



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

TESE DE DOUTORADO

CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM MATERIAIS DE CARBONO  
SULFONADO PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

RAYANNE OLIVEIRA DE ARAÚJO

Manaus-AM

2022

CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM MATERIAIS DE CARBONO  
SULFONADO PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

**RAYANNE OLIVEIRA DE ARAÚJO**

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

NEWTON PAULO DE SOUZA FALCÃO

Co-orientador

Manaus-AM

2022

## Ficha Catalográfica

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

A663c Araujo, Rayanne Oliveira  
Catalisadores heterogêneos baseados em materiais de carbono sulfonado para aplicação na reação de esterificação / Rayanne Oliveira Araujo . 2022  
126 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Luiz Kleber Carvalho de Souza  
Coorientador: Newton Paulo de Souza Falcão  
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Catalisador heterogêneo. 2. Carbono sulfonado. 3. Biomassa.  
4. Esterificação. I. Souza, Luiz Kleber Carvalho de. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CATALISADORES HETEROGÊNEOS BASEADOS EM MATERIAIS DE CARBONO  
SULFONADO PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

**RAYANNE OLIVEIRA DE ARAÚJO**

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 Doutor(a) em Química.

Aprovada em 29 de julho de 2022.



---

LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA (PPGQ/UFAM)

Presidente/Orientador



---

IVONEIDE DE CARVALHO LOPES BARROS (DQ/UFRPE) –

Membro externo



---

MARIA JOSÉ FONSECA COSTA (IQ/UFRN)

Membro externo



---

SIBELES PERGHER (IQ/UFRN)

Membro externo



---

CARLOS EMMERSON FERREIRA DA COSTA (DQ/UFGA)

Membro externo

Universidade Federal do Amazonas

Manaus, 29 de fevereiro de 2022

Dedico esse trabalho à minha mãe Rosilda Oliveira por todo amor, dedicação e confiança creditados a mim durante toda a minha vida. Minha eterna gratidão a você.

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela força divina de ter concedido a realização de mais uma etapa da minha carreira profissional.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Kleber Carvalho de Souza pelos ensinamentos e acompanhamento constante, que tornaram possível a conclusão desta tese.

Aos meus pais, minha avó e a todos os meus familiares que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa. Vocês sempre serão os responsáveis pelas minhas vitórias e conquistas.

A todos os integrantes que compõem o grupo de pesquisa do professor Luiz, destacando, Flaviana, Vanuza, Daiara, Victória, Jamily, Mariana, Brenda e Leonan pelos momentos de descontração, apoio e contribuição na realização dos experimentos.

A todos os meus amigos por compreenderem meu sumiço, mas que sempre tiveram por perto dispostos a me ajudar, ouvindo minhas angústias e dividindo momentos alegres.

À Universidade Federal do Amazonas e a todos os professores do curso de pós-graduação em Química, que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de pesquisa e ensaios de combustíveis-UFAM, ao Laboratório de Óleos da Amazônia-UFPA, ao Instituto de Física Gleb Wataghin-Unicamp e ao Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia-INPA pela parceria e contribuição nas análises de caracterização dos catalisadores.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPQ e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas-FAPEAM pelo subsídio concedido para custear os gastos com o projeto. Sem esta contribuição seria muito difícil o desenvolvimento da pesquisa.

## RESUMO

Catalisadores baseados em carbono sulfonado são candidatos a substituir os catalisadores homogêneos, como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Principalmente devido à fácil separação do meio reacional, superfície ácida, elevada seletividade e estabilidade térmica. Essas propriedades físico-químicas dependem da fonte de carbono, método de síntese, densidade de grupos ácidos e química de superfície. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo preparar novos catalisadores heterogêneos de carbono sulfonado por diferentes métodos de síntese e precursores de carbono para aplicação na reação de esterificação. O primeiro método descrito no Capítulo 2 está relacionado ao preparo de um catalisador heterogêneo magnético altamente eficiente para a produção de biocombustível. Dois resíduos abundantes da região amazônica foram usados como precursores de baixo custo, a lama vermelha e o caroço de açaí. O catalisador foi preparado pelo método de impregnação úmida, seguido de carbonização a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h e subsequente sulfonação a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h. Os materiais foram caracterizados por DRX, MEV-EDS, TG, FTIR, adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ , VSM e titulação ácido-base. A amostra CALVS1-4 apresentou 88% de conversão em oleato de metila, sob condições reacionais de 5% de carregamento de catalisador, razão molar ácido oleico:metanol 1:12, temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de 1h. Ao final da reação o catalisador foi facilmente separado do meio reacional por um ímã e exibiu uma boa capacidade de reutilização até o terceiro ciclo de reação. O segundo método de síntese inserido no Capítulo 3 descreve o preparo de um catalisador heterogêneo pelo método de funcionalização in situ do resíduo do caroço de açaí. Essa rota de sulfonação tem a vantagem de carbonizar e sulfonar o material simultaneamente, evitando desperdício de tempo e energia. A amostra HTAS6-130, simultaneamente carbonizada e sulfonada a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  por 6h, apresentou melhor desempenho na reação de esterificação de ácido oleico e metanol com uma conversão de 95% a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h, carregamento de catalisado de 3% e razão molar de metanol e ácido oleico 12:1. A reciclabilidade do HTAS6-130 foi satisfatória, reduzindo a conversão em apenas 18% após os cinco ciclos de reação. O método de funcionalização in situ reuniu as vantagens de síntese rápida, baixo consumo de energia e alta densidade de sítios ácidos ativos após o uso em cinco ciclos reacionais consecutivos. O Capítulo 4 traz como novidade a síntese do carbono mesoporoso sulfonado assistida pelo ultrassom como alternativa para produzir materiais de carbono estruturado. A síntese foi

preparada pelo método de soft-template em um processador ultrassônico e posteriormente carbonizada e sulfonada para aplicação na reação modelo de esterificação. A funcionalização das amostras com ácido sulfúrico trouxe redução da porosidade, mas simultaneamente resultou na geração de grupos funcionais de natureza ácida. Resultando no catalisador CMS5-6h com densidade sulfônica de  $1,6 \text{ mmol g}^{-1}$ , área superficial BET  $402 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro de poros  $10,6 \text{ nm}$ , permanecendo na faixa de mesoporos mesmo após tratamento com ácido. O catalisador CMS5-6h apresentou excelente atividade na reação de esterificação com 95% de conversão do ácido oleico. A reciclabilidade do MCS5-6h foi satisfatória durante cinco ciclos de reação, apresentando redução de apenas 20% após o último ciclo estudado. Os experimentos renderam resultados promissores para a obtenção de materiais de carbono sulfonado em curto período de tempo sob temperaturas amenas e com excelente desempenho em catálise. Além disso, o emprego de resíduos de biomassas amazônicas no preparo dos catalisadores pode ser a solução adequada para destinação desses tipos de resíduos.

**Palavras-chaves:** catalisador heterogêneo, carbono sulfonado, esterificação.

## ABSTRACT

Sulfonated carbon-based catalysts are candidates to replace homogeneous catalysts such as  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mainly due to the easy separation of the reaction medium, acidic surface, high selectivity and thermal stability. These physicochemical properties depend on the carbon source, method of synthesis, density of acid groups and surface chemistry. In this context, the present work aims to prepare new heterogeneous catalysts of sulfonated carbon by different synthesis methods and carbon precursors for application in the esterification reaction. The first method described in Chapter 2 is related to the preparation of a highly efficient heterogeneous magnetic catalyst for biofuel production. Two abundant residues from the Amazon region were used as low-cost precursors, red mud and acai seed. The catalyst was prepared by the wet impregnation method, followed by carbonization at 400 °C for 3 h and subsequent sulfonation at 80 °C for 3 h. The materials were characterized by XRD, SEM-EDS, TG, FTIR,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, VSM and acid-base titration. Sample CALVS1-4 showed 88% conversion to methyl oleate under reaction conditions of 5% catalyst loading, molar ratio oleic acid:methanol 1:12, temperature of 100 °C and time of 1 h. At the end of the reaction, the catalyst was easily separated from the reaction medium by a magnet and exhibited good reusability until the third reaction cycle. The second synthesis method inserted in Chapter 3 describes the preparation of a heterogeneous catalyst by the in situ functionalization method of acai seed residue. This sulfonation route has the advantage of carbonizing and sulfonating the material simultaneously, avoiding wasted time and energy. Sample HTAS6-130, simultaneously carbonized and sulfonated at 130 °C for 6 h, showed better performance in the esterification reaction of oleic acid and methanol with a conversion of 95% at 100 °C for 1 h, catalyst loading of 3% and molar ratio of methanol to oleic acid 12:1. The recyclability of HTAS6-130 was satisfactory, reducing the conversion by only 18% after the five reaction cycles. The in situ functionalization method brought together the advantages of rapid synthesis, low energy consumption and high density of active acid sites after use in five consecutive reaction cycles. Chapter 4 brings as a novelty the ultrasound-assisted synthesis of sulfonated mesoporous carbon as an alternative to produce structured carbon materials. The synthesis was prepared by the soft-template method in an ultrasonic processor and subsequently carbonized and sulfonated for application in the esterification model reaction. The functionalization of the samples with sulfuric acid

brought about a reduction in porosity, but simultaneously resulted in the generation of functional groups of an acidic nature. Resulting in the CMS5-6h catalyst with sulfonic density of 1.6 mmol g<sup>-1</sup>, BET surface area 402 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and pore diameter 10.6 nm, remaining in the mesopore range even after acid treatment. The CMS5-6h catalyst showed excellent activity in the esterification reaction with 95% oleic acid conversion. The recyclability of MCS5-6h was satisfactory during five reaction cycles, showing a reduction of only 20% after the last cycle studied. The experiments yielded promising results for obtaining sulfonated carbon materials in a short period of time under mild temperatures and with excellent catalysis performance. In addition, the use of residues from Amazonian biomass in the preparation of catalysts may be the appropriate solution for the destination of these types of residues.

**Keywords:** heterogeneous catalyst, sulfonated carbon, esterificação.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Proposta de estruturas químicas para carbonos sulfonados obtidos de diferentes suportes de carbono funcionalizados por grupos SO <sub>3</sub> H ou PhSO <sub>3</sub> H.....	23
Figura 1.2. Mecanismos proposto para a carbonização de diferentes precursores de carbono. ....	25
Figura 2.1. Catalisador ácido magnético produzido a partir de dos resíduos do caroço de açaí e lama vermelho para produção de biocombustível. ....	30
Figura 2.2. Ilustração esquemática da preparação do catalisador CALVS1-4. ....	35
Figura 2.3. Imagem do catalisador magnético CALVS1-4 separado por um ímã permanente (a) depois da sulfonação e (b) depois da reação de esterificação do ácido oleico.....	36
Figura 2.4. Padrões de DRX dos catalisadores LV, CALV1-4 e CALVS1-4.....	39
Figura 2.5. Padrões de DRX das amostras de catalisador preparadas com diferentes proporções de lama vermelha (a) antes e (b) depois da funcionalização com ácido sulfúrico.....	40
Figura 2.6. Imagens de MEV do (a) espectro de CALMS1-4; (b) espectro de EDS; (c-d) mapeamento elemental de EDS do CALVS1-4. ....	41
Figura 2.7. Espectro FT-IR dos catalisadores CALV1-4 e CALVS1-4 e do catalisador reutilizado CALVS1-4(R). ....	42
Figura 2.8. Curvas de TG-DTG dos catalisadores CALV1-4 e CALVS1-4. ....	43
Figura 2.9. Curvas de TG-DTG dos catalisadores carbonizados em diferentes temperaturas (antes e depois da funcionalização com ácido sulfúrico): (a) CALV1-5 e CALVS1-5 e (b) CALV1-6 e CALVS1-6.....	44
Figura 2.10. Efeito da razão CA:LV na reação de esterificação. Condições de reação: temperatura: 100 °C; tempo: 1h; carregamento de catalisador: 5%; e razão molar ácido oleico e metanol de 1:12. ....	46
Figura 2.11. Estudo da reutilização do catalisador CALVS1-4(R) por difração de raio-X.....	46
Figura 2.12. Estudo da reutilização do catalisador CALVS1-4(R) por (a) imagens de MEV e (b) espectros EDS. ....	47
Figura 2.13. Curvas de magnetização das amostras de catalisadores preparadas com diferentes proporções de lama vermelha (a) antes e (b) depois da funcionalização com ácido sulfúrico. ....	48

Figura 2.14. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de catalisadores sulfonados preparados em diferentes proporções de caroço de açaí e lama vermelha.....	49
Figura 2.15. Efeito da temperatura de carbonização no catalisador CALVS1-4 na reação de esterificação. Condições da reação: temperatura: 100 °C; tempo: 1h; carregamento de catalisador: 5%; e razão molar ácido oleico e metanol de 1:12.....	50
Figura 2.16. Efeito da (a) temperatura de sulfonação e (b) tempo de sulfonação na reação de esterificação. Condições da reação: temperatura: 100 °C; tempo: 1h; carregamento de catalisador: 5%; e razão molar ácido oleico e metanol de 1:12.....	53
Figura 2.17. Efeito dos parâmetros de reação de esterificação: (a) carregamento de catalisador CALVS1-4 e (b) razão molar ácido oleico e metanol. ....	55
Figura 2.18. Efeito dos parâmetros de reação de esterificação: (a) temperatura de reação e (b) tempo de reação. ....	57
Figura 2.19. Mecanismo de reação proposto para a esterificação do ácido oleico e metanol. ....	59
Figura 2.20. Estudo de reutilização dos catalisadores CALVS0,25-4, CALV0,50-4, CALV0,75-4 e CALVS1-4 na reação de esterificação. Cada ciclo de reação foi feito a 100 °C durante 1h com 5% de carregamento de catalisador e razão molar ácido oleico e metanol de 1:12.....	60
Figura 2.21. Estudo da reutilização dos catalisadores CALVS1-4(R) por análise termogravimétrica.....	61
Figura 3.1. Catalisador ácido sólido sintetizado em uma única etapa por carbonização hidrotermal do resíduo do caroço de açaí para produção de biocombustível. ....	67
Figura 3.2. Esquema ilustrativo da síntese do catalisador (HTAS6-130) preparado no tempo de 6 h e na temperatura de carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa de 130 °C.....	72
Figura 3.3. Padrões de difração de raios-X dos catalisadores preparados pelo método de carbonização hidrotermal (HTA6-130) e carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa (HTAS6-130). ....	75
Figura 3.4. Imagens de MEV dos catalisadores preparados pelo método de (a) carbonização hidrotermal (HTA6-130) e (b) carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa (HTAS6-130). Mapa elementar do MEV mostrando a presença de carbono, oxigênio e enxofre. ....	76

Figura 3.5. Espectro de infravermelho dos catalisadores preparados pelo método de carbonização hidrotermal (HTA6-130), carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa (HTAS6-130) e amostra reciclada em cinco ciclos de reações consecutivas (HTAS6-130)).	77
Figura 3.6. Curvas TG-DTG dos catalisadores preparados pelo método de carbonização hidrotermal (HTA6-130) e carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa (HTAS6-130).	78
Figura 3.7. Conversão do ácido oleico utilizando catalisadores preparados em diferentes temperatura e tempo de tratamento hidrotermal. As amostras foram testadas na reação de esterificação a 100 °C por 1 h, carregamento de catalisador de 3% e razão molar metanol e ácido oleico de 12:1.	80
Figura 3.8. Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores tratados hidrotermicamente em diferentes temperaturas, fixando tempo de síntese em 6h.	82
Figura 3.9. Curvas TG-DTG dos catalisadores tratados hidrotermicamente em diferentes temperaturas, fixando tempo de síntese em 6h.	83
Figura 3.10. Curvas TG-DTG dos catalisadores tratados hidrotermicamente em diferentes tempos, fixando a temperatura em 130 °C.	84
Figura 3.11. Mecanismo representativo da obtenção do catalisador de carbono sulfonado, preparado por simultânea sulfonação e carbonização com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	85
Figura 3.12. Conversão do ácido oleico na reação de esterificação utilizando o catalisador HTAS6-130 (a) Efeito do carregamento do catalisador HTAS6-130, condições de reação: razão molar metanol e ácido oleico 12:1, temperatura de 100 °C e tempo de 1 h (b) Efeito da razão molar metanol e ácido oleico, condições de reação: carregamento do catalisador de 3%, temperatura de 100 °C e tempo de 1 h.	87
Figura 3.13. Conversão do ácido oleico na reação de esterificação utilizando o catalisador HTAS6-130 (a) Efeito da temperatura de reação, condições de reação: carregamento do catalisador de 3%, razão molar metanol e ácido oleico 12:1 e tempo de 1h (b) Efeito do tempo de reação, condições de reação: carregamento do catalisador de 3%, razão molar metanol e ácido oleico 12:1 e temperatura de 100 °C.	90
Figura 3.14. Reciclagem do catalisador HTAS6-130(R) na reação de esterificação. Cada ciclo de reação foi realizado nas condições de 3% de carregamento do catalisador, razão molar metanol e ácido oleico 12:1, temperatura de 100 °C e tempo de 1 h.	91

Figura 3.15. Estudo do reaproveitamento do catalisador HTAS6-130(R) por análise termogravimétrica.....	92
Figura 4. 1. Esquema ilustrativo da síntese do catalisador ácido de carbono mesoporoso preparado pelo método ultrassônico.....	102
Figura 4. 2. Efeito da variação do tempo ultrassônico no preparo do carbono mesoporoso. (a) Imagens de MEV e (b) Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> e distribuição de tamanho de poros por BJH.....	107
Figura 4. 3. Efeito da temperatura de carbonização no preparo do carbono mesoporoso. (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> e (b) distribuição de tamanho de poros por BJH.....	108
Figura 4. 4. Imagens de MEV das amostras de carbono mesoporoso (a) antes da sulfonação e (b) após a sulfonação.....	109
Figura 4. 5. Efeito da sulfonação no preparo do catalisador ácido de carbono mesoporoso. (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> e (b) distribuição de tamanho de poros por BJH.....	111
Figura 4. 6. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> e distribuição de tamanho de poros por BJH para análise do efeito do tempo de sulfonação no preparo do catalisador ácido de carbono mesoporoso carbonizado (a) 500 °C e (b) 600 °C.....	113
Figura 4. 7. Espectros de TGA-DTG para análise do efeito do tempo de sulfonação no preparo do catalisador ácido de carbono mesoporoso carbonizado (a) 500 °C e (b) 600 °C.....	115
Figura 4. 8. Imagens TEM das amostras de carbono mesoporoso (a) antes da sulfonação e (b) após a sulfonação.....	116
Figura 4. 9. Espectros FT-IR do catalisador ácido de carbono mesoporoso carbonizado (a) 500 °C e (b) 600 °C.....	117
Figura 4. 10. Espectros XPS do catalisador ácido de carbono mesoporoso carbonizado (a) 500 °C e (b) 600 °C.....	118
Figura 4. 11. Espectros XPS do carbono mesoporoso carbonizado (a) 500 °C e (b) 600 °C.....	119
Figura 4. 12. Reciclagem do catalisador CMS5-6h(R) na reação de esterificação. Cada ciclo de reação foi realizado nas condições de 5% de carregamento do catalisador, razão molar ácido oleico e metanol 1:12, temperatura de 100 °C e tempo de 1 h.....	120
Figura 4. 13. Espectro FT-IR do catalisador reutilizado CMS5-6h(R).....	121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Parâmetros estruturais do catalisador ácido sólido magnético a base de carbono. ....	52
Tabela 2.2. Comparação das propriedades físicas e atividades de esterificação do catalisador CALVS1-4 e outros catalisadores magnéticos heterogêneos derivados de biomassa. ....	58
Tabela 3.1. Propriedades dos catalisadores tratados hidrotermicamente em diferentes temperaturas, fixando tempo de síntese em 6h. ....	81
Tabela 4. 1. Parâmetros texturais determinados por adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> dos materiais de carbono mesoporoso sintetizados sob diferentes condições. ....	106
Tabela 4. 2. Parâmetros texturais e atividade catalítica dos catalisadores ácidos de carbono mesoporoso. ....	112

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BJH - Barrett-Joyner-Halenda

CA - Carvão de açai

CALVS - Carvão de açai e lama vermelha sulfonado

CMS - Carbono mesoporoso sulfonado

DRX - Difração de raios-X

EDS - Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva

FT-IR - Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier

GA - Grupos ácidos

HTAS - Tratamento hidrotermal do açai sulfonado

LV - Lama vermelha

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

—SO<sub>3</sub>H - Grupos sulfônicos

TG – Termogravimetria

TOF - Frequência de turnover

VSM - Magnetometria de amostra vibrante

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2. 1. Rendimento da densidade de grupos ácidos.....	37
Equação 2. 2. Rendimento de ésteres metílicos.....	38
Equação 2. 3. Determinação do TOF.....	38

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	21
1.1 Materiais de carbono contendo grupos —SO <sub>3</sub> H .....	21
1.2 Principais precursores a base de carbono para catalisadores ácidos. ....	24
1.3 Referências bibliográficas .....	25
OBJETIVOS .....	27
1.4 Objetivos Geral .....	27
1.5 Objetivos Específicos.....	27
CAPÍTULO 2 .....	30
2.1 INTRODUÇÃO.....	31
2.2 EXPERIMENTAL .....	34
2.2.1 Síntese de catalisadores de carbono ácido sólido magnético .....	34
2.2.2 Caracterização dos catalisadores .....	36
2.2.3 Testes catalíticos.....	38
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
2.3.1 Características estruturais e superficiais dos catalisadores de carbono ácidos sólidos magnéticos.....	39
2.3.2 Desempenho catalítico de catalisadores de carbono ácido sólido magnético	45
2.3.2.1 Efeito da razão caroço de açaí:lama vermelha (CA:LV) e temperatura de carbonização.....	45
2.3.2.2 Efeito das condições de sulfonação .....	53
2.3.2.3 Efeito da carga de catalisador e da razão molar de ácido oleico e metanol	54
2.3.2.4 Efeito da temperatura e tempo de reação .....	55
2.3.3 Reutilização do catalisador .....	59
2.4 CONCLUSÃO .....	61
2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62
CAPÍTULO 3 .....	67

3.1 INTRODUÇÃO .....	68
3.2 EXPERIMENTAL.....	71
3.2.1 Síntese do catalisador ácido sólido em uma única etapa.....	71
3.2.2 Caracterização dos catalisadores .....	73
3.2.3 Teste catalítico .....	74
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
3.3.1 Características estruturais e de superfície dos catalisadores ácido sólido funcionalização em uma única etapa.....	74
3.3.2 Estudo da performance do catalisador.....	78
3.3.2.1 Efeito da temperatura e do tempo de sulfonação.....	78
3.3.2.2 Efeito do carregamento do catalisador e da razão molar metanol:ácido oleico.....	86
3.3.2.3 Efeito da temperatura e do tempo de reação .....	88
3.3.3 Reciclagem do catalisador .....	90
3.4 CONCLUSÃO.....	92
3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93
CAPÍTULO 4 .....	98
4.1 INTRODUÇÃO .....	99
4.2 EXPERIMENTAL.....	100
4.2.1 Síntese do carbono mesoporoso funcionalizado.....	100
4.2.2 Caracterização dos catalisadores .....	102
4.2.3 Aplicação do catalisador em reação catalítica ácida .....	103
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
4.3.1 Influência da amplitude e do tempo de ultrassom no preparo do carbono mesoporoso .....	103
4.3.2 Influência da temperatura de carbonização e da funcionalização com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> no preparo do carbono mesoporoso .....	108
4.3.3 Influência do tempo de sulfonação no preparo do carbono mesoporoso .....	111

4.3.4 Condições otimizadas para conversão do ácido oleico em éster metílico....	119
4.4 CONCLUSÃO.....	121
4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	122

## INTRODUÇÃO

Atualmente o setor acadêmico e industrial têm desenvolvido eficientes métodos de síntese de novos materiais de carbono — com grande precisão no ajuste de suas propriedades físico-químicas — capazes de habilitar seu uso em reações catalíticas industriais. Sua atividade catalítica depende da fonte de carbono, do método de síntese, da densidade de sítios ativos e da química de superfície. Nessa perspectiva materiais de carbono sulfonado são promissores como catalisadores heterogêneos. Eles são utilizados em reações de produção de químicos e combustíveis, devido à fácil separação do meio reacional, superfície ácida, elevada seletividade e estabilidade térmica e baixo custo de produção. Em geral, as principais fontes de carbono para os catalisadores sulfonados são as biomassas residuais e as resinas poliméricas. Diante do cenário promissor da aplicação de catalisadores sólidos baseados em carbono para eliminar entraves da catálise homogênea, este trabalho estudou a utilização de catalisadores a base de carbono por diferentes métodos de síntese e os testou na reação modelo de esterificação. Espera-se obter materiais com vantagem de síntese em curto período de tempo sob temperaturas brandas e alta atividade catalítica [1-2].

### 1.1 Materiais de carbono contendo grupos —SO<sub>3</sub>H

Ácidos líquidos, como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> são amplamente utilizados em vários processos industriais e químicos, incluindo produção de fertilizantes, catalisadores e eletrólitos. Liderando a produção de químicos industriais, o ácido sulfúrico é produzido anualmente na quantidade de 290 milhões de toneladas. E os principais consumidores dele são as indústrias que usam em reações de produção de químicos e combustíveis. Como resultado do consumo industrial exacerbado, são gerados anualmente cerca de 15 milhões de toneladas de resíduos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Embora a recuperação do ácido seja tecnicamente possível e praticada em escala industrial, tais processos tendem a ser extremamente caros devido ao uso de processos de destilação e regeneração que demandam energia e, portanto, não podem ser considerados uma solução a longo prazo. Além disso, a recuperação do ácido também causa graves riscos ambientais e a saúde humana [3].

Consequentemente pode-se dizer que a maior desvantagem no uso desses ácidos líquidos como catalisadores em processos químicos está relacionada a recuperação do produto, devido às etapas adicionais de separação, purificação e desintoxicação necessárias para remover os ácidos residuais. Essas limitações estimularam o estudo de catalisadores sólidos ácidos recicláveis como substituto aos ácidos líquidos. Um substituto promissor deve possuir elevada densidade de sítios ácidos de Brønsted, com força de Hammett menor ou igual a do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $H_0 \leq -11$ ), ser estável em meio aquoso, em solventes orgânicos, em temperaturas e em pressões elevadas [1,4].

Os materiais de carbono funcionalizados com  $-\text{SO}_3\text{H}$  reúnem parte dessas características por isso são considerados substitutos viáveis aos ácidos líquidos, e ainda aos catalisadores de ácido sólido convencionais, tais como zeólitas, resinas de troca iônica e óxidos metálicos sulfatados. Eles foram recomendados por muitos especialistas como substitutos ideais para o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  líquido em aplicações catalíticas, eletrocatalítica, tratamento de água, captura de  $\text{CO}_2$  e supercapacitores, devido à alta estabilidade química, mecânica e térmica, estrutura de poros ajustável e química de superfície [5].

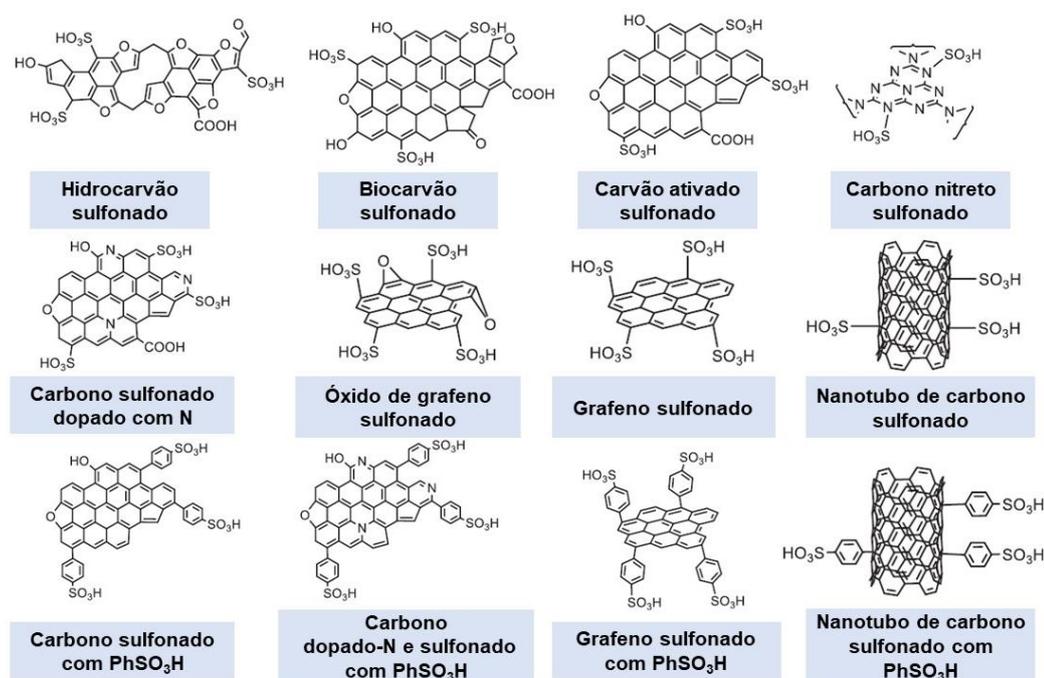
Na catálise, a introdução dos materiais de carbono sulfonados como catalisadores de Brønsted só aconteceu em 2004 por Hara e colegas de trabalho. Desde então esses materiais têm sido empregados em diversas reações orgânicas que envolvem moléculas volumosas como a esterificação de ácidos graxos. Seu excelente desempenho nessa reação se deve à superfície hidrofóbica para promover alta seletividade de produtos alvos, à estrutura de poros ajustável para atenuar problemas de difusão entre catalisador-reagente-produto e à alta concentração de sítios ácidos fortes [6].

Sendo assim, é promissor o uso de catalisadores de carbono funcionalizado por causa de sua superfície hidrofóbica e hidrofílica direcionando para uma maior seletividade do produto alvo no decorrer da reação, além de impedir a interação com moléculas subprodutos da reação, que por sua vez atuam na desativação do catalisador. Isso pode ser reconhecido pelo rápido crescimento no número de artigos e patentes que descrevem a preparação, caracterização e aplicações de tais materiais de carbono funcionalizados com grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  [3].

Em geral, a unidade estrutural básica dos materiais de carbonos sulfonados é semelhante a estrutura de carbono amorfo covalentemente ligada a vários grupos de

ácido sulfônico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). A estrutura de carbono pode ser obtida a partir de grafeno, nanotubos de carbono, carbono amorfo, carbono grafítico, carbonos dopados com nitrogênio, carbono nitreto e materiais semicarbonizados (biocarvão e hidrocarvão) [7].

A **Figura 1.1** mostra as estruturas químicas plausíveis para carbonos sulfonados. A estrutura, a química de superfície e as propriedades texturais desses carbonos sulfonados dependem da estrutura química do suporte de carbono original usado na etapa de sulfonação. À vista disso, os carbonos ácidos resultantes retêm as propriedades texturais e defeitos de superfície do suporte de carbono, independentemente das condições de sulfonação [5].



**Figura 1. 1.** Proposta de estruturas químicas para carbonos sulfonados obtidos de diferentes suportes de carbono funcionalizados por grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{PhSO}_3\text{H}$ .

O sucesso dos materiais de carbono sulfonados em reações catalíticas depende da área superficial e da densidade dos grupos ácidos. No entanto os ácidos sólidos derivados do biocarvão e hidrocarvão tem baixa área superficial e consequentemente baixa porosidade. Desse modo o desempenho catalítico desses materiais depende exclusivamente da densidade dos grupos ácidos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). No

caso de materiais de carbono mesoporoso, a criação de mesoporos tem efeito positivo na estabilidade de grupos ácidos e conseqüentemente na atividade catalítica [1].

## 1.2 Principais precursores a base de carbono para catalisadores ácidos.

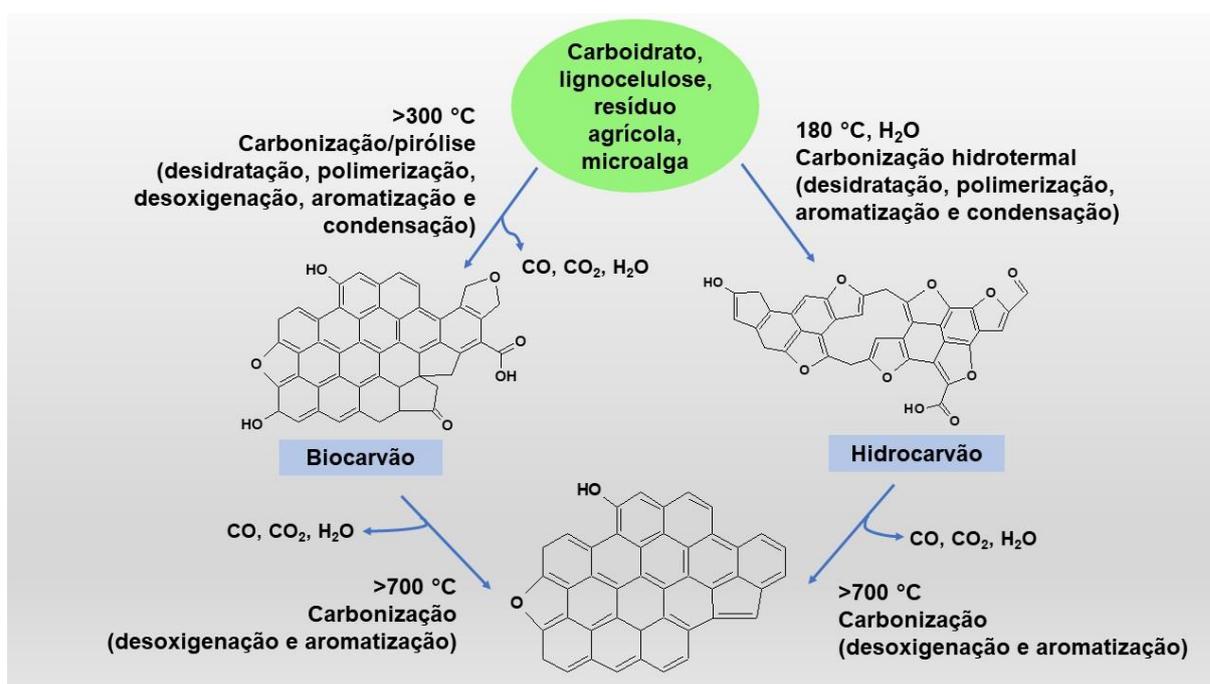
Carbonos ácidos contendo grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  foram obtidos a partir de uma ampla gama de precursores de carbono, destaque para materiais semicarbonizados (biocavão e hidrocarvão) e carbonos estruturados. Estes são os materiais de carbono sulfonado mais conhecidos por reunir as vantagens de fácil sulfonação, baixo custo do material e superfície química com elevada densidade de sítios ácidos [8].

O biocarvão pode ser obtido pela carbonização de fontes de carbono em temperaturas acima de 600 °C. Após a etapa de carbonização, eles são submetidos a funcionalização com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$  gasoso,  $\text{ClSO}_3\text{H}$  e ácidos organossulfônicos conforme apresentado na **Figura 1.2** [9].

Já o hidrocarvão é sintetizado pela carbonização hidrotérmica de fontes de carbono em temperaturas abaixo de 250 °C e pressões autogerada em recipiente fechado. Enquanto o hidrocarvão sulfonado também pode ser obtido em uma única etapa, onde a carbonização e a sulfonação são realizadas simultaneamente. A maior desvantagem da síntese é a baixa estabilidade térmica (<200 °C); a superfície altamente hidrofílica; a presença de enxofre em baixo estado de oxidação que contribui para o envenenamento dos sítios catalíticos por meio da quimissorção de água e impurezas presentes nos reagentes; e a liberação de gases  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  durante a carbonização, causando riscos de segurança e ambientais em produção em larga escala [3].

No geral, os materiais semicarbonizados reúnem as características de serem facilmente sulfonados, terem estrutura não porosa, altamente funcionalizada, amorfa ou hidrofílica oxidada (altas razões O/C e H/C). Apesar da baixa porosidade esses materiais têm demonstrado excelente atividade catalítica e seletividade em várias reações de interesse industrial [10].

Outra classe de precursor de carbono muito empregada na síntese de catalisadores sólidos sulfonados é o carbono mesoporoso. Essa classe exibe propriedades altamente desejáveis, como elevada área superficial, estrutura de poros organizada, potencial para sofrer reações de sulfonação e estabilidade térmica e mecânica superior aos materiais semicarbonizados. Tais características superam o desempenho catalítico da resina sulfônica Amberlyst e dos catalisadores sulfonados de biocarvão e hidrocarvão em várias reações catalisadas por ácido [1].



**Figura 1. 2.** Mecanismos proposto para a carbonização de diferentes precursores de carbono.

### 1.3 Referências bibliográficas

- [1] KONWAR, L.J.; MÄKI-ARVELA, P.; MIKKOLA, J.P. SO<sub>3</sub>H-containing functional carbon materials: synthesis, structure, and acid catalysis. *Chemical Reviews*, v. 119, p. 11576–11630, 2019.
- [2] ZAILAN, Z. *et al.* A review of sulfonic group bearing porous carbon catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 175 p. 430-452, 2021.
- [3] ARAUJO, R.O. *et al.* Low temperature sulfonation of açai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. *Energy Conversion and Management*, v.196, p. 821–830, 2019.

