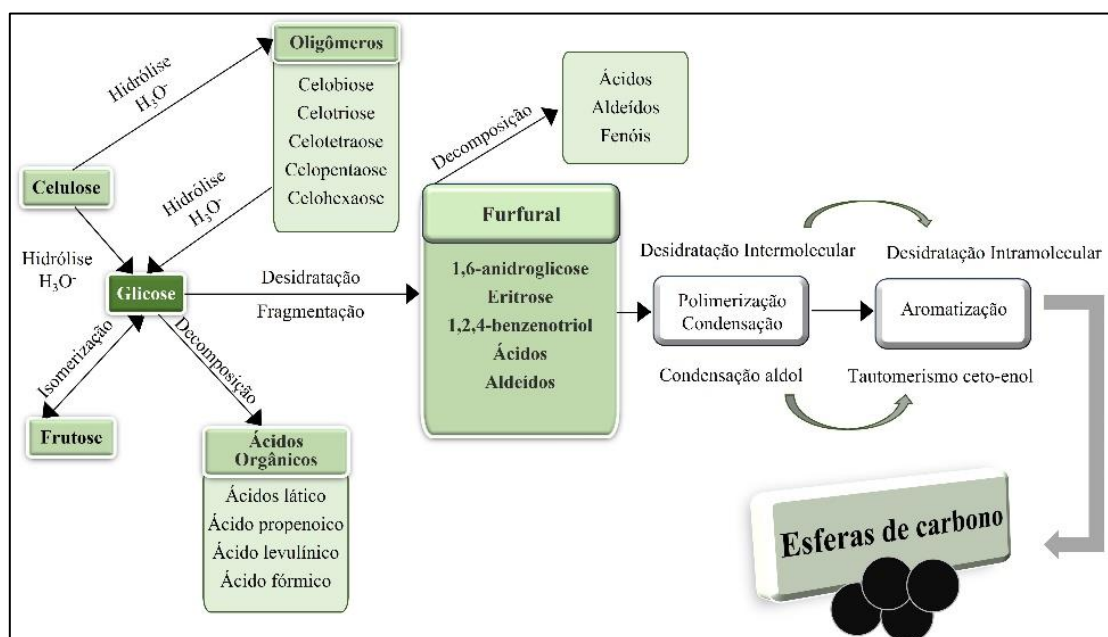


Figura 3.17. Mecanismo de formação de esferas de carbono a partir de celulose. Adaptado de Sevilla *et al.* ³⁶

3.3.1.6 Titulação Boehm

Um fator primordial na ancoragem dos grupos sulfônicos é a temperatura de carbonização. O aumento de temperatura torna a estrutura aromática gradativamente mais rígida e dificulta a ancoragem dos grupos sulfônicos. Conforme observado na tabela 3.10 as amostras foram sulfonadas a 60–100 °C e o tempo de sulfonação entre 1 e 4 h. Percebe-se que os tempos e as temperaturas de sulfonação utilizadas geraram catalisadores com concentrações de ácido total e de grupos sulfônicos com valores próximos. Os catalisadores apresentaram acidez total de 5,0–6,8 mmol g⁻¹ e acidez dos grupos sulfônicos de 1,8–2,4 mmol g⁻¹. A densidade de sítios ácidos encontrada nas amostras apresenta valor relativamente alto. Por exemplo Zhang *et al.* ²² produziram catalisador sulfonado derivado de biomassa de elevada atividade catalítica (≈97%) que possuía acidez total de 4,9 mmol g⁻¹ e 1,3 mmol g⁻¹ de grupos sulfônicos. No mesmo trabalho produziram um catalisador sulfonado derivado de celulose com acidez total, densidade de grupos sulfônicos e atividade catalítica com valores ainda menores, 3,7 mmol g⁻¹, 0,3 mmol g⁻¹ e 80%, respectivamente.

Há somente um ligeiro aumento na acidez total dos catalisadores derivados do hidrocarvão CSA, em comparação com os catalisadores derivados de hidrocarvão CS. Da mesma forma a concentração de -SO₃H e ácido total são condizentes com as taxas de conversão apresentadas nas reações de esterificação. A alta densidade de sítios ácidos fortes

influenciou diretamente na atividade catalítica. Dessa forma os catalisadores apresentaram no primeiro uso rendimento médio de 86 a 93% nas reações de esterificação do ácido oleico.

Tabela 3.4. Propriedades ácidas dos catalisadores funcionalizados

Amostra	Densidade ácida (mmol g ⁻¹)		Conversão de ácido oleico (%)
	-SO ₃ H	Total	
CSA.60.1	2,1	6,3	91
CSA.80-1	2,2	6,5	89
CSA.100.1	1,9	5,9	93
CSA.80.2	1,9	6,3	87
CSA.80.4	2,2	6,8	86
CS.60-1	1,8	5,5	92
CS.80-1	2,2	5,9	89
CS.100-1	2,3	5,8	91
CS.80-2	2,4	5,8	92
CS.80-4	1,9	5,0	89

A densidade de sítios ácidos está em concordância com as análises de FTIR (Figura 3.10), XPS (Figura 3.11) e EDS (Figura 3.13). Os espectros de FTIR mostraram que os hidrocarvões CS e CSA possuem bandas e picos característicos de –OH e –COOH. Esses são imprescindíveis na ancoragem dos grupos ácidos durante a sulfonação, formando materiais com alta densidade de sítios ácidos fortes ¹⁸. Os espectros de EDS e mapeamento elementar (Figura 3.13) indicam quantidade substancial de oxigênio de 24 e 30% nas amostras de hidrocarvão CS e CSA, respectivamente.

3.3.1.7 Remoção de lignina dos resíduos

Para aumentar eficiência e a taxa da carbonização hidrotermal houve remoção de lignina das sementes de açaí, como descrito anteriormente. A deslignificação pode ser obtida por vários métodos. Método de ácido peracético, dióxido de cloro, branqueamento com cloro e o método com clorito de sódio/ácido acético. O método com clorito de sódio é um método oxidativo tradicional empregado em escala industrial que promove seletivamente a remoção de lignina. É útil para produção de holocelulose com baixos teores de lignina, uma vez que a lignina não é removida completamente.