- [4] CHONG, C.C. *et al.* State-of-the-Art of the Synthesis and Applications of Sulfonated Carbon-Based Catalysts for Biodiesel Production: a Review. *Energy Technology*, v. 9, p. 2100303, 2021.
- [5] ARAUJO, R.O. *et al.* Magnetic acid catalyst produced from acai seeds and red mud for biofuel production. *Energy Conversion and Management*, v. 228, p. 113636, 2021.
- [6] NAKAJIMA, K.; Hara, M. Amorphous carbon with SO<sub>3</sub>H groups as a solid Brønsted acid catalyst. *ACS Catalyst*, v. 2, p. 1296–1304, 2012.
- [7] ZHONG, Y. *et al.* Sulfonic acid functionalized hydrophobic mesoporous biochar: Design, preparation and acid-catalytic properties. *Fuel*, v. 240, p. 270–277, 2019.
- [8] LIU, Z.; LIU, Z. Comparison of hydrochar and pyrochar based solid acid catalysts from cornstalk: Physicochemical properties, catalytic activity and deactivation behavior. *Bioresource Technology*, v. 297, p. 122477, 2020.
- [9] ARAUJO, R.O. *et al.* One-step synthesis of a heterogeneous catalyst by the hydrothermal carbonization of acai seed. *Reaction Kinetics. Mechanisms and Catalysis*, v. 134(1), p. 199-220, 2021.
- [10] IBRAHIM, S.F. *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.

## OBJETIVOS

### 1.4 Objetivos Geral

Desenvolver novos catalisadores heterogêneos de carbono sulfonado por diferentes métodos de síntese para aplicação na reação de esterificação.

### 1.5 Objetivos Específicos

- Estudar a aplicação do resíduo do caroço de açaí e da lama vermelha na síntese de catalisadores magnéticos de carbono sulfonado;
- Preparar o catalisador de carbono sulfonado a partir do resíduo do caroço de açaí via síntese hidrotermal *one-pot*;
- Avaliar os parâmetros texturais do catalisador mesoporoso preparado pelo método ultrassônico;
- Caracterizar os catalisadores por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura acoplada ao sistema de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva para mapeamento elementar, termogravimetria, espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier, adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> em baixa temperatura, magnetometria de amostra vibrante, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X e densidade de grupos de ácidos;
- Estudar o uso do catalisador de carbono na reação de esterificação: efeitos da variação do carregamento do catalisador, razão molar ácido oleico e metanol, temperatura e tempo de reação na esterificação do ácido oleico;

Esta tese é fundamentada nos seguintes artigos:

### CAPÍTULO 2

- 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.

### CAPÍTULO 3

- 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.

### CAPÍTULO 4

- 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.

Adicionalmente, os artigos abaixo estão indiretamente relacionados a esta tese:

- 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.
- DE SOUZA, LUIZ K.C.; MARTINS, JOÃO C.; OLIVEIRA, DIOGO P.; FERREIRA, CARLOS S.; GONÇALVES, ALEXANDRE A.S.; ARAUJO, RAYANNE O.; CHAAR, JAMAL S.; COSTA, MARIA J.F.; SAMPAIO, DAVID V.; PASSOS, RAIMUNDO R.; POCHRIFKA, LEANDRO A. Hierarchical porous carbon derived from acai seed biowaste for supercapacitor electrode materials. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, v. 31, p.12148-12157, 2020.
- 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:

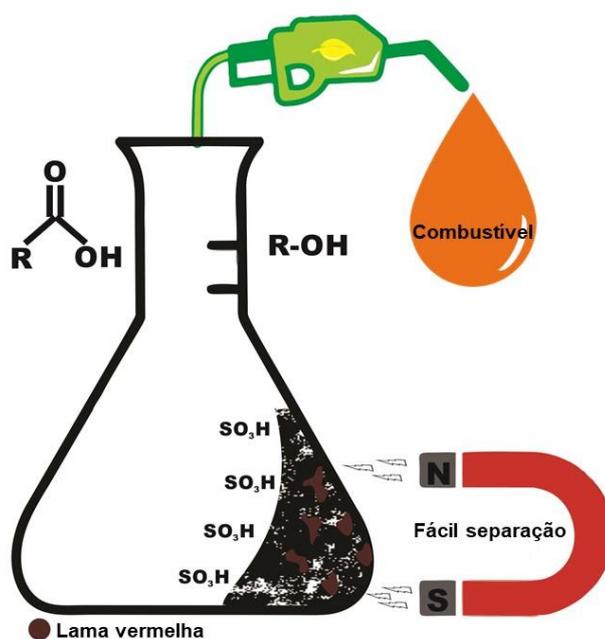
Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology Reports*, v. 12, p. 100553, 2020.

- 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.
- COLPANI, DAIARA; SANTOS, VANUZA O.; ARAUJO, RAYANNE O.; LIMA, VICTORIA M.R.; TENÓRIO, JORGE A.S.; COLETI, JORGE; CHAAR, JAMAL S.; DE SOUZA, LUIZ K.C. Bioenergy potential analysis of Brazil nut biomass residues through pyrolysis: Gas emission, kinetics, and thermodynamic parameters. *Cleaner Chemical Engineering*, v. 1, p. 100002, 2022.
- 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 2

**CATALISADOR ÁCIDO MAGNÉTICO PRODUZIDO A PARTIR DE DOS RESÍDUOS DO CAROÇO DE AÇAÍ E LAMA VERMELHO PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL**

O conteúdo do capítulo 2 corresponde ao objetivo específico de “Estudar a aplicação do resíduo do caroço de açaí e da lama vermelha na síntese de catalisadores magnéticos de carbono sulfonado”. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados como artigo no *Journal Energy Conversion and Management*, 2021, 228, 113636. Doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113636.



**Figura 2.1.** Catalisador ácido magnético produzido a partir de dos resíduos do caroço de açaí e lama vermelha para produção de biocombustível.

## 2.1 INTRODUÇÃO

As propriedades físico-químicas de muitos catalisadores ácidos sólidos têm sido melhoradas para facilitar a conversão de reagentes em produtos alvo, e os catalisadores ácidos inorgânicos homogêneos destacam-se por apresentarem baixo custo de fabricação e alta atividade catalítica. No entanto, eles requerem técnicas sofisticadas de separação e purificação do produto da reação, o que constitui a principal limitação do seu uso em escala industrial. Essas desvantagens impõem severas dificuldades para a etapa de recuperação do catalisador e resultam em sistemas de tratamento de águas residuais proveniente da neutralização do catalisador antes do descarte. Assim, inúmeros esforços têm sido feitos para produzir novos catalisadores heterogêneos que exibem menor potencial corrosivo para os componentes do reator ou planta industrial e minimizar a poluição ambiental devido à formação de menos resíduos ácidos [1-3].

Vários catalisadores de ácido sólido, incluindo Amberlyst-15,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , heteropoliácido tungstofosfórico, zircônia sulfatada, nióbio sulfatado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4$ ) e catalisadores ácidos sólidos à base de carbono sulfonado, são amplamente usados em reações de interesse industrial, como esterificação e transesterificação utilizadas para a produção de biodiesel [4]. Em geral, a separação desses catalisadores de ácido sólido do meio reativo é realizada por filtração e/ou centrifugação. Esses dois processos são complexos, consomem energia excessiva e dificultam a separação e recuperação eficaz de catalisadores sólidos com pequenas partículas. Como resultado, catalisadores ácidos sólidos magnéticos foram desenvolvidos e têm a vantagem de serem facilmente separados de misturas reativas viscosas ou sólidas. Esses catalisadores ácidos sólidos magnéticos simplificam o processo de remoção do catalisador, já que isso pode ser realizado com a utilização de um ímã ou de um campo eletromagnético externo. Curiosamente, a taxa de recuperação do catalisador magnético pode atingir até aproximadamente 1,7 vezes mais do que a do catalisador não magnético. Além disso, esses novos materiais exibem sítios ativos altamente estáveis, mesmo após muitos ciclos de reação, como já foi demonstrado nos catalisadores ácidos sólidos descritos na literatura [5-7].

Devido à facilidade de síntese e alta força magnética, numerosos ácidos sólidos magnéticos já foram apresentados na literatura. São preparados a partir da impregnação de uma fonte de ferro (cloreto de ferro e sulfato de ferro) na estrutura de

carbono da biomassa residual, seguida de carbonização e criação de sítios ácidos via funcionalização com ácido sulfúrico fumegante, ácido p-toluenosulfônico (PTSA) e 4-benzenodiazônio de sulfonato (4-BDS) [8]. Esses materiais de carbono magnético apresentaram boa reprodutibilidade em catálise heterogênea para a produção de biodiesel, conforme evidenciado no trabalho de Liu et al. [9]. Os autores avaliaram o desempenho de um catalisador ácido sólido magnético derivado de resíduo de casca de banana e obtiveram um rendimento de 94% em 2 h de uma reação de esterificação. Em suma, o catalisador foi sintetizado por pirólise da biomassa residual impregnada em solução de cloreto de ferro, seguida de sulfonação com ácido sulfúrico. Outra aplicação do catalisador ácido sólido magnético para a produção de biodiesel foi desenvolvida por Zhang et al. [10], que o fabricou a partir do tratamento hidrotermal do  $\text{FeCl}_3$ /casca de *Jatropha*, seguido de sulfonação com ácido sulfúrico, exibindo rendimento de 96,7% em 2 h de uma reação de esterificação.

Este cenário promissor de aplicação de catalisadores magnéticos heterogêneos derivados de biomassa residual é um incentivo para pesquisas na área. Observe que a preparação de ácidos sólidos magnéticos envolve procedimentos de preparação complexos e reagentes caros ou tóxicos, que impõem sérias deficiências em sua síntese e impedem sua produção em grande escala. Assim, é de grande interesse superar as deficiências da síntese de catalisadores ácidos sólidos magnéticos, nomeadamente, através da introdução de precursores ecológicos para facilitar as etapas de produção, bem como investigando o impacto destes parâmetros nas suas estruturas e propriedades [11].

O caroço de açaí é a principal biomassa residual da Amazônia, sendo também conhecida por sua aplicabilidade na preparação de catalisadores de carbono sulfonado [12], na captura de  $\text{CO}_2$  [13], em supercapacitores [14] e no tratamento de água [15]. De acordo com Araujo et al. [12], o uso do caroço de açaí no preparo de catalisadores ácidos sólidos proporcionou materiais de baixo custo e alto desempenho em catálise. Também contribuiu para um melhor aproveitamento desse resíduo de biomassa, que atualmente tem pouca função e é gerado em grandes quantidades; aproximadamente 80% do total do fruto processado é resíduo (~ 107 kt do resíduo de semente de açaí foi gerado em 2020, apenas no estado do Pará).

A lama vermelha é outro resíduo também disponível na região. Esse rejeito é rico em óxido de ferro e é formado durante o tratamento da bauxita no processo Bayer. Estima-se que, para cada tonelada de alumina, sejam geradas cerca de 0,3 toneladas

de lama vermelha com o uso de minérios de alta qualidade. A situação é agravada com minérios de baixa qualidade, que gera até 2,5 toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina [16,17].

O Brasil é o terceiro maior produtor de bauxita do mundo, com uma produção de 37 milhões de toneladas em 2017. Os estados do Pará e Minas Gerais foram responsáveis por 91% e 9% da produção neste período, respectivamente [18]. A lama vermelha gerada é alcalina (pH = 10–13) e não tóxica [19]. Seu destino mais comum são as bacias de armazenamento de rejeitos, que requerem grandes áreas para sua operação. No entanto, o acúmulo em grande escala deste resíduo altamente alcalino oferece risco a contaminação do solo e das águas subterrâneas. Também pode causar problemas ecológicos de dimensões catastróficas devido ao colapso parcial ou total da bacia de armazenamento, com consequências irreparáveis para a comunidade local [20,21].

Recentemente, duas barragens de rejeitos de minério de ferro romperam no Brasil. A primeira foi a barragem do Fundão que pertence a Mineradora Samarco S.A., localizada no município de Mariana/MG, e rompeu em 2015, e a segunda foi a barragem do Córrego do Feijão, pertencente à empresa Vale S.A. localizada no município de Brumadinho/MG, e que rompeu em 2019. Esses dois eventos estão entre os maiores desastres ambientais do mundo no setor de mineração [22]. Com o rompimento da barragem do Fundão, 43 milhões de m<sup>3</sup> de lama vermelha foram despejados em um trecho de 665 km, causando a destruição de fauna, flora, rios, oceano e vidas humanas. O rastro de destruição ambiental pôde ser visto em pelo menos 35 municípios mineiros. O acidente da barragem do Córrego do Feijão liberou aproximadamente 11 milhões de m<sup>3</sup> de resíduos, impactando o meio ambiente e a saúde humana de forma semelhante à descrita em Mariana [23].

Os maiores depósitos de bauxita estão localizados no estado do Pará, e a produção anual média é de 33 milhões de toneladas de bauxita [24]. As bacias de armazenamento de rejeitos do estado do Pará estão localizadas próximas às áreas urbanas ou regiões de floresta densa, portanto o grande volume de rejeitos armazenados é considerado uma ameaça de grande potencial para a destruição do meio ambiente e das comunidades ribeirinhas localizadas próximo aos reservatórios. Isso incentiva o pesquisador a encontrar usos adequados para a lama vermelha, uma vez que está prontamente disponível e atualmente não tem uso conhecido.

Assim, o objetivo do estudo foi preparar um catalisador ácido sólido magnético heterogêneo altamente eficiente para a produção de biocombustíveis. Dois abundantes resíduos encontrados na Amazônia oriental foram utilizados como precursores, que são a lama vermelha e o caroço de açaí. A proporção de lama vermelha, bem como o efeito da temperatura usada para tratar os materiais durante a síntese, variou em relação ao carbono precursor, e essas relações foram investigadas para entender a influência da lama vermelha e da temperatura de tratamento na preparação dos catalisadores magnéticos sulfonados. Além disso, até onde sabemos, o uso de lama vermelha como fonte magnética na síntese de catalisadores à base de carbono sulfonado ainda não foi relatado.

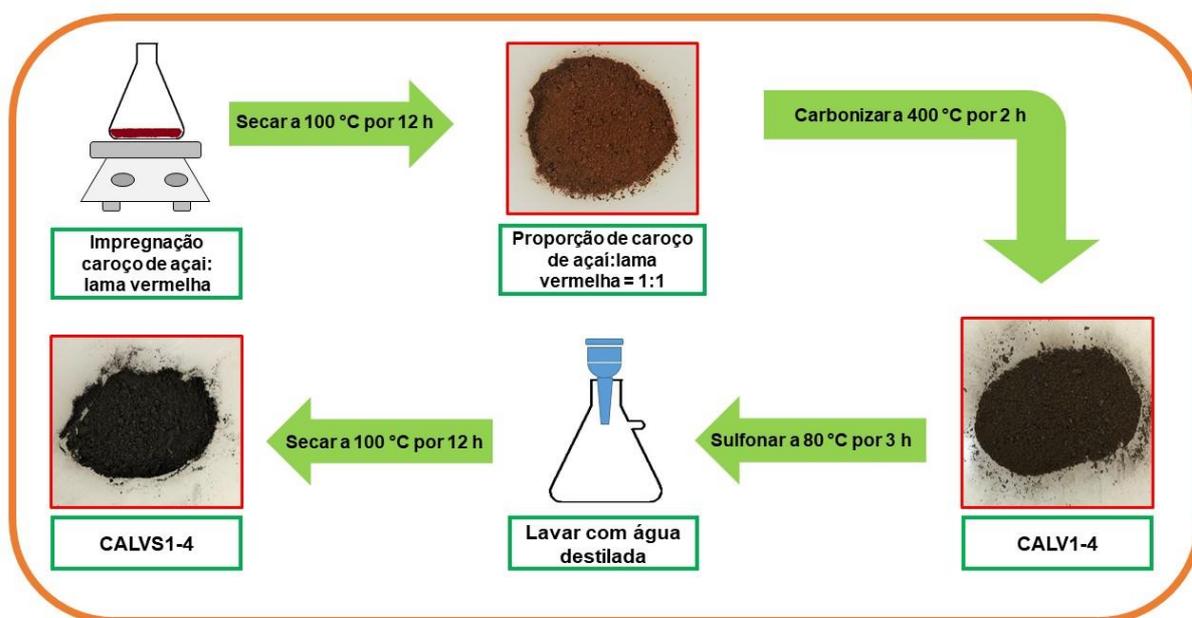
Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada a sistema EDS para mapeamento elementar (MEV-EDS), termogravimetria (TG), espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FT-IR), adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> em baixa temperatura, magnetometria de amostra vibrante (VSM) e densidade de grupos de ácidos. Os efeitos da variação do parâmetro na reação de esterificação foram analisados e discutidos em detalhes. Este estudo apresenta uma proposta de aproveitamento de resíduos da região amazônica, que tem implicações imediatas em seu destino e aplicabilidade e impactam positivamente nas políticas ambientais.

## **2.2 EXPERIMENTAL**

### **2.2.1 Síntese de catalisadores de carbono ácido sólido magnético**

O precursor do catalisador ácido sólido foi o caroço de açaí (CA). Este resíduo foi coletado nas ruas da cidade de Belém, Brasil. A biomassa foi triturada e depois seca por 72 h a 100 °C. A lama vermelha (LV) foi a fonte de ferro usada para a formação do catalisador magnético. A lama vermelha foi coletada na cidade de Barcarena, localizada no interior do estado do Pará, Brasil. O catalisador magnético foi sintetizado pelo método de impregnação aquosa, e as proporções de caroço de açaí: lama vermelha foram variadas (1:0,25; 1:0,5; 1:0,75; 1:1 e 1:1,5).

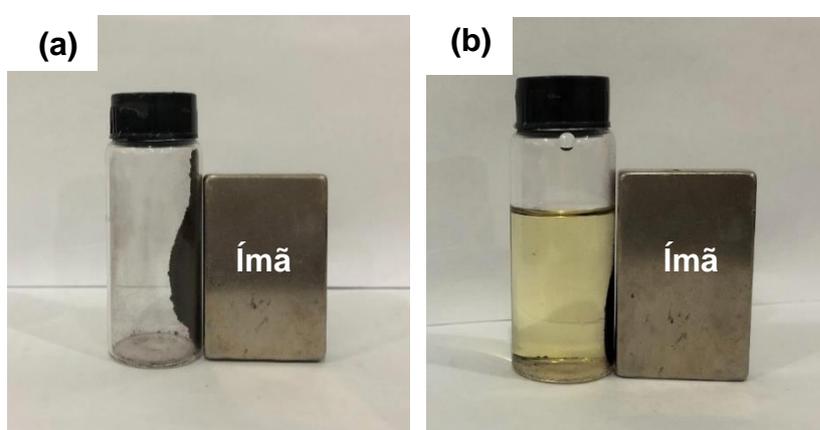
Uma ilustração esquemática da preparação do catalisador CALVS1-4 é mostrada na Figura 2.2. Para obter uma proporção de caroço de açaí: lama vermelha de 1:1, 1 g de caroço de açaí e 1 g de lama vermelha foram misturados em um frasco com 50 mL de água destilada e agitados em temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, a água da mistura foi evaporada a 100 °C por 12 h. O pó resultante apresentou uma coloração avermelhada devido à presença da fase hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), principal constituinte da lama vermelha. Posteriormente, o pó foi submetido a tratamento térmico, o qual foi conduzido em forno tubular a 400, 500 e 600 °C por 3 h sob fluxo de gás nitrogênio, com taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup>. A amostra apresentou coloração preta após esta etapa, o que provavelmente é devido à decomposição da biomassa do caroço de açaí e mudança de fase de hematita para magnetita.



**Figura 2.2.** Ilustração esquemática da preparação do catalisador CALVS1-4.

O material foi então funcionalizado com ácido sulfúrico na proporção de 1 g de amostra para 10 mL de ácido sulfúrico concentrado sob agitação a 80 °C durante 180 min. A mistura foi então filtrada e lavada várias vezes com água destilada até que nenhum íon sulfato estivesse presente, o que foi detectado com solução de cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>). Por fim, a amostra foi seca a 100 °C por 12 h. A atração por um ímã permanente indicou a formação de fases magnéticas em todos os catalisadores (ver

Figura 2.3). As amostras foram denominadas CALVx-y, onde CA representa o caroço de açaí, LV quer dizer lama vermelha, x representa a variação da proporção de LV (0,25; 0,5; 0,75; 1 e 1,5), considerando proporção de 1 para CA, e y está relacionado à temperatura de carbonização (400, 500 e 600 °C). O termo S é incluído apenas após a sulfonação e o termo (R) está relacionado ao catalisador reciclado por quatro ciclos de reação. Por exemplo, CALVS1-4 (R) é a nomenclatura para a amostra de proporção de 1:1 carbonizada a 400 °C por 3h, funcionalizada com ácido sulfúrico a 80 °C por 3 h e reutilizada em quatro ciclos de reação.



**Figura 2.3.** Imagem do catalisador magnético CALVS1-4 separado por um ímã permanente (a) depois da sulfonação e (b) depois da reação de esterificação do ácido oleico.

### 2.2.2 Caracterização dos catalisadores

A difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro (DRX; modelo XRD 6000, Shimadzu) operado com tensão de 40 kV e fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ ; os dados foram coletados na faixa de varredura  $2\theta$  de 5° a 80° e tamanho de passo de 0,0200°. A morfologia da superfície do catalisador foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV; modelo Vega 3, Tescan) operado com tensão acelerada de 15 Kv e acoplado a um sistema de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS; modelo INCA Energy, Oxford Instruments). Os grupos funcionais presentes na estrutura do catalisador foram identificados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (ATR-FTIR) (FT-IR; modelo Cary 630, Agilent), e os dados foram coletados pela obtenção de 128

varreduras na faixa de 4000 a 550  $\text{cm}^{-1}$ . A estabilidade térmica das amostras foi investigada por termogravimetria (TG; modelo TGA-50, Shimadzu), com taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , indo da temperatura ambiente até 850  $^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$ . A área de superfície específica, volume de poro e distribuição de tamanho de poro foram avaliados pela obtenção de isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  medidas a  $-196^{\circ}\text{C}$  por um analisador volumétrico (Belsorp Max, MicrotracBel). Antes do início das medições, as amostras sulfonadas foram tratadas termicamente a 120  $^{\circ}\text{C}$  por 2 h, enquanto as amostras não sulfonadas foram tratadas termicamente a 200  $^{\circ}\text{C}$  por 2 h. A área de superfície específica foi determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa de 0,05–0,15  $p/p_0$ . O volume total de poros ( $V_t$ ) foi estimado pela quantidade de nitrogênio adsorvido a uma pressão relativa  $p/p_0$  de 0,99. A distribuição do tamanho de poros para mesoporos foi avaliada pelo modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [25]. A caracterização magnética foi realizada por magnetometria de amostra vibrante (VSM) (modelo 4500, Parr Instrument Company), operado com eletroímã de 20 kOe e medição em temperatura ambiente. A densidade dos sítios ácidos presentes na superfície do catalisador foi determinada pelo método da titulação ácido-base Boehm. 5 g de catalisador foi adicionado (a) 20 mL da solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 M para calcular a densidade de grupos sulfônicos (b) 17 mL da solução de  $\text{NaOH}$  0,05 M para calcular a densidade total de sítios ácidos. As amostras foram agitadas por 24 h e filtradas para remover o sólido. Uma alíquota de 5 mL das soluções a-b foi extraída e acidificada com  $\text{HCl}$  0,05 M. Os grupos sulfônicos e o total de sítios ácidos foram determinados por titulação com uma solução de  $\text{NaOH}$  0,05 M e fenolftaleína como indicador. A quantidade de grupos ácidos (GA) em  $\text{mmol g}^{-1}$  foi determinado a partir da diferença entre volume de  $\text{NaOH}$  gasto na amostra e o branco, conforme a Equação 2.1 [12].

$$\text{GA} = \frac{V_t \times M_b \times (V_a - V_b)/V_{al}}{m}$$

**Equação 2. 1.** Rendimento da densidade de grupos ácidos.

Onde,  $V_t$ ,  $M_b$ ,  $V_a$ ,  $V_b$ ,  $V_{al}$  e  $m$  são: volume inicial da base (mL), concentração de  $\text{NaOH}$  (mol/L), volume de  $\text{NaOH}$  gasto na titulação (mL), volume do branco (mL), volume da alíquota do filtrado (mL) e massa do catalisador (g), respectivamente.

### 2.2.3 Testes catalíticos

Os catalisadores magnéticos foram secos a 100°C por 12 h antes de serem usados na reação. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de esterificação do ácido oleico e metanol usando um reator de bancada de alta pressão (*modelo mini Compact 5500, Parr Instrument Company*). A série de catalisador do resíduo do caroço de açaí:lama vermelha (1:0,25; 1:0,5; 1:0,75; 1:1 e 1:1,5) foi testada na reação nas condições de razão molar de ácido oleico:metanol de 1:12, temperatura de 100 °C, tempo de 1 h e 5% de carregamento de catalisador. No final da reação, o catalisador sólido foi separado por um ímã e a fase líquida foi aquecida a 120 °C para remover os subprodutos (metanol e água) da mistura. A melhor conversão para oleato de metila foi promovida pelo catalisador CALVS1-4, e nesta amostra avaliamos a variação do tempo e da temperatura de sulfonação, carregamento e reciclagem do catalisador. A conversão do ácido oleico (%C) foi determinada pela diferença entre o valor da acidez do produto (oleato de metila) e a acidez da matéria-prima (ácido oleico), conforme mostrado na Equação 2.2:

$$\%C = \frac{(A_{ao} - A_{om})}{A_{ao}} \times 100\%$$

#### Equação 2. 2. Rendimento de ésteres metílicos.

Onde  $A_o$  é o valor da acidez do ácido oleico e  $A_{om}$  é o valor da acidez do oleato de metila. A frequência de turnover (TOF) ( $h^{-1}$ ) foi calculada conforme a Equação 2.3 [9].

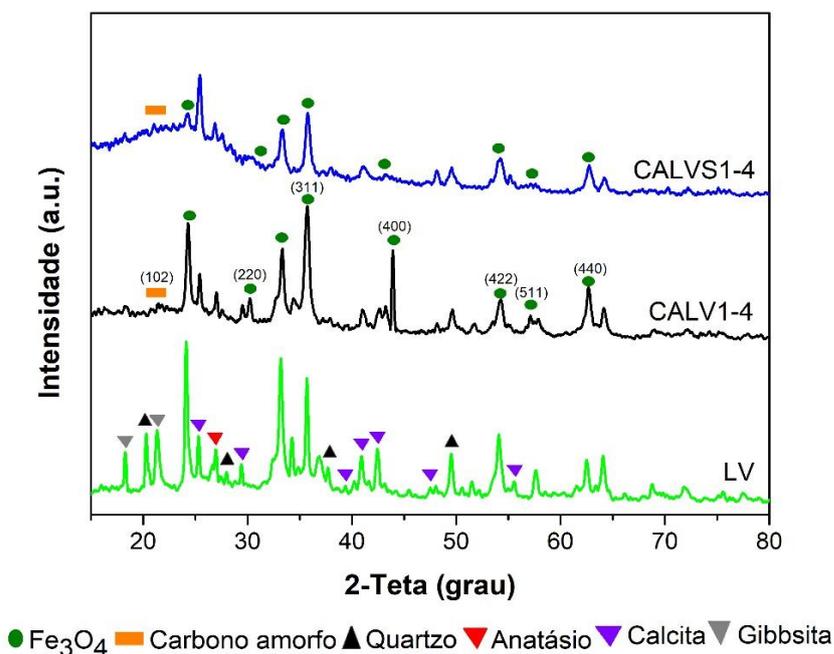
$$TOF = \frac{n. \text{ mol produto}}{n. \text{ mol} - SO_3H}$$

#### Equação 2. 3. Determinação do TOF.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1 Características estruturais e superficiais dos catalisadores de carbono ácidos sólidos magnéticos

A estrutura cristalina dos catalisadores foi determinada por difração de raios-X (ver Figura 2.4). A análise de DRX do catalisador CALV1-4 exibiu picos de difração intensos e definidos. Um pico amplo de baixa intensidade é observado em  $2\theta \sim 21^\circ$  e é atribuído à estrutura de carbono amorfo, isto é, a estrutura formada por folhas de carbono aromáticas orientadas aleatoriamente. Os principais picos de XRD em  $2\theta = 30,2, 35,7, 43,9, 54,2, 57,1$  e  $62,7$  representam os planos (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente, e indicam a formação de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) durante o tratamento térmico [26,27]. A difração de LV (Figura 2.4) é atribuída predominantemente ao óxido de ferro na fase de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), além de outras fases minerais, como quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e anatase ( $\text{TiO}_2$ ), e após submeter LV à etapa de tratamento térmico, a fase de hematita foi transformada em fase de magnetita [28].

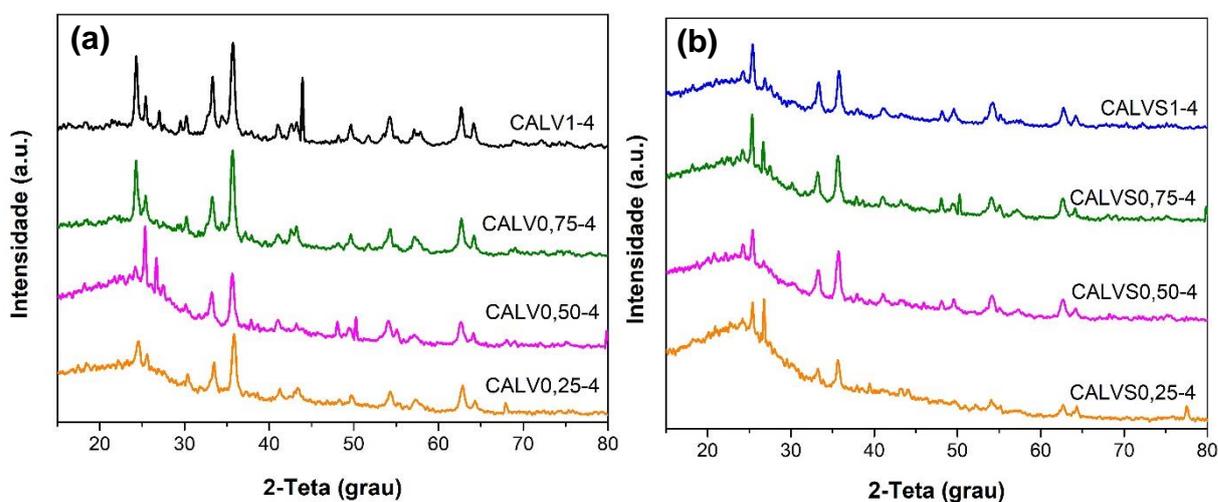


**Figura 2.4.** Padrões de DRX dos catalisadores LV, CALV1-4 e CALVS1-4.

Os padrões de DRX do catalisador CALV com diferentes proporções de LV antes da funcionalização com ácido sulfúrico são mostrados na Figura 2.5a. Ao

comparar a amostra CALV1-4 com as outras amostras com diferentes proporções de LV, observa-se que os picos correspondentes às fases magnéticas aumentam de intensidade com o aumento da proporção de LV e que os picos correspondentes às fases de calcita, anatásio e quartzo são menos intensos nos difratogramas das amostras CALV0,75-4, CALV0,5-4 e CALV0,25-4. Os difratogramas das amostras CALV0,5-4 e CALV0,25-4 mostraram um pico altamente intenso em  $\sim 21^\circ$ , indicando maior proporção de carbono amorfo. Pode-se sugerir que os catalisadores estão na forma de um composto de carbono- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

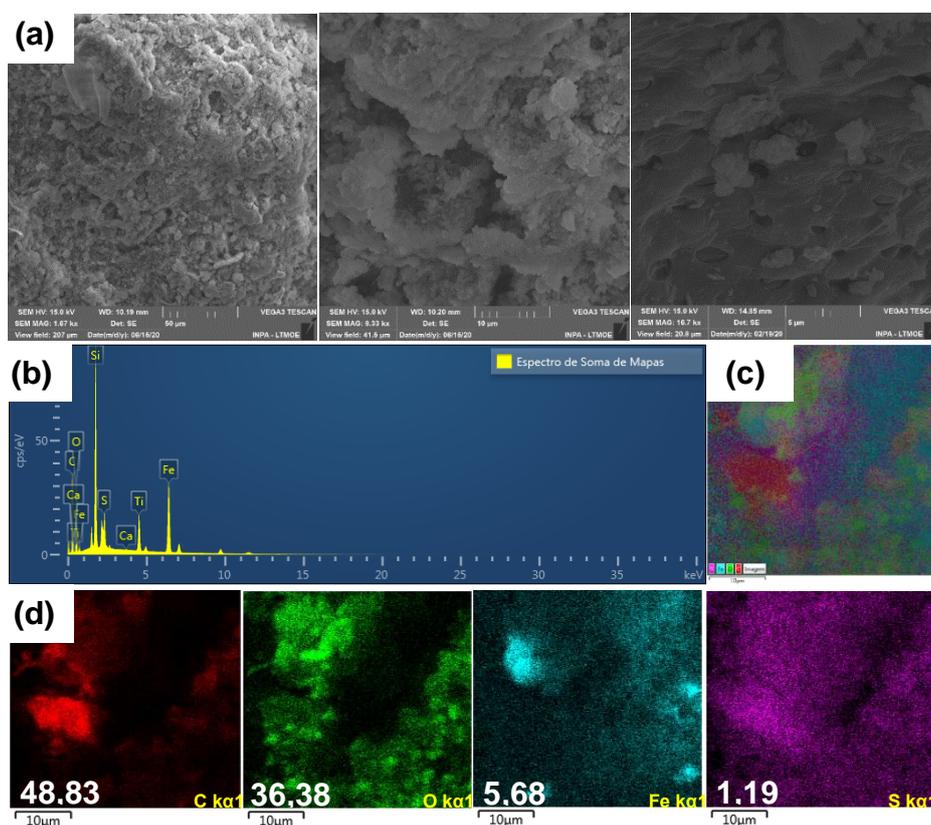
Após a sulfonação, a intensidade dos picos da amostra CALVS1-4 foi reduzida na faixa de  $2\theta = 20\text{-}30^\circ$  devido à ligação do grupo sulfônico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) a estrutura de carbono  $\text{sp}^2$  [29]. A fase magnetita permaneceu inalterada após a funcionalização com ácido sulfúrico concentrado, visto pela posição dos picos não alterados no difratograma (Figura 2.5a-b). Nos padrões de DRX dos catalisadores sulfonados com diferentes proporções de LV (Figura 2.5b), estão presentes estruturas de carbono amorfo e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Figura 2.5.** Padrões de DRX das amostras de catalisador preparadas com diferentes proporções de lama vermelha (a) antes e (b) depois da funcionalização com ácido sulfúrico.

A Figura 2.6a representa as imagens de MEV do catalisador CALVS1-4. Agregados de pequenas partículas uniformes e irregulares são firmemente conectadas umas às outras. Isso se deve principalmente à atração magnética entre

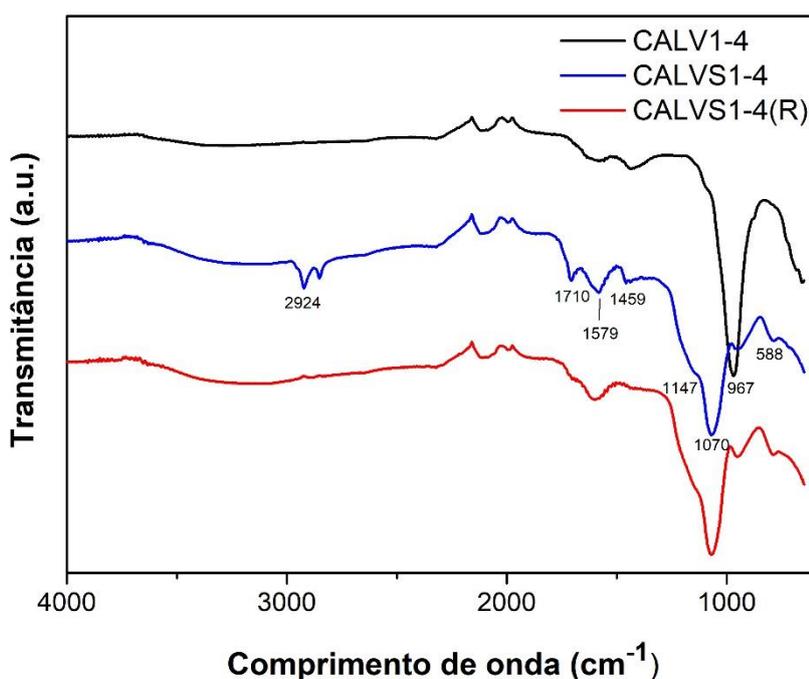
as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na fase de magnetita. A aglomeração também pode ser explicada pelas interações entre os componentes da cadeia orgânica e as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [30]. A análise elementar fornecida por MEV-EDS para a amostra CALVS1-4 (Figura 2.6b) mostrou a composição química de carbono (48,83% em peso), oxigênio (36,38% em peso), ferro (5,68% em peso) e enxofre (1,19% em peso), silício (6,11% em peso), titânio (1,79% em peso %) e cálcio (0,03% em peso), que são resíduos contidos na lama vermelha [31]. Esses dados suportam os resultados de DRX. Na Figura 2.6c é possível observar a distribuição uniforme dos elementos Fe e S, o que também foi confirmado pelas imagens do mapa de distribuição elementar (Figura 2.6d). A morfologia da amostra CALVS1-4 é semelhante à dos catalisadores de biomassas residuais sulfonadas e magnetizadas com  $\text{FeCl}_3$  comercial [9,10].



**Figura 2.6.** Imagens de MEV do (a) espectro de CALMS1-4; (b) espectro de EDS; (c-d) mapeamento elementar de EDS do CALVS1-4.

FT-IR foi usado para caracterizar a presença de grupos funcionais antes e depois da funcionalização com ácido sulfúrico (ver Figura 2.7). Os espectros FT-IR das amostras CALV1-4 e CALVS1-4 mostraram que a banda típica em  $1710\text{ cm}^{-1}$  é

atribuída a ligações C=O do ácido carboxílico. As bandas de absorção em  $1579\text{ cm}^{-1}$  e  $1459\text{ cm}^{-1}$  são características das ligações C=C e C-H, respectivamente, no carbono aromático [32]. A banda em  $967\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular de Si-O no  $\text{SiO}_2$  da lama vermelha [26]. Na amostra CALVS1-4, a banda em  $2924\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao modo vibracional da ligação C-H presente na estrutura do catalisador. A presença de grupos sulfônicos foi detectada pelas bandas em  $1147\text{ cm}^{-1}$  e  $1070\text{ cm}^{-1}$ , que são características do alongamento simétrico das ligações  $\text{SO}_3^-$  e  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ , respectivamente, presentes na estrutura do grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ . O pico de absorção em  $588\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à ligação Fe-O em Fe-OOH e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esses resultados indicam que tanto o grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  quanto as partículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  estão presentes simultaneamente na estrutura do catalisador CALVS1-4 [33]. No geral, esses resultados estão de acordo com outros relatórios publicados na literatura [32,34].

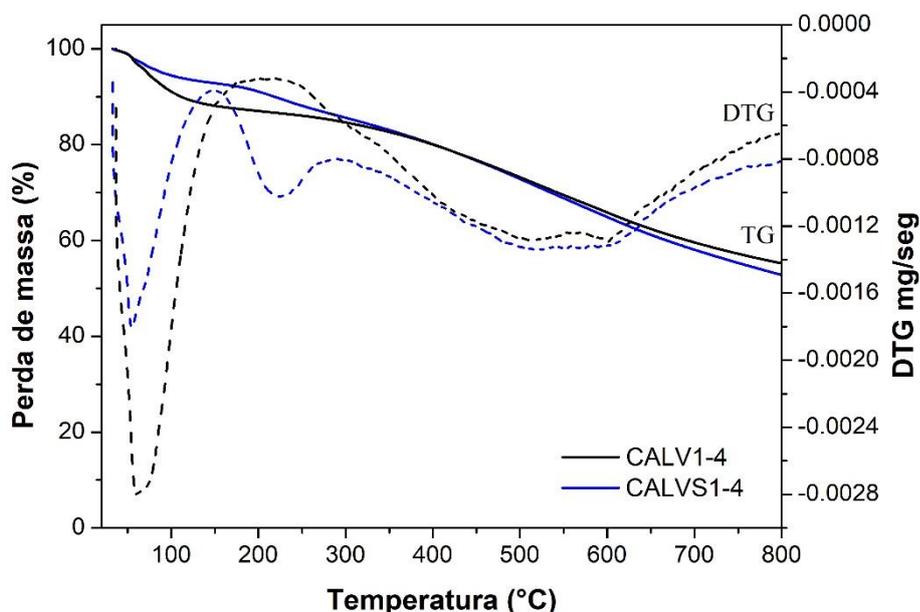


**Figura 2.7.** Espectro FT-IR dos catalisadores CALV1-4 e CALVS1-4 e do catalisador reutilizado CALVS1-4(R).

A análise termogravimétrica foi usada para estimar a estabilidade térmica dos catalisadores CALV1-4 e CALVS1-4, e os resultados são mostrados na Figura 2.8. Na amostra CALV1-4, dois eventos de perda de massa foram observados. A primeira perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre 38 e  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , com perda de

massa de 12%, relacionada a evaporação da água, enquanto a segunda perda de massa (29%) ocorreu no intervalo de temperatura entre 238 e 746 °C e foi referente a decomposição do material a base de carbono.

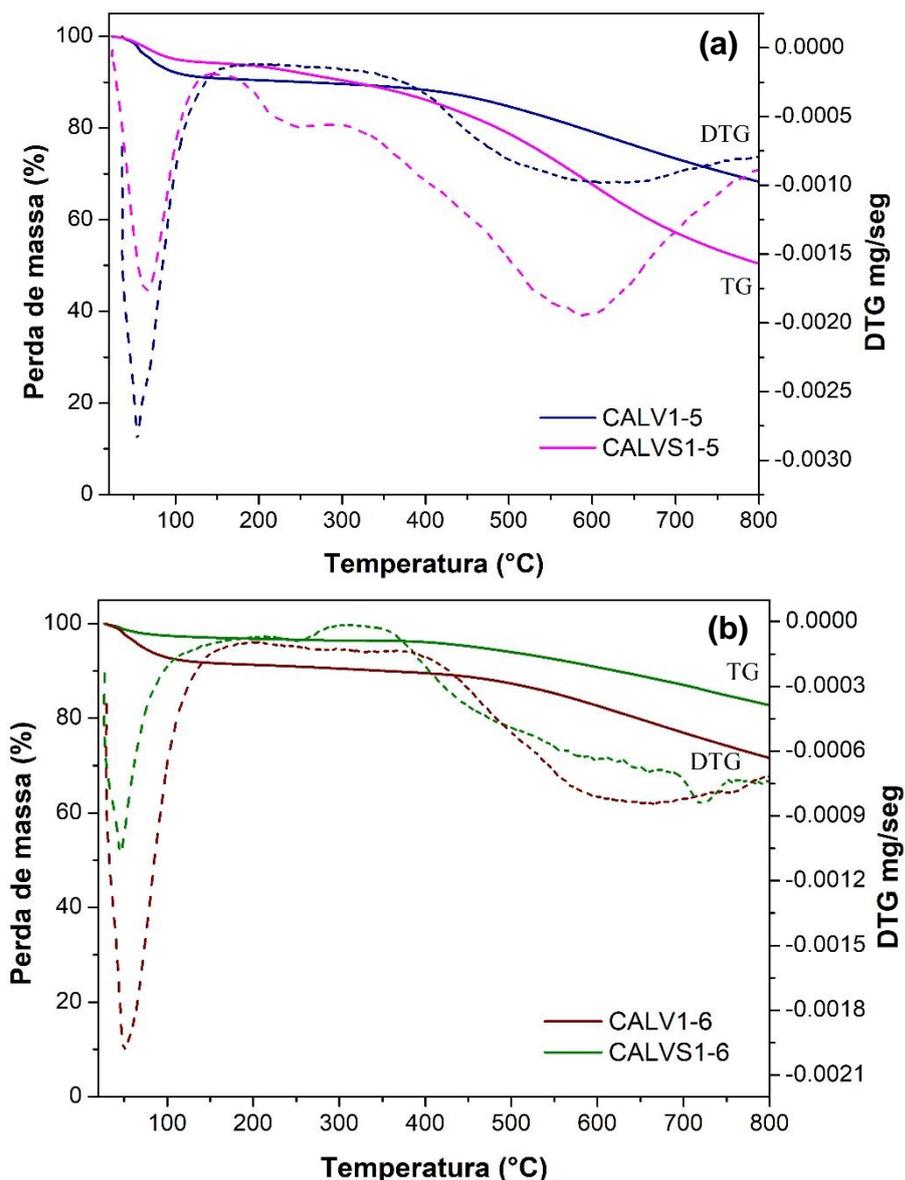
Após a sulfonação, três eventos de perda de massa foram observados para a amostra CALVS1-4. A perda de massa de 7% da temperatura inicial até 145 °C ocorreu devido à remoção de água adsorvida ou grupos sulfônicos fracamente ligados à superfície do catalisador. A segunda perda de massa (6%) entre as temperaturas de 150 e 251 °C pode ser atribuída à decomposição de grupos sulfônicos mais fortes. Observe que este evento de perda de massa não é observado para a amostra CALV1-4, portanto, é atribuído à eliminação de grupos sulfônicos fortemente ligados à superfície do catalisador. A última perda de massa foi de 31% e foi de 300 °C a 760 °C, devido principalmente à decomposição da cadeia carbônica da biomassa do caroço de açaí. Após 760 °C, restou apenas óxido férrico, que representa 56% da massa [33]. Os resultados indicaram que a estabilidade do grupo ácido presente no catalisador é abaixo de 150 °C, sugerindo que o material não seja submetido a temperaturas acima de 150 °C para evitar comprometer o rendimento da reação de esterificação. Resultados semelhantes foram encontrados em catalisadores magnetizados com  $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  [35–37].



**Figura 2.8.** Curvas de TG-DTG dos catalisadores CALV1-4 e CALVS1-4.

A análise termogravimétrica do catalisador CALV1 em diferentes temperaturas de carbonização (antes e após a sulfonação) é mostrado na Figura 2.9 a-b. Por meio

da análise termogravimétrica, observou-se que à medida que a temperatura de carbonização aumenta, a quantidade de grupos sulfônicos ancorados à superfície do catalisador diminui. O segundo evento de perda de massa é atribuído à degradação de grupos sulfônicos fortemente ligados à superfície, que ocorre na faixa de 150 a 250 °C. Estimou-se que a densidade desses grupos sulfônicos é de aproximadamente 6, 3 e 1% para as amostras CALVS1-4, CALVS1-5 e CALVS1-6, respectivamente.



**Figura 2.9.** Curvas de TG-DTG dos catalisadores carbonizados em diferentes temperaturas (antes e depois da funcionalização com ácido sulfúrico): (a) CALV1-5 e CALVS1-5 e (b) CALV1-6 e CALVS1-6.

## 2.3.2 Desempenho catalítico de catalisadores de carbono ácido sólido magnético

### 2.3.2.1 Efeito da razão caroço de açaí:lama vermelha (CA:LV) e temperatura de carbonização

Diferentes proporções de lama vermelha foram impregnadas a estrutura de carbono da biomassa do açaí para preparar catalisadores ácidos sólidos magnéticos. Observe que todas as amostras foram carbonizadas a 400 °C por 3 h, sulfonadas a 80 °C por 3 h e testadas na reação de esterificação a 100 °C por 1 h, com carregamento de 5% de catalisador. A conversão máxima foi observada para a amostra CALVS0,25-4 (93% de rendimento em éster metílico), seguido pelo rendimento de 90% da amostra CALVS0,5-4 e rendimento de 88% das amostras CALVS0,75-4 e CALVS1-4 (Figura 2.10). Para a amostra com maior teor de lama vermelha (CALV1,5-4), o rendimento foi quase três vezes menor do que a amostra CALVS0,25-4. Embora o catalisador CALVS0,25-4 tenha um alto rendimento, ele provou ser apenas levemente magnético quando foi removido da reação com a ajuda de um ímã e, a partir do segundo ciclo, não foi mais atraído pela fonte magnética. Comportamento semelhante foi observado para a amostra CALVS1,5-4. As amostras CALVS0,5-4 e CALVS0,75-4 foram retiradas da reação pelo ímã até o segundo ciclo e, por fim, o melhor resultado para a recuperação do catalisador usando a fonte magnética foi para amostra CALVS1-4, uma vez que ela foi fortemente atraída pelo ímã até o terceiro ciclo de reação. Após o quarto ciclo de reação, o catalisador CALVS1-4 foi fracamente atraído pelo ímã.

Conforme visto no difractograma de raios-X da amostra CALVS1-4(R), após o quarto ciclo de reação (Figura 2.11), a intensidade dos picos característicos da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foi reduzido, e o pico largo ( $2\theta \sim 21^\circ$ ) atribuído à estrutura do carbono amorfo tornou-se mais intenso, provando que a redução na atração magnética do catalisador CALVS1-4 pelo ímã pode ter sido causada pela lixiviação da lama vermelha da estrutura do catalisador. Os dados confirmados pela análise elementar fornecida por MEV-EDS mostraram variação insignificante na composição química de carbono, oxigênio e enxofre, enquanto o teor de ferro diminuiu de 5,68% em peso para 0,96% em peso. Também é importante mostrar que a morfologia da amostra CALVS1-4(R) não mudou significativamente após o uso em quatro ciclos de reação sucessivos,

como visto na similaridade entre as imagens MEV antes da reação de esterificação e após a quarta reação de esterificação (ver Figura 2.6a e 2.12, respectivamente).

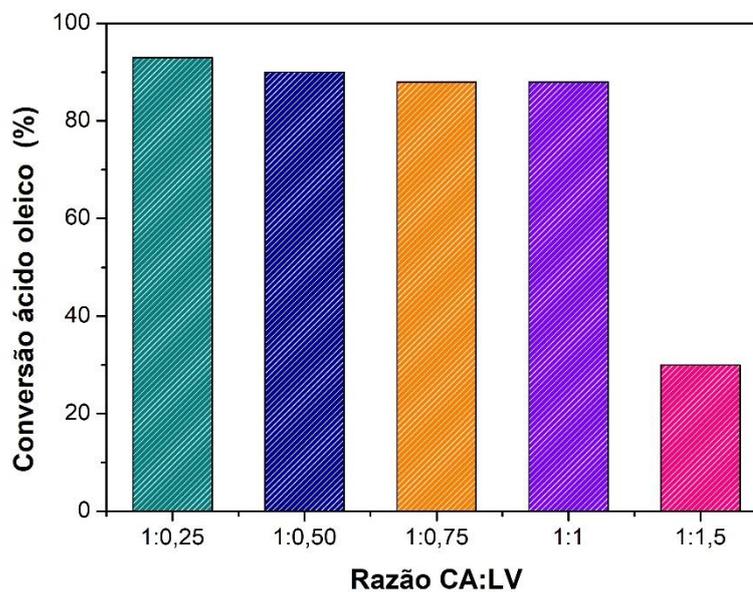


Figura 2.10. Efeito da razão CA:LV na reação de esterificação. Condições de reação: temperatura: 100 °C; tempo: 1h; carregamento de catalisador: 5%; e razão molar ácido oleico e metanol de 1:12.

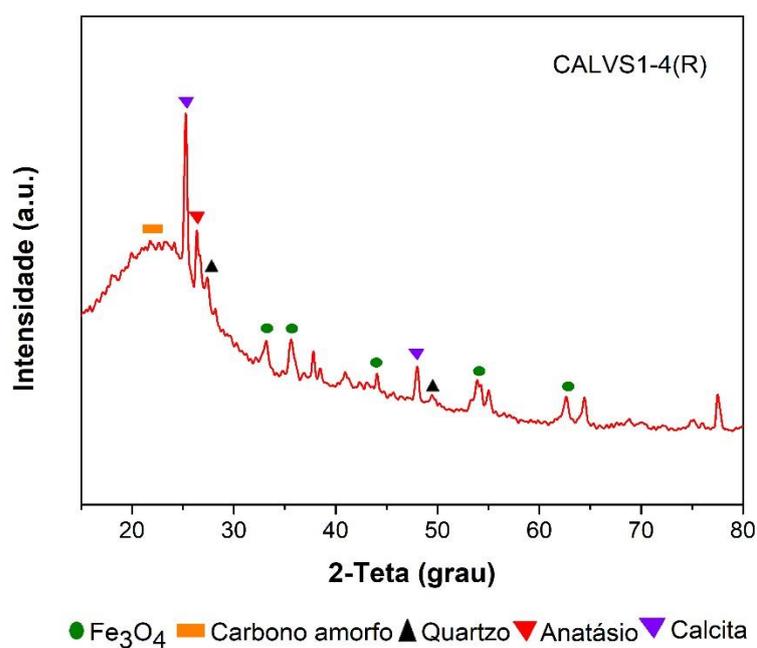
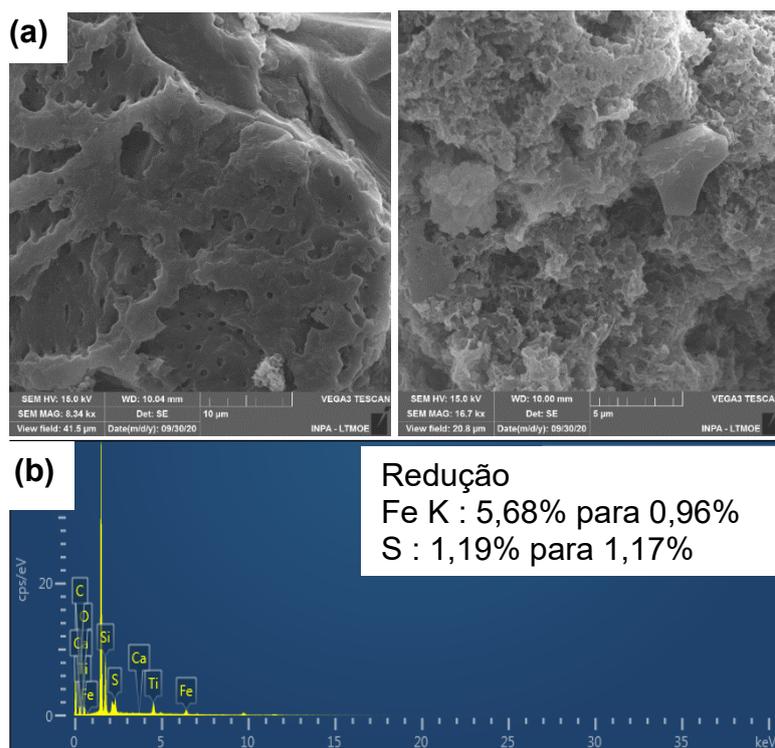


Figura 2.11. Estudo da reutilização do catalisador CALVS1-4(R) por difração de raio-X.

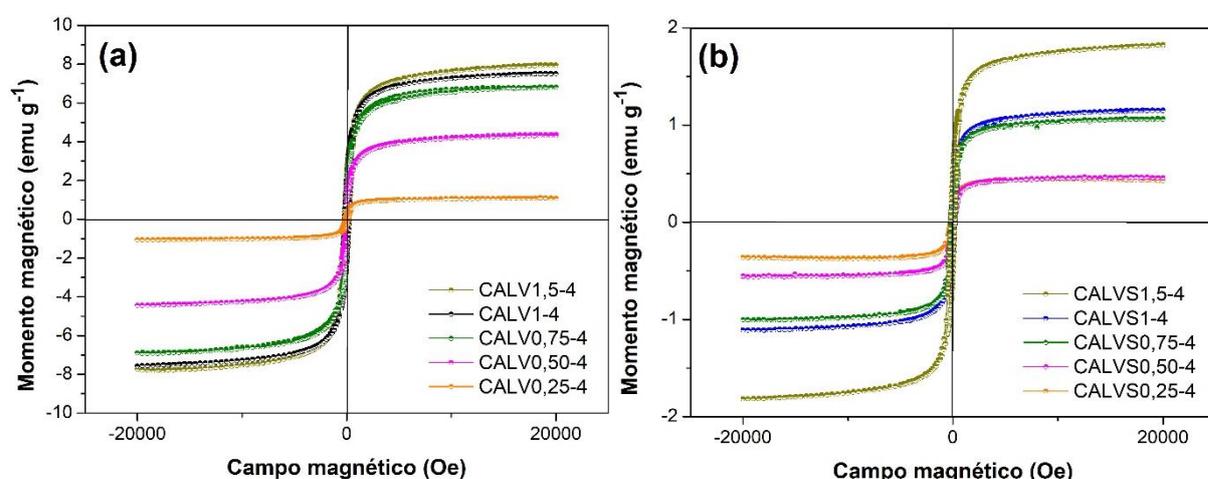


**Figura 2.12.** Estudo da reutilização do catalisador CALVS1-4(R) por (a) imagens de MEV e (b) espectros EDS.

Como visto anteriormente, a recuperação do catalisador é um fator importante após o término da reação. As curvas de magnetização ajudam a identificar a força de separação do catalisador por um campo magnético externo. Os loops de histerese magnética de todas as amostras antes da sulfonação (Figura 2.13a) e após a sulfonação (Figura 2.13b) apresentam comportamento não linear e reversível, visto pela origem das coordenadas, indicando um comportamento superparamagnético [33]. As magnetizações de saturação das amostras CALV1,5-4; CALV1-4; CALV0,75-4; CALV0,50-4 e CALV0,25-4 são 8,04; 7,45; 6,87; 4,35 e 1,11  $\text{emu g}^{-1}$ , respectivamente. A magnetização de saturação após o processo de sulfonação é 1,83; 1,17; 1,06; 0,42; e 0,46  $\text{emu g}^{-1}$  para as amostras CALVS1,5-4, CALVS1-4; CALVS0,75-4; CALVS0,50-4 e CALVS0,25-4, respectivamente.

A força magnética de todas as amostras não sulfonadas (Figura 2.13a) foi reduzida após o processo de sulfonação (Figura 2.13b) porque  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se dissolve parcialmente em solução concentrada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Embora tenha ocorrido uma redução na magnetização de saturação após o processo de sulfonação, as amostras ainda

foram facilmente isoladas no primeiro ciclo de reação pelo ímã (Figura 2.3), ao invés de serem separadas pelo método tradicional de filtração ou centrifugação. A amostra CALVS1-4 mostrou um excelente rendimento na reação de esterificação e maior magnetização de saturação, o que contribuiu para que as partículas fossem retiradas da reação com auxílio de um campo magnético externo até o terceiro ciclo reacional. A amostra CALVS0,25-4, por outro lado, tem magnetização de saturação três vezes menor do que a amostra CALVS1-4 e, por esse motivo, CALVS0,25-4 deixou de ser magnético após a primeira reação, como foi descrito no início da seção 3.2.1.

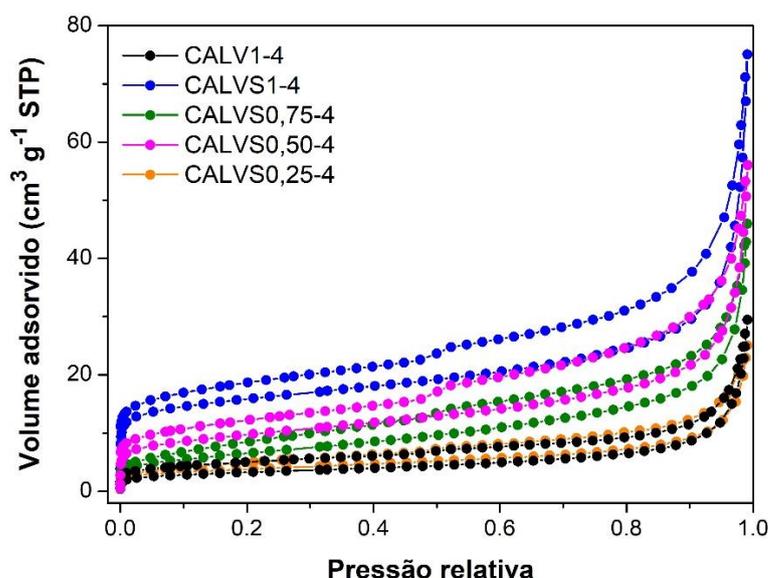


**Figura 2.13.** Curvas de magnetização das amostras de catalisadores preparadas com diferentes proporções de lama vermelha (a) antes e (b) depois da funcionalização com ácido sulfúrico.

O ciclo de histerese magnética dos catalisadores ácidos sólidos magnéticos produzidos a partir da lama vermelha foi semelhante à dos catalisadores ácidos magnéticos sólidos sintetizados a partir de fontes comerciais de ferro (cloreto de ferro e sulfato de ferro) [38,39]. Além disso, a perda da magnetização de saturação após a sulfonação foi maior para o catalisador magnetizado com  $\text{FeCl}_3$ , conforme apresentado por Ibrahim et al. [10], do que para o catalisador discutido em nosso estudo.

Com base nos rendimentos, a ordem das atividades catalíticas dos catalisadores sólidos é  $\text{CALVS0,25-4} > \text{CALV0,50-4} > \text{CALVS0,75-4} > \text{CALVS1-4}$ . É bem conhecido que o rendimento da reação aumenta à medida que a quantidade de lama vermelha diminui e a densidade dos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  aumenta (Tabela 2.1). Isso

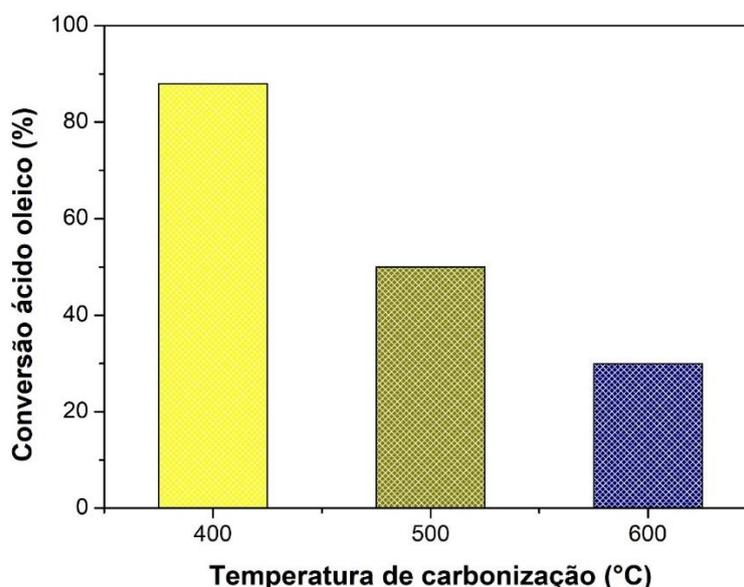
ocorre porque quanto mais lama vermelha é anexada à estrutura de carbono (ligação C—Fe), menos locais disponíveis para formar a ligação C—SO<sub>3</sub>H após o processo de sulfonação. O grupo sulfônico pode ser identificado como o grupo responsável pela conversão do ácido oleico na reação de esterificação. Além disso, é importante encontrar uma proporção ótima de CA:LV capaz de sintetizar um catalisador magnético com alta densidade de grupos sulfônicos. As análises de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (Figura 2.14) mostraram que esses catalisadores têm áreas de superfície específicas baixas não excedendo 60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e volumes quase desprezíveis de microporos e mesoporos (Tabela 2.1), e sua estrutura é composta predominantemente por macroporos. Após definir a amostra CARMS1-4 como a melhor razão entre sementes de açaí e lama vermelha, a amostra foi carbonizada em diferentes temperaturas, 400, 500 e 600 °C, por 3 h.



**Figura 2.14.** Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de catalisadores sulfonados preparados em diferentes proporções de caroço de açaí e lama vermelha.

As amostras CALVS1-4, CALVS1-5 e CALVS1-6 foram aplicadas na reação de esterificação e os resultados são apresentados na Figura 2.15. Observe que a temperatura de carbonização tem forte influência na atividade catalítica. A amostra CALVS1-4 apresentou maior conversão, rendimento de 88% em 1h de reação a 100 °C, enquanto as amostras CALVS1-5 e CALVS1-6 tiveram 50% e 30% de conversão

em oleato de metila, respectivamente. O rendimento em oleato de metila obtido para o CALVS1-4 foi aproximadamente três vezes maior do que o obtido para CALVS1-6. Sabe-se que a carbonização em temperaturas mais baixas garante maior quantidade de átomos de hidrogênio e oxigênio, componentes da biomassa residual, conseqüentemente, a maior presença desses elementos facilita a ligação do grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  à superfície do precursor [40]. Porém, em altas temperaturas de carbonização, ocorre uma diminuição no número de sítios ativos de ligação, o que impede significativamente a eficiência da sulfonação. Além disso, os materiais de carbono sulfonados e magnéticos carbonizados em altas temperaturas têm magnetizações de saturação mais altas do que materiais carbonizados em temperaturas mais baixas, de acordo com os dados mostrados no estudo de Zhang et al. [41].



**Figura 2.15.** Efeito da temperatura de carbonização no catalisador CALVS1-4 na reação de esterificação. Condições da reação: temperatura: 100 °C; tempo: 1 h; carregamento de catalisador: 5%; e razão molar ácido oleico e metanol de 1:12.

Conforme observado na Tabela 2.1, o aumento da temperatura de carbonização reduziu a densidade dos sítios ácidos e, como consequência, diminuiu a conversão do ácido oleico em oleato de metila. As densidades dos grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  obtidos para as amostras CALVS1-4, CALVS1-5 e CALVS1-6 foram 0,74; 0,38 e 0,27  $\text{mmol g}^{-1}$ , respectivamente. Assim, a quantidade de grupos sulfônicos no CALVS1-6

foi quase três vezes menor do que no CALVS-4 ( $0,74 \text{ mmol g}^{-1}$ ), o que pode ser a causa do baixo desempenho desse catalisador na reação de esterificação. As informações também foram confirmadas pela análise das curvas TG-DTG dos catalisadores carbonizados em diferentes temperaturas (Figura 2.8 e 2.9), mostrando que a amostra CALVS1-4 exibiu maior quantidade de grupos sulfônicos. Portanto,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  foi selecionado como a temperatura ideal de carbonização. Além disso, embora haja muito mais grupos de ácido fraco (fenólico, lactona e ácido carboxílico) do que grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$ , os grupos de ácido fraco contribuem menos durante o mecanismo de reação, uma vez que a quantidade total de grupos de ácido fraco no catalisador sem sulfonação, CALV1-4, foi  $1,76 \text{ mmol g}^{-1}$  e o rendimento foi de 20%. Assim, grupos sulfônicos são responsáveis pela catálise neste tipo de reação.

Observe que a massa do catalisador não está diretamente relacionada à eficácia do catalisador, e essa informação é confirmada pelo resultado do TOF calculado em relação aos grupos sulfônicos (Tabela 2.1). O TOF é um indicador da eficiência do catalisador em relação aos sítios ativos acessíveis e está relacionado ao número de moles do reagente convertido no produto pelos sítios ativos presentes no catalisador em um determinado tempo de reação [42]. Como visto na Tabela 2.1, o catalisador reciclado CALVS1-4(R) tem um valor de TOF mais alto ( $5,17 \text{ h}^{-1}$ ), portanto, possivelmente tinha locais mais acessíveis para converter a molécula de ácido oleico em oleato de metila. Comparado ao catalisador CALVS1-4, que, apesar de apresentar mais grupos sulfônicos ( $0,74 \text{ mmol g}^{-1}$ ), possui TOF inferior ( $4,30 \text{ h}^{-1}$ ), o que indica que nem todos os grupos sulfônicos eram acessíveis à molécula de ácido oleico ou que a parte desses sítios ácidos ( $\text{—SO}_3\text{H}$ ) pode ter sofrido desativação durante a reação devido à adsorção de água (um coproduto da reação de esterificação) [43].

**Tabela 2.1.** Parâmetros estruturais do catalisador ácido sólido magnético a base de carbono.

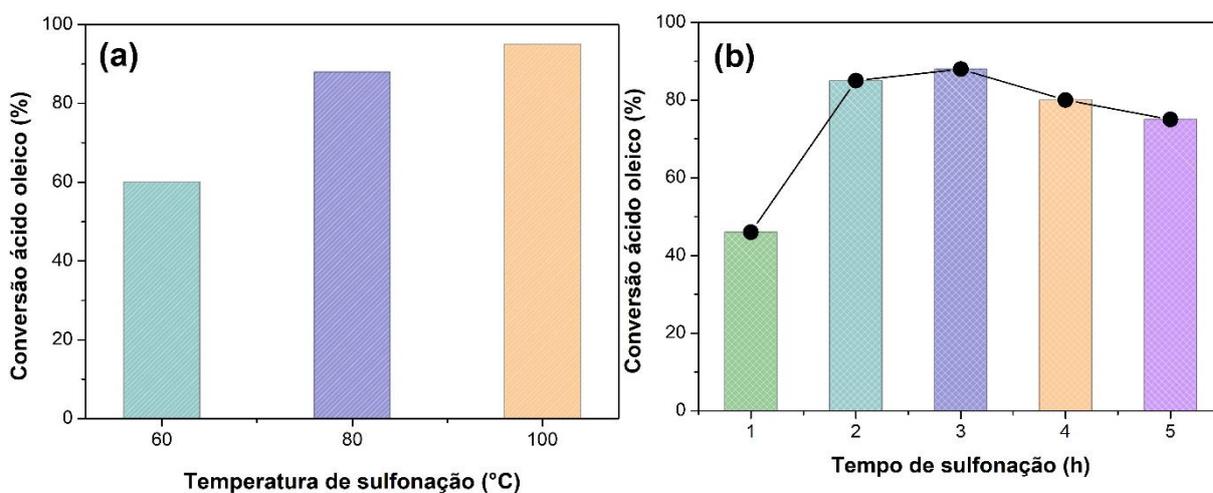
Amostra	Acidez (mmol g <sup>-1</sup> )		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	D (nm)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	TOF (h <sup>-1</sup> )	Conversão (1h, %)
	—SO <sub>3</sub> H	Total					
CALVS0,25-4	1,27	-	13,26	4;6	0,04	-	93
CALVS0,50-4	1,02	-	34,66	4;6	0,08	-	90
CALVS0,75-4	0,70	-	23,19	3;5	0,07	-	88
CALVS1-4	0,74	3,40	56,81	4;8;12;28	0,11	52,34	88
CALVS1-5	0,38	1,55	-	-	-	57,91	50
CALVS1-6	0,27	1,04	-	-	-	48,91	30
CALVS1-4*	0,62	2,95	-	-	-	59,63	84
CALVS1-4(R)	0,42	0,38	-	-	-	62,88	60
CALV1-4	-	1,76	-	-	-	-	20

\* Sulfonação 80 °C por 2h

S<sub>BET</sub> – área superficial BET; V<sub>t</sub> – volume de poro a 0,99 p/p<sub>0</sub>; D – diâmetros obtidos a partir do máximo da curva PSD calculada pelo método BJH.

### 2.3.2.2 Efeito das condições de sulfonação

Após determinar 400 °C como a temperatura ideal de carbonização, o material CALVS1-4 foi funcionalizado com ácido sulfúrico concentrado. Esta etapa é importante para a criação de sítios ativos na estrutura do catalisador definida aqui com grupos sulfônicos. Para sintetizar materiais com excelente desempenho catalítico, é importante estudar a temperatura e o tempo de sulfonação, pois essas condições influenciam fortemente na ancoragem dos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  e, em relação aos catalisadores magnéticos, também influenciam no seu desempenho magnético. Na Figura 2.16a, observa-se a influência das temperaturas de sulfonação de 60, 80 e 100 °C. A conversão máxima foi de 95% a 100 °C; no entanto, o catalisador foi apenas ligeiramente atraído pelo ímã. Portanto, a temperatura escolhida para realizar o estudo da variação do tempo de sulfonação foi de 80 °C, com resultado de 88% de conversão de oleato de metila.



**Figura 2.16.** Efeito da (a) temperatura de sulfonação e (b) tempo de sulfonação na reação de esterificação. Condições da reação: temperatura: 100 °C; tempo: 1 h; carregamento de catalisador: 5%; e razão molar ácido oleico e metanol de 1:12.

O estudo do tempo de sulfonação foi realizado de 1 a 5 h, obtendo conversão máxima em 3h de sulfonação; após este tempo, o rendimento da reação diminuiu (Figura 2.16b). Assim, a melhor condição para o processo de sulfonação foi 80 °C por 3h. Rendimentos mais baixos foram encontrados no estudo de Liu et al. [28], que sintetizou um catalisador ácido sólido magnético a partir de resíduos de biomassa de

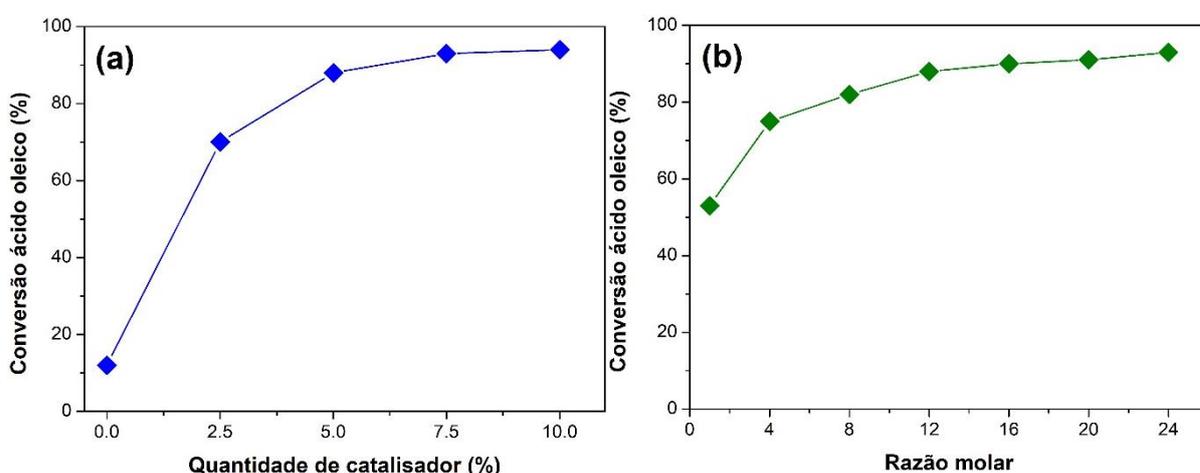
serragem funcionalizada com ácido sulfúrico a 150 °C por 10h e obteve um rendimento de 93% na conversão de ácido acético em acetato de benzila. As mesmas condições de sulfonação foram aplicadas no estudo de Jenie et al. [44] para a sulfonação do resíduo de biomassa obtido da extração de óleo de palma, resultando em 97,6% de conversão em oleato de metila. Zhang et al. [41] sulfonou as cascas de *Jatropha* a 180 °C por 12h e obteve 95,9% de rendimento na produção de biodiesel a partir do óleo cru de *Jatropha*. As condições de sulfonação aplicadas ao catalisador CALV1-4 foram excelentes.