A reação de remoção de lignina deve ser controlada, pois a medida em que a lignina é removida ocorre degradação parcial dos polissacarídeos. Como consequência após

o tratamento oxidativo a celulose tem seu grau de polimerização reduzido devido a hidrólise ácida ou clivagem oxidativa da cadeia de celulose. O produto da reação é dióxido de cloro e tem como produtos secundários o cloreto e clorato. O clorito pode remover estruturas químicas do material lignocelulósico como a arabinose e degradar unidade de ácido p-cumárico. Há formação então de ácido cloroso que é convertido em dióxido de cloro como produto principal e clorato e cloreto como secundários. As reações dependem da temperatura, pH e de outros fatores. A remoção de lignina com clorito de sódio/ácido acético é comumente usada em laboratórios devido a alta seletividade e baixo impacto ambiental^{37,38}.

A análise termogravimétrica da holocelulose (HC) extraída das sementes de açaí (Figura 3.1a) mostram uma curva de perda de massa acentuada em 173 e 342 °C de 60,2% relativa a hemicelulose e celulose e após essa curva há outras regiões de perda de massa menos acentuada até a temperatura final da análise. Esperava-se um ombro na curva mais acentuada referente a pirólise da hemicelulose e inexistência de outras perdas de massa após a pirólise da celulose. Porém o processo oxidativo de remoção (parcial) de lignina tende a solubilizar a hemicelulose e aumentar o teor de celulose e lignina na holocelulose final. A ausência de ombro da hemicelulose pode ser pelo baixo teor de hemicelulose na amostra; a curva acentuada pelo alto de teor de celulose na amostra e as perdas de massa acima de 400 °C é devido a lignina residual na holocelulose. Esse efeito foi observado por Siqueira *et al.*³⁸ com a deslignização de bagaço de cana de açúcar com clorito de sódio/ácido acético. Concluíram que a remoção da lignina aumentou o grau de hidrólise dos materiais lignocelulósicos, embora com pequena solubilização da hemicelulose. O teor de celulose foi mantido constante e reduziu cerca de 76% de lignina na amostra.

O processo de remoção de lignina promovido no presente estudo obteve rendimento de cerca de 60%, portanto haveria remoção de 40% de lignina. Partindo de 5 g de amostra de sementes de açaí foram produzidos cerca de 3 g de holocelulose e desse total após a carbonização hidrotermal foram produzidos 0,8 g de hidrocarvão CSA e cerca de 0,7 g de hidrocarvão CS.

3.3.2 Performance catalítica de catalisadores derivados de biomassa

Os catalisadores sulfonados foram testados em reação de esterificação de ácido oleico em reator sob pressão atmosférica, carga de catalisador 5%, razão molar ácido oleico/metanol 1:12, a 100 °C durante 1h.

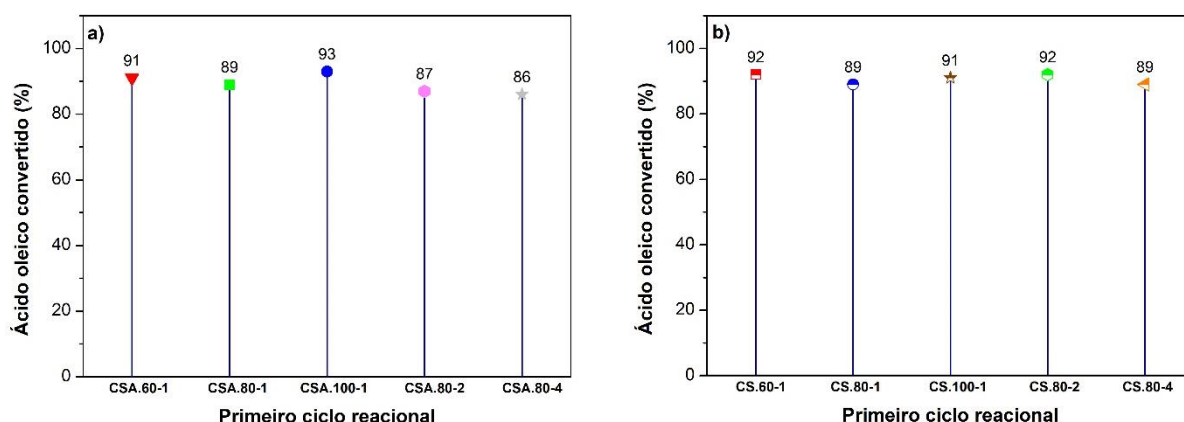


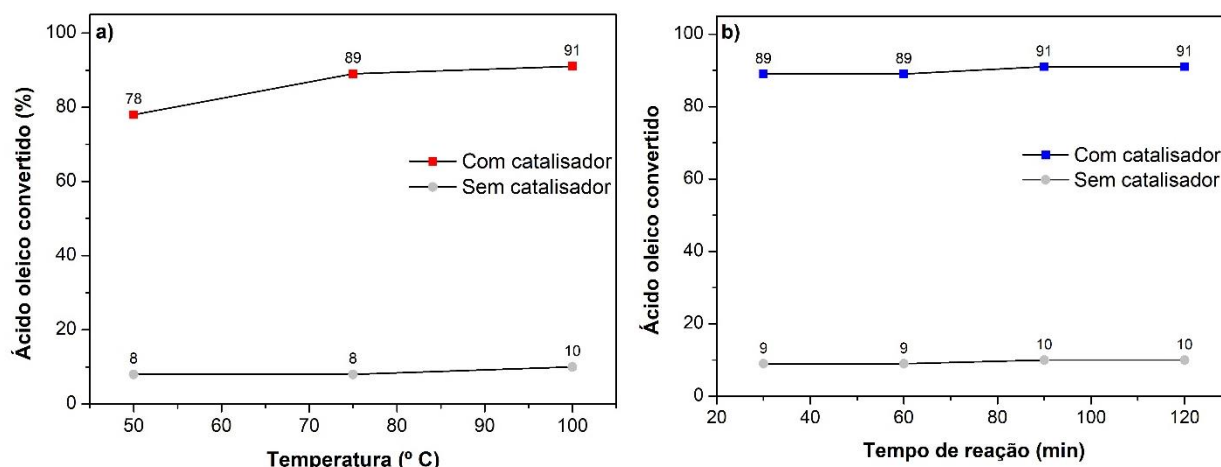
Figura 3.18. Comparação de rendimento de catalisadores usando reação de esterificação de ácido oleico. As reações foram realizadas em 100 °C por 1 h, usando 5% em peso de catalisador e ácido oleico/metanol na razão de 1:12. a) Catalisador CSA.80-1. b) Catalyst CS.100-1.