### 2.3.2.3 Efeito da carga de catalisador e da razão molar de ácido oleico e metanol

A influência da carga do catalisador na reação de esterificação é mostrada na Figura 2.17a. O rendimento de oleato de metila produzido sem catalisador foi de 12% e aumentou acentuadamente para 94% com a adição de 10% de CALVS1-4, nas condições de reação de temperatura de reação de 100 °C, tempo de reação de 1h e razão molar de ácido oleico e metanol de 1:12. No entanto, se a quantidade de catalisador (carga de 5%) for reduzida à metade, não há diminuição drástica na conversão do oleato de metila, que, neste caso, corresponde a 88% de conversão. Espera-se que o aumento na carga do catalisador seja acompanhado por um aumento no número de sítios ativos disponíveis durante a reação, o que contribui para o aumento da conversão; no entanto, isso ocorre apenas até que o equilíbrio da reação seja alcançado. Esta relação não é linear; portanto, quantidades excessivas de catalisador na reação dificultam a transferência de massa entre os reagentes e os sítios ativos acessíveis na superfície do catalisador [45-47]. No caso de CALVS1-4, nenhuma limitação de difusão significativa é esperada porque o catalisador tem baixa porosidade. Em conclusão, foi determinado que a carga de catalisador de 5% é ideal para a reação de esterificação nas condições aplicadas (ver Figura 2.17a).

O efeito da razão molar ácido oleico e metanol no rendimento da reação foi investigado usando o catalisador CALVS1-4, e os resultados obtidos são ilustrados na Figura 2.17b. A razão molar ácido oleico e metanol foi variada em 1:1; 1:4; 1:8; 1:12; 1:16; 1:20 e 1:24 para as condições de reação de temperatura de reação de 100 °C, tempo de reação de 1 h e carga de catalisador de 5%. Como visto na Figura 2.17b, a conversão de ácido oleico foi gradualmente aumentada de 53% para 93% quando a razão molar aumentou de 1 para 24 mol de álcool. Quando a razão molar excedeu 12

mols, nenhuma mudança significativa na conversão de ácido oleico foi observada, o que pode ser atribuído ao equilíbrio entre as fases da reação. Como consequência, a razão molar apropriada para a reação de esterificação foi de 1:12. Uma vez que a reação de esterificação é reversível, um excesso de álcool é comumente aplicado para melhorar a miscibilidade da fase gordurosa com a fase de metanol e induzir a mudança do equilíbrio químico para a formação do produto [4,6,11]. No entanto, a adição excessiva de metanol pode não levar ao aumento da conversão em oleato de metila porque uma grande quantidade de moléculas de metanol pode restringir a acessibilidade do ácido oleico aos sítios ativos catalíticos e impedir a protonação do ácido oleico [48].



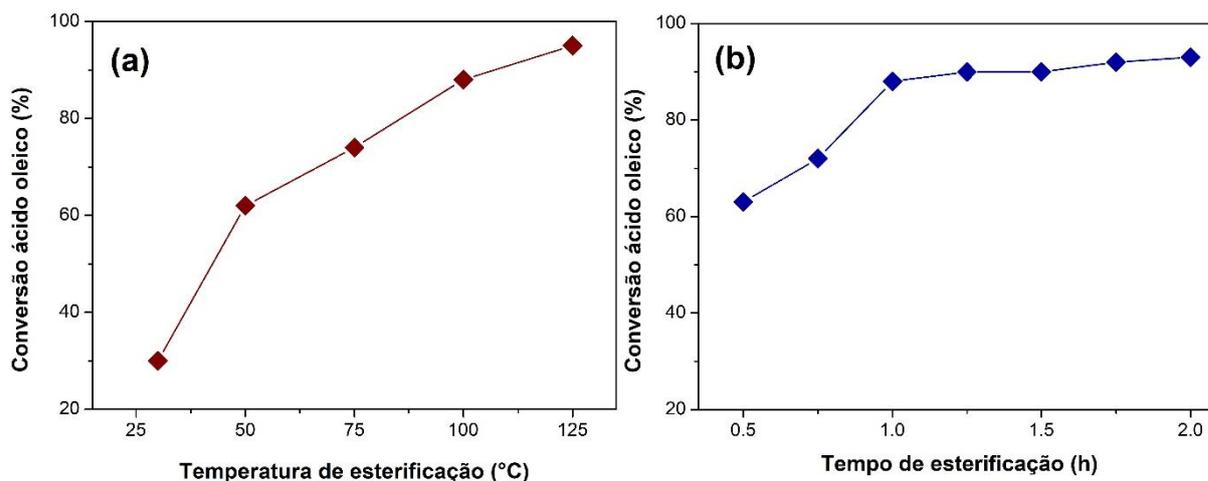
**Figura 2.17.** Efeito dos parâmetros de reação de esterificação: (a) carregamento de catalisador CALVS1-4 e (b) razão molar ácido oleico e metanol.

#### 2.3.2.4. Efeito da temperatura e tempo de reação

O efeito das temperaturas de reação, variando de 25 °C a 125 °C, na conversão de ácido oleico foi estudado e os resultados são exibidos na Figura 18a. O estudo foi conduzido na reação de esterificação por 1h, usando uma razão molar ácido oleico e metanol de 1:12 e carregamento do catalisador CALVS1-4 de 5%. Conforme mostrado na Figura 2.18a, aumentar a temperatura até 125 °C aumentou a taxa de conversão para um máximo de 95%. No entanto, se a temperatura da reação for reduzida para 100 °C, não haverá diminuição drástica na conversão de oleato de metila, resultando em 88% de conversão. Portanto, pode-se deduzir que a temperatura ótima para

esterificação usando o catalisador CALVS1-4 foi de 100 °C. Os resultados mostram que a temperatura influenciou fortemente a conversão do ácido oleico, visto que a esterificação é uma reação reversível, e as altas temperaturas da reação empurram a reação para a formação dos produtos. No entanto, temperaturas de reação excessivamente altas aumentam a evaporação do metanol, resultando em uma diminuição na quantidade de álcool disponível para reagir com o ácido oleico, e como resultado, a conversão diminui [49]. A temperatura ideal da reação de esterificação encontrada neste estudo foi inferior à encontrada em outros estudos utilizando tipos semelhantes de catalisadores, que normalmente requerem temperaturas de reação acima de 150 °C [39,41,44].

O impacto do tempo de reação na esterificação do ácido oleico durante o intervalo de 0,5 e 2 h foi examinado sob condições de reação fixas de razão molar ácido oleico: metanol de 1:12, carga do catalisador CALVS1-4 de 5% e temperatura de reação de 100 °C, e os resultados são mostrados na Figura 2.18b. Durante a reação, a transferência de massa ocorre entre os reagentes e os sítios ativos presentes na superfície do catalisador. Portanto, a duração deste processo influencia fortemente o consumo de reagentes e a formação de produtos [12]. Como pode ser visto na Figura 2.18b, a conversão de ácido oleico sofreu um aumento significativo até 1 h de reação, atingindo um rendimento de 88%; depois disso, a conversão permaneceu quase constante. A maior conversão em oleato de metila (93%) foi observada no tempo de reação de 2 h. No entanto, o prolongamento do tempo de reação de 1 para 2 h resultou em um aumento insignificante na conversão de ácido oleico, indicando que a reação atingiu o equilíbrio após 1 h de reação. Portanto, para minimizar a energia e o custo da reação de esterificação, o tempo ótimo de reação foi selecionado em 1 h, gerando 88% de conversão de ácido oleico em ésteres. Este tempo de reação foi considerado mais curto do que o de outras reações de esterificação usando catalisadores de ácido sólido magnético semelhantes [9,39,41,50].

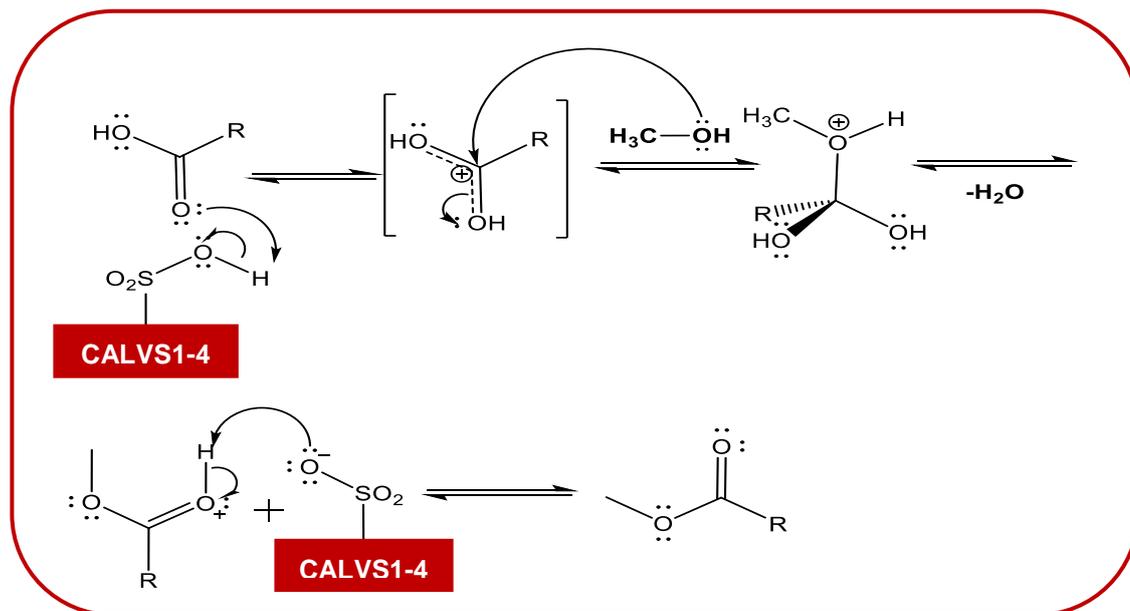


**Figura 2.18.** Efeito dos parâmetros de reação de esterificação: (a) temperatura de reação e (b) tempo de reação.

Em resumo, a Tabela 2.2 compara as condições de reação e o rendimento das reações de esterificação realizadas com outros catalisadores magnéticos e o catalisador CALVS1-4 apresentado no presente estudo. O mecanismo de reação para a reação de esterificação de ácido oleico e metanol é proposto na Figura 2.19. A esterificação do ácido oleico com o catalisador CALVS1-4 ocorre por meio de várias etapas de reação. O mecanismo começa principalmente com a adsorção da molécula de ácido oleico na superfície do catalisador; neste momento, ocorre uma reação ácido-base. O grupo ácido  $\text{—SO}_3\text{H}$  doa um próton ao oxigênio da carbonila do ácido oleico. Como resultado, há um aumento na densidade da carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica e a formação de um intermediário tetraédrico. Posteriormente, esse intermediário sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e da formação de uma molécula de éster, que permanece adsorvida na superfície do catalisador. Com a dessorção do monoéster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos [48].

**Tabela 2.2.** Comparação das propriedades físicas e atividades de esterificação do catalisador CALVS1-4 e outros catalisadores magnéticos heterogêneos derivados de biomassa.

Biomassa	Acidez (mmol g <sup>-1</sup> )	Magnetismo (emu g <sup>-1</sup> )	Condições de reação				Rendimento (%)	Refs.
			Temperatura (°C)	Razão molar	Tempo (h)	Quantidade de catalisador (%)		
CALVS1-4	0,74	1,17	100	1:12	1	5	88	
Casca da banana	2,68	13,07	80	1:33	8	3	94	[9]
Casco de Jatropha	2,96	11,20	90	1:12	2	10	96,7	[10]
Serragem	2,57		88	1:5		34,5	93%	[29]
Glicose	2,79	14,40	200	24:1	10	10	90.5	[39]
Casco de Jatropha	2,69	40,30	180	1:18	7,5	7,5	96,5	[41]
Resíduo do dendê	0,28	6,60	150	1:8	1,3	5	97,6	[44]
Bambu	3,18	15,70	65	1:9	1,4	7%	98,1	[52]

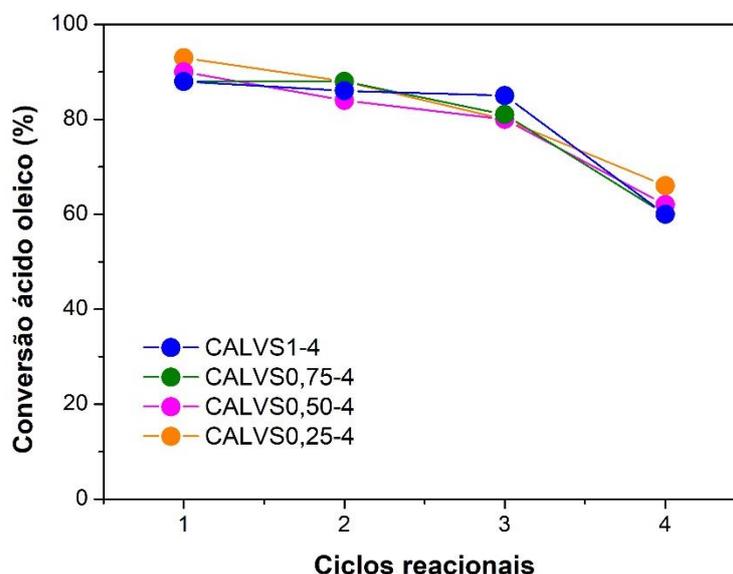


**Figura 2.19.** Mecanismo de reação proposto para a esterificação do ácido oleico e metanol.

### 2.3.3 Reutilização do catalisador

O principal objetivo da síntese de catalisadores ácidos sólidos magnéticos é reduzir os custos de produção com a recuperação total e o uso repetido do catalisador durante várias reações, sem reduzir drasticamente o rendimento da reação. As amostras escolhidas para o estudo da reutilização foram CALVS0,25-4; CALV0,50-4; CALVS0,75-4 e CALVS1-4. Os catalisadores foram avaliados em quatro ciclos de reação de esterificação. Após cada ciclo, foi aplicado um campo magnético externo, e o catalisador foi decantado, recuperado e lavado três vezes com etanol para remover as espécies orgânicas aderidas ao catalisador. Após secagem a 80 °C por 12 h, o catalisador recuperado foi usado mais uma vez na reação. O desempenho catalítico repetitivo das amostras foram CALVS0,25-4; CALV0,50-4; CALVS0,75-4 e CALVS1-4 é ilustrado na Figura 2.20. Todos os catalisadores foram reutilizados por três ciclos de reação sem alterações significativas no rendimento do oleato de metila. Conforme mostrado na Figura 2.20, a eficiência dos catalisadores diminuiu em apenas 10% após o terceiro ciclo; entretanto, uma queda maior de 30% foi observada no quarto ciclo. Além disso, o número de grupos sulfônicos presentes na superfície do catalisador diminuiu de 0,74 mmol g<sup>-1</sup> no primeiro ciclo para 0,42 mmol g<sup>-1</sup> no quarto ciclo para a

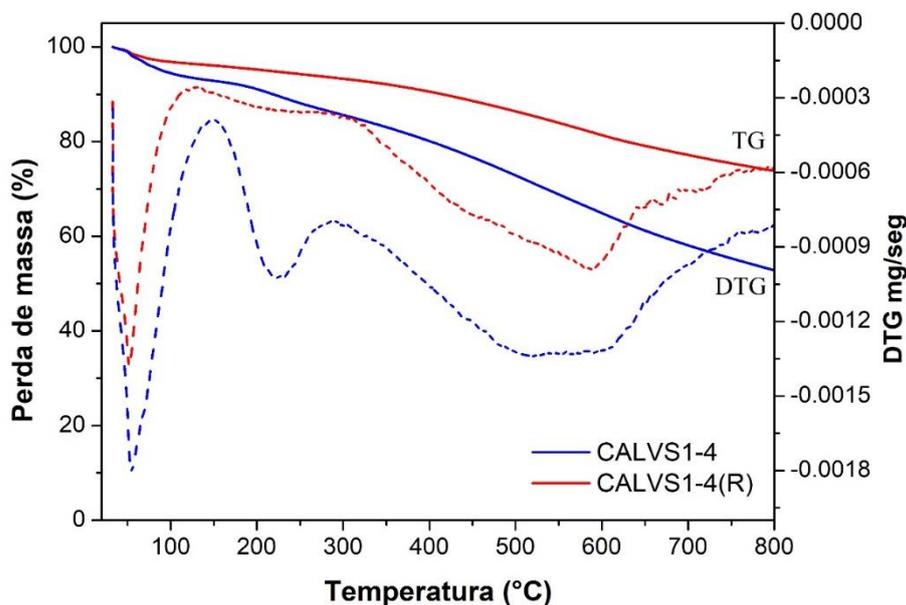
amostra CALVS1-4 (ver Tabela 2.1). A principal razão para a diminuição da atividade do catalisador é a desativação dos sítios ativos.



**Figura 2.20.** Estudo de reutilização dos catalisadores CALVS0,25-4; CALV0,50-4; CALV0,75-4 e CALVS1-4 na reação de esterificação. Cada ciclo de reação foi feito a 100 °C durante 1 h com 5% de carregamento de catalisador e razão molar ácido oleico e metanol de 1:12.

Aqui, também sugerimos que o catalisador foi desativado por lixiviação dos grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  [47]. Esta evidência foi apoiada pela análise de infravermelho (Figura 2.7). Os dados da análise de infravermelho do catalisador CALVS1-4(R) mostra que as bandas em  $1147\text{ cm}^{-1}$  e  $1070\text{ cm}^{-1}$ , que são característica do estiramento simétrico das ligações  $\text{SO}_3^-$  e  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ , respectivamente, foram enfraquecidas após o quarto ciclo de reação, implicando em uma perda sucessiva dos grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  [11]. Também foi possível quantificar a perda de grupos sulfônicos por análise termogravimétrica. A Figura 2.21 mostra que após o quarto ciclo de reação foi perdido 3,4% em massa de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$ , em comparação com a massa de 6% presente no início do primeiro ciclo (Figura 2.8). O catalisador exibiu uma capacidade de reutilização semelhante à de outros catalisadores heterogêneos derivados de biomassa residual e magnetizados com fontes comerciais de ferro ( $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) [7-11,40,51]. Isso prova que o catalisador ácido sólido magnético

apresenta bom desempenho, fácil reciclagem e boa estabilidade durante os ciclos de reação avaliados.



**Figura 2.21.** Estudo da reutilização dos catalisadores CALVS1-4(R) por análise termogravimétrica.

## 2.4 CONCLUSÃO

O catalisador sólido ácido magnético foi sintetizado a partir de dois resíduos abundantes na região leste da Amazônia: a biomassa residual do caroço de açaí e a lama vermelha. A amostra CALVS1-4 apresentou melhor atividade catalítica na reação de esterificação do ácido oleico e metanol e produziu 88% de conversão em oleato de metila sob condições de reação de 5% de carregamento de catalisador, razão molar ácido oleico: metanol de 1:12, temperatura de 100 °C e tempo de 1 h. No final da reação de esterificação, o catalisador foi facilmente separado do meio reacional por um ímã externo e exibiu uma boa capacidade de reutilização até o terceiro ciclo de reação.

Esses resultados são promissores para a obtenção de catalisadores de carbono sulfonado e magnético a partir dos resíduos gerados na região Amazônica, os quais apresentam sítios ativos altamente estáveis. Além disso, esses catalisadores de carbono sulfonado e magnético podem ser a solução para um dos principais problemas ambientais na região, que é a destinação inadequada desses tipos de

resíduos, e, ao mesmo tempo, proporcionar uma alternativa sustentável para a produção de combustíveis. Digno de nota, foi obtido um rendimento melhor do que aquele observado para catalisadores comerciais, como Amberlyst-15. A combinação das propriedades físico-químicas dos dois resíduos produzidos na região Norte do Brasil é uma abordagem ambientalmente interessante para sintetizar um catalisador de ácido sólido magnético de baixo custo e com propriedades magnéticas semelhantes às dos catalisadores magnéticos convencionais.

## 2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZHANG, Q.; YANG, X.; GUAN, J. Applications of magnetic nanomaterials in heterogeneous catalysis. *ACS Applied Nano Materials*, v. 2, p. 4681–4697, 2019.
- [2] XIE, W.; WANG, H. Immobilized polymeric sulfonated ionic liquid on core-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> composites: A magnetically recyclable catalyst for simultaneous transesterification and esterifications of low-cost oils to biodiesel. *Renewable Energy*, v. 145, p. 1709-1719, 2020.
- [3] XIE, W.; WANG, H. Grafting copolymerization of dual acidic ionic liquid on core-shell structured magnetic silica: A magnetically recyclable Brønsted acid catalyst for biodiesel production by one-pot transformation of low-quality oils. *Fuel*, v. 283, p.118893, 2021.
- [4] XIE, W.; WAN, F. Immobilization of polyoxometalate-based sulfonated ionic liquids on UiO-66-2COOH metal-organic frameworks for biodiesel production via one-pot transesterification-esterification of acidic vegetable oils. *Chemical Engineering Journal*, v. 365, p. 40-50, 2019.
- [5] ABIDA, K.; CHUDASAMA, B.; ALI, A. Development and functionalization of magnetic nanoparticles as stable and reusable catalysts for triacetin synthesis. *New Journal of Chemistry*, v. 44, p. 9365-9376, 2020.
- [6] XIE, W.; WAN, F. Basic ionic liquid functionalized magnetically responsive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HKUST-1 composites used for biodiesel production. *Fuel*, v. 220, p. 248-256, 2018.
- [7] LI, H.X. *et al.* Catalytic hydrolysis of cellulose to total reducing sugars with superior recyclable magnetic multifunctional MCMB-based solid acid as a catalyst. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 95, p. 770-780, 2020.

- [8] TANG, Z.E. *et al.* Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v. 92, p. 235-253, 2018.
- [9] LIU, R.L. *et al.* Fabrication of magnetic carbonaceous solid acids from banana peel for the esterification of oleic acid. *RSC Advances*, v. 5, p. 93858-66, 2015.
- [10] ZHANG, F. *et al.* Catalytic production of Jatropha biodiesel and hydrogen with magnetic carbonaceous acid and base synthesized from Jatropha hulls. *Energy Conversion and Management*, v. 142, p. 107–116, 2017.
- [11] IBRAHIM, N.A. *et al.* Synthesis of carbonaceous solid acid magnetic catalyst from empty fruit bunch for esterification of palm fatty acid distillate (PFAD). *Energy Conversion and Management*, v. 195, p. 480–491, 2019.
- [12] ARAUJO, R.O. *et al.* Low temperature sulfonation of açai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. *Energy Conversion and Management*, v.196, p. 821–830, 2019.
- [13] SOUZA L.K.C. *et al.* Utilization of açai stone biomass for the sustainable production of nanoporous carbon for CO<sub>2</sub> capture. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 25, p. e00168, 2020.
- [14] SOUZA L.K.C. *et al.* Hierarchical porous carbon derived from açai seed biowaste for supercapacitor electrode *materials*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, p. 12148–12157, 2020.
- [15] QUEIROZ, L.S. *et al.* Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (açai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. *Journal of Environmental Management*, v. 270, p. 110868, 2020.
- [16] AHMED, M.H.M.*et al.* Red-mud based porous nanocatalysts for valorization of municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 396, p. 122711, 2020.
- [17] DAS, B.; MOHANTY, K. A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud. *Renewable Energy*, v. 143, p. 1791–1811, 2019.
- [18] MME, Ministério de Minas e Energia. <[www.mme.org.br/](http://www.mme.org.br/) (acessado em outubro de 2020).
- [19] DODOO-ARHIN, D. *et al.* Bauxite red mud-cement based composites: Characterization for pavement applications. *Case Studies in Construction Materials*, v. 7, p. 45–55, 2017.

- [20] CHO, D.W. *et al.* Fabrication and environmental applications of multifunctional mixed metal-biochar composites (MMBC) from red mud and lignin wastes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 374, p. 412–9, 2019.
- [21] DAS, B.; MOHANTY, K. A green and facile production of catalysts from waste red mud for the one-pot synthesis of glycerol carbonate from glycerol. *Journal of Chemical Technology*, v. 7, p. 102888, 2019.
- [22] THOMPSON, F. *et al.* Severe impacts of the Brumadinho dam failure (Minas Gerais, Brazil) on the water quality of the Paraopeba River. *Science of the Total Environment*, v. 705, p. 135914–135920, 2020.
- [23] ROTTA, L.H.S. *et al.* The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: Possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil. *International Journal of Applied Earth Observation*, v. 90, p. 102119–102131, 2020.
- [24] ANM, Agência Nacional de Mineração. <[www.anm.gov.br](http://www.anm.gov.br)> (acessado em junho de 2020).
- [25] BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309–319, 1938.
- [26] KAZAK, O.; TOR, A. In situ preparation of magnetic hydrochar by co-hydrothermal treatment of waste vinasse with red mud and its adsorption property for Pb(II) in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 393, p. 122391, 2020.
- [27] KHAN, M.A. *et al.* Heteroatom-doped magnetic hydrochar to remove post-transition and transition metals from water: synthesis, characterization, and adsorption studies. *Chemosphere*, v. 218, p. 1089–1099, 2019.
- [28] YOON, K. *et al.* Catalytic thermolysis of oak sawdust using Fe-based catalyst and CO<sub>2</sub>. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 32, p. 269–275, 2019.
- [29] LIU, W.J. *et al.* Facile synthesis of highly efficient and recyclable magnetic solid acid from biomass waste. *Scientific Reports*, v. 3, p. 2419–2426, 2013.
- [30] ZHANG, F. *et al.* Hydrolysis extraction of diosgenin from *Dioscorea nipponica* Makino by sulfonated magnetic solid composites. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 21, p. 269, 2019.
- [31] WANG, S. *et al.* Catalytic pyrolysis of lignin in a cascade dualcatalyst system of modified red mud and HZSM-5 for aromatic hydrocarbon production. *Bioresource Technology*, v. 278, p. 66–72, 2019.

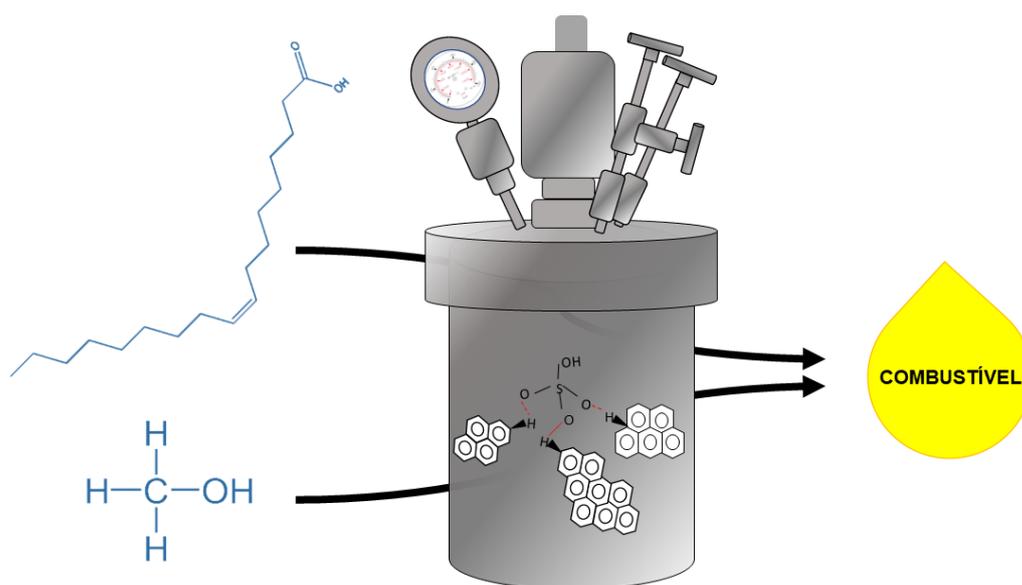
- [32] CHELLAPPAN, S. *et al.* Microwave assisted biodiesel production using a novel Brønsted acid catalyst based on nanomagnetic biocomposite. *Fuel*, v. 246, p. 268–276, 2019.
- [33] YIN, W. *et al.* Facile synthesis of triazole and carboxyl-functionalized cellulose-based adsorbent via click chemistry strategy for efficient Gd(III) removal. *Cellulose*, v. 26, p. 7107–7123, 2019.
- [34] LI, J.; LIANG, X. Magnetic solid acid catalyst for biodiesel synthesis from waste oil. *Energy Conversion and Management*, v. 141, p. 126–132, 2017.
- [35] CHEN, T. *et al.* Magnetically recyclable cellulose-derived carbonaceous solid acid catalyzed the biofuel 5-ethoxymethylfurfural synthesis from renewable carbohydrates. *Fuel*, v.219, p.344–52, 2018.
- [36] WANG, Y.T. *et al.* Biodiesel production from esterification of oleic acid by a sulfonated magnetic solid acid catalyst. *Renewable Energy*, v. 139, p. 688–695, 2019.
- [37] HU, L. *et al.* Magnetic lignin-derived carbonaceous catalyst for the dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in dimethylsulfoxide. *Chemical Engineering Journal*, v. 263, p. 299–308, 2015.
- [38] HAO, W. *et al.* High-performance magnetic activated carbon from solid waste from lignin conversion processes. Part I: Their use as adsorbents for CO. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 5, p. 11226–11237, 2017.
- [39] ZHANG, F.; FANG, Z.; WANG, Y.T. Biodiesel production direct from high acid value oil with a novel magnetic carbonaceous acid. *Applied Energy*, v. 155, p. 637–647, 2015.
- [40] ANDERSON, J.M. *et al.* Solid state NMR study of chemical structure and hydrothermal deactivation of moderate-temperature carbon materials with acidic SO<sub>3</sub>H sites. *Carbon*, v. 74, p. 333–45, 2014.
- [41] ZHANG, F. *et al.* Synthesis of magnetic carbonaceous acids derived from hydrolysates of *Jatropha* hulls for catalytic biodiesel production. *RSC Advances*, v. 7, n. 19, p. 11403–11413, 2017.
- [42] KOZUCH, S. MARTIN, J.M.L. “Turning over” definitions in catalytic cycles. *ACS Catalysis*, v. 2, p. 2787–2794, 2012.
- [43] NGAOSUWAN, K.; GOODWIN Jr., J.G.; PRASERTDHAM, P. A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. *Renewable Energy*, v. 86, p. 262–9, 2016.

- [44] JENIE, S.N.A. *et al.* Sulfonated magnetic nanobiochar as heterogeneous acid catalyst for esterification reaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, p. 103912, 2020.
- [45] RASHID, U. *et al.* Single-pot synthesis of biodiesel using efficient sulfonated-derived tea waste-heterogeneous catalyst. *Materials*, v. 12, p. 2293–2309, 2019.
- [46] WANG, H. Preparation and application of magnetic nanosolid acid catalyst Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PDA-SO<sub>3</sub>H. *Energies*, v. 13, p. 1484–1499, 2020.
- [47] LI, T.F. *et al.* Transesterification of Pistacia chinensis seed oil using a porous cellulose-based magnetic heterogeneous catalyst. *International Journal of Green Energy*, v. 16, p. 228–235, 2019.
- [48] IBRAHIM, S.F. *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.
- [49] MARDHIAH, 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.
- [50] WANG, A. *et al.* Efficient and green production of biodiesel catalyzed by recyclable biomass derived magnetic acids. *Fuel Processing Technology*, v. 181, p. 259–267, 2018.
- [51] ZILLILLAH; NGU, T.A.; LI, Z. Phosphotungstic acid-functionalized magnetic nanoparticles as an efficient and recyclable catalyst for the one-pot production of biodiesel from grease via esterification and transesterification. *Green Chemistry*, v. 16, p. 1202–1210, 2014.

### CAPÍTULO 3

#### SÍNTESE EM UMA ÚNICA ETÁPA DO CATALISADOR HETEROGÊNEO POR CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL DO CAROÇO DE AÇAÍ

O conteúdo do capítulo 3 corresponde ao objetivo específico de “Preparar o catalisador de carbono sulfonado a partir do resíduo do caroço de açaí via síntese hidrotermal one-pot”. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados no *Journal Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2021, 134, 199–220. Doi.org/10.1007/s11144-021-02059-9.



**Figura 3.1.** Catalisador ácido sólido sintetizado em uma única etapa por carbonização hidrotermal do resíduo do caroço de açaí para produção de biocombustível.

### 3.1 INTRODUÇÃO

Os sólidos ácidos são catalisadores heterogêneos de tecnologia avançada usados na indústria química para a fabricação eficiente de combustíveis, bem como de produtos químicos derivados do petróleo ou da biomassa, como lubrificantes e surfactantes [1]. É importante destacar seus benefícios sobre a catálise homogênea. Elas se estendem da facilidade de purificação/recuperação do produto da reação até o baixo volume de resíduos tóxicos. Nota-se que o uso de catalisadores de ácidos inorgânicos homogêneos necessita de etapas adicionais de separação/purificação e inertização de resíduos tóxicos. Essas limitações da catálise homogênea estimulam o estudo de novos catalisadores sólidos ácidos recicláveis e ecologicamente corretos em substituição aos ácidos inorgânicos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [2].

Óxidos inorgânicos e resinas poliméricas são usados em reações de esterificação para a produção de combustíveis [3]. No entanto, sua aplicação em escala industrial vem apresentando várias dificuldades por causa da complexidade na sua etapa de síntese, da baixa densidade de seus sítios ácidos de Brønsted, da sua baixa estabilidade térmica, além da fácil lixiviação de seus grupos ácidos no decorrer da reação. A soma desses fatores ainda provoca a redução da sua atividade catalítica durante ciclos reacionais sucessivos, podendo inviabilizar seu uso até mesmo a partir do segundo ciclo [4].

Konwar et al. [5] pontuam as características ideais de um catalisador sólido ácido de Brønsted, candidato a substituir catalisadores homogêneos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Primeiro, deve possuir elevada concentração de sítios de Brønsted; segundo, precisam ser estáveis em meio aquoso/solventes orgânicos; e por último, apresentar resistência a variações de pressões e temperaturas. Hoje, os materiais de carbono são um dos poucos que possuem pelo menos duas destas características, como é o caso de catalisadores à base de carbono funcionalizados com grupos sulfônicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ).

Esses materiais são aplicados em catálise, eletrocatalise, tratamento de água residual, captura de  $\text{CO}_2$  e dispositivos de armazenamento de energia, devido principalmente à sua alta estabilidade estrutural em condições de reação hidrotérmica, sua fácil preparação, seu eficiente desempenho catalítico e seu baixo custo [6]. Em geral, resíduos de biomassa lignocelulósica são precursores comuns usados na fabricação de material de carbono, reforçando o caráter ecologicamente correto da

sua produção [7].

Dois métodos de modificações de superfície são mais conhecidos para a inserção de grupos ativos na estrutura porosa dos materiais de carbono, resultando em grupos sulfônicos ancorados aleatoriamente. O primeiro caminho, conhecido como funcionalização pós-tratamento térmico, consiste em duas etapas: a carbonização pirolítica da biomassa em alta temperatura ( $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), sob uma atmosfera inerte, por um longo tempo ( $>15\text{ h}$ ), o que acaba por tornar este processo relativamente desagradável ao meio ambiente devido suas emissões de gases. A segunda etapa, é a criação de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  por funcionalização com ácidos formadores de grupos sulfônicos como ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfônico (PTSA), ácido clorosulfônico, ácido 4-hidroxibenzenosulfônico (4-HBS) e sulfonato de 4-benzenodiazônio (4-BDS) [8].

Os catalisadores de carbono sulfonado fabricados pelo método de funcionalização pós-tratamento térmico possuem alta atividade catalítica na reação de esterificação. Como exemplos, temos carbono mesoporoso ordenado, nanocompósitos de carbono-sílica, nanotubos de carbono, carvão nanoporoso semelhante ao grafeno e carvão ativado [9]. Embora haja uma quantidade de trabalhos na literatura reportando seu uso, ainda é intensa a busca por processos de baixo custo, com reduzido risco ambiental (na maioria dos casos), de baixo consumo de energia e de alto grau de funcionalização de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  [5].

A funcionalização em uma única etapa é o segundo método de síntese desses materiais de carbono sulfonado. Esta rota de sulfonação traz consigo algumas vantagens das citadas anteriormente, o que a torna mais favorável quando comparada ao método funcionalização pós-tratamento térmico [10]. Na funcionalização em uma única etapa tanto a etapa de carbonização quanto a de sulfonação ocorrem simultaneamente, evitando o desperdício de tempo. Sabe-se que o tratamento direto do precursor de carbono com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, em condições amenas ( $<250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e pressões autogerada em recipiente fechado (hidrotermal), é considerado uma técnica eficaz para obter catalisadores com elevada densidade de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  [11].

Isso foi observado no trabalho de Fraile et al. [12] que descreveram a síntese do catalisador de carbono sulfonado pelo tratamento hidrotermal em uma única etapa. Para isso os autores usaram a D-glicose com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 h obtendo uma densidade de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  de  $0,92\text{ mmol g}^{-1}$ , apresentando rendimento na reação de ácido palmítico e metanol de cerca de 90% de conversão.

Também por meio do método hidrotermal, Kang et al. [13] obtiveram carbono sulfonado com densidade de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  de  $0,74 \text{ mmol g}^{-1}$  a partir do licor vermelho — subproduto do processo de fabricação do papel, aquecido com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h, o que oferece um rendimento de 85% em oleato de metila. Outro exemplo é o estudo de Konwar et al. [14] que também usaram o tratamento hidrotermal nas condições de  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h com o precursor de resíduos de sementes oleaginosas e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O material tem densidade de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  de  $1,3 \text{ mmol g}^{-1}$  e apresentou rendimento acima de 65% na conversão do ácido oleico em éster. Assim como também foi visto no trabalho de Marlins et al. [15], a síntese do catalisador ácido sólido em uma única etapa da celulose com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h. Foi alcançado densidade de  $0,8 \text{ mmol g}^{-1}$  de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  e rendimento de 92% na reação de esterificação.

Embora a sulfonação e carbonização simultânea com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seja uma rota eficiente e de simples execução para obter catalisadores ácidos com alta densidade de grupos sulfônicos, ela não facilita a formação de uma estrutura desenvolvida de poros dos catalisadores, o que faz com que sua porosidade seja desprezível. Materiais sintetizados pelo método hidrotermal podem ainda conter uma excessiva quantidade de grupos oxigenados e, ainda, uma baixa estabilidade térmica, tornando-os menos eficientes no caso de aplicações em reações em altas temperaturas (acima de  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [16].

Diante do cenário promissor de aplicação de catalisadores sólido ácido por meio do método de funcionalização em uma única etapa, é indispensável à pesquisa por novos precursores de abundância regional que apresentam comportamento peculiar, exigindo estudos de otimização de seus parâmetros para sua produção otimizada por meio do método hidrotermal.

Observou-se nos trabalhos anteriores que o método hidrotermal é uma técnica eficaz para obter catalisadores com propriedades físico-químicas semelhante aos materiais produzidos pelo método de funcionalização pós-tratamento térmico [17]. Nota-se também, que no geral, a principal fonte de carbono utilizada no preparo dos catalisadores foram as biomassas residuais, sem quaisquer restrições de matéria-prima, incluindo o lodo de esgoto, os resíduos de algas e de biomassa lignocelulósica. Diferentemente do método de funcionalização pós-tratamento térmico que exige resíduos de biomassa com teor de umidade  $<10\%$  [18].

O caroço do açai é uma biomassa residual amazônica originada da grande

produção de fruto para a exportação. O resíduo gerado com o beneficiamento do fruto do açaí pode chegar a cerca de 80% do total do fruto processado (~107kt de resíduo de caroço de açaí em 2020) [19]. Até o momento é conhecido sua aplicabilidade na preparação de catalisadores ácidos magnéticos [19], de catalisadores sólidos sulfonados pelo método tradicional [20], em supercapacitores [21], na captura de CO<sub>2</sub> [22] e no tratamento de água [23].

Apesar da produção de catalisadores sólido sulfonados a partir do resíduo do caroço de açaí por meio do método de funcionalização pós-tratamento térmico já ter sido relado no trabalho de Araujo et al. [20]. Ainda é importante estudarmos novos meios de transformá-lo em um produto proveitoso para a sociedade. Por demais, nenhum estudo descrevendo catalisadores derivados do resíduo de caroço de açaí produzidos por meio da técnica de carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa para produção de biodiesel foi publicado até o presente momento. Assim, em uma perspectiva de achar precursores regionais da Amazônia para fabricação de catalisadores pelo método hidrotermal, o caroço de açaí apresenta-se como principal candidato.

Tendo em vista essa lacuna de conhecimento, este trabalho tem por objetivo principal, sintetizar catalisador ácido sólido derivado do resíduo do caroço de açaí pelo método de carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa para aplicação na reação de esterificação do ácido oleico e metanol. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada ao sistema EDS para mapeamento elementar (MEV-EDS), termogravimetria (TG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), adsorção de N<sub>2</sub> em baixa temperatura e densidade dos grupos —SO<sub>3</sub>H. Os parâmetros da reação catalítica, como carregamento do catalisador, razão molar metanol e ácido oleico, temperatura e tempo de reação foram otimizados para aumentar a conversão do ácido oleico. Experimentos de reciclabilidade foram realizados nas condições otimizadas. Este estudo apresenta uma proposta de uso de resíduos da região amazônica que têm implicações imediatas na sua destinação e na sua aplicabilidade, com impactos positivos nas políticas ambientais.

## **3.2 EXPERIMENTAL**

### **3.2.1 Síntese do catalisador ácido sólido em uma única etapa**

O precursor do catalisador de carbono sulfonado foi o caroço de açaí. Este resíduo foi coletado nas ruas da cidade de Belém, Pará, Brasil. O esquema ilustrativo da síntese do catalisador preparado pelo método de carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa é mostrado na Figura 3.2. A biomassa foi triturada e seca a 100 °C por 48 h. 1 g de caroço de açaí foi misturado com 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado em um recipiente de teflon, seguido de agitação por 0,5h a temperatura ambiente. Após este tempo, a mistura foi colocada em autoclave de aço inoxidável de 100 mL permanecendo a 130 °C por 6h em uma estufa. O sólido preto resultante foi lavado várias vezes com água destilada até que nenhum íon sulfato fosse detectado na água de filtração. Usou-se uma solução de BaCl<sub>2</sub> para detectar íon sulfato. Finalmente, a amostra foi filtrada e seca a 80 °C por 12 h. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras sintetizadas em diferentes tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico.



**Figura 3.2.** Esquema ilustrativo da síntese do catalisador (HTAS6-130) preparado no tempo de 6 h e na temperatura de carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa de 130 °C.

As amostras foram nomeadas como HTASx-y, onde HTAS representa tratamento hidrotermal do açaí sulfonado, x representa o tempo de tratamento (x = 6, 12, 18 e 24 h) e y representa a temperatura de tratamento (y = 100, 130, 160 e 180

°C). HTA refere-se a amostra sem grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  carbonizada pelo método hidrotermal. O termo (R) está relacionado ao catalisador reciclado por cinco ciclos de reação. Por exemplo, HTA6-100(R) é o nome usado para amostra tratada pelo método hidrotermal por 6h a 100 °C e reutilizado por cinco ciclos de reação.

### 3.2.2 Caracterização dos catalisadores

O difratômetro de raios X (DRX; modelo XRD 6000, Shimadzu) foi usado para estudar a estruturas das amostras sintetizadas. O instrumento foi operado com tensão de 40 Kv e fonte de radiação Cu-K $\alpha$ ; os dados foram coletados na faixa de varredura  $2\theta$  de 5° a 80° com tamanho de passo de 0,02°. A microscopia eletrônica de varredura (MEV; modelo Vega 3, Tescan) foi usada para examinar a morfologia da superfície dos catalisadores. A composição elementar e distribuição de mapeamento de elementos correspondente dos catalisadores também foi determinada por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) (INCA energy, United Kingdom). Os grupos funcionais presentes na estrutura do catalisador foi estudado usando um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR; modelo Cary 630, Agilent) com dispositivo de ATR e faixa de varredura 4000–650  $\text{cm}^{-1}$ . A estabilidade térmica dos materiais catalíticos foi investigada por análise termogravimétrica (TGA; modelo DTG-60H, Shimadzu) da temperatura ambiente até 850 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  e fluxo de gás argônio de 100  $\text{mL min}^{-1}$ . A área de superfície específica, a distribuição de tamanho dos poros e o volume de poros dos materiais de carbono foram determinados por meio de isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  medidas a  $-196$  °C por um analisador volumétrico (modelo Belsorp Max, MicrotracBel). A área de superfície específica foi determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa de 0,05–0,15  $p/p_0$ . A distribuição de tamanho dos mesoporos foi avaliada usando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) como uma aproximação. O volume total do poro ( $V_t$ ) foi estimado pela quantidade de nitrogênio adsorvido a uma pressão relativa  $p/p_0$  de 0,99 [24]. As amostras foram pré-tratadas a 120 °C por 12 h. A densidade dos sítios ácidos presentes na superfície do catalisador foi determinada pelo método de titulação ácido-base usando uma solução de NaOH 0,05 M e fenolftaleína como indicador, conforme relatado por Araujo et al. [20].

### 3.2.3 Teste catalítico

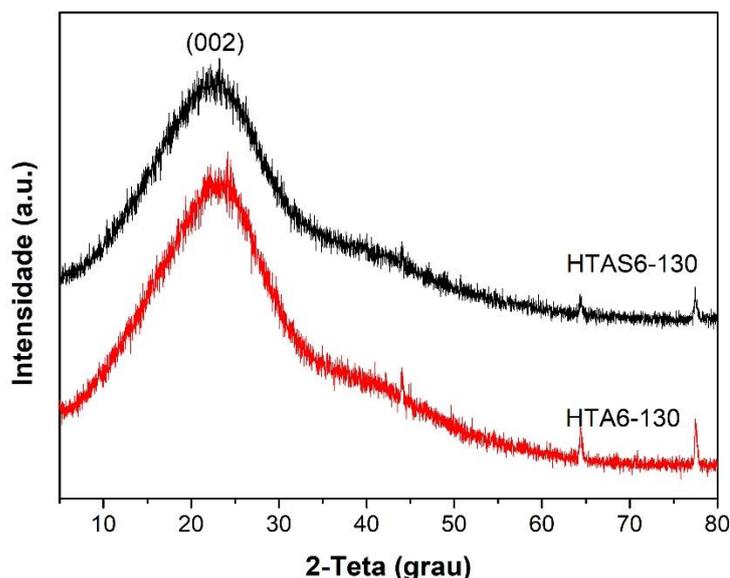
Os catalisadores sólidos ácido foram secos a 100 °C por 2 h antes de serem usados em cada reação. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de esterificação do ácido oleico e metanol usando um reator de bancada de alta pressão (modelo mini Compact 5500, Parr Instrument Company). A série de catalisadores foi testada na reação sob as condições de razão molar de metanol e ácido oleico 12:1, 3% de carregamento do catalisador, temperatura de 100 °C e tempo de 1 h. No final da reação, o catalisador sólido foi separado do meio reacional por filtração, e a fase líquida foi aquecida a 120 °C para remover os subprodutos (metanol e água) da mistura. O catalisador recuperado foi lavado com n-hexano por três vezes, seco a 100 °C por 12 h e reutilizado na próxima reação de ciclo. A melhor conversão do ácido oleico foi promovida pelo catalisador HTAS6-130, e nesta amostra, foi avaliado a variação da razão molar de metanol e ácido oleico, carregamento do catalisador, tempo e temperatura de reação e reciclagem do catalisador. Após cada reação, o índice de acidez do ácido oleico e do produto oleato de metila foram determinados de acordo com o padrão AOCS 5a-40 e a conversão do ácido oleico foi determinada conforme o método padrão europeu EN 14.103 (Equação 2.2). A turnover frequency (TOF) ( $\text{h}^{-1}$ ) foi calculada de acordo com o trabalho de Liu et al. [25].

## 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.3.1 Características estruturais e de superfície dos catalisadores ácido sólido funcionalização em uma única etapa

Os padrões de difração de raios-X para as amostras de catalisador sulfonado (HTAS6-130) e não sulfonado (HTA6-130) são mostrados na Figura 3.3. Um pico amplo de baixa intensidade é observado entre 10 e 30°,  $2\theta$ , e é atribuído ao plano (002) [26]. Não houve alteração da intensidade do pico para a amostra HTAS6-130 após a funcionalização em uma única etapa. Esse padrão observado é peculiar para as amostras de carbono por terem estrutura amorfa, na qual sugere-se que os hidrocarbonetos com estrutura semelhante à dos anéis aromáticos policíclicos estão parcialmente organizados aleatoriamente. A presença de carbono amorfo também foi

confirmada pela ausência de picos de difração definidos e de alta intensidade atribuídos a estrutura cristalinas como o grafite [27].

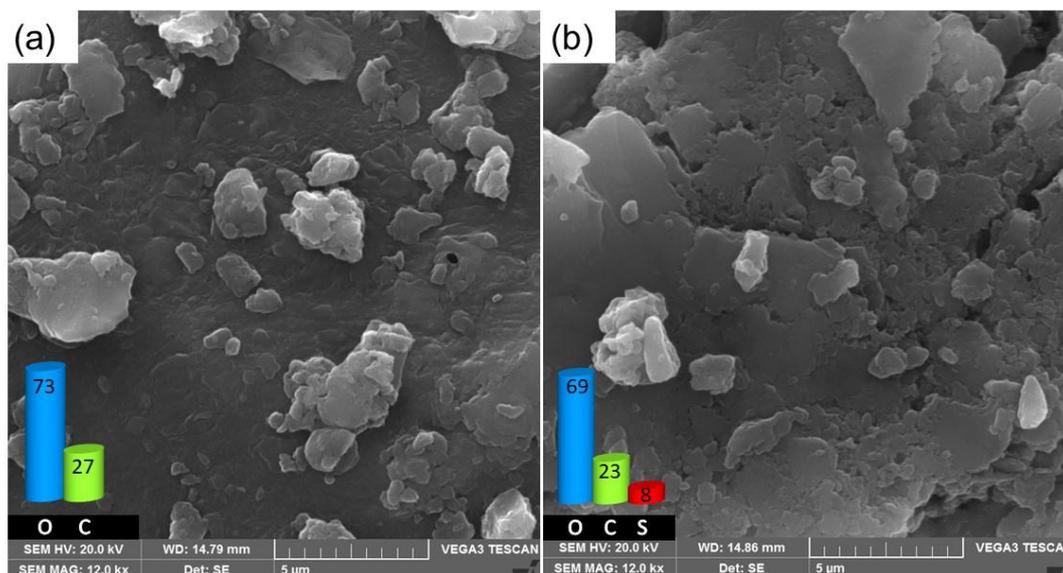


**Figura 3.3.** Padrões de difração de raios-X dos catalisadores preparados pelo método de carbonização hidrotermal (HTA6-130) e carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa (HTAS6-130).

Conforme mostrado na Figura 3.4a, a morfologia da amostra não sulfonada (HTA6-130) apresentou superfície lisa e irregular com partículas agregadas aleatoriamente, resultado da destruição da estrutura do caroço de açaí durante a carbonização hidrotermal [10]. A amostra sulfonada preparada por funcionalização em uma única etapa (HTAS6-130) apresentou mudanças na morfologia da superfície (Figura 3.4b). A imagem revelou uma textura rugosa e irregular com as partículas agregadas com leve diminuição de tamanho, no entanto permaneceram em sua maioria na escala micrométrica. Essas mudanças sugerem que o  $H_2SO_4$  reage facilmente com a superfície dos materiais de carbono por este processo, ancorando os grupos sulfônicos. Além disso, a morfologia do HTAS6-130 é semelhante à relatada na literatura para materiais de carbono funcionalizados pelo método hidrotermal [28,29].

A composição química do catalisador HTAS6-130 foi determinada por análise de EDS (Figura 3.4b). Ele tem 69% de oxigênio, 23% de carbono e 8% de enxofre. O enxofre está atrelado ao grupo sulfônico confirmando a eficácia do método de

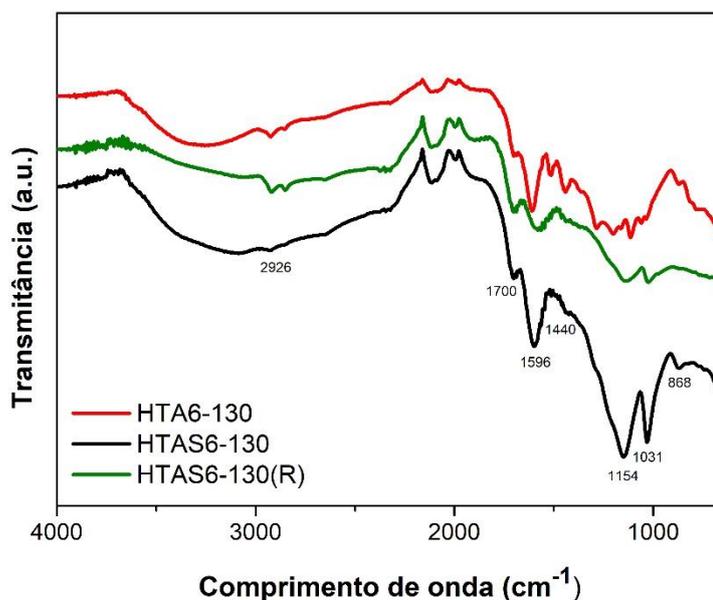
funcionalização em uma única etapa no ancoramento de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  à superfície da biomassa, além do mais os resultados comprovam a natureza ácida do catalisador.



**Figura 3.4.** Imagens de MEV dos catalisadores preparados pelo método de (a) carbonização hidrotermal (HTA6-130) e (b) carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa (HTAS6-130). Mapa elementar do MEV mostrando a presença de carbono, oxigênio e enxofre.

A análise de infravermelho foi usada para identificar a presença de grupos funcionais na estrutura do catalisador sulfonado e não sulfonado. Os espectros de infravermelho das amostras HTA6-130 e HTAS6-130 (Figura 3.5) têm bandas de absorção comum em  $2926\text{ cm}^{-1}$ ,  $1440\text{ cm}^{-1}$  e  $868\text{ cm}^{-1}$  relacionadas ao modo vibracional da ligação  $\text{C—H}$  presente na estrutura do carbono aromático. A banda de absorção em  $1700\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a ligação  $\text{C=O}$  presente no ácido carboxílico ( $\text{—COOH}$ ), o que é um indicativo da presença de grupos ácidos. A banda de absorção em  $1596\text{ cm}^{-1}$  é característica da ligação  $\text{C=C}$  no carbono aromático [20,30]. A presença de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  covalentemente ligados à estrutura de carbono poliaromático do catalisador sulfonado foi confirmada por intensas bandas de vibração em  $1154\text{ cm}^{-1}$  e  $1031\text{ cm}^{-1}$ , que estão associadas aos modos de alongamento assimétrico e simétrico de  $\text{C—O—SO}_3\text{H}$ . O pico amplo e definido em  $3352\text{ cm}^{-1}$  é característico do grupo hidroxila ( $\text{—OH}$ ) e foi observado na amostra não sulfonada (HTA6-130). Este pico sofre redução de intensidade na amostra sulfonada (HTAS6-

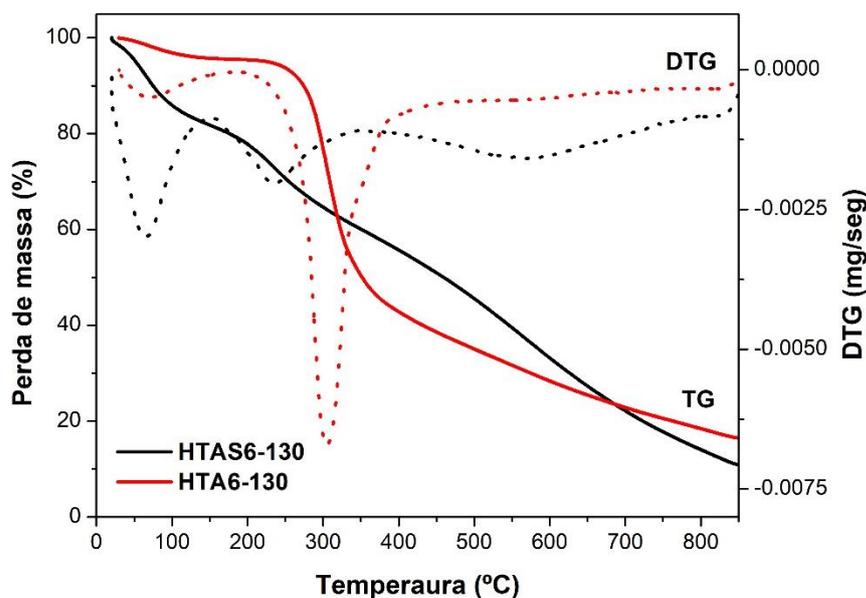
130), indicando que na síntese one-pot, o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  atua como agente desidratante [17]. Esses resultados indicam que o grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  está presente na estrutura do catalisador HTAS6-130. No geral, esses resultados estão de acordo com outros relatórios publicados na literatura [11, 31, 32].



**Figura 3.5.** Espectro de infravermelho dos catalisadores preparados pelo método de carbonização hidrotermal (HTA6-130), carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa (HTAS6-130) e amostra reciclada em cinco ciclos de reações consecutivas (HTAS6-130(R)).

A estabilidade térmica dos grupos funcionais dos catalisadores preparados pelo método de carbonização hidrotermal foi estimada a partir das curvas TG (Figura 6). Geralmente, a decomposição térmica do hidrocarvão (HTA6-130) ocorre em dois estágios de perda de massa. A primeira perda de massa (4%) entre a temperatura inicial até 157 °C está relacionada à evaporação da água e/ou degradação parcial de compostos orgânicos leves. A segunda perda de massa (56%) foi registrada entre a temperatura de 220 e 437 °C e ocorreu devido à decomposição do material à base de carbono. Observações semelhantes nas curvas de TG-DTG foram relatadas para hidrocarvão de resíduos de casca de eucalipto, espiga de milho e resíduo de espiga de milho [33].

A curva TG da amostra HTAS6-130 é típica de materiais de carbono sulfonados, porque apresenta três regiões distintas de perda de massa. A primeira perda de massa de 16% ocorreu da temperatura inicial até 139 °C, a qual é atribuída a remoção de umidade adsorvida na superfície do material ou aos grupos ácidos ligados fracamente à superfície do catalisador. A segunda perda de massa (20%) entre 164 a 340 °C correlaciona-se à decomposição do grupo  $\text{—SO}_3\text{H}$  mais fortemente ligado a estrutura do catalisador e atuantes como sítio ativo. Observe que este evento de perda de massa é ausente na amostra não sulfonada (HTA6-130). A terceira perda de massa (46%) ocorreu entre as temperaturas de 382 e 850 °C e refere-se à decomposição da estrutura de carbono obtida a partir do método hidrotermal. O catalisador preparado pelo método de carbonização e funcionalização em uma única etapa (HTSA6-130) apresentou excelente estabilidade térmica de seus grupos sulfônicos com resistências a temperaturas próximas a 160 °C [6,14].



**Figura 3.6.** Curvas TG-DTG dos catalisadores preparados pelo método de carbonização hidrotermal (HTA6-130) e carbonização e funcionalização hidrotermal em uma única etapa (HTAS6-130).

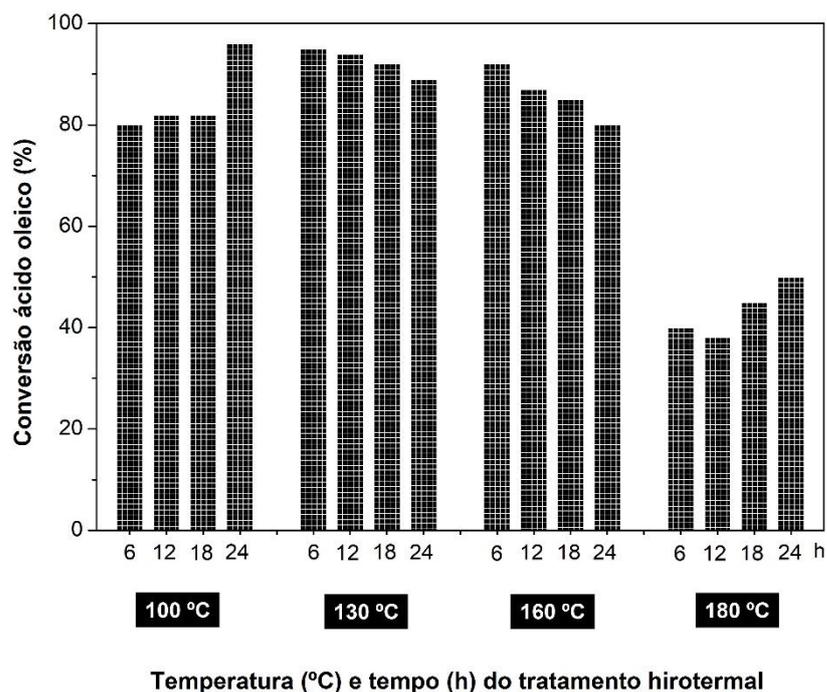
### 3.3.2. Estudo da performance do catalisador

#### 3.3.2.1 Efeito da temperatura e do tempo de sulfonação

O catalisador sólido ácido a base do resíduo de caroço de açaí foi sintetizado em uma única etapa. A Figura 3.7 apresenta a influência da temperatura e do tempo de funcionalização com ácido sulfúrico na conversão em ésteres metílicos. Observa-se rendimentos acima de 80% na conversão do ácido oleico em éster para todas as amostras de catalisadores preparadas abaixo da temperatura de tratamento hidrotermal de 160 °C. Para as amostras preparada acima desta temperatura de tratamento hidrotermal (180 °C), o rendimento foi inferior a 50%. Ressalta-se que as amostras foram testadas na reação de esterificação a 100 °C por 1 h, carregamento de 3% de catalisador e razão molar metanol e ácido oleico 12:1.

Conforme exibido na Figura 3.7, a temperatura de síntese influenciou fortemente na atividade catalítica neste trabalho. A variação da densidade dos grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  foi de 1,02 mmol g<sup>-1</sup> na amostra sintetizada a 100 °C (HTAS6-100) para 1,80 mmol g<sup>-1</sup> na amostra sintetizada a 130 °C (HTAS6-130). Com esse aumento de quase duas vezes na densidade dos sítios catalíticos, a conversão do ácido oleico foi de um valor de 80% (HTAS6-100) para um patamar de 95% (HTAS6-130). Embora o rendimento tenha permanecido praticamente inalterado quando houve modificação na temperatura de tratamento hidrotermal, a amostra HTAS6-160 (92% de conversão de ácido oleico) atingiu a concentração de grupo sulfônico de 1,75 mmol g<sup>-1</sup>. A conversão reduziu para menos da metade quando a temperatura de tratamento hidrotermal foi elevada a 180 °C (40% de conversão de ácido oleico) para amostra HTAS6-180. Isso também foi seguido da redução na concentração de grupos sulfônicos de 1,75 mmol g<sup>-1</sup> para 0,49 mmol g<sup>-1</sup>.

É importante destacar os fatores operacionais que influenciam na densidade dos grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  ligados a estrutura do catalisador heterogêneo de carbono. As densidades dos sítios catalíticos bem como outros parâmetros físico-químicos são dispostos na Tabela 3.1. A densidade de grupos sulfônicos é determinante para o desempenho do catalisador, ela é governada por dois fatores principais estudados aqui: a temperatura e o tempo; no entanto, também ganham destaque em outros estudos, a pressão, a natureza dos reagentes, os solventes, a quantidade de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e a estrutura do suporte de carbono [8-11,33,34]. Em relação a temperatura, existe uma tendência de diminuição na densidade do grupo  $\text{—SO}_3\text{H}$  com o aumento da temperatura do tratamento hidrotermal [35]. Isso é consistente com os resultados apresentados na Tabela 3.1 para os catalisadores sintetizados aqui.



**Figura 3.7.** Conversão do ácido oleico utilizando catalisadores preparados em diferentes temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico. As amostras foram testadas na reação de esterificação a 100 °C por 1 h, carregamento de catalisador de 3% e razão molar metanol e ácido oleico de 12:1.

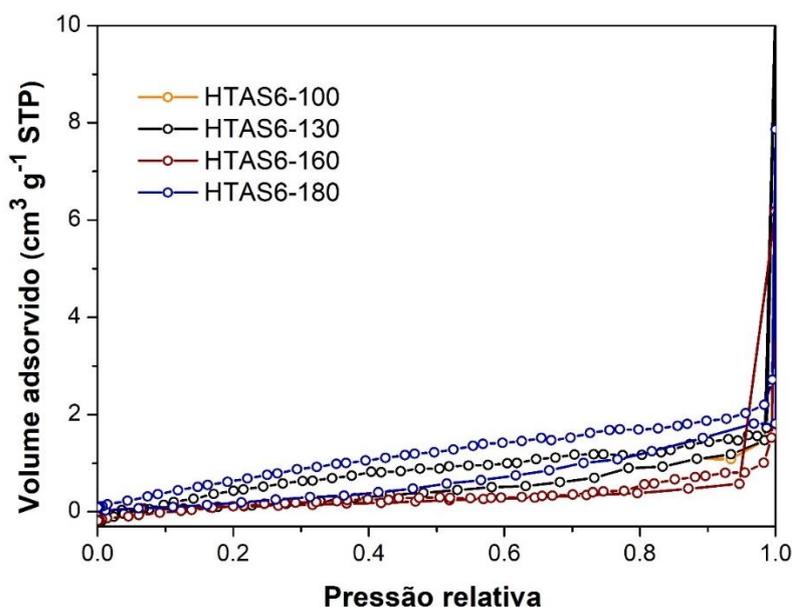
Na literatura há informação de que na síntese do catalisador funcionalização em uma única etapa, a temperatura facilita a criação de grupos oxigenados ( $\text{—OH}$ ,  $\text{—COOH}$  e lactonas) e grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  durante a oxidação do suporte de carbono por agente sulfonante, como o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado,  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  gasosos [36]. Assim, tem-se que até a temperatura de síntese de 160 °C a conversão de ácido oleico aumentou como resultado da maior quantidade de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$ . Acima dessa temperatura limite, a densidade dos grupos ácidos reduz levando consigo as conversões elevadas. Apesar de haver a formação de grupos ácidos acima da temperatura limite, é baixa a quantidade, resultando em apenas 40% de conversão do ácido oleico. Isso é explicado pela estabilidade dos grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$ , determinado nas curvas de TG-DTG como sendo  $\sim 160$  °C, então a síntese acima desta temperatura forma grupos sulfônicos instáveis.

**Tabela 3.1.** Propriedades dos catalisadores tratados hidrotermicamente em diferentes temperaturas, fixando tempo de síntese em 6h.

Amostra	Acidez (mmol g <sup>-1</sup> )		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	D (nm)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	TOF (h <sup>-1</sup> )	Conversão (1h, %)
	—SO <sub>3</sub> H	Total					
HTAS6-100	1,02	2,72	0,34	4;8;14;147	0,01	34,52	80
HTAS6-130	1,80	3,20	0,70	4;8;14;147	0,06	23,23	95
HTAS6-160	1,75	2,67	0,59	4;7;12;44	0,01	23,14	92
HTAS6-180	0,49	0,74	0,40	4;6;11;69	0,01	35,93	40
HTAS6-130(R)	0,78	1,98	-	-	-	43,45	77

S<sub>BET</sub> – área superficial BET; V<sub>t</sub> – volume de poro a 0,99 p/p<sub>0</sub>; D – diâmetros obtidos a partir do máximo da curva PSD calculada pelo método BJH.

Foi claramente evidenciado que a atividade catalítica sobre a reação de esterificação do ácido oleico depende da densidade do grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ , e mostrou-se independente de algumas propriedades físico-químicas estudadas aqui como área superficial específica [34]. Já que os dados da análise de adsorção de  $\text{N}_2$  em baixa temperatura (resumidos no gráfico das isotermas Figura 3.8 e Tabela 3.1) mostraram-se com valores relativamente baixo, com área superficial específica não excedendo  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume total de poro (microporos e mesoporos) desprezível.

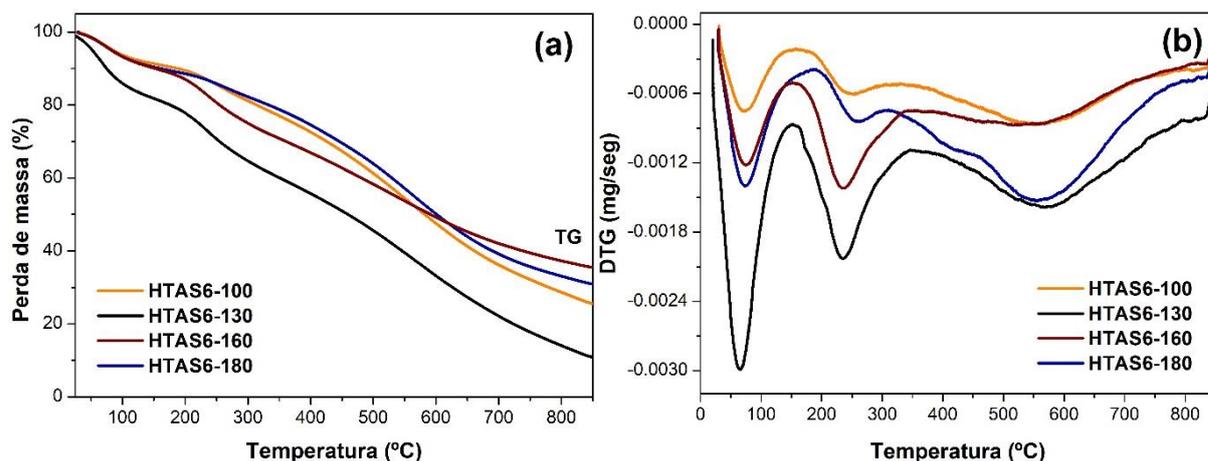


**Figura 3.8.** Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  dos catalisadores tratados hidrotérmicamente em diferentes temperaturas, fixando tempo de síntese em 6h.

A eficiência do catalisador na reação de esterificação pode ser estimada em relação à acessibilidade aos sítios  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Esta estimativa é discutida a partir do resultado do TOF (Tabela 3.1), interpretado como um indicador de eficiência catalítica em relação aos sítios  $-\text{SO}_3\text{H}$  acessíveis. Ele é calculado pela razão entre o número de moles do produto formado e o número de moles dos sítios  $-\text{SO}_3\text{H}$  em um determinado tempo de reação. De acordo com os resultados da Tabela 3.1, chega-se à conclusão de que o catalisador reciclado por cinco ciclos, HTAS6-130(R), tem seu valor de TOF mais alto ( $43,45 \text{ h}^{-1}$ ) que o catalisador utilizado no primeiro ciclo de reação, HTAS6-130 ( $23,23 \text{ h}^{-1}$ ). Uma possível interpretação para o resultado é que durante a reação com o catalisador reciclável existia mais sítios sulfônicos acessíveis

à molécula de ácido oleico do que na reação com o catalisador HTAS6-130. Ao comparar os valores do TOF para os catalisadores HTAS6-100 e HTAS6-160, o catalisador sintetizado em temperatura maior apesar de apresentar maior densidade de grupos sulfônicos, tem valor de TOF menor, o que indica que nem todos os grupos sulfônicos eram acessíveis à molécula de ácido oleico ou que uma parte desses sítios—SO<sub>3</sub>H pode ter sofrido desativação durante a reação [35].

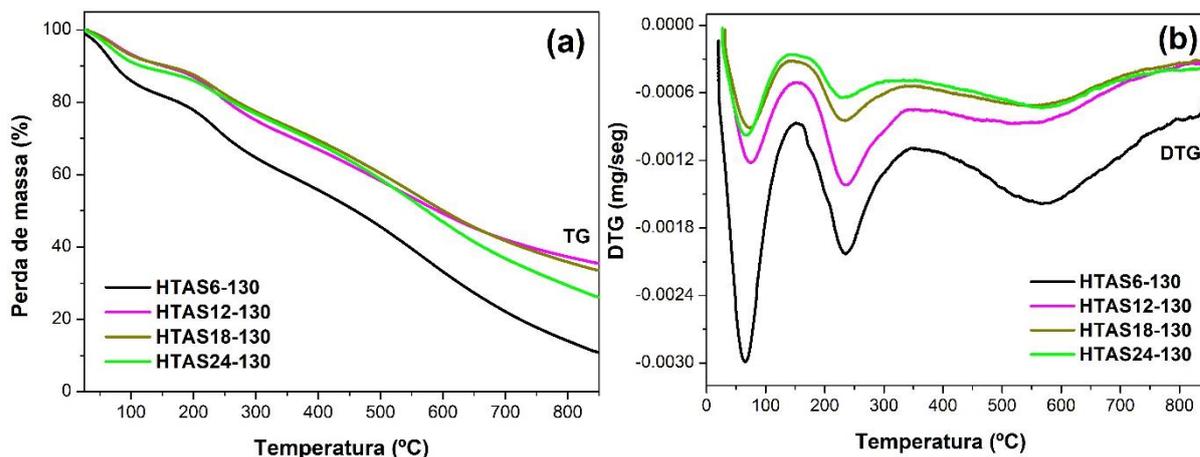
A quantidade de grupos sulfônicos dos catalisadores em diferentes temperaturas (ver Tabela 3.1) está coerente com os resultados de perda de massa do grupo —SO<sub>3</sub>H encontrados nas curvas de TG-DTG (ver Figura 9). A ordem de perda de massa para —SO<sub>3</sub>H foi de 10%, de 20%, de 18% e de 5% para as amostras HTAS6-100, HTAS6-130, HTAS6-160 e HTAS6-180, respectivamente.



**Figura 3.9.** Curvas TG-DTG dos catalisadores tratados hidrotermicamente em diferentes temperaturas, fixando tempo de síntese em 6 h.

A variação do tempo de síntese hidrotermal foi 6 à 24 h. Fixando a menor temperatura (130 °C), observou-se que o aumento do tempo do tratamento do catalisador de 6h para 18h não alterou significativamente o rendimento, o que resultou em uma permanência dos valores de conversão em torno 80%. Adicionalmente, a maior conversão (96%) foi observada para amostra com o tempo de 24h de síntese. A temperatura de síntese de 130 °C exibiu comportamento inverso ao ocorrido para a temperatura de 100 °C, ela teve sua maior conversão (95%) para a amostra preparada em 6h, ainda que o tempo fosse aumentado para 24 h a conversão de ácido oleico atingiria somente 89%. Percebe-se que no tratamento hidrotermal a uma temperatura

de 160 °C e longo tempo desfavorece a conversão do ácido oleico atingido mínimo de 80% em 24 h de reação. A conversão do ácido graxo foi insignificativamente impactada pelo aumento da temperatura de síntese para 180 °C, não ultrapassando 50% de conversão.