As conversões de ácido oleico apresentaram valores próximos, independentemente do método de carbonização hidrotermal. A composição elementar da análise de XPS (Tabela 3.3) mostra que o catalisador CSA.80-1 possui 1,9% de enxofre e o CS.100-1 possui 2,5% e na análise elementar (Figura 3.13b e 3.13d) o CSA.80-1 tem 1% e o CS.100-1 2%. São valores próximos e estão em concordância com os dados apresentados na Figura 3.18, no qual o catalisador CS.100-1 possui atividade catalítica ligeiramente maior do que CSA.80-1. Vale ressaltar que o enxofre presente na superfície dos catalisadores está predominantemente na forma de grupos sulfônicos (Figura 3.11c e 3.11f). Da mesma forma a performance dos catalisadores está relacionada com a concentração de grupos sulfônicos, compreendida entre 1,8–2,4 mmol g⁻¹ e os rendimentos de reação entre 86–93 %.

A partir da análise do primeiro ciclo reacional (Figura 3.18) os catalisadores derivados do hidrocarvão CS (Figura 3.18b) apresentaram menor disparidade entre si em relação aos valores de rendimento. Por outro lado, há um ligeiro decréscimo de conversão com o aumento de tempo de sulfonação das amostras CSA.80-1, CSA.80.2 e CSA.80.4 (Figura 3.18a). As conversões correspondem a 89, 87 e 86%, respectivamente.

3.3.2.1 Otimização das condições de reação de esterificação

O desempenho do catalisador CS.100-1 foi avaliado em reação de esterificação, no qual variou-se temperatura, carga de catalisador, tempo de reação e razão molar de ácido oleico/metanol. A Figura 3.19a mostra que o rendimento da reação de esterificação catalisada por CS.100-1 aumenta com o aumento da temperatura, atingindo uma conversão de 89 a 75 °C e ligeiro aumento (91%) a 100° C por 1 h e 5% em massa de catalisador. A atividade catalítica durante as reações de esterificação é diretamente proporcional a temperatura, uma vez que essas reações são endotérmicas e são facilitadas pelo aumento de temperatura. O aumento de temperatura também aumenta o número de colisões entre moléculas e transferência de massa, aumentando a velocidade da reação e o equilíbrio da reação é atingido mais rapidamente ². Foram realizadas reações de esterificação a 75 °C, com carregamento de catalisador 5% em massa e razão molar ácido oleico/metanol 1:12 em diferentes tempos de reação (Figura 3.19b). Iniciando por 0,5 h até 2 h nota-se que o rendimento se manteve praticamente constante (89–91%). Conversão de ácido oleico constante indica que o equilíbrio da reação já foi atingido. O efeito de carregamento de catalisador no rendimento da reação de esterificação é mostrado na Figura 3.19c. Observa-se que a carga de catalisador de 2% promove conversão de ácido oleico de 82%, porém a partir de 5% (89%) não há aumento significativo na taxa de conversão. Empregando o dobro de catalisador (10%) foi obtido rendimento de 90%.



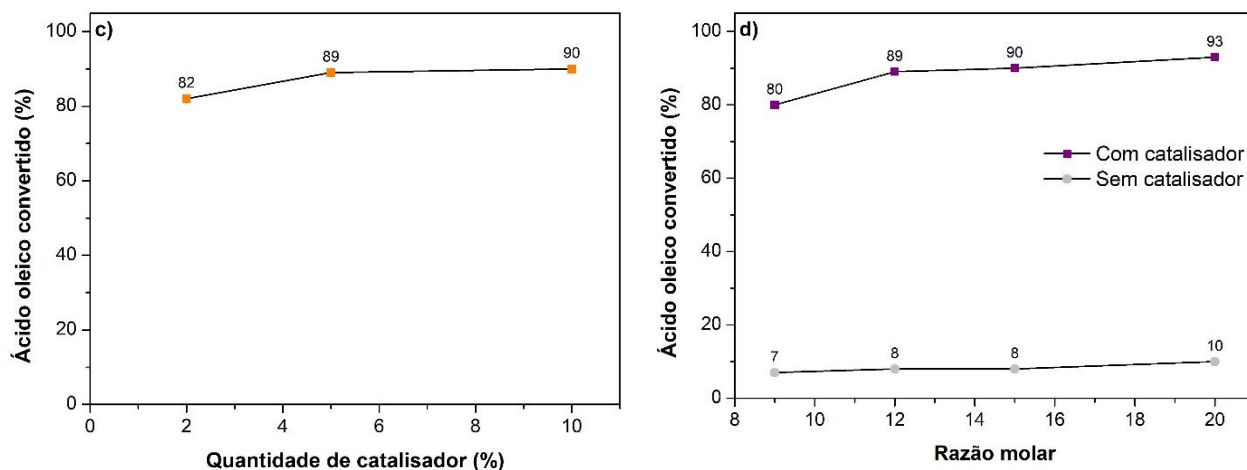


Figura 3.19. Influência dos parâmetros reacionais na reação de esterificação de ácido oleico utilizando CS.100-1. a) Tempo 1 h, carga de catalisador 5% em massa e razão ácido oleico/metanol 1:12. b) Temperatura 75 °C, carga de catalisador 5% em massa e razão ácido oleico/metanol 1:12. c) Temperatura 75 °C, tempo 1 h e razão ácido oleico/metanol 1:12. d) Temperatura 75 °C, carga de catalisador 5% em massa e carga de catalisador 5% em massa.

O aumento na carga de catalisador disponibiliza maior quantidade de sítios ativos totais para reação, porém não é suficiente para uma atividade catalítica satisfatória. O desempenho de um catalisador ácido sólido depende da natureza dos sítios ácidos (fortes ou fracos), da concentração dos sítios ácidos e principalmente da disponibilidade desses sítios. Alguns sítios ativos podem não estar acessíveis, devido ao bloqueio de espécies geradas durante a reação e/ou podem estar ancorados em poros diminutos que dificultam o acesso de moléculas grandes, como o ácido oleico. Além disso os sítios ativos podem não estar distribuídos de forma homogênea na superfície do catalisador. Excluindo esses fatores uma quantidade excessiva de catalisador sólido aumenta a resistência de massa do sistema de reação líquido-sólido ². O aumento na razão de ácido oleico/metanol de 1:9 até 1:20 na reação de esterificação gerou aumento progressivo, porém não acentuado, na conversão de ácido oleico (Figura 3.19d). O valor máximo de conversão (93%) se deu com razão máxima de 1:20. A reação de esterificação é limitada pelo equilíbrio e um excesso de metanol desloca o equilíbrio para direita, na direção dos produtos. O aumento na razão molar óleo/metanol aumenta o rendimento das reações de esterificações. Por outro lado, um excesso muito grande não tem efeito positivo. O metanol em grande quantidade causa diluição dos sistemas e pode até proteger as moléculas do reagente dos sítios ativos dos catalisadores, reduzindo a sua performance ³⁹.