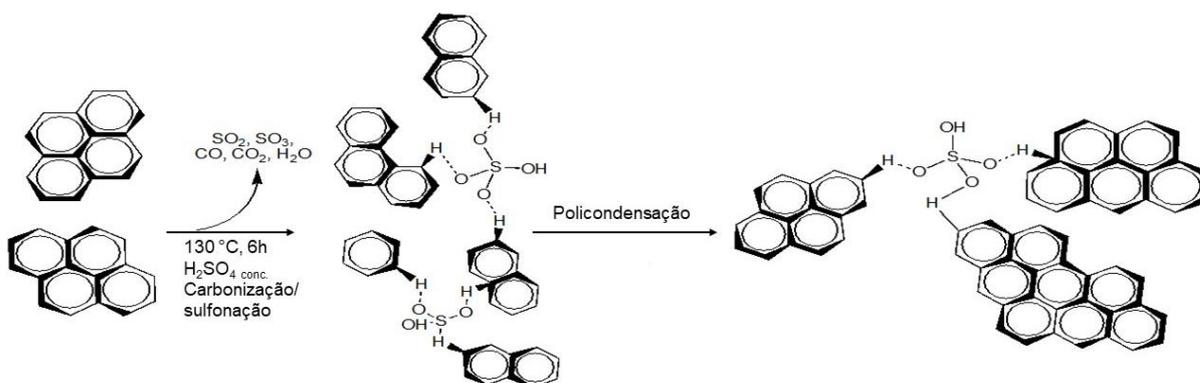
**Figura 3.10.** Curvas TG-DTG dos catalisadores tratados hidrotermicamente em diferentes tempos, fixando a temperatura em 130 °C.

O estudo da variação do tempo de síntese deixou claro que este não é o fator predominante no preparo dos catalisadores; no entanto seu estudo não pode ser descartado por que faz parte do detalhamento experimental para otimização da síntese do catalisador. A quantidade de grupos sulfônicos encontrados nas curvas de TG-DTG (ver Figura 3.10) das amostras de catalisadores tratados hidrotermicamente a 130 °C em diferentes tempos mostra que sua porcentagem de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  não variou substancialmente com a elevação do seu tempo de síntese. Obteve-se a ordem de perda de massa do grupo  $\text{—SO}_3\text{H}$  de 20%, 18%, 16% e 13% para as amostras HTAS6-130, HTAS12-130, HTAS18-130 e HTAS24-130, respectivamente.

O catalisador HTAS6-130 reúne as vantagens de síntese rápida, baixo consumo de energia e elevada densidade de sítios ácidos ativos. Grande parte da alta densidade dos grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  é facilitada pela escolha adequada da biomassa do caroço do açaí. Esta biomassa já foi empregada na síntese de catalisadores ácido sólidos preparados pelo método de funcionalização pós-tratamento térmico [20], além de ser empregado como catalisador magnético [19]. Sua versatilidade de aplicações, segundo Araujo et al. [20], se deve ao aparecimento de grupos fenólicos durante o

processo de carbonização. Eles têm papel fundamental no ancoramento de grupos sulfônicos aperfeiçoando a reatividade da superfície com o ácido sulfúrico durante o processo de oxidação.

O mecanismo teórico do tratamento direto do resíduo do caroço de açaí com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado sob condições hidrotérmicas foi proposto na Figura 3.11. Inicialmente formou-se uma estrutura de hidrocarbonetos sulfoaromáticos reticulada seguida por carbonização incompleta. A sulfonação promoveu a clivagem das ligações e os íons  $\text{HSO}_4^-$  formaram uma rede de ligações de hidrogênio com a estrutura de carbono através do mecanismo de Grotthuss. Após ativação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  os fragmentos de hidrocarbonetos policíclicos sofreram reações de condensação resultando em maiores forças dinâmicas entre a estrutura de carbono [37].



**Figura 3.11.** Mecanismo representativo da obtenção do catalisador preparado por simultânea carbonização e sulfonação hidrotérmica com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

A etapa de sulfonação bem-sucedida desses materiais de carbono é geralmente refletida pelo aumento da acidez superficial que contribui para o fortalecimento da natureza hidrofílica, fatores necessários para esterificar ácidos graxos de cadeia longa [2]. O aumento da força ácida superficial enfraquece a ligação  $\text{O}-\text{H}$  da estrutura do grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  devido ao deslocamento da carga eletrônica. Como resultado, é provável que o próton seja liberado para o meio reacional e se ligue ao grupo carbonila da molécula de ácido oleico para prosseguir com o mecanismo reacional de formação do oleato de metila. O ancoramento de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  à estrutura de carbono forma materiais anfifílicos, ou seja, de natureza hidrofílica (grupos sulfônicos) e de natureza hidrofóbica (estrutura de carbono). Assim, a

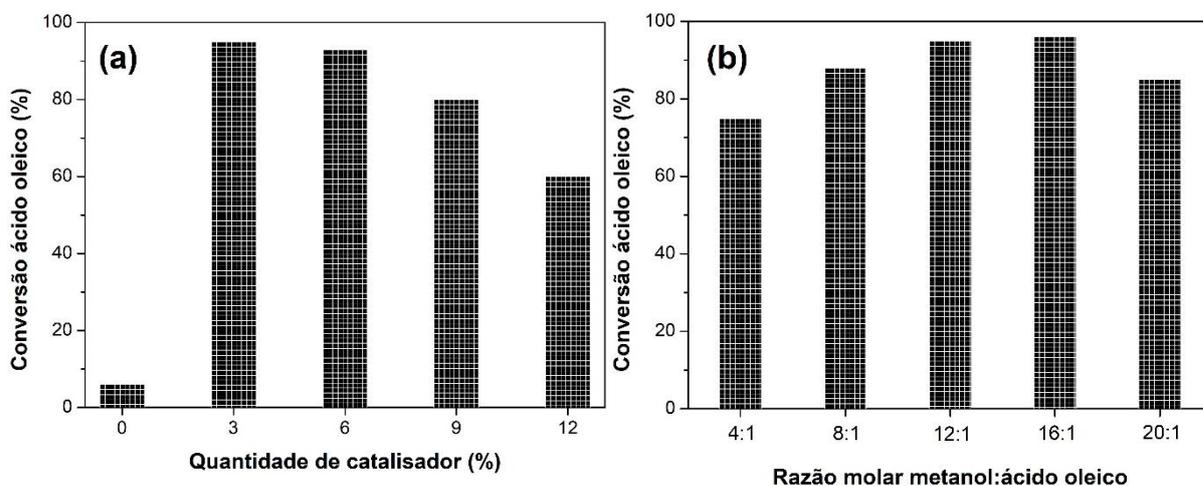
estrutura do carbono hidrofóbica protege a solvatação dos sítios ácidos evitando a desativação do catalisador. A água é impedida até certo ponto por esta natureza hidrofóbica dos materiais de carbono. A desativação pela água também é um problema enfrentado por catalisadores comerciais, como o Amberlyst-15 [20].

### **3.3.2.2 Efeito do carregamento do catalisador e da razão molar metanol:ácido oleico.**

As condições de síntese otimizada para o catalisador foram temperatura de tratamento hidrotermal 130 °C e tempo de 6 h. A reação sem catalisador é lenta com conversão do ácido oleico não excedendo 6% no tempo estudado aqui. A influência do catalisador HTAS6-130 na reação de esterificação foi estudada nas condições de razão molar metanol e ácido oleico 12:1, temperatura de 100 °C e tempo de 1 h. Com base nos resultados expostos na Figura 3.12a, o rendimento aumentou significativamente para 95% com a adição de 3% em peso de catalisador, isso confirma que o catalisador HTAS6-130 catalisa a reação de esterificação. Assinala-se, no entanto, que ao adicionar o dobro de catalisador (6% em peso) não há efeito positivo no rendimento. Esperava-se com a adição de catalisador a maior disponibilidade de sítios ativos no sistema de reação com resultado imediato em seu rendimento, mas apresentou-se ineficaz [38]. Ao adicionar mais de 6% em peso de catalisador mostrou-se a diminuição na conversão de ácido oleico em até 35%, conforme apresentado na Figura 3.12a.

O excesso de catalisador pode levar à sua aglomeração reduzindo a disponibilidade de sítios ativos e inibindo a esterificação do ácido oleico. Assim, 3% em peso de HTAS6-130 é a quantidade de catalisador ideal para a reação de esterificação nas condições aplicadas. É importante comparar os catalisadores sólidos ácido sintetizados a partir da biomassa do caroço de açaí por diferentes métodos. Para o método hidrotermal de funcionalização em uma única etapa, utiliza-se 3% em peso de catalisador para obter a máxima conversão de ácido oleico (95%). Já no método de funcionalização pós-tratamento térmico, descrito no trabalho de Araujo et al. [20], usa-se 5% em peso de catalisador. Isso pode estar associado a maior quantidade de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  ancorados a estrutura de carbono neste trabalho (1,80 mmol g<sup>-1</sup>) do que para o catalisador descrito em Araujo et al. [20] (0,72 mmol g<sup>-1</sup>). Deste modo, há grande avanço no aumento de grupos sulfônicos ancorados a

estrutura de carbono da biomassa do caroço de açaí quando o catalisador é preparado pelo método hidrotermal.



**Figura 3.12.** Conversão do ácido oleico na reação de esterificação utilizando o catalisador HTAS6-130 (a) Efeito do carregamento do catalisador HTAS6-130, condições de reação: razão molar metanol e ácido oleico 12:1, temperatura de 100 °C e tempo de 1 h (b) Efeito da razão molar metanol e ácido oleico, condições de reação: carregamento do catalisador de 3%, temperatura de 100 °C e tempo de 1 h.

O efeito da quantidade de metanol e ácido oleico foi investigada variando sua razão molar de 4:1 a 20:1, a 100 °C por 1 h e 5% de carregamento do catalisador HTAS6-130. Como visto na Figura 3.12b, a variável razão molar afeta muito a esterificação do ácido oleico partindo de rendimento inicial de 75% para 95% quando a razão molar do metanol aumentou de 4 para 12 mol de álcool, respectivamente. Com a adição de 16 mol de metanol não se observa mudança significativa na conversão do ácido graxo, logo pode-se dizer que o equilíbrio entre as fases da reação foi atingido na razão molar de metanol e ácido oleico 12:1. Ao adicionar excesso de metanol, a razão molar metanol:ácido oleico deslocou para 20:1 impactando na conversão de ácido oleico a reduzindo para 85%.

A razão estequiométrica da reação de esterificação consiste de um mol de álcool e um mol de ácido carboxílico para produzir um mol de éster e um mol de água. Uma vez que a reação de esterificação é reversível, é esperado que o excesso de álcool induza a mudança do equilíbrio químico da reação e, impulsiona-a para a

formação do produto [19]. Visto que, uma quantidade maior de metanol fornece mais oportunidades para interagir com as moléculas de ácidos graxos. Por outro lado, a adição excessiva de álcool dificulta a acessibilidade da molécula de ácido graxo aos sítios ativos do catalisador, porque esse metanol pode reagir com os grupos sulfônicos para formar ésteres sulfônicos, inibindo assim a eficiência catalítica e como consequência reduzir o rendimento da reação [29,39], como foi observado no resultado da razão molar 20:1.

### 3.3.2.3 Efeito da temperatura e do tempo de reação

A influência da temperatura de reação na conversão do ácido oleico foi estudada realizando experimentos no intervalo de temperatura de 25 a 125 °C como exibido na Figura 3.13a. As condições de reação de esterificação do ácido oleico e metanol usados foram razão molar 1:12, tempo de 1h e carregamento de 3% do catalisador HTAS6-130. Conforme pode ser visto na Figura 3.13a, a taxa de conversão do ácido oleico aumentou com a elevação da temperatura de 25 para 100 °C. Após esta alcançou um patamar constante até a temperatura de 125 °C. Pode-se dizer que o equilíbrio da reação foi atingido em 100 °C, obtendo ótima conversão de 95% nesta temperatura. Enquanto o branco da reação não excedeu 14% de conversão de ácido oleico no intervalo de temperatura estudado aqui. Além disso, foi testado na reação de esterificação à 100°C, a amostra não sulfonada (HTA6-130) com seu rendimento de reação de 19%.

O baixo rendimento da amostra HTA6-130 é relacionado à ausência dos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ , pois não passou pelo processo de sulfonação. Rendimento bem abaixo quando comparado com a amostra sulfonada (HTAS6-130) com 95% de conversão. Como pode ser visto, a elevada conversão na esterificação do ácido oleico está diretamente relacionada à densidade de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Se a temperatura da reação for reduzida para 75 °C (utilizando o catalisador HTAS6-130), não há diminuição drástica na conversão de ácido oleico, resultando em 88% de conversão. Caso contrário, se a temperatura de reação for aumentada para mais do que o ponto de equilíbrio, poderá diminuir a conversão do ácido oleico. Uma explicação para tal acontecimento, é a evaporação do metanol para a fase gasosa e consequente redução na razão estequiométrica entre os reagentes metanol e ácido oleico na fase

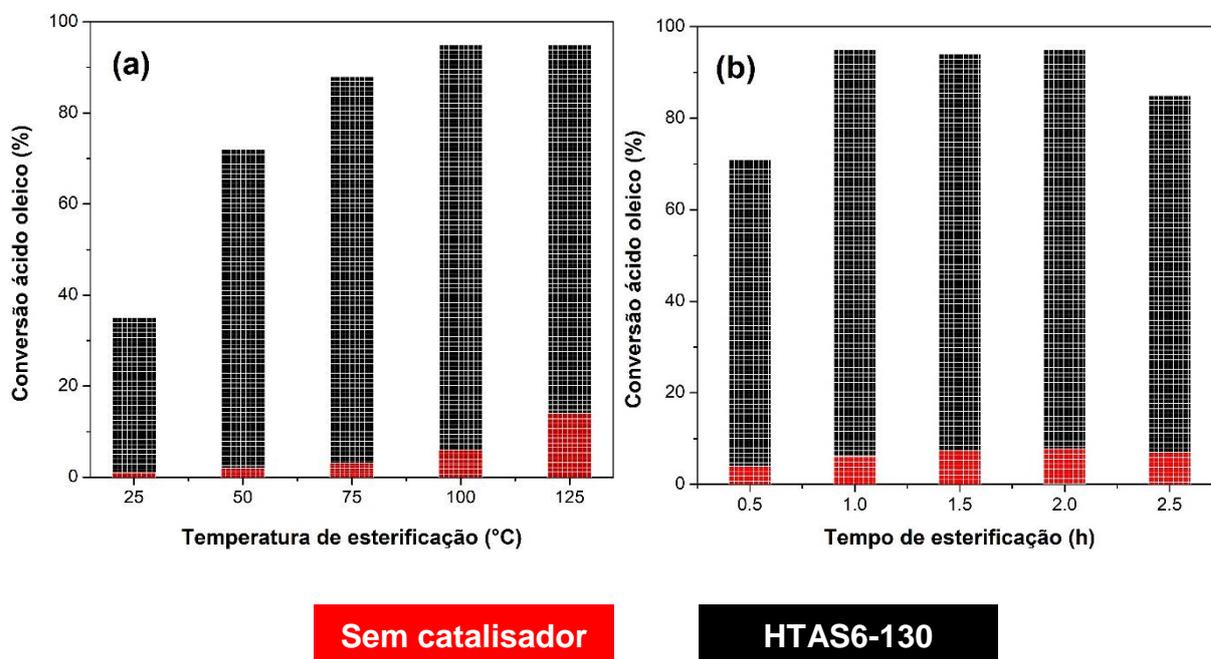
líquida de reação. Portanto, a temperatura ideal da reação de esterificação encontrada neste estudo foi de 100 °C, inferior à encontrada em outros estudos utilizando catalisadores sólido ácido derivado de biomassas [40, 41].

É importante mencionar a temperatura como o fator termodinâmico mais influenciável nas reações catalíticas. Uma vez que a esterificação é uma reação reversível, elevar a temperatura direciona a reação para a formação de produtos, devido ao aumento da energia cinética das moléculas, que facilita a transferência de massa entre os reagentes e a superfície do catalisador [35]. Como tal, o máximo cuidado deve ser tomado para otimização da temperatura de reação pois ela também pode causar a desativação permanente do catalisador por lixiviação dos grupos —SO<sub>3</sub>H. De acordo com Roldán et al. [42], a desativação por lixiviação de —SO<sub>3</sub>H é tipicamente observada para os materiais parcialmente carbonizados, por exemplo, o hidrocarvão sulfonado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, os quais apresentam baixo grau de policondensação e elevadas temperaturas de reação favorecem a fragmentação irreversível das estruturas de carbono aromáticas.

A conversão de ácido oleico em função do tempo foi estudada durante 0,5 a 2,5 h de reação. As condições de reação foram fixadas em razão molar metanol e ácido oleico 12:1, temperatura de 75 °C e carregamento de 3% do catalisador HTAS6-130. Os resultados de conversão são apresentados na Figura 3.13b. Observou-se aumento na conversão do ácido oleico com o aumento do tempo de reação de 0,5 para 1 h, atingindo máxima conversão de 95%. No entanto, prolongar o tempo de reação para 2 h não afeta significativamente o rendimento da reação, logo pode-se dizer que a reação entrou em equilíbrio em 1 h de reação. Este tempo de reação de 1 h é curto quando comparado a outros catalisadores sólido ácido derivado de biomassas [41, 43].

Controlar o tempo de processo influencia no rendimento da reação, porque o contato prolongado do catalisador-produto sem nenhuma conversão adicional, causa a desativação do catalisador, impedindo sua reutilização em outros ciclos de reação. A desativação do catalisador é causada pelo acúmulo de água, subproduto da reação, na superfície do catalisador, que ao longo do tempo provoca a lixiviação dos grupos —SO<sub>3</sub>H [20]. Como dito na sessão 3.2.1, o catalisador é de natureza anfífilica, então a molécula de água tem maior interação com os grupos —SO<sub>3</sub>H hidrofílicos do que com os reagentes. Se o subproduto água, permanecer por muito tempo em contato

com o sistema reagente-produto-catalisador, a proporção hidrofóbica do catalisador não conseguirá impedir essa interação com a água.

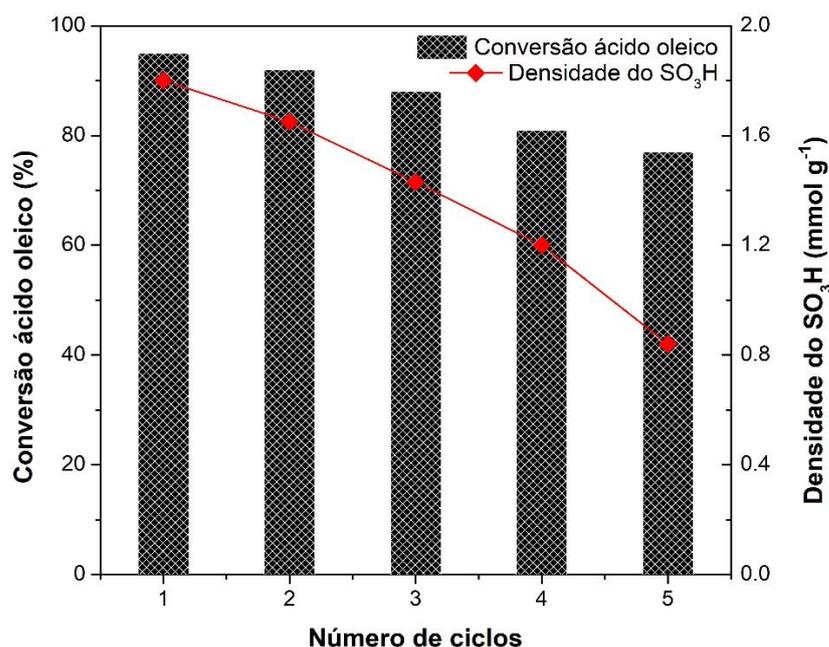


**Figura 3.13.** Conversão do ácido oleico na reação de esterificação utilizando o catalisador HTAS6-130 (a) Efeito da temperatura de reação, condições de reação: carregamento do catalisador de 3%, razão molar metanol e ácido oleico 12:1 e tempo de 1 h (b) Efeito do tempo de reação, condições de reação: carregamento do catalisador de 3%, razão molar metanol e ácido oleico 12:1 e temperatura de 100 °C.

### 3.3.3 Reciclagem do catalisador

O estudo da reutilização do catalisador HTAS6-130 foi conduzido nas condições otimizadas acima: carregamento do catalisador de 3%, razão molar metanol e ácido oleico 12:1, temperatura de 100°C e tempo de 1 h. O desempenho do catalisador foi avaliado durante a reutilização em cinco ciclos reacionais (veja a Figura 3.14). Além de exibir uma eficiência catalítica relativamente alta (95% de conversão de ácido oleico), o catalisador HTAS6-130 manteve excelente qualidade na atividade catalítica após o seu uso repetido. A conversão de ácido oleico diminuiu em apenas 18% após o uso contínuo até o quinto ciclo. Além disso, o número de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  presentes no catalisador reduziu a cada reação conforme acompanhado na Figura 3.14. A redução dos grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  foi mais de 50% após o

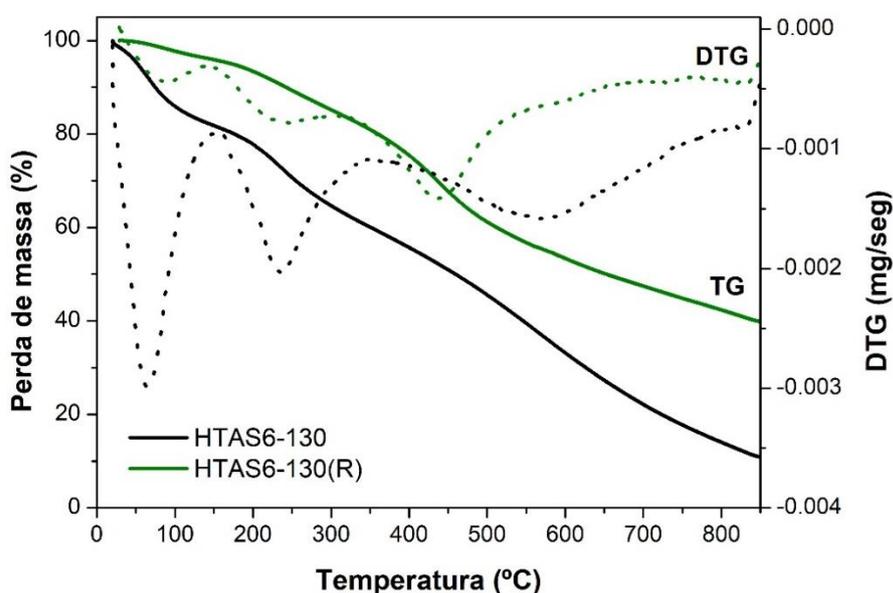
quinto ciclo passando de  $1,80 \text{ mmol g}^{-1}$  para  $0,78 \text{ mmol g}^{-1}$ . Segundo a literatura [44-47] a desativação dos sítios ativos sulfônicos na estrutura do hidrochar ácido pode ser atribuída principalmente: a formação de sulfonate éster (derivatização química), a lixiviação de frações poliaromáticas solúveis ou espécies contendo grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  para o meio reacional, e o bloqueio dos poros por adsorção de álcool e/ou moléculas oxigenadas presentes no meio reacional.



**Figura 3.14.** Reciclagem do catalisador HTAS6-130(R) na reação de esterificação. Cada ciclo de reação foi realizado nas condições de 3% de carregamento do catalisador, razão molar metanol e ácido oleico 12:1, temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de 1h.

Aqui, sugerimos que a principal via de desativação foi a lixiviação dos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  por causa da sua diminuição e da redução da conversão de ácido oleico à medida que o número de ciclos de reutilização aumenta. Descartando, portanto, a desativação por bloqueio de poros, visto que o catalisador tem baixa porosidade. A desativação do catalisador por lixiviação dos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  foi confirmada com a análise de FT-IR (Figura 3.5). Os dados de FT-IR obtidos para o catalisador HTAS6-130(R) mostram que as bandas em  $1154 \text{ cm}^{-1}$  e  $1031 \text{ cm}^{-1}$ , associadas às ligações C-O-SO<sub>3</sub>H, são obviamente mais fracas após o quinto ciclo de reação do que para

catalisadores novos, implicando uma perda sucessiva de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  [6]. Esta perda dos grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$  é confirmada na curva de TG do catalisador reciclado (Figura 3.15). Após o quinto ciclo de reação consecutiva o catalisador HTAS6-130(R) perdeu 9% da massa dos grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$ , em comparação com a massa de 20% presente no início do primeiro ciclo (Figura 3.6). A redução de mais de 50% da massa dos grupos sulfônicos, determinado pela análise termogravimétrica, está proporcional a redução dos grupos sulfônicos da amostra HTAS6-130(R), determinado por titulação ácido-base e descrita na Tabela 3.1.



**Figura 3.15.** Estudo do reaproveitamento do catalisador HTAS6-130(R) por análise termogravimétrica.

### 3.4 CONCLUSÃO

Neste estudo, uma série de catalisadores sólido ácido derivado do resíduo do caroço de açaí foram facilmente obtidos pelo método de funcionalização em uma única etapa. A carbonização e a sulfonação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado foram realizados em uma única etapa, em temperaturas mais baixas e em curto intervalo de tempo. O método de síntese em uma única etapa foi eficaz para produzir catalisadores com elevada densidade de grupos sulfônicos e excelente atividade catalítica na reação de esterificação do ácido oleico. A amostra HTAS6-130 apresentou melhor desempenho

na reação com seu rendimento de 95% de conversão sob as condições de reação otimizada, que incluem tempo de reação de 1 h a 100 °C, 3% em peso de catalisador e razão molar metanol e ácido oleico 12:1. A reciclabilidade do HTAS6-130 foi satisfatória durante cinco ciclos de reação, apresentando redução de apenas 18% após o último ciclo estudado. O método de funcionalização em uma única etapa se mostrou mais adequado para a produzir catalisadores baseado com o caroço do açaí que pelo método de funcionalização pós-tratamento térmico. Em resumo, o presente trabalho aborda uma alternativa promissora para a síntese de catalisador de carbono sulfonado derivados do resíduo do caroço de açaí, fornecendo uma alternativa sustentável para a produção de catalisador e biocombustível. Ainda, há possibilidade de cooperar parcialmente na procura por solução de problemas ocasionados pelo descarte inadequado da biomassa na região amazônica.

### 3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZHONG, Y. *et al.* Sulfonic acid functionalized hydrophobic mesoporous biochar: Design, preparation and acid-catalytic properties. *Fuel*, v. 240, p. 270–277, 2019.
- [2] OZSEL, B.K.; OZTURK, D.; NIS, B. One-pot hydrothermal conversion of different residues to value-added chemicals using new acidic carbonaceous catalyst. *Bioresource Technology*, v. 289, p.121627, 2019.
- [3] ZHONG, Y. *et al.* Highly efficient alkylation using hydrophobic sulfonic acid-functionalized biochar as a catalyst for synthesis of high-density biofuels. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 7, p. 14973–14981, 2019.
- [4] NATA, I.F. *et al.* Catalytic performance of sulfonated carbon-based solid acid catalyst on esterification of waste cooking oil for biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 3, p. 2171-2175, 2017.
- [5] KONWAR, L.J.; MÄKI-ARVELA, P.; MIKKOLA, J.P. SO<sub>3</sub>H-containing functional carbon materials: synthesis, structure, and acid catalysis. *Chemical Reviews*, v. 119, p. 11576–11630, 2019.
- [6] LI, N. *et al.* Efficient synthesis of ethyl levulinate fuel additives from levulinic acid catalyzed by sulfonated pine needle-derived carbon. *Catalysis Surveys from Asia*, v. 23, p. 171–180, 2019.

- [7] XU, Z. *et al.* Conversion of cotton textile waste to clean solid fuel via surfactant-assisted hydrothermal carbonization: Mechanisms and combustion behaviors. *Bioresource Technology*, v. 321, p.124450, 2021.
- [8] SCHOLZ, D.; KRÖCHER, O.; VOGEL, F. Deactivation and regeneration of sulfonated carbon catalysts in hydrothermal reaction environments. *ChemSusChem*, v. 11, n. 13, p. 2189-2201, 2018.
- [9] FRAILE, J.M. *et al.* Catalytic performance and deactivation of sulfonated hydrothermal carbon in the esterification of fatty acids: Comparison with sulfonic solids of different nature. *Journal of Catalysis*, v. 324, p. 107–118, 2015.
- [10] LIU, Z.; LIU, Z. Comparison of hydrochar and pyrochar based solid acid catalysts from cornstalk: Physicochemical properties, catalytic activity and deactivation behavior. *Bioresource Technology*, v. 297, p. 122477, 2020.
- [11] CHEN, G. *et al.* Insights into deactivation mechanism of sulfonated carbonaceous solid acids probed by cellulose hydrolysis. *Catalysis Today*, v. 319, p. 25–30, 2019.
- [12] FRAILE, J.M. *et al.* New insights into the strength and accessibility of acid sites of sulfonated hydrothermal carbon. *Carbon*, v. 77, p. 1157-1167, 2014.
- [13] KANG, S.; CHANG, J.; FAN, J. One step preparation of sulfonated solid catalyst and its effect in esterification reaction. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 22, n. 4, p. 392-397, 2014.
- [14] KONWAR, L.J. *et al.* Towards carbon efficient biorefining: Multifunctional mesoporous solid acids obtained from biodiesel production wastes for biomass conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176-177, p. 20-35, 2015.
- [15] MALINS, K. *et al.* Esterification of rapeseed oil fatty acids using a carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from cellulose. *Applied Catalysis A: General*, v. 519, p. 99-106, 2016.
- [16] YANG, J. *et al.* Hydrothermal carbon enriched with sulfonic and carboxyl groups as an efficient solid acid catalyst for butanolysis of furfuryl alcohol. *Catalysis Communications*, v. 123, p. 109-113, 2019.
- [17] IBRAHIM, S.F. *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.
- [18] KUMAR, A.; SAINI, K.; BHASKAR, T. Hydrochar and biochar: Production, physicochemical properties and techno-economic analysis. *Bioresource Technology*, v. 310, p. 123442, 2020.

- [19] ARAUJO, R.O. *et al.* Magnetic acid catalyst produced from acai seeds and red mud for biofuel production. *Energy Conversion and Management*, v. 228, p.113636, 2021.
- [20] ARAUJO, R.O. *et al.* Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. *Energy Conversion and Management*, v. 196, p. 821–830, 2019.
- [21] SOUZA, L.K.C. *et al.* Hierarchical porous carbon derived from açai seed biowaste for supercapacitor electrode materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, p. 12148–12157, 2020.
- [22] SOUZA, L.K.C. *et al.* Utilization of acai stone biomass for the sustainable production of nanoporous carbon for CO<sub>2</sub> capture. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 25, p. e00168, 2020.
- [23] QUEIROZ, L.S. *et al.* Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. *Journal of Environmental Management*, v. 270, p. 110868, 2020.
- [24] BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309–319, 1938.
- [25] FARABI, M.S.A. *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.
- [26] FRAGA, A.D.C. *et al.* Biomass derived solid acids as effective hydrolysis catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 422, p. 248-257, 2016.
- [27] DERIS, N.H. *et al.* Study the Effect of various sulfonation methods on catalytic activity of carbohydrate-derived catalysts for ester production. *Catalysts*, v. 10, p. 638-651, 2020.
- [28] ZHANG, B. *et al.* Catalytic performance and deactivation mechanism of a one-step sulfonated carbon-based solid-acid catalyst in an esterification reaction. *Renewable Energy*, v. 164, p. 824-832, 2021.
- [29] CHEN, Y. *et al.* Consecutive preparation of hydrochar catalyst functionalized in situ with sulfonic groups for efficient cellulose hydrolysis. *Cellulose*, v. 24, p. 2743–2752, 2017.

- [30] JENIE, S.N.A. *et al.* Sulfonated magnetic nanobiochar as heterogeneous acid catalyst for esterification reaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, p. 103912, 2020.
- [31] Pan, H. *et al.* Preparation of sulfonated carbon derived from orange peel and its application in esterification. *Chemical Physics Letter*, v. 770, p. 138395, 2021.
- [32] NAKASON, K. *et al.* Characteristics of hydrochar and hydrothermal liquid products from hydrothermal carbonization of corncob. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 8, p. 199-210, 2018.
- [33] KITANO, M. *et al.* Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area. *Catalysis Letters*, v. 131, p. 242–249, 2009.
- [34] 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.
- [35] MALINS, K. *et al.* Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176–177, p. 553–558, 2015.
- [36] GARCÍA-GIL, J. *et al.* Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids. *Geoderma*, v. 121, p. 135–142, 2004.
- [37] TUMKOT, L. *et al.* Synergizing Sulfonated Hydrothermal Carbon and Microwave Irradiation for Intensified Esterification Reaction. *ACS Omega*, v. 5, p. 23542–23548, 2020.
- [38] SYAZWANI, O.N. *et al.* Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) to biodiesel using Bi-functional catalyst synthesized from waste angel wing shell (*Cyrtopleura costata*). *Renewable Energy*, v. 131, p. 187-196, 2019.
- [39] TRAN, T.T.V. *et al.* Green biodiesel production from waste cooking oil using an environmentally benign acid catalyst. *Waste Management*, v. 52, p. 367-374, 2016.
- [40] GAO, Z. *et al.* Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid. *Fuel*, v. 140, p. 669-676, 2015.
- [41] ROLDÁN, L. *et al.* Impact of sulfonated hydrothermal carbon texture and surface chemistry on its catalytic performance in esterification reaction. *Catalysis Today*, v. 249, p. 153–160, 2015.
- [42] DECHAKHUMWAT, D. *et al.* Catalytic activity of heterogeneous acid catalysts derived from corncob in the esterification of oleic acid with methanol. *Renewable Energy*, v. 148, p. 897-906, 2020.

- [43] MO, X. *et al.* Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 254, p. 332-338, 2008.
- [44] FRAILE, J.M. *et al.* Deactivation of sulfonated hydrothermal carbons in the presence of alcohols: Evidences for sulfonic esters formation. *Journal of Catalysis*, v. 289, p. 73-79, 2012.
- [45] ASPROMONTE, S.G. *et al.* Hydrolysis of cellulose to glucose by supercritical water and silver mesoporous zeolite catalysts. *Cellulose*, v. 26, p. 2471-2485, 2019.
- [46] LIN, Q. *et al.* Impact of activation on properties of carbon-based solid acid catalysts for the hydrothermal conversion of xylose and hemicelluloses. *Catalysis Today*, v. 319, p. 31-40, 2019.

## CAPÍTULO 4

### **SÍNTESE FÁCIL DO CARBONO MESOPOROSO ASSISTIDA POR ULTRASSOM**

O conteúdo do capítulo 4 corresponde ao objetivo específico de “Avaliar os parâmetros texturais do catalisador mesoporoso preparado pelo método ultrassônico”. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados no Journal Carbon Letters, 2022. Doi.org/10.1007/s42823-022-00415-w.

## 4.1 INTRODUÇÃO

Carbono mesoporoso possui propriedades físico-químicas avançadas como o ajuste da porosidade da estrutura ordenada, a alta área superficial e a elevada estabilidade química, térmica e mecânica. Tornando-o bastante versátil em suas aplicações na catálise, na eletroquímica, no armazenamento de energia, na captura de CO<sub>2</sub>, na purificação de água e na adsorção. Sua porosidade é fundamental para garantir uma performance ajustada à aplicação alvo. Ela é controlada por meio de modificações na síntese do carbono mesoporoso. Com isso, novos métodos de síntese capazes de controlar o tamanho/volume de poros acompanhada de um baixo impacto na redução da área superficial, são indispensáveis [1].

O carbono mesoporoso é produzido pelo método soft-template ou hard-template. O último consiste na preparação de um molde de sílica mesoporosa ordenada seguido do preenchimento de seus poros por precursores de carbono, que após carbonização, passam pela diluição de seus moldes por uma solução ácida/básica. Uma desvantagem deste método é o uso de moldes caros, que também aumentam o número de etapas de preparação, e por fim, o uso de produtos químicos agressivos na sua remoção [2]. O método soft-template fabrica carvão mesoporoso por meio da exploração vantajosa da interação de resinas fenólicas com um agente direcionador, o qual é removido por decomposição térmica. Há um consenso de que este caminho de síntese reduz o número de etapas de síntese além de utilizar agente direcionador biodegradável. Isso permitem o controle do tamanho/volume de poros, fácil eliminação do template e baixo custo [3].

A rota convencional usada na síntese de carbono mesoporoso é o método hidrotermal, que exige temperaturas elevadas (acima de 100°C), uso de autoclaves e longo tempo de preparação, às vezes até três dias. Por isso que ainda é intensa a pesquisa na busca por caminhos de síntese de baixo custo, com reduzidos riscos ambientais, baixo consumo de energia e que assegure uma estrutura porosa ordenada.

Sugere-se o método ultrassônico como alternativa para produzir materiais de carbono estruturados oferecendo as vantagens de síntese em curto período de tempo sob temperatura ambiente e pressão atmosférica. Neste método a eficiência dependente da frequência, da intensidade das ondas, da temperatura, do tipo de solvente e da pressão aplicada ao sistema [4]. Ao controlar cuidadosamente esses

parâmetros, otimiza-se as condições de síntese criando novos materiais com tamanho e forma de partícula ajustáveis à aplicação alvo [2]. Modificação nos parâmetros de preparo facilitam a formação de espécies químicas incluindo metais, ligas, óxidos, sulfetos, carbonetos e suporte de catalisadores.

Produção de materiais de carbono assistida por ultrassom realizada por El-Khodary et al. [5] obteve carbono poroso hierárquico 3D ativado por KOH para aplicação em supercapacitores. Ching et al. [6] também produziram celulose em hidrogel de alta área superficial ( $917 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) para remoção de azul de metileno. Ainda Zhang et al. [7] estudaram a fabricação de compósitos de nanopartículas de ouro/carbono pelo método sonoeletroquímico.