3.3.3 Reuso de catalisador

3.3.3.1 Análise de conversão de ácido oleico

Todos os catalisadores sulfonados produzidos foram testados até o quinto ciclo reacional. A Figura 3.19 mostra a performance dos catalisadores derivados dos hidrocarbônios CSA e CS, submetidos a diferentes condições de temperatura e tempo de sulfonação. Na Figura 3.20a estão representados o reciclo dos catalisadores derivados do hidrocarbônio CSA. Os dados indicam que os catalisadores sulfonados por 1 h em diferentes temperaturas (60, 80 e 100 °C) apresentaram os melhores rendimentos durante os reciclos. As amostras CSA.60-1 e CSA.100-1 apresentaram conversão satisfatória até o quarto ciclo, 86 e 84%, respectivamente. Já no quinto ciclo observa-se decréscimo de conversão para 73 e 72%, para as amostras CSA.60-1 e CSA.100-1. Do primeiro ciclo de uso de CSA.60-1 ao último houve redução de 25% na conversão e para a amostra CSA.100-1 houve redução de 23%. As duas amostras apresentaram atividade catalítica similar. A amostra CSA.80-1 manteve atividade catalítica praticamente constante até o último ciclo. Do primeiro ciclo (89%) até o quinto (82%) houve redução na conversão de apenas 8%. Dessa forma a amostra CSA.80-1 possui maior estabilidade dentre as amostras estudadas. As amostras CSA.80-2 e CSA.80-4 que possuem tempo de sulfonação maior apresentaram conversão satisfatória até o terceiro ciclo, 79 e 82%, respectivamente. A performance dos catalisadores CSA.80-2 e CSA.80-4 no primeiro ciclo também foram inferiores aos demais (86 e 87%) e apresentaram decréscimo de rendimento até o quinto ciclo de 21% e 38%, respectivamente. Estudos apontam que funcionalização com ácido pode gerar deterioração significativa nas propriedades físico-química da superfície dos materiais, reduzindo a atividade catalítica durante as reações ⁴⁰.

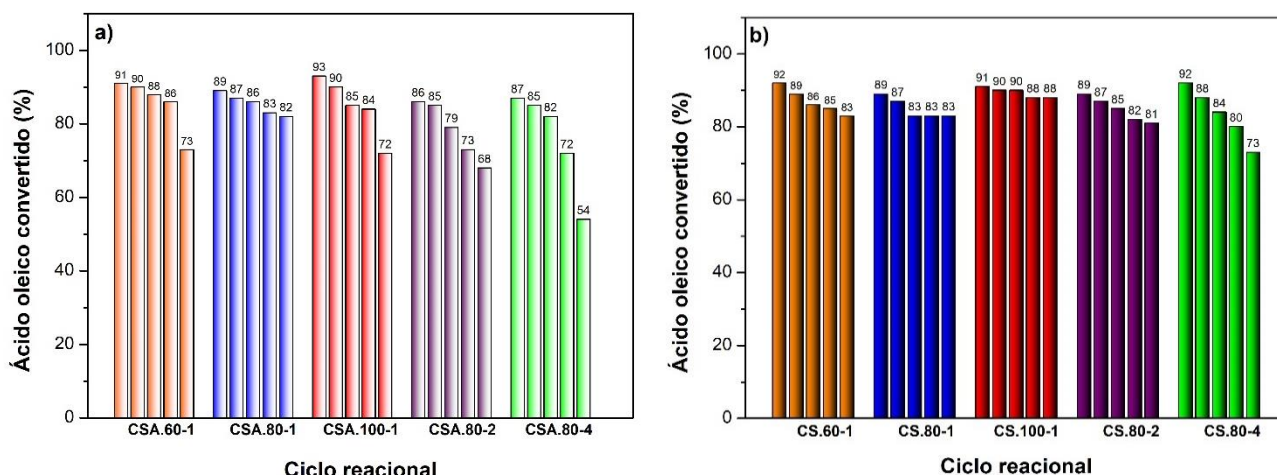


Figura 3.20. a) Reciclo de CSA.80-1. b) Reciclo de CS.100-1. As reações foram realizadas a 100 °C por 1 h, usando 5% em peso de catalisador e razão molar de ácido oleico/metanol 1:12.

Em relação ao tempo de sulfonação os catalisadores derivados de CS (Figura 3.20b) apresentaram comportamento similar a série de catalisadores CSA. As melhores performances durante os ciclos na reação de esterificação foram dos catalisadores sulfonados durante 1 h, com diferentes temperaturas de sulfonação (60, 80 e 100 °C). Os catalisadores CS.60-1, CS.80-1 e CS.100-1 apresentaram desde o primeiro uso até o quinto pequena redução de atividade catalítica, de 9,8%, 6,7% e 3,3 %, respectivamente. O catalisador sulfonado por 2 h (CS.80-2) apresentou atividade catalítica similar aos catalisadores sulfonados por 1 h, com redução de performance desde o primeiro uso ao último de apenas 8,8%. Já para o catalisador CS.80-4 houve decréscimo mais acentuado da atividade catalítica na performance durante os ciclos. Apresentou conversão satisfatória até o quarto ciclo, reduzindo sua performance do primeiro ao quarto uso 13%. Considerando até o último ciclo (quinto) houve perda de 21%. De acordo com as performances apresentadas durante os ciclos na reação de esterificação os catalisadores derivados de CS possuem maior estabilidade catalítica. A estabilidade catalítica pode estar relacionada com o processo de carbonização hidrotermal. A carbonização hidrotermal sem uso de catalisadores produziu hidrocarvão CS com estrutura menos degradada, com maior preservação de celulose, de acordo com análise de TG (Figura 3.1a). Nota-se que a curva TG da holocelulose possui semelhança com a curva TG do hidrocarvão CS, em relação a curva de perda de massa atribuída a celulose. Vale ressaltar que a sulfonação promove degradação dos materiais carbonáceos, com continuação do processo de condensação da estrutura carbônica. A Figura 3.1b mostra que o catalisador sulfonado CS.100-1 já não possui curva de perda de massa semelhante a celulose, devido a degradação de celulose e carbonização do material.