O método de preparação de materiais de carbono controla propriedades como porosidade e distribuição de sítios ativos em catalisadores. O controle da química da superfície por funcionalização com grupos ácidos melhora a interação entre os reagentes e a superfície do catalisador promovendo alta performance em reações catalíticas. Por exemplo, Tamborini et al. [8] sintetizou o carbono mesoporoso sulfonado por 48 h e obteve material de área superficial de  $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e densidade de sulfônicos  $0,39 \text{ mmol g}^{-1}$  para esterificar 60,6% de ácido oleico. Tempo de síntese semelhante foi observado por Dong et al. [9] no preparo do carbono poroso sulfonado de área superficial  $393 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e densidade de sulfônicos  $1,71 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Embora a rota convencional seja eficiente para obter catalisadores de carbono mesoporoso sulfonado com elevada área superficial e densidade de grupos sulfônicos, ela se torna menos eficiente devido ao longo tempo de preparo. Este trabalho traz como novidade a síntese de catalisador de carvão mesoporoso sulfonado assistido pelo ultrassom. O método de soft-template foi assistido por um processador ultrassônico produzindo catalisador heterogêneo aplicado na reação modelo de esterificação. O carvão mesoporoso obtido aqui possui alta área superficial (até  $549 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), alto volume de poro ( $0,83 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e distribuição de tamanho de poro uniforme (centrado em 12,1 nm). Os grupos sulfônicos tiveram sua concentração em níveis altos favorecendo o rendimento de 95% de conversão do ácido oleico.

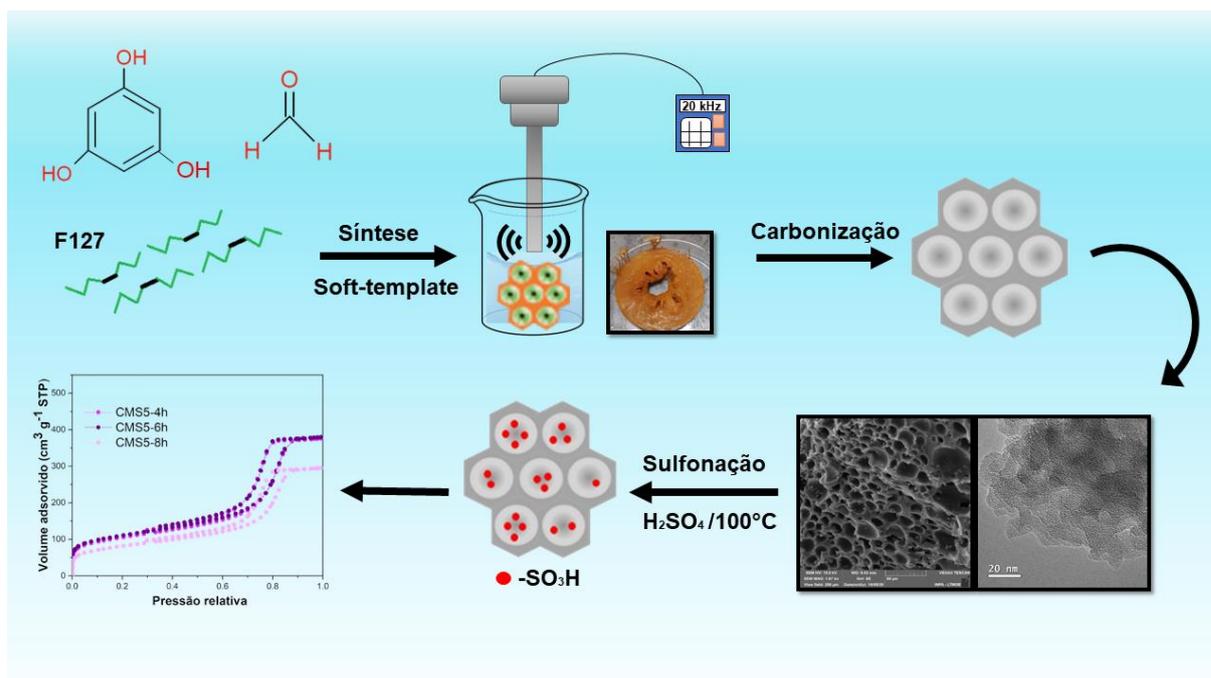
## **4.2 EXPERIMENTAL**

### **4.2.1 Síntese do carbono mesoporoso funcionalizado**

Os catalisadores de carbono mesoporoso foram sintetizados pelo método soft-template semelhante ao processo descrito nos trabalhos [10,11], veja Figura 4.1. Em resumo, floroglucinol (Sigma-Aldrich) e Pluronic F127 na proporção 1:1 (w/w) foram dissolvidos em 30 mL de solução de etanol e água na proporção de 10:9 (w/w) e mantidos sob agitação magnética à temperatura ambiente até sua diluição. Adicionou-se 0,48 mL de HCl como catalisador da reação de polimerização. Após 30 min a solução ficou com a cor rosa clara. Em seguida, adicionou-se 7,5 mL de formaldeído a esta solução. A mistura foi submetida ao ultrassom usando um processador ultrassônico (Sonics & Materials, INC, modelo VC 505) operando a 20 kHz e equipado com uma sonda de titânio sólido de alta intensidade. A amplitude das ondas ultrassônicas variou de 20 a 80%, com ciclo de trabalho (ON por 2 s e OFF por 1 s). O tempo de exposição ao ultrassom foi de 15 min até 60min. Observou-se a formação de uma resina que foi separada da fase líquida e mantida por uma noite na capela.

A amostra foi tratada termicamente em um forno tubular Thermo Scientific usando o programa de temperatura descrito a seguir: a temperatura foi aumentada da temperatura ambiente para 180 °C (taxa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>) e mantida a 180 °C por 5 h; em seguida, a temperatura foi aumentada de 180 para 400 °C (taxa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup>) e imediatamente após atingir 400 °C foi aumentada para a temperatura final (500 ou 600 °C) usando 5 °C min<sup>-1</sup> de taxa de aquecimento. O material foi mantido na temperatura final por 2h e, subsequentemente, deixado esfriar até temperatura ambiente. Por fim o material de carbono foi funcionalizado na proporção de 1 g de amostra para 10 mL de ácido sulfúrico concentrado sob agitação magnética a 100 °C com tempo de 2 h até 8 h. A mistura foi então filtrada e lavada com água destilada até que nenhum íon sulfato estivesse presente, o que foi detectado com solução de BaCl<sub>2</sub>. Por fim, a amostra foi seca a 100 °C por 12 h.

As amostras de catalisadores sulfonados foram denominadas CMSx-y, onde CM representa o carbono mesoporoso, x representa a variação da temperatura de carbonização (400, 500 e 600 °C) e y está relacionado ao tempo de sulfonação. O termo S é incluído apenas após a sulfonação e o termo (R) está relacionado ao catalisador reciclado por quatro ciclos de reação. Por exemplo, CMS5-4-R é a nomenclatura para a amostra de carvão mesoporoso carbonizada a 500 °C, funcionalizada com ácido sulfúrico por 4 h e reutilizada em quatro ciclos de reação.



**Figura 4. 1.** Esquema ilustrativo da síntese do catalisador ácido de carbono mesoporoso preparado pelo método ultrassônico.

#### 4.2.2 Caracterização dos catalisadores

As imagens de microscópio eletrônico de varredura foram obtidas por Vega 3, Tescan acoplado a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS; INCA energy, United Kingdom). Os espectros de infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro (FT-IR; modelo Cary 630, Agilent) em modo transmitância na faixa de varredura  $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ . A análise termogravimétrica (TG; modelo TGA Q500, Shimadzu) foi realizada no intervalo da temperatura ambiente até  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e fluxo de nitrogênio de  $100\text{ mL min}^{-1}$ . As medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS; modelo VSW HA-100) utilizou radiação  $\text{Al K}\alpha$  ( $h\nu=1486,6\text{ eV}$ ). O ajuste da curva foi realizado usando modelagem gaussiana, e a pressão durante as medições foi mantida abaixo de  $6\times 10^{-8}$  mbar. A acidez do catalisador foi determinada pelo método de titulação ácido-base usando uma solução de NaOH  $0,05\text{ M}$  e fenolftaleína como indicador, conforme relatado por Araujo et al. [12]. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram medidas a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  por um analisador volumétrico (modelo Belsorp Max, MicrotracBel). As amostras não sulfonadas foram tratadas a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 h. As

amostras sulfonadas foram desgaseificadas em vácuo a 120 °C por 2h. A área superficial específica foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) com base nos dados de adsorção na faixa de pressão relativa de 0,05–0,15 p/p<sub>0</sub>. A distribuição de tamanho de poros foi calculada pelo modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e o volume total de poros ( $V_t$ ) foi estimado a partir da quantidade adsorvida na pressão relativa p/p<sub>0</sub> de 0,99.

#### **4.2.3 Aplicação do catalisador em reação catalítica ácida**

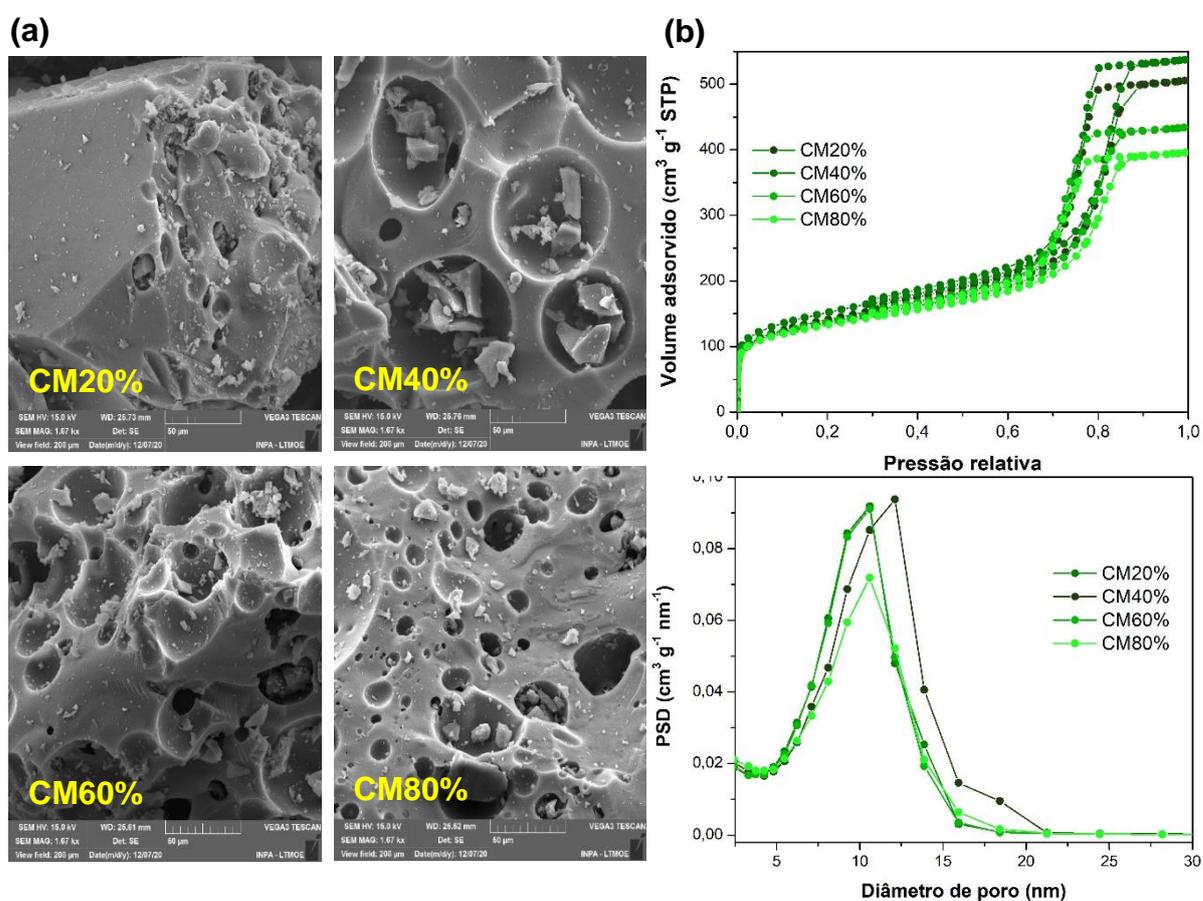
A esterificação do ácido oleico e metanol foi selecionada como reação de teste. Os experimentos catalíticos foram realizados em um reator de bancada de alta pressão (modelo mini Compact 5500, Parr Instrument Company). A esterificação foi conduzida sob as condições de razão molar de metanol e ácido oleico 12:1, 5% de carregamento do catalisador, temperatura de 100 °C e tempo de 1 h. No final da reação, o catalisador sólido foi separado do meio reacional por filtração, e a fase líquida foi aquecida a 120 °C para remover os subprodutos (metanol e água) da mistura. O catalisador recuperado foi lavado com n-hexano por três vezes, seco a 100 °C por 12 h e reutilizado na próxima reação de ciclo. Após cada reação, o índice de acidez do ácido oleico e do produto oleato de metila foram calculados de acordo com o padrão AOCS 5a-40 e a conversão do ácido oleico foi determinada conforme o método padrão europeu EN 14.103 [13] (Equação 2.2).

### **4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **4.3.1 Influência da amplitude e do tempo de ultrassom no preparo do carbono mesoporoso**

A polimerização do floroglucinol com formaldeído foi acelerada por tratamento com irradiação ultrassom. O floroglucinol foi escolhido por possuir três grupos hidroxilas altamente reativos capazes de formar ligações covalentes para formação de uma estrutura polimérica rígida [14]. Os parâmetros operacionais de amplitude e tempo foram otimizados para gerar uma estrutura de poros ordenada. A influência desses dois parâmetros foi investigada usando as técnicas de MEV e adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (veja Figuras 4.1 e 4.2).

As imagens de MEV (Figura 4.1a) mostram que as amostras de carbono mesoporoso obtido com amplitude de 20% por 1 h (CM20%) são de superfície lisa e com pequenos poros (macroporos). O aumento da amplitude para 40% (CM40%) favoreceu o alargamento dos poros da estrutura. Utilizando amplitude de 60% (CM60%) observou-se uma superfície com poros de tamanhos diferentes e bem difusos. Na amplitude de 80% (CM80%) tem-se uma superfície lisa irregular e surgimento de maior quantidade de poros menores. As amostras CM40%, CM60% e CM80% polimerizaram-se totalmente em 30 min sob irradiação ultrassônica.



**Figura 4. 2.** Efeito da variação de amplitude ultrassônica no preparo do carbono mesoporoso. (a) Imagens de MEV e (b) Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição de tamanho de poros por BJH.

A formação de poros na superfície do catalisador foi confirmada com os dados de área superficial, distribuição de tamanho de poros e volume de poros calculados a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (Figura 4.1b). Foi encontrado uma

estrutura hierárquica de poros, ou seja, com poros na região de microporos, mesoporos e macroporos em todas as amostras de carbono estudadas aqui. De acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas são do tipo IVa com histerese do tipo H1 refletindo a estrutura mesoporosa encontrada para os materiais de carbono sintetizados. A isoterma apresentou inflexão bem acentuada em pressão relativa  $p/p_0$  0,77, indicativo de condensação capilar dentro de poros uniformes de geometria cilíndrica [15,16].

Na isoterma de dessorção o fenômeno de evaporação capilar não apresentou atraso na evaporação de nitrogênio líquido indicando que não há impedimento na saída desse gás, isto é, que o poro cilíndrico não apresenta boca de garrafa. Também foi notado um leve aumento da quantidade de nitrogênio (ca.  $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  STP) adsorvido em pressão relativa abaixo de  $p/p_0$  0,1 sugerindo a existência de microporos na estrutura de poros. A contribuição de microporos para o volume total foi de 11,5%; 13,7%; 17,5% e 19,6% para as amostras CM20%, CM40%, CM60% e CM80%, respectivamente; o volume de microporos permaneceu dentro do esperado para o carbono mesoporoso sintetizado por soft-template.

Existiu uma diminuição da contribuição de mesoporos para o volume total passando de 88,5%; 86,3%; 82,5% e 80,4% para as amostras CM20%, CM40%, CM60% e CM80%, respectivamente. As curvas PSD ilustram um tamanho de mesoporo uniforme centrado em 12 nm com leve deslocamento para tamanhos de poros menores; isto está em concordância com a histerese do tipo H1 que é apresentada para materiais com estreito tamanho de mesoporos uniformes.

Os parâmetros de adsorção calculados para os catalisadores estudados estão reunidos na Tabela 4.1. O aumento da amplitude provocou uma leve diminuição da área superficial passando de  $549 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para  $480 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para as amostras CM40% e CM80%, respectivamente. Enquanto o volume de mesoporos reduziu de  $0,73 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (CM40%) para  $0,51 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (CM80%), comprovando que amplitude acima de 60% não favorece a formação de mesoporos. Assim, a amostra de 40% de amplitude submetido por um 1 h de sonicação obteve melhores parâmetros de adsorção e foi escolhida para o estudo da variação do tempo de síntese.

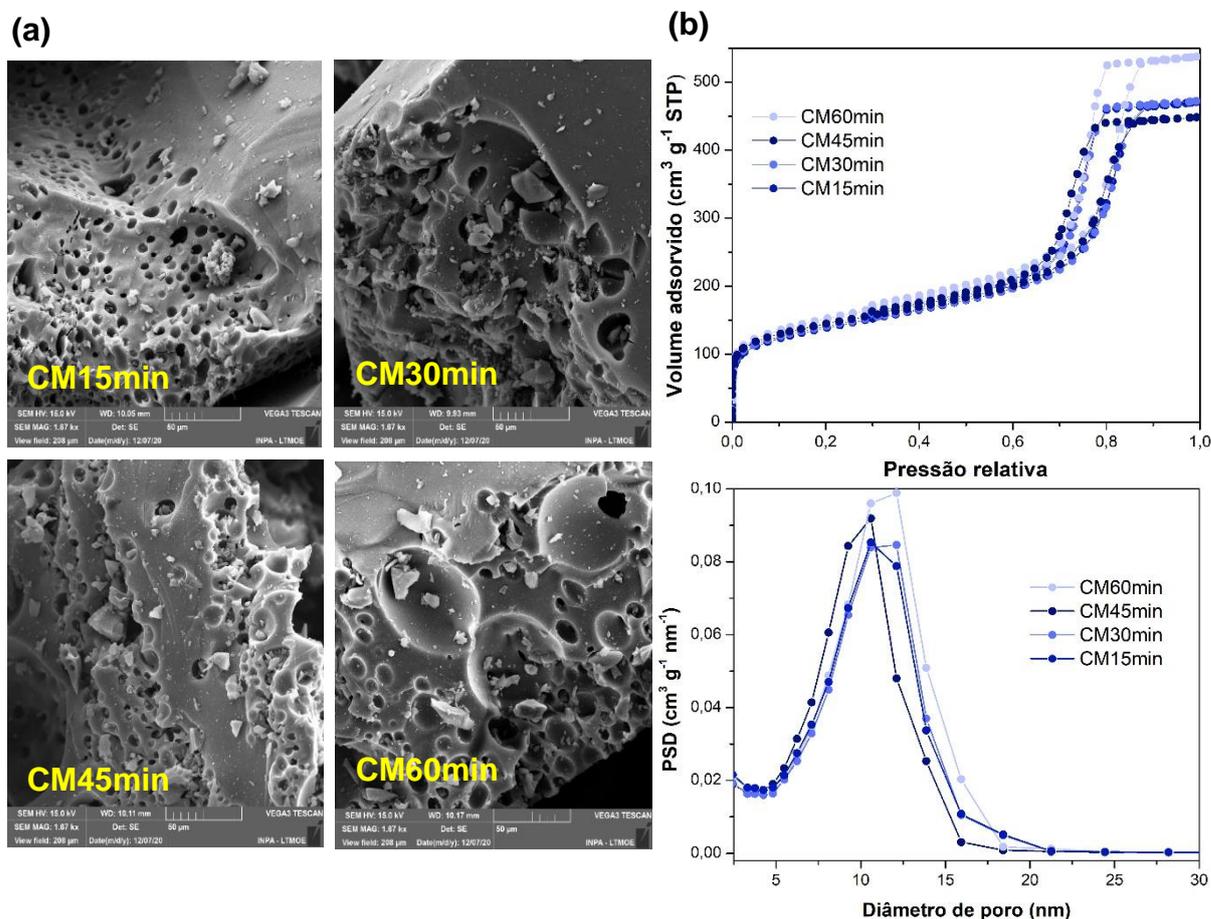
**Tabela 4. 1.** Parâmetros texturais determinados por adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> dos materiais de carbono mesoporoso sintetizados sob diferentes condições.

Amostra	S <sub>BET</sub>	V <sub>t</sub>	V <sub>mi</sub>	V <sub>me</sub>	W <sub>e</sub>
CM20%	505	0,78	0,09	0,69	12,1
CM40%	549	0,83	0,10	0,73	12,1
CM60%	494	0,67	0,10	0,57	10,6
CM80%	480	0,61	0,10	0,51	10,6
CM60min	549	0,83	0,10	0,73	12,1
CM45min	524	0,69	0,11	0,59	10,6
CM30min	510	0,73	0,10	0,63	12,1
CM15min	500	0,73	0,10	0,60	10,6
CM4	544	0,73	0,10	0,63	10,6
CM5	549	0,83	0,10	0,73	12,1
CM6	557	0,69	0,13	0,56	10,6
CM7	495	0,71	0,09	0,62	9,3
CM9	298	0,57	0,02	0,55	9,3

S<sub>BET</sub> – área superficial (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>); V<sub>t</sub> – volume total de poros (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>); V<sub>mi</sub> = V<sub>t</sub> - V<sub>me</sub> - volume de microporos; V<sub>me</sub> - volume de mesoporos (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>); W<sub>e</sub> – tamanho de mesoporos (nm) no máximo PSD.

Nos tempos de síntese de 15 min e de 60 min observou-se variação insignificante na morfologia da superfície das amostras (Figura 4.2a) tendo em vista que a polimerização já alcançou o equilíbrio em 30 min de irradiação ultrassônica. Todas as amostras de materiais de carbono apresentadas na Figura 4.2a exibiram morfologia de superfície lisa irregular e predominância de macroporos. As amostras denominadas CM15min, CM30min, CM45min e CM60min apresentam estrutura hierárquica de poros contendo microporos, mesoporos e macroporos.

Com o aumento do tempo ultrassônico, a área superficial aumentou de  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (CM15min) para  $549 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (CM60min), enquanto o aumento no volume de mesoporo foi irrelevante. Os melhores parâmetros de adsorção foram encontrados para amostra CM60min, preparada na amplitude de 40%.



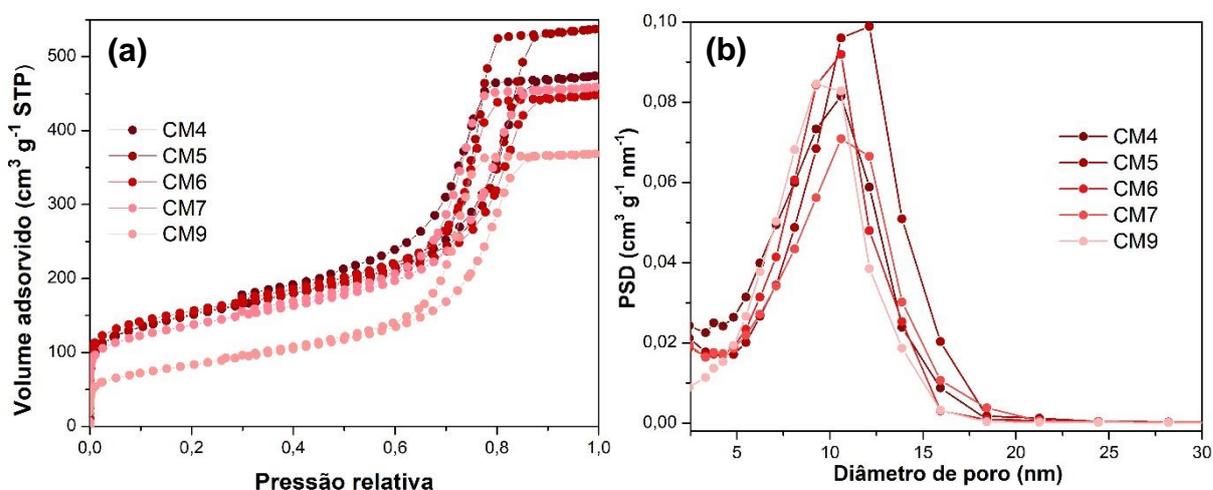
**Figura 4. 2.** Efeito da variação do tempo ultrassônico no preparo do carbono mesoporoso. (a) Imagens de MEV e (b) Isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  e distribuição de tamanho de poros por BJH.

A amplitude é o parâmetro mais importante a ser avaliado pois ele controla a quantidade de energia transmitida para a reação química [17]. A partir da conversão da energia elétrica em energia mecânica vibratória pela sonda, criam-se ondas de pressão sobre o líquido gerando uma série alternada de compressão e rarefação no meio da reação. Séries sucessivas desse fenômeno geram bolhas de cavitação que se expandem na fase de rarefação e implodem-se na compressão. Após atingir um ponto crítico as bolhas de cavitação entram em colapso liberando grandes

quantidades de energia em nanosegundos. Estima-se que a temperatura possa chegar em torno de 5.000 K com pressão no momento do colapso de 2.000 atm. As altas pressões e temperaturas causam a ruptura da estrutura e a organização de novas estruturas [18,19].

#### 4.3.2 Influência da temperatura de carbonização e da funcionalização com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no preparo do carbono mesoporoso

A amostra de carbono mesoporoso preparada em amplitude de 40% por 1 h (CM40%) foi carbonizada nas temperaturas de 400 a 900 °C, a fim de avaliar a influência da temperatura no desenvolvimento da estrutura hierárquica. De acordo com os dados extraídos das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (Figura 4.3), todas isotermas permanecem do tipo IVa indicativo da presença de estrutura hierárquica de microporos e mesoporos (veja Tabela 4.1).



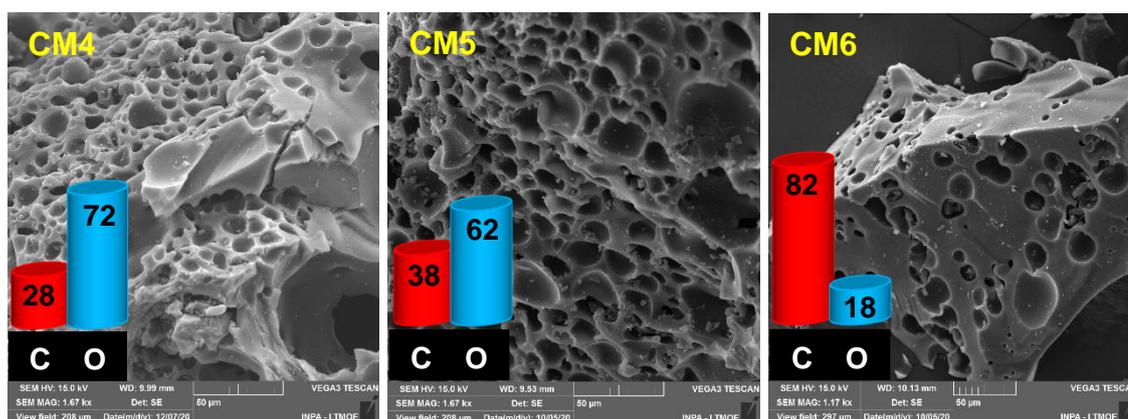
**Figura 4. 3.** Efeito da temperatura de carbonização no preparo do carbono mesoporoso. (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e (b) distribuição de tamanho de poros por BJH.

O aumento da temperatura de tratamento térmico favoreceu a destruição da estrutura mesoporosa, tornando-a mais enrijecida. Uma substancial diminuição da área superficial foi alcançada chegando à uma perda de 54% de perda na temperatura de 900 °C. Enquanto os volumes de microporo e mesoporo ficam praticamente constantes. A distribuição de tamanho de poro seguiu a mesma tendência descrita

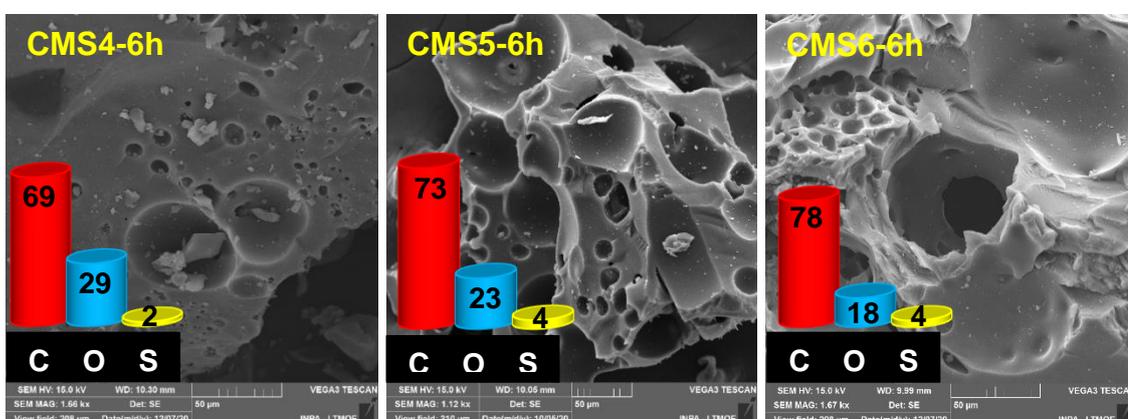
para a área superficial diminuindo com até o tamanho de poro de 9,3 nm para a amostra de carbono tratada a 900 °C. O tratamento térmico da resina polimérica em temperaturas acima de 600 °C favorece a destruição do ordenamento dos poros, tal como observado por Tang et al. [20].

As imagens de MEV do carbono mesoporoso em diferentes temperaturas de carbonização (Figura 4.4a) são um indício da presença de microporos e mesoporos. Assim, a temperatura de carbonização de 500 °C foi escolhida como ideal para preparar as amostras de catalisadores de carbono mesoporoso sulfonado. Sabe-se que a presença de microporos favorece altas áreas superficiais enquanto que a presença de mesoporo aprimora a transferência de massa dificultada pela natureza microporosa dos materiais de carbono em reações catalíticas [21]. Entretanto, o seu uso em catálise depende da funcionalização com grupos ácidos, isto é, sua atividade catalítica decorre da densidade dos sítios ácidos de Brønsted [14].

(a)



(b)



**Figura 4. 4.** Imagens de MEV das amostras de carbono mesoporoso (a) antes da sulfonação e (b) após a sulfonação.

Sabendo disso, funcionalizou-se o carbono mesoporoso preparado no ultrassom com grupos ácidos, preservando a estrutura mesoporosa. Após a funcionalização a morfologia da superfície modificou-se (Figura 4.4b), indicando uma certa deformação provocada pelo ataque do ácido sulfúrico.

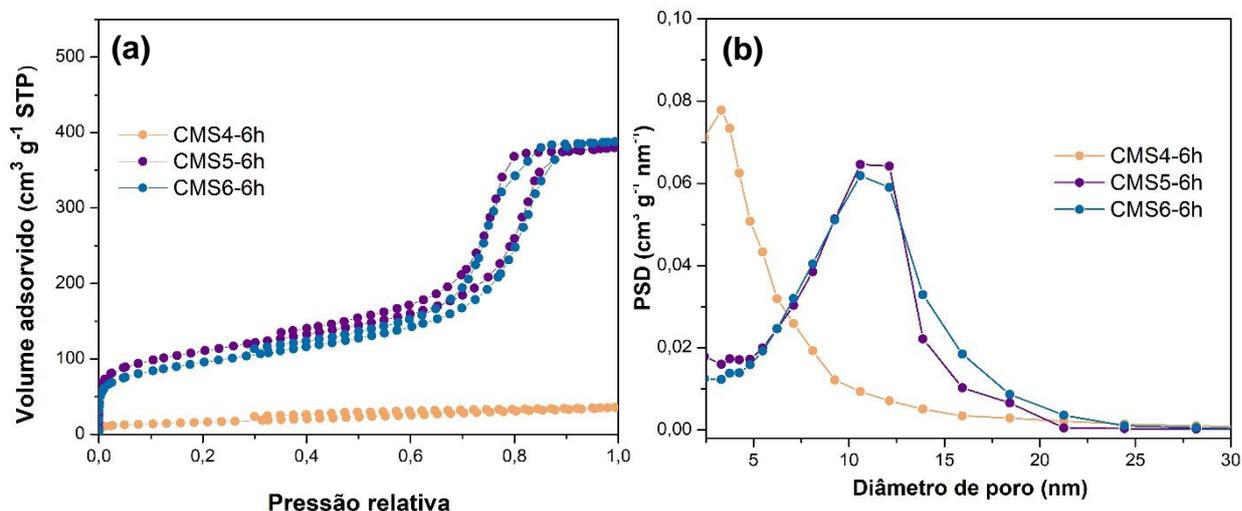
Em relação a composição química dos catalisadores, a análise de EDS (Figura 4.4b) confirmou os sinais de C, O e S nas amostras CMS4-6h, CMS5-6h e CMS6-6h. As amostras CM4 e CM5 têm maior composição de oxigênio do que carbono, enquanto na amostra CM6 acontece o inverso devido a temperatura elevada na qual foi tratada. Após a funcionalização com ácido sulfúrico, a quantidade de carbono aumentou e a de oxigênio diminuiu. O enxofre foi acrescido nas amostras sulfonadas confirmando a eficácia do método de funcionalização no ancoramento do grupo —SO<sub>3</sub>H à superfície do carbono mesoporoso, além do mais os resultados comprovam a natureza ácida do catalisador e estão em concordância com os resultados do XPS e FTIR.

A amostra CMS4-6h apresentou maiores mudança na morfologia da superfície, descrita como lisa e poucos poros. Esta observação foi confirmada pela análise de adsorção de N<sub>2</sub> (Figura 4.5 e Tabela 4.2), a qual mostra a área superficial não excedendo 1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e volume total desprezível, indicando a perda total da estrutura mesoporosa. Com base nos valores do rendimento da reação de esterificação descrito na Tabela 4.2, ficou claro que a atividade do catalisador CMS4-6h sobre a esterificação do ácido oleico dependeu da densidade dos grupos sulfônicos, e mostrou-se independente das propriedades texturais estudadas aqui [14,22].

A carbonização a 500 °C (CMS5-6h) apresentou melhor resultado de área superficial (Figura 4.5a) com redução de apenas 26% no valor da área superficial em comparação a amostra tratada termicamente a 400°C. A conversão do ácido oleico atingiu máximo de 95% para CMS5-6h. Isso pode ser atribuído a pequena variação nas propriedades texturais, as quais contribuíram para melhor interação entre os poros e os sítios ativos durante a adsorção do ácido oleico. Por um lado, para a amostra CMS6-6h a redução foi ainda maior chegando a 38% de perda de área superficial (CM6 tinha área superficial 557 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e após sulfonação ficou com 343 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

Todas as amostras permaneceram com quase 87% da porosidade na faixa de mesoporos (Figura 4.5b) e a ordenação dos mesoporos ainda se manteve como mostrado nas imagens do TEM (Figura 4.8b). Apesar dos efeitos nos parâmetros

texturais causados pela funcionalização, os resultados apresentados aqui são superiores à de outros catalisadores ácido sólidos como Amberlyst-15, Nafion NR50 e  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e sílicas mesoporosas [23].



**Figura 4. 5.** Efeito da sulfonação no preparo do catalisador ácido de carbono mesoporoso. (a) Isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  e (b) distribuição de tamanho de poros por BJH.

#### 4.3.3 Influência do tempo de sulfonação no preparo do carbono mesoporoso

O catalisador carbonizado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (CMS4-6h) teve suas propriedades texturais drasticamente reduzidas após funcionalização com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e, por conseguinte o estudo da variação do tempo de sulfonação foi realizado apenas nas amostras carbonizadas a  $500$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . As amostras CMS5-6h e CMS6-6h converteram o ácido oleico em éster em até 95% (Tabela 4.2) mantendo-se com estrutura mesoporosa.

O sucesso na etapa de sulfonação é visto nos resultados das isothermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  (Figura 4.6) e nos valores de rendimento da reação de esterificação (Tabela 4.2). O aumento do tempo de sulfonação de 4 h para 8 h não alterou significativamente as propriedades texturais dos catalisadores (Figura 4.6a-b). No entanto a amostra CMS5-4h apresentou pequena diminuição na conversão do ácido oleico (80%) em comparação a amostra CMS5-6h (95%). A densidade do grupo sulfônico da amostra CMS5-4h foi de apenas  $1,0\text{ mmol g}^{-1}$ , o que pode ser devido à

sua menor área superficial. Sugerindo que a redução na conversão foi pela combinação dos impactos da área superficial ( $364 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e densidade de sítios ácidos [24].