Um dos entraves no uso de materiais de carbono como catalisadores sólidos ácidos é a desativação durante ciclos consecutivos, com redução acentuada no rendimento reacional. O processo é complexo e envolve muitos fatores. Um deles é a perda de massa do catalisador. Alguns materiais, dependendo da metodologia de produção, possuem partículas pequenas com baixa resistência mecânica e durante a fase de recuperação do catalisador pós reação tendem a perder massa durante os processos de agitação, lavagem e centrifugação ³⁰. Catalisadores podem ter redução de sítios ativos. Pode ocorrer envenenamento por água gerada durante a reação e a conversão dos sítios ácidos em ésteres carboxílicos e sulfônicos na superfície do catalisador ⁴¹. Porém o fator mais citado nas pesquisas é a lixiviação dos sítios ácidos dos catalisadores sulfonados a base de carbono, principalmente pelo uso de

metanol durante a reação de esterificação. Alguns trabalhos com catalisadores sulfonados a base de carbono empregam a regeneração do catalisador após reutilização para manter atividade catalítica constante. Souza *et al.* ⁴¹ produziram catalisador sulfonado derivado de celulose microcristalina por método *one-pot*. Em reação de esterificação renderam conversão média de 78 – 81% no primeiro uso, porém até o terceiro uso alguns catalisadores geraram rendimento menores de 50%. Dessa forma após o terceiro uso os catalisadores foram regenerados com ácido sulfúrico concentrado e reutilizados para avaliação da atividade catalítica.

A lixiviação pode reduzir drasticamente a atividade catalítica e exigir a regeneração com ácido sulfúrico dos catalisadores. Já os catalisadores aqui produzidos foram testados por cinco ciclos consecutivos de reação e não houve necessidade de regeneração dos catalisadores utilizados. Embora tenha ocorrido redução na conversão de um ciclo para outro, alguns catalisadores mantiveram significativa atividade catalítica até o quinto uso. Evitar uma nova etapa de sulfonação é econômica e ambientalmente mais viável.

3.3.3.2 Análise de sítios ácidos

Para analisar o efeito da lixiviação na performance dos catalisadores foram selecionados os catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1, que apresentaram os melhores resultados durante reutilização na reação de esterificação. A Figura 3.21 mostra a densidade dos sítios ácidos fortes (sulfônicos) durante a reutilização na reação de esterificação dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1 até o quinto ciclo. Como esperado houve a cada ciclo redução de concentração de grupos sulfônicos na superfície dos catalisadores testados. O catalisador CSA.80-1 possui pequena redução de atividade catalítica (89 – 82%), porém a concentração de sítios ácidos fortes reduziu drasticamente (1,2–0,3 mmol g⁻¹). Considera-se que o catalisador CS.100-1 apresentou rendimento constante durante a reutilização, porém há decréscimo notável de grupos sulfônicos (1,4–0,6 mmol g⁻¹). Além da redução da acidez dos grupos sulfônicos durante os ciclos nota-se decréscimo acentuado também na concentração dos grupos sulfônicos dos catalisadores novos para o primeiro uso do catalisador. A acidez inicial do CSA.80-1 é de 2,2 mmol g⁻¹ e decai para 1,2 mmol g⁻¹. O catalisador CS.100-1 inicia com acidez de 2,3 mmol g⁻¹ e decai para 1,4 mmol g⁻¹. A diminuição significativa de grupo sulfônico durante a primeira esterificação pode ser devido a lixiviação do ácido sulfúrico residual da superfície dos catalisadores ³⁰.

Os grupos ácidos fracos como hidroxila e carboxílico também colaboram para atividade catalítica do catalisador. Mardhiah *et al.* ⁴² produziram catalisador sulfonado derivado de biomassa de *Jatropha curcas*. Após vários estudos concluíram que --COOH e --OH atuam como sítios ativos que facilitam a ligação entre ácidos graxos livre e metanol durante a reação esterificação. As análises de FTIR (Figura 3.10) dos catalisadores derivados dos hidrocarvões CSA e CS confirmaram a presença de grupos hidroxila e carboxila na estrutura dos materiais. Alto teor de oxigênio também pode ser confirmado por espectros EDS (Figura 3.13). Todos os catalisadores produzidos apresentaram alto teor de acidez total ($6,4\text{--}5,01\text{ mmol g}^{-1}$). Dentre os grupos incluídos na acidez total estão os grupos --OH e --COOH . Os catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1 possuem acidez total de $6,49$ e $5,81\text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente. Acidez total elevada pode estar relacionada com o processo de sulfonação, pois um agente sulfonante forte como ácido sulfúrico concentrado pode oxidar grupos alifáticos CH_3/CH_2 a grupos de ácido carboxílico, explicando a alta densidade de ácido total após a sulfonação ⁴³.

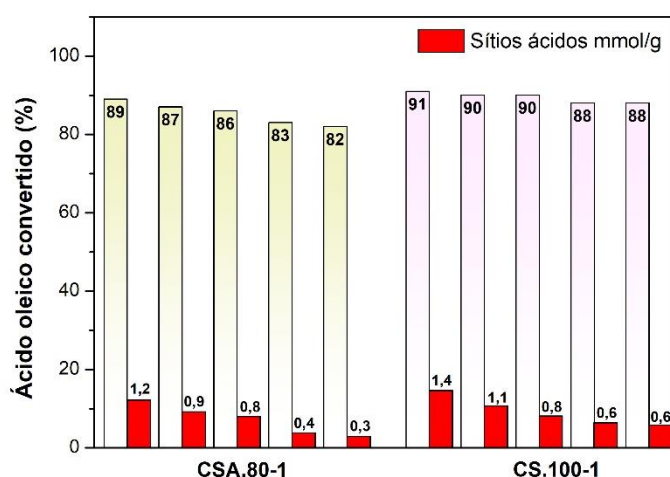


Figura 3.21. Densidade de sítios ácidos fortes a cada ciclo de uso dos catalisadores CSA.80-1 e CS.100-1

Buscou-se evitar lixiviação dos grupos ácidos com uso de hexano na lavagem do catalisador pós reação. Porém MO *et al.* ⁴³ afirmaram que solventes polares e apolares além do metanol podem provocar lixiviação devido a solubilidade dos catalisadores sulfonados a base de carbono em solventes como água, etanol e benzeno. Além do processo de lavagem há lixiviação durante a reação de esterificação. O álcool (caráter polar) entra em contato com sítios $\text{--SO}_3\text{H}$ (caráter polar) e/ou com os anéis poliaromáticos que possuem $\text{--SO}_3\text{H}$ e causa lixiviação desses grupos. O álcool também é responsável pela formação de ésteres sulfônicos na superfície de catalisadores que possuem elevada densidade de grupos sulfônicos. Ácidos

de Brønsted-Lowry como --COOH participam do processo juntamente com os grupos sulfônicos ²². A formação de ésteres sulfônicos na superfície dos catalisadores reutilizados até o quinto ciclo (CSA.80-1R5 e CS.100-1R5) foi observada na análise de FTIR (Figura 3.10). O reaparecimento dos picos em 2800 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} e a formação do pico em 1433 cm^{-1} são consistentes com o acúmulo de ésteres sulfônicos ^{22,30}. Além disso há picos significativos de ácidos de Brønsted-Lowry (--COOH e $\text{--SO}_3\text{H}$). A estrutura carbônica poliaromática pode ter sido rompida durante as consecutivas reações. Os espectros de FTIR (Figura 3.10) dos catalisadores após 5 usos mostram decréscimo notável na intensidade dos picos e bandas. Essa informação é compatível com perda de massa e é fator relevante na redução de atividade catalítica. A densidade de sítios ácidos totais e sulfônicos do quinto ciclo de uso dos outros catalisadores também reduziram consideravelmente e estão descritos na tabela 3.5.

Tabela 3.5 Propriedades ácidas dos catalisadores funcionalizados.

Amostras	Densidade ácida inicial (mmol g ⁻¹)		Densidade ácida final 5 ciclos (mmol g ⁻¹)		Conversão (%)
	- SO ₃ H	Total	- SO ₃ H	Total	
CSA.60-1	2,1	6,3	0,4	4,5	91
CSA.80-1	2,2	6,5	0,3	4,8	89
CSA.100-1	1,9	5,9	0,6	4,3	93
CSA.80-2	1,9	6,3	0,4	3,9	87
CSA.80-4	2,2	6,8	0,4	4,6	86
CS.60-1	1,8	5,5	0,4	3,8	92
CS.80-1	2,2	5,9	0,6	4,1	89
CS.100-1	2,3	5,8	0,6	4,2	91
CS.80-2	2,4	5,8	0,5	3,7	92
CS.80-4	1,9	5,0	0,6	3,8	89

3.4 CONCLUSÃO

A holocelulose extraída do caroço do açaí foi usada com sucesso para produzir esferas de carbono em temperatura branda por carbonização hidrotermal. Por questões de facilidade a carbonização hidrotermal pode ser usada diretamente, sem o uso de catalisador,

para produzir esferas de carbono. De fato o catalisador CS.100-1 que foi carbonizado hidrotermicamente sem uso de catalisador apresentou resultados mais promissores durante as reações de esterificação. Possui alta estabilidade de ciclo, pois até o quinto uso manteve conversão de ácido oleico constante (91–88%). Sugerem que o principal fator responsável pela atividade catalítica é o sítio ácido forte dos grupos sulfônicos que são ancorados durante a sulfonação. A utilização de resíduos da comercialização do açaí na produção de catalisadores de esferas de carbono pode evitar descarte de material em local impróprio como ruas e bueiros, onde geralmente são depositados.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Universidade Federal do Amazonas e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM)-Edital N.010/2021- CT&I áreas prioritárias, EDITAL N. 010/2022 – PDCA/AM e Resolução Nº 023/2022 - INICIATIVA AMAZÔNIA +10. Luiz K. C. de Souza é bolsista do Programa de Produtividade em Pesquisa da FAPEAM (EDITAL N. 013/2022 - PRODUTIVIDADE-CT&I). Este estudo também foi parcialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Código financeiro 001. Agradecemos o apoio do Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (LTMOE), do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) pelas análises de MEV-EDS. Agradecemos o apoio do Laboratório de Química ILUM – HUB da Universidade Estadual do Pará pelas análises realizadas de FTIR sob supervisão da Prof. Dra. Ellen Raphael. Agradecemos o apoio do Prof. Dr. Richard Landers do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pelas análises de XPS.

REFERÊNCIAS

- [1] Our World in data, “Global CO₂ emissions from fossil fuels and land use change,” 2022.
- [2] ZHANG, B.; GAO, M.; TANG, W., *et al.* Reduced surface sulphonic acid concentration Alleviates carbon-based solid acid catalysts deactivation in biodiesel production. *Energy*, v. 271, p. 127079, 2023.
- [3] ZHANG, B.; GAO, M.; TANG, W., *et al.* Esterification efficiency improvement of carbon-based solid acid catalysts induced by biomass pretreatments: Intrinsic mechanism. *Energy*, v. 263, p. 125606, 2023.

- [4] ZHANG S.; SHANG S. WANG, J.; CHEN, H., *et al.* Study on the construction of char-supported NiFe-NiFe₂O₄ catalyst and its catalytic cracking mechanism of biomass tar under relative low temperature. *Fuel*, v. 346, p. 128412, 2023.
- [5] FARABI, M. S. A.; IBRAHIM, M. L.; RASHID, U., *et al.* Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo. *Energy Conversion and Management*, v. 181, p. 562–570, 2019.
- [6] CHENG, X.; TANG, C.; YAN, C., *et al.* Preparation of porous carbon spheres and their application as anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Materials Today Nano*, v. 22, p. 100321, 2023.
- [7] GHOSH, A.; SINGHA, A.; CHATTERJEE, R., *et al.* Influence of heteroatom-doped Fe-carbon sphere catalysts on CO₂-mediated oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Molecular Catalysis*, v. 535, p. 112836, 2023.
- [8] ZAILAN, Z.; TAHIR, M.; JUSOH, M., *et al.* A review of sulfonic group bearing porous carbon catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 175, p. 430–52, 2021.
- [9] YU, S.; YANG, X.; LI, Q., *et al.* Breaking the temperature limit of hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass by decoupling temperature and pressure. *Green Energy & Environment*, v. 8, n. 4, p. 1216-27, 2023.
- [10] LIU, F.; YU, R.; GUO, M. Hydrothermal carbonization of forestry residues: influence of reaction temperature on holocellulose-derived hydrochar properties. *Journal Materials Science*, v. 52, n. 3, p 1736–1746, 2017.
- [11] ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C. P, SANTOS, V. O., *et al.* Renewable Energy from Biomass: an Overview of the Amazon Region. *Bioenergy Research*, v. 15, p. 834-49, 2021.
- [12] IBGE, 2021. Produção de açaí (cultivo) Presente em <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/acai-cultivo/am>. Acesso em 30/06/2023.
- [13] ARAUJO, R. O.; SANTOS, V. O.; RIBEIRO, F. C .P., *et al.* Magnetic acid catalyst produced from acai seeds and red mud for biofuel production. *Energy Conversion and Management*, v. 228, p. 113636, 2021.
- [14] ARAUJO, R. O.; CHAAR, J. S.; QUEIROZ, L. S., *et al.* Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. *Energy Conversion and Management*, v. 196, p. 821–30, 2019.
- [15] SANTOS, V. O.; QUEIROZ, L. S.; ARAUJO, R. O., *et al.* Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology Reports*, v. 12, p. 100553, 2020.
- [16] LIU, F.; GUO, M. Comparison of the characteristics of hydrothermal carbons derived from holocellulose and crude biomass. *Journal Materials Science*, v. 50, n. 4, p. 1624–1631, 2015.

- [17] PHANG, F. J. F.; SOH, M.; KHAERUDINI, D. S., *et al.* Catalytic wet torrefaction of lignocellulosic biomass: An overview with emphasis on fuel application. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 43, p. 162–89, 2023.
- [18] SANGSIRI, P.; LAOSIRIPOJANA, N.; DAORATTANACHAI, P. Synthesis of sulfonated carbon-based catalysts from organosolv lignin and methanesulfonic acid: Its activity toward esterification of stearic acid. *Renewable Energy*, v. 193, p. 113–27, 2022.
- [19] MALINS, K.; KAMPARS, V.; BRINKS, J., *et al.* Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation. *Applied Catalysis B*, v. 176–177, p. 553–58, 2015.
- [20] PILEIDIS, F. D.; TABASSUM, M.; COUTTS, S., *et al.* Esterification of levulinic acid into ethyl levulinate catalysed by sulfonated hydrothermal carbons. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 35, n. 6, p. 929–936, 2014.
- [21] WATANIYAKUL, P.; BOONNOUN P.; QUITAIN A., *et al.* Preparation of hydrothermal carbon acid catalyst from defatted rice bran. *Industrial Crops and Products*, v. 117, p. 286–94, 2018.
- [22] ZHANG, B.; GAO, M.; TANG, W., *et al.* Substitution of liquid methanol with methanol vapour increases the activity and stability of carbon-based solid acid catalysts in biodiesel production process. *Energy Conversion and Management*, v. 278, p. 116708, 2023.
- [23] DU, J.; DOU, B.; ZHANG, H., *et al.* Non-isothermal kinetics of biomass waste pyrolysis by TG-MS/DSC. *Carbon Capture Science & Technology*, v. 6, p. 100097, 2023.
- [24] SALEMA, A. A.; TING, R. M. W.; SHANG, Y. K. Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. *Bioresource Technology*, v. 274, p. 439–46, 2019.
- [25] RIBEIRO, F. C. P.; SANTOS, V. O.; ARAUJO, R. O., *et al.* Determination of the thermal stability of sulfonic groups in heterogeneous acid catalysts derived from residue of guarana amazon biomass. ,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 148, n. 1, p. 23–35, 2023.
- [26] SINGH, S.; BHARDWAJ, S.; MEDA, RS., *et al.* Insights into thermal degradation kinetics and liquid crystalline behavior of cellulose nanocrystals from the waste of *Cajanus cajan* (pigeon pea). *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 242, p. 124507, 2023.
- [27] FONSECA, J. M.; SPESSATO, L.; CAZETTA, A. L., *et al.* Sulfonated carbon: synthesis, properties and production of biodiesel. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 170, p. 108668, 2022.
- [28] SHEN, Y.; ZHANG, Q.; SUN, X., *et al.* Conversion of wet microalgae to biodiesel with microalgae carbon based magnetic solid acid catalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 286, p. 117022, 2023.

- [29] SANTOS, E. M.; TEIXEIRA, A. P. C.; SILVA, F. G., *et al.* New heterogeneous catalyst for the esterification of fatty acid produced by surface aromatization/sulfonation of oilseed cake. *Fuel*, v. 150, p. 408–14, 2015.
- [30] TANG, W.; GAO, M.; ZHANG, W., *et al.* Performance and deactivation mechanism of a carbon-based solid acid catalyst in the esterification of soybean saponin acid oil. ” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 3, p. 109797, 2023.
- [31] JONES, T. E.; ROCHA, T. C. R.; KNOP-GERICKE, A., *et al.* Thermodynamic and spectroscopic properties of oxygen on silver under an oxygen atmosphere. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 14, p. 9288–312, 2015.
- [32] LI, N.; LIU, M.; ZHANG, Z., *et al.* Precise control of morphology and electrochemical properties of buckwheat husk-based biomass carbon spheres. *Diamond and Related Materials*, v. 130, p. 109462, 2022.
- [33] ZHAO, J.; ZHOU, C.; HE, C., *et al.* Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated carbon sphere solid acid catalysts. *Catalysis Today*, v. 264, p. 123–30, 2016.
- [34] CHANG, B.; GUO, Y.; YIN, H., *et al.* Synthesis of sulfonated porous carbon nanospheres solid acid by a facile chemical activation route. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 221, p. 384–90, 2015.
- [35] LIU, F.; YU, R.; JI, X., *et al.* Hydrothermal carbonization of holocellulose into hydrochar: Structural, chemical characteristics, and combustion behavior. *Bioresource Technology*, v. 263, p. 508–16, 2018.
- [36] SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, v. 47, n. 9, p. 2281–89, 2009.
- [37] QIN, S.; CHEN, Y.; TAO, S., *et al.* High recycling performance of holocellulose paper made from sisal fibers. *Industrial Crops and Products*, v. 176, p. 114389, 2022.
- [38] SIQUEIRA, G.; VÁRNAI, A.; FERRAZ, A., *et al.* Enhancement of cellulose hydrolysis in sugarcane bagasse by the selective removal of lignin with sodium chlorite. *Applied Energy*, v. 102, p. 399–402, 2013.
- [39] AHMED, R.; HUDDERSMAN, K. Review of biodiesel production by the esterification of wastewater containing fats oils and grease (FOGs), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 110, p. 1–14, 2022.
- [40] ARAUJO, R. O.; SANTOS, V. O.; SANTOS, J. L., *et al.* A facile ultrasound-assisted synthesis of mesoporous carbon. *Carbon Letters*, v. 33, n. 1, p. 177–90, 2023.
- [41] SOUZA, M. C. G.; BATISTA, A. C. F.; CUEVA, S R. F., *et al.* Simultaneous carbonization and sulfonation of microcrystalline cellulose to obtain solid acid catalyst and carbon quantum dots. *Bioresource Technology Reports*, v. 19, p. 101193, 2022.

[42] MARDHIAH, H. H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H. , *et al.* Investigation of carbon-based solid acid catalyst from *Jatropha curcas* biomass in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, v. 144, p. 10–17, 2017.

[43] MO, X.; LÓPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K., *et al.* Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 254, n. 2, p. 332–38, 2008.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento desta pesquisa estava vinculado a produção de materiais de carbono com propriedades físico-químicas adequadas ao seu uso como catalisadores ácido sólidos. Com esse intuito diversos materiais de carbono foram produzidos em busca de produzir catalisadores com elevada atividade catalítica. Aqui foi priorizado a produção de catalisadores ácidos sólidos de baixo custo. Optou-se por usar resíduos de biomassa lignocelulósica como precursores dos materiais de carbono. A biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima de alta disponibilidade e abundância. Sua composição (celulose, hemicelulose e lignina) é apropriada para produção de materiais carbonáceos, sob tratamento térmico adequado.

Para a produção dos catalisadores ácidos sólidos foram selecionados dois resíduos de biomassa: resíduos dos frutos do guaraná (casca e casquilho) e caroço de açaí. Os resíduos dos frutos do guaraná foram escolhidos devido a disponibilidade local, haja vista que no estado do Amazonas está localizada a cidade de Maués, conhecida pelo cultivo do guaraná e a comercialização do fruto gera um grande volume de resíduos. O açaí é a fruta mais comercializada nacionalmente e também gera um grande volume de resíduos, pois cerca de apenas 20% em massa da fruta é aproveitada, o restante consiste no caroço. Além de utilizar um material que poderia ser descartado em locais impróprios, reduz-se o custo de produção do catalisador.

O capítulo 2 apresentou a proposta de produção de catalisadores sulfonados derivados de resíduos de frutos de guaraná para reação de esterificação. Dois métodos de carbonização usados: carbonização tradicional por pirólise e a carbonização hidrotermal. Durante a pesquisa foi produzido o biocarvão via pirólise, com alto teor de carbono e oxigênio, resultado esperado para materiais de carbono derivados de biomassa. Posteriormente o biocarvão foi funcionalizado com ácido sulfúrico, para que grupos sulfônicos, que são sítios ácidos fortes, fossem ancorados na superfície do catalisador. São esses grupos sulfônicos os principais responsáveis pela performance do catalisador. A funcionalização é denominada sulfonação pós tratamento térmico e ocorre em duas etapas, carbonização e posterior sulfonação.

O método de carbonização hidrotermal não produziu hidrocarvão, pois foi efetuado o método *one-pot*, no qual a carbonização e a funcionalização ocorrem em uma única etapa. O ácido sulfúrico foi o agente da funcionalização e auxiliou na carbonização

dos resíduos para produção de catalisadores, pois a reação se deu em torno de 80 – 140 °C, temperaturas insuficientes para produção de biocarvão com propriedades físico-químicas desejáveis para produção de catalisadores ácidos sólidos.

Os catalisadores produzidos foram testados em reações de esterificação e o catalisador produzido *one-pot* apresentou a melhor performance catalítica. Esse método permitiu produção de catalisadores com atividade catalítica eficiente durante os ciclos sem necessidade de regeneração. Geralmente catalisadores derivados de biomassa apresentam baixa reciclabilidade, devido a lixiviação dos grupos sulfônicos da superfície durante os testes catalíticos. Não houve necessidade durante os testes, de nova funcionalização com ácido sulfúrico, tornando o processo mais seguro, limpo e de baixo custo. Além disso pôde ser realizado em uma única etapa, introduzindo os resíduos da fruta do guaraná diretamente em autoclave com o ácido sulfúrico e levado a estufa em baixa temperatura (100 °C). Não necessitou de tratamento prévio ou de ambiente controlado (atmosfera inerte) para carbonização.

A literatura aponta que a carbonização em uma única etapa em baixa temperatura permite produção de catalisadores com alta densidade de grupos sulfônicos e foram estes, os principais responsáveis pela atividade catalítica do material produzido.

O capítulo 3 apresentou a proposta de produção de esferas de carbono derivadas de caroço de açaí. Para que o objetivo da pesquisa fosse alcançado foi empregada a carbonização hidrotermal do caroço do açaí. Pesquisas demonstram que sob condições reacionais adequadas derivados de biomassa lignocelulósica tendem a formar esferas de carbono via carbonização hidrotermal. Dessa forma foi testado o caroço de açaí a 190 °C sob diferentes temperaturas, porém houve baixa conversão de esferas. Optou-se então, pela remoção da lignina para maior conversão em esferas. O processo de remoção de lignina envolve reagentes químicos e há liberação de gases tóxicos durante a reação. Com base nisso é importante a seleção de biomassa com baixo teor de lignina e o desenvolvimento de técnicas de remoção de lignina sustentáveis.

Vale ressaltar que os catalisadores de esferas de carbono apresentaram as melhores conversões de ácido oleico, mantendo o desempenho até o quinto ciclo, para a maioria dos catalisadores. Os catalisadores obtidos por carbonização e funcionalização de forma tradicional (duas etapas) apresentaram conversão de ácido oleico satisfatória somente no primeiro uso, com redução de atividade catalítica nos ciclos posteriores e o aumento na

temperatura de carbonização reduziu a atividade catalítica desde o primeiro uso. Já os catalisadores obtidos pelo método *one-pot* apresentaram boa reciclabilidade até o quarto uso.

Os catalisadores obtidos pelos dois métodos apresentam estrutura unidimensional, o que pode conferir ao material baixo desenvolvimento de poros e reduzida área superficial. Dependendo da aplicação poderá haver necessidade de ativação química ou física. Já as esferas de carbono possuem mais de uma dimensão, conferindo ao material, desde a produção, de área superficiais maiores. Dessa forma a necessidade de ativação pode ser descartada.

O grupo de pesquisa tem elaborado muitos trabalhos empregando caroço de açaí, para uso como catalisadores com baixa temperatura de sulfonação, catalisadores magnéticos, catalisadores via carbonização hidrotermal *one-pot*, para materiais de eletrodo em supercapacitores, carbonização por pirólise para estudo cinético, porém este trabalho mostra uma nova série de materiais derivados de caroço de açaí a partir da carbonização hidrotermal da holocelulose extraída. A estrutura esférica auxilia na ancoragem dos grupos sulfônicos e no transporte de reagente e produtos. Outra vantagem das esferas é possibilidade de controle no tamanho das partículas, com ajuste nas condições reacionais. Essas características fazem com que as esferas de carbono sejam materiais de carbono promissores para aplicação em outras áreas, mediante tratamentos químicos e físicos adequados, além do uso para catálise.