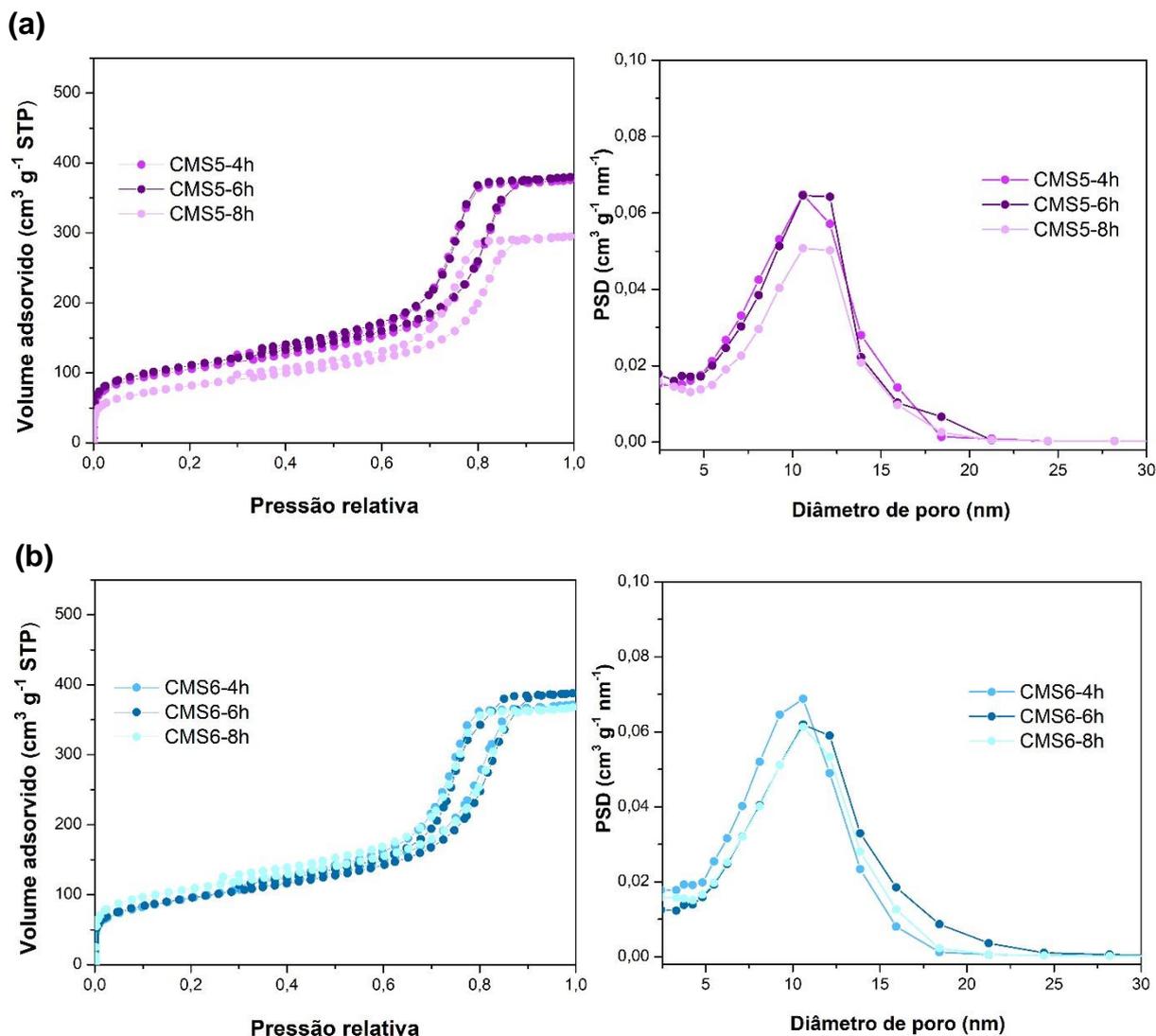
**Tabela 4. 2.** Parâmetros texturais e atividade catalítica dos catalisadores ácidos de carbono mesoporoso.

Carbono	$S_{\text{BET}}$	$V_t$	$V_{\text{mi}}$	$V_{\text{me}}$	$W_e$	$-\text{SO}_3\text{H}$	Conversão (%)
CMS4-6h	58	0,06	0,02	0,04	3,3	0,9	75
CMS5-4h	364	0,58	0,07	0,52	10,6	1,0	80
CMS5-6h	402	0,59	0,07	0,51	10,6	1,6	95
CMS5-8h	295	0,46	0,05	0,41	10,6	2,3	92
CMS6-4h	344	0,57	0,04	0,53	10,6	1,7	94
CMS6-6h	343	0,60	0,05	0,55	10,6	1,5	93
CMS6-8h	365	0,58	0,09	0,49	10,6	1,4	88

$S_{\text{BET}}$  – área superficial ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ );  $V_t$  – volume total de poros ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ );  $V_{\text{mi}} = V_t - V_{\text{me}}$  - volume de microporos;  $V_{\text{me}}$  - volume de mesoporos ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ );  $W_e$  – tamanho de mesoporos (nm) no máximo PSD; densidade  $-\text{SO}_3\text{H}$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ).

Percebeu-se que a sulfonação do carbono mesoporoso por 8 h não preservou a estrutura mesoporosa, verificado pelo decaimento no valor da área superficial para  $295 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (CMS5-8h). Essa alteração pode ser atribuída ao teor relativamente alto de grupos ácidos introduzidos nos canais dos poros da estrutura do carbono, já que a densidade dos grupos sulfônicos aumentou de  $1,6 \text{ mmol g}^{-1}$  (CMS5-6h) para  $2,3 \text{ mmol g}^{-1}$  (CMS5-8h) [2]. Nesse caso o rendimento da reação foi favorecido pela densidade dos grupos sulfônicos. Para as amostras CMS6-4h, CMS6-6h e CMS6-8h (Figura

4.6b) não houve variação expressiva nos dados de parâmetros texturais resumidos na Tabela 4.2.



**Figura 4. 6.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição de tamanho de poros por BJH para análise do efeito do tempo de sulfonação no preparo do catalisador ácido de carbono mesoporoso carbonizado (a) 500 °C e (b) 600 °C.

A partir dos resultados, a conversão do ácido oleico em éster pelas amostras tratadas com ácido sulfúrico a 100 °C por 6 h (CMS5-6h e CMS6-6h) foram ligeiramente superiores as demais. Deve-se considerar que o aumento da temperatura de sulfonação para 120 °C não favoreceu os resultados apresentados na Tabela 4.2. Além disso o uso de temperaturas mais alta não são favoráveis para os custos de

processos em larga escala. Os resultados encontrados estão em concordância com muitos trabalhos da literatura que relatam decaimento significativo das propriedades texturais após o tratamento ácido [25].

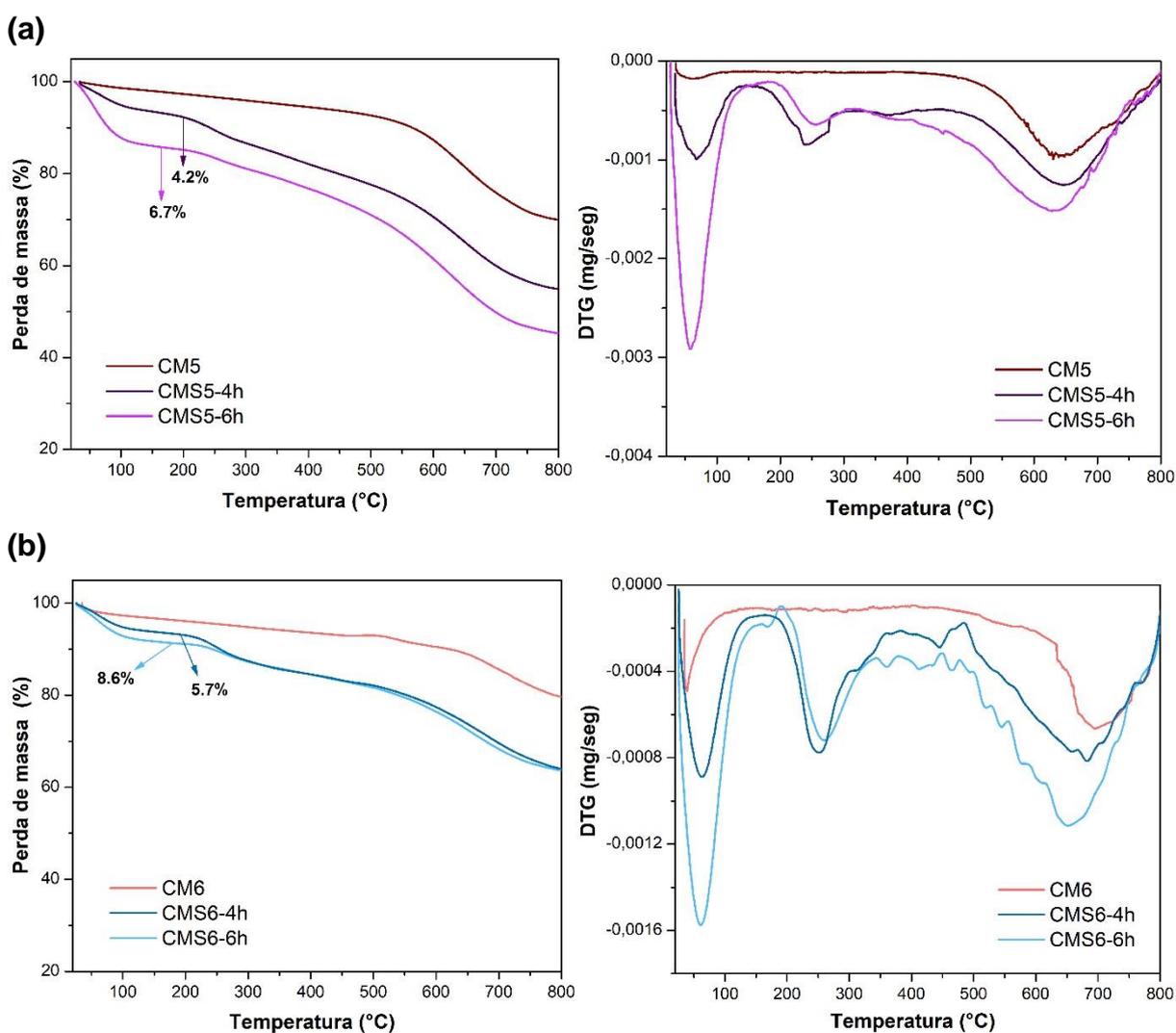
A análise termogravimétrica dos catalisadores carbonizados a 500 e 600 °C foi usada para estimar aproximadamente o nível de funcionalização do material, levando em consideração a quantidade das três fases de perdas de massa durante o aquecimento. As curvas de DTG das amostras sulfonadas (ver Figura 4.7a-b) mostram precisamente as regiões de temperatura nas quais ocorreram as perdas máximas de massa. A primeira perda foi no intervalo de 30 a 144 °C atribuída à dessorção da molécula de água. A segunda perda começou em 170 °C provocada pela decomposição de grupos sulfônicos. A perda de peso subsequente acontece acima de 450 °C devido a ruptura das ligações poliméricas.

Observe a ausência da segunda perda de massa para as amostras não sulfonadas (CM5 e CM6). Isso é mais uma confirmação da eliminação de grupos sulfônicos fortemente ligados à superfície do catalisador nesta temperatura. A ordem crescente de perda de massa para  $-\text{SO}_3\text{H}$  foi de 4,2% e 6,7% para as amostras CMS5-4h e CMS5-6h, respectivamente. Enquanto para as amostras CMS6-4h e CMS6-6h foram 5,7% e 8,6%, respectivamente. Esses valores estão em concordância com resultados encontrados para a densidade dos grupos sulfônicos (Tabela 4.2) e XPS (Figura 4.9). A inserção do grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  por 6 h deslocou a curva para temperaturas mais alta (200° C). De acordo com dados da literatura, isso é típico para materiais de carbono mesoporoso sulfonado [2].

Esses resultados indicam que todos os catalisadores sintetizados aqui são termicamente estáveis abaixo de 170 °C, sugerindo que o material não seja submetido a temperaturas acima de 170 °C para evitar comprometer o rendimento da reação de esterificação. Resultados semelhantes foram encontrados para catalisadores ácidos de polímeros mesoporosos [23,26].

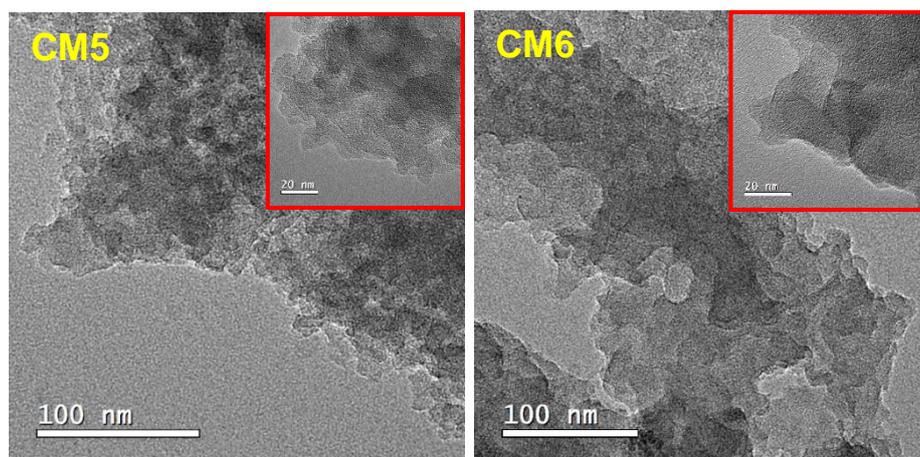
Para confirmar ainda mais a existência de estrutura mesoporosa nos catalisadores, CMS5-6h e CMS6-6h foram caracterizados por TEM. As imagens das amostras não sulfonadas CM5 e CM6 (Figura 4.8) exibem morfologia porosa organizada. Após a etapa de sulfonação a organização estrutural foi conservada para a amostra CMS5-6h, enquanto para CMS6-6h houve uma pequena desordem nos poros, essas observações são sustentadas pelos dados de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  (Figura 4.6a-b). Precisa ser destacado a estabilidade térmica notavelmente alta

desses materiais sintetizados pelo ultrassom, o qual mostrou-se superior a outros carbonos mesoporosos sintetizados pelo método tradicional, onde foi relatada retração estrutural significativa após o tratamento com ácidos e modificações nas propriedades texturais [15,27].

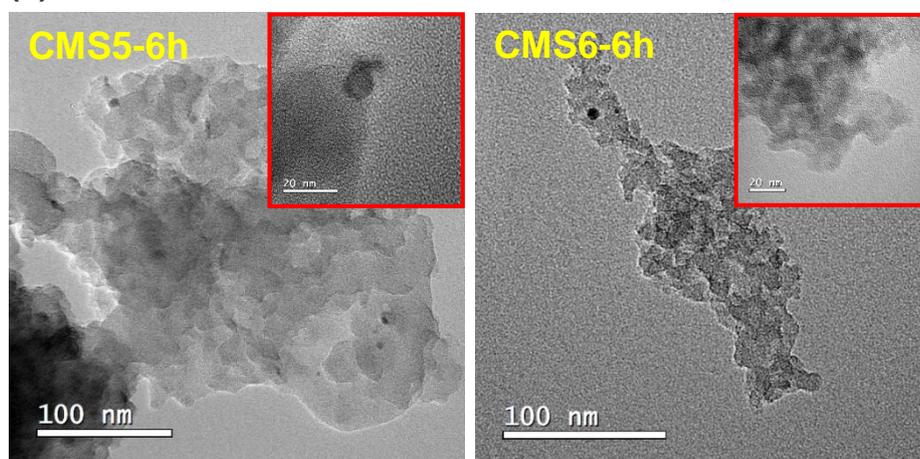


**Figura 4. 7.** Espectros de TGA-DTG para análise do efeito do tempo de sulfonação no preparo do catalisador ácido de carbono mesoporoso carbonizado (a) 500 °C e (b) 600 °C.

(a)



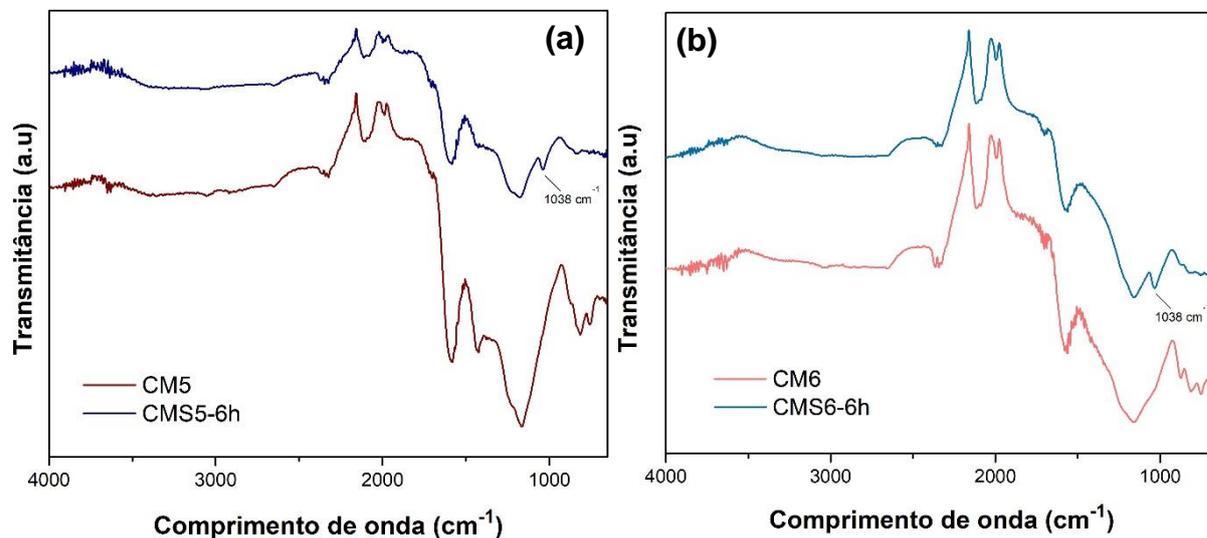
(b)



**Figura 4. 8.** Imagens TEM das amostras de carbono mesoporoso (a) antes da sulfonação e (b) após a sulfonação.

O tipo de grupos funcionais formados na superfície do catalisador foi determinado por espectroscopia no infravermelho. Os espectros de FT-IR das amostras sulfonadas e não sulfonadas são mostrados na Figura 4.9. As amostras CM5, CM6, CMS5-6h e CMS6-6h têm bandas de absorção comum em  $2345\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à ligação C=C; e  $1429\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao modo vibracional da ligação C-H, ambos presentes na estrutura do carbono mesoporoso. O pico em  $1157\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento vibracional assimétrico C-H e C-O-C do surfactante F127 [15]. A banda de absorção em  $1698\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a ligação C=O presente no ácido carboxílico (—COOH), o que é um indicativo da presença de grupos ácidos. O pico de absorção característico da ligação C-S em  $1038\text{ cm}^{-1}$  apareceu após

o tratamento de sulfonação, indicativo da presença de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  covalentemente ligados à estrutura do precursor de carbono [8].



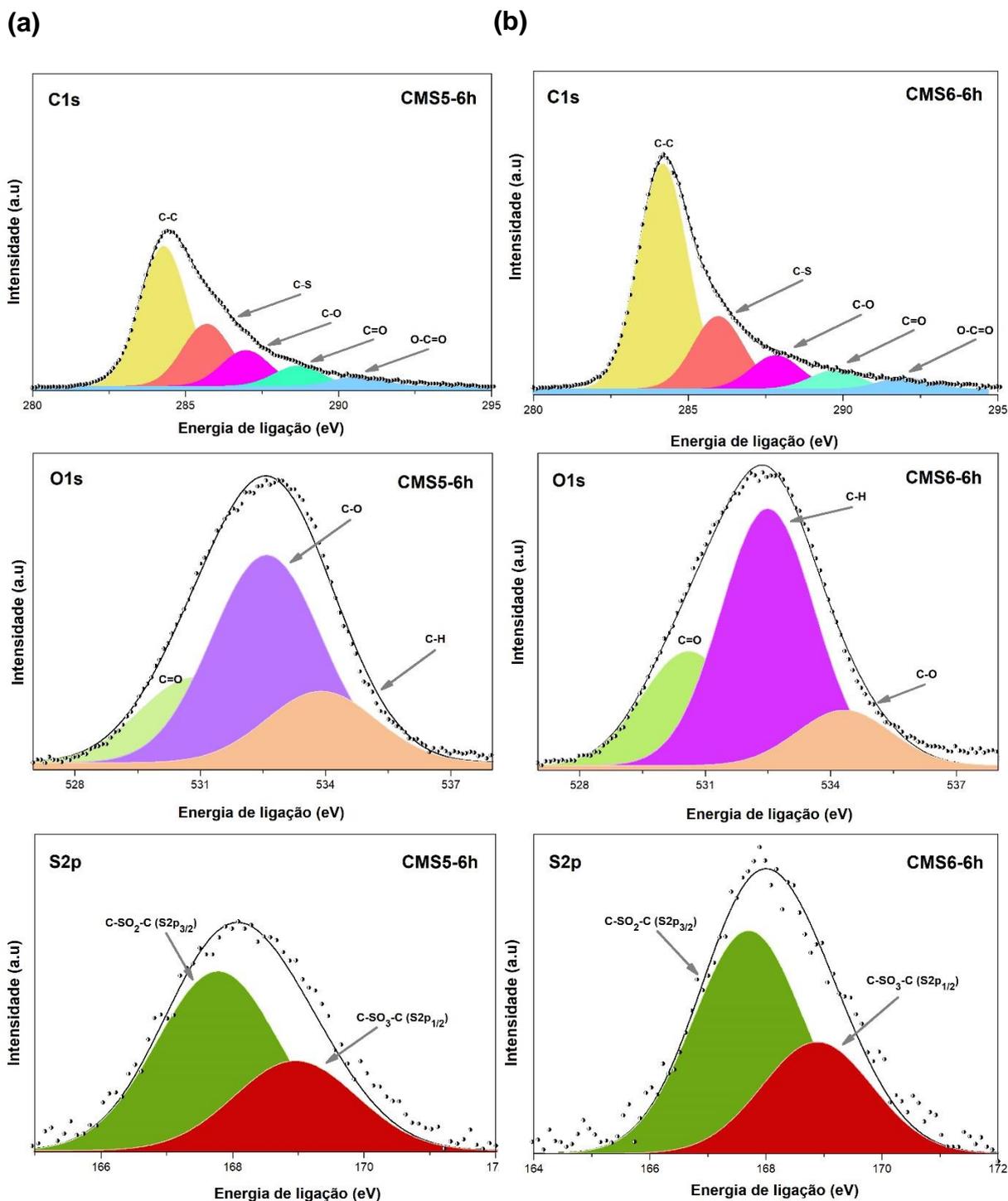
**Figura 4. 9.** Espectros FT-IR do catalisador ácido de carbono mesoporoso carbonizado (a) 500 °C e (b) 600 °C.

As amostras sulfonadas CMS5-6h e CMS6-6h (Figura 4.10) apresentam picos atribuídos aos sinais de C1s, O1s e S2p característicos da existência de C, O e S na forma elementar. Estima-se composição de C(75,1%), O(23,4%) e S(3,2%). Esses resultados estão de acordo com a análise EDS (Figura 4.4b).

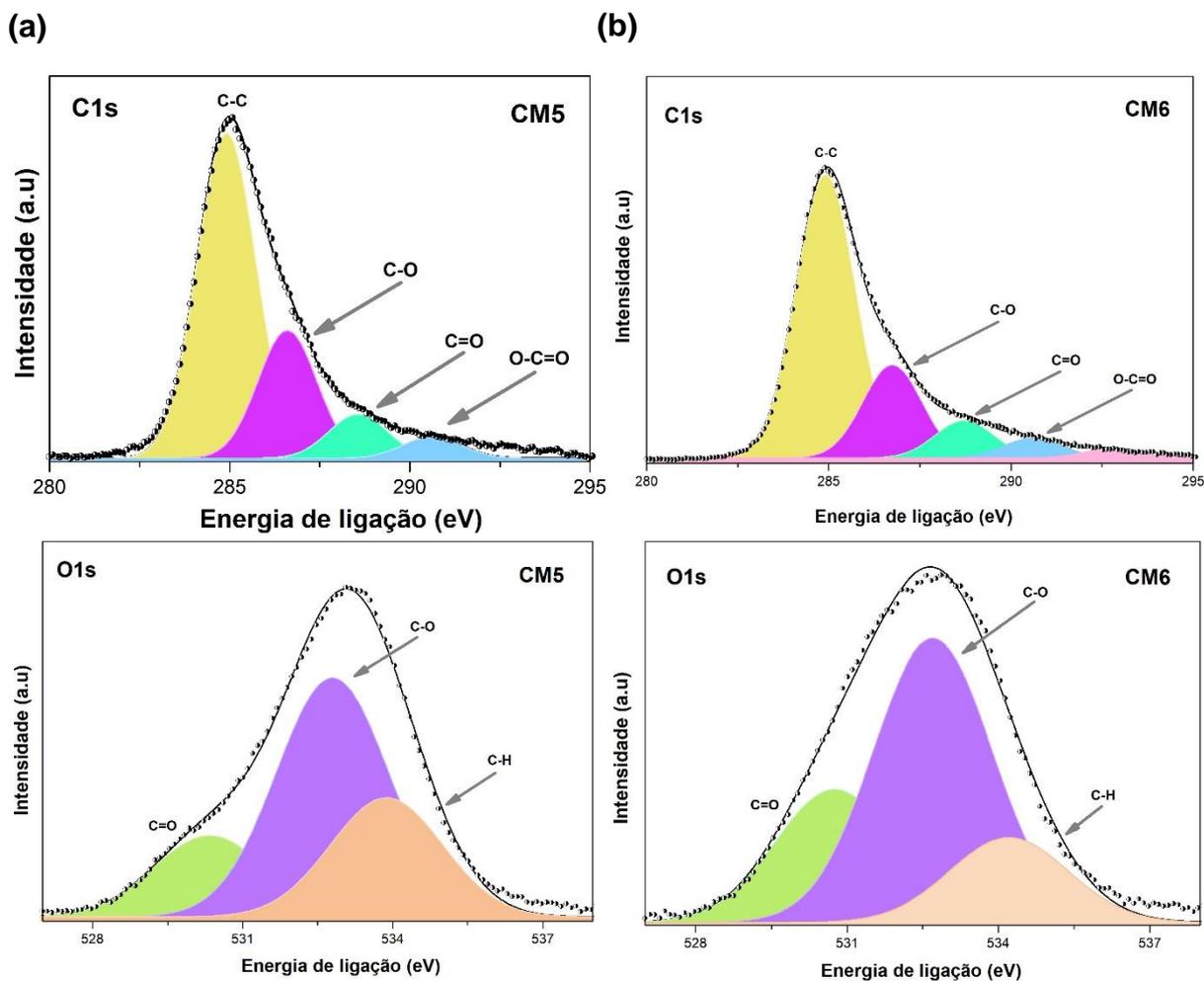
Os espectros de C1s para todas as amostras têm em comum os tipos de ligações C–C, C–O, C=O e O–C=O nas energias de ligação em 284,5; 287; 288,9 e 290,8 eV, respectivamente (ver espectros das amostras CM5 e CM6, Figura 4.11). As amostras sulfonadas têm um pico a mais, característico da ligação C–S em energia de ligação de 285,8 eV [28]. Já os espectros O1s mostram três picos de energia de ligação de 530,3; 532,8 e 533,9 eV atribuídos às ligações C=O, C–O e O–H respectivamente. Todas as ligações descritas anteriormente são típicas de materiais carbonáceos com superfícies poliaromáticas [29].

As amostras sulfonadas diferem-se da não sulfonada pela presença do elemento enxofre. O pico do S2p<sub>3/2</sub> em 167,8 eV representa a ligação C–SO<sub>2</sub>–C e o pico S2p<sub>1/2</sub> em 168,9 eV é atribuída a ligação C–SO<sub>3</sub>–H. Os resultados de XPS

sugerem que o enxofre existe na superfície do carbono principalmente como grupos sulfônicos.



**Figura 4. 10.** Espectros XPS do catalisador ácido de carbono mesoporoso carbonizado (a) 500 °C e (b) 600 °C.



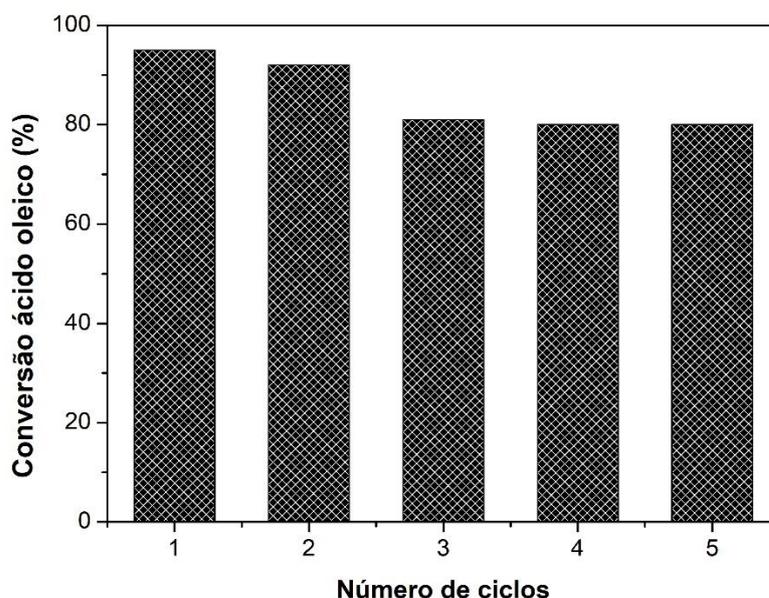
**Figura 4. 11.** Espectros XPS do carbono mesoporoso carbonizado (a) 500 °C e (b) 600 °C.

#### 4.3.4 Condições otimizadas para conversão do ácido oleico em éster metílico.

No presente estudo, a máxima conversão do ácido oleico foi de 95% pela amostra CMS5-6h. Os resultados alcançados foram nas condições de reação, razão molar metanol e ácido oleico 12:1; concentração de catalisador de 5% em peso; temperatura de reação 100 °C e tempo de reação 60 min. O estudo da reutilização do catalisador CMS5-6h foi conduzido nas condições descritas anteriormente por cinco ciclos reacionais (ver Figura 4.12).

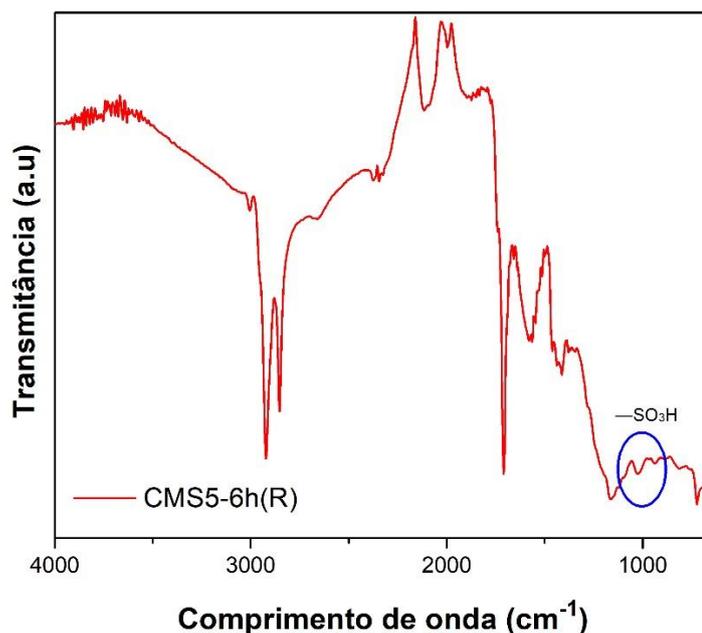
A amostra CMS5-6h exibiu eficiência catalítica relativamente alta (95% de conversão de ácido oleico) e manteve excelente qualidade na atividade catalítica após o seu uso repetido. A conversão de ácido oleico diminuiu em apenas 20% após o uso

contínuo até o quinto ciclo. As principais razões para essa redução é a combinação de vários fatores, como a lixiviação dos sítios ativos, visto pela diminuição da densidade do grupo  $\text{—SO}_3\text{H}$  de  $1,6 \text{ mmol g}^{-1}$  no primeiro ciclo para  $0,61 \text{ mmol g}^{-1}$  no quinto ciclo. Também é sugerido a desativação do catalisador por bloqueio dos poros com impurezas derivadas do ácido graxo e subprodutos e em razão do CMS5-6h possui elevada porosidade [13].



**Figura 4. 12.** Reciclagem do catalisador CMS5-6h(R) na reação de esterificação. Cada ciclo de reação foi realizado nas condições de 5% de carregamento do catalisador, razão molar ácido oleico e metanol 1:12, temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de 1h.

A desativação do catalisador por lixiviação do grupo  $\text{—SO}_3\text{H}$  foi confirmada com a análise de FT-IR (Figura 4.13). O espectro do CMS5-6h(R) mostra que a banda em  $1038 \text{ cm}^{-1}$  associada a ligações C-S é mais fraca após o quinto ciclo de reação comparada ao espectro do catalisador CMS5-6h (Figura 4.9). No geral os resultados são promissores para aplicação do catalisador de carbono mesoporoso sintetizado pelo método ultrassônico em reações catalisadas por ácidos inorgânicos.



**Figura 4. 13.** Espectro FT-IR do catalisador reutilizado CMS5-6h(R).

#### 4.4 CONCLUSÃO

Carbono mesoporo foi sintetizado pelo método ultrassônico com poucas etapas de síntese e curto período de tempo de 15 min sob temperatura ambiente e pressão atmosférica. A eficiência do processo foi governada pela amplitude e tempo de operação do equipamento. Os materiais mesoporoso mantiveram-se com propriedades físico-químicas favoráveis, ou seja, alta área superficial, volume de poro alto e distribuição de tamanho de poros uniformes. A amostra CM5 apresentou melhores propriedades texturais como área superficial ( $549 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e diâmetro de poros (12,1 nm). O catalisador CMS5-6h com densidade sulfônica de  $1,6 \text{ mmol g}^{-1}$ , área superficial  $402 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro de poros 10,6 nm, manteve-se mesoporoso mesmo após tratamento com ácido. O catalisador CMS5-6h apresentou excelente atividade na reação de esterificação do ácido oleico com seu rendimento de 95% de conversão sob as condições de reação otimizada, que incluem tempo de reação de 1 h a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5% em peso de catalisador e razão molar ácido oleico e metanol 12:1. A reciclabilidade do CMS5-6h foi de cinco ciclos de reação, apresentando redução de apenas 20% após o último ciclo estudado. Em resumo, o presente trabalho abordou uma alternativa promissora para a síntese de matérias de carbono mesoporoso com

estrutura organizada utilizando irradiação ultrassom, fornecendo assim uma alternativa de menor custo de tempo e energia para produção em larga escala.

#### 4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASHRAFI, S. *et al.* Novel sonochemical synthesis of Zn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanostructures for electrochemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45(41), p. 21611-21624, 2020.
- [2] ZAILAN, Z. *et al.* A review of sulfonic group bearing porous carbon catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 175 p. 430-452, 2021.
- [3] LEE, S.K. *et al.* Soft-to-hard consecutive templating one-pot route from metal nitrate/phenol resin/surfactant to mesoporous metal oxides with enhanced thermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 293, p. 109767, 2020.
- [4] SUNKARA, S. *et al.* A sonochemical approach for the synthesis of thermally stable mesoporous microspheres of TiO<sub>2</sub> for use as high performance anodes for Li-ion batteries. *New Journal of Chemistry*, v. 40(8), p. 7197-7203, 2016.
- [5] EL-KHODARY, S.A. *et al.* Sonochemical assisted fabrication of 3D hierarchical porous carbon for high-performance symmetric supercapacitor. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 58, p. 104617, 2019.
- [6] CHING, T.W.; HARITOS, V.; TANKSALE, A. Ultrasound-assisted conversion of cellulose into hydrogel and functional carbon material. *Cellulose*, v. 25, p. 2629–2645, 2018.
- [7] ZHANG, K. *et al.* One-step sonoelectrochemical fabrication of gold nanoparticle/carbon nanosheet hybrids for efficient surface-enhanced Raman scattering. *Nanoscale*, v. 7(6), p. 2659–2666, 2015.
- [8] TAMBORINI, L.H. *et al.* Application of sulfonated nanoporous carbons as acid catalysts for Fischer esterification reactions. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, p. 3172–3182, 2019.
- [9] DONG, X.Q. *et al.* A novel highly ordered mesoporous carbon-based solid acid for synthesis of bisphenol-A. *RSC Advances*, v. 6, p. 17118-17124, 2016.
- [10] GÓRKA, J. *et al.* Adsorption and structural properties of soft-templated mesoporous carbons obtained by carbonization at different temperatures and KOH activation. *Applied Surface Science*, v. 256(17), p. 5187-5190, 2010.

- [11] DE SOUZA, L.K.C. *et al.* Enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption on phenolic resin-based mesoporous carbons by KOH activation. *Carbon*, v. 65, p. 334-340, 2013.
- [12] ARAUJO, R.O. *et al.* Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. *Energy Conversion and Management*, v. 196, p. 821-830, 2019.
- [13] ARAUJO, R.O. *et al.* One-step synthesis of a heterogeneous catalyst by the hydrothermal carbonization of acai seed. *Reaction Kinetics. Mechanisms and Catalysis*, v. 134(1), p. 199-220, 2021.
- [14] MIAO, L. *et al.* Design of carbon materials with ultramicro-, supermicro-and mesopores using solvent-and self-template strategy for supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 253, p. 1-9, 2017.
- [15] HEGDE, V. *et al.* Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica catalyst with different morphology for biodiesel production. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2022.
- [16] WANG, H. *et al.* Ultrasound-assisted transformation from waste biomass to efficient carbon-based metal-free pH-universal oxygen reduction reaction electrocatalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 65, p. 105048, 2020.
- [17] ISLAM, M.H. *et al.* Recent developments in the sonoelectrochemical synthesis of nanomaterials. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 59, p. 104711, 2019.
- [18] PERERA, C.O; ALZHRANI, M.A.J. Ultrasound as a pre-treatment for extraction of bioactive compounds and food safety: A review. *LWT*. 142:111114, 2021.
- [19] PARTHIBAN, V. *et al.* Fluorine-enriched mesoporous carbon as efficient oxygen reduction catalyst: understanding the defects in porous matrix and fuel cell applications. *Nanoscale Advances*, v. 1(12), p. 4926-4937, 2019.
- [20] TANG, X. *et al.* Synthesis of sulfonated catalyst from bituminous coal to catalyze esterification for biodiesel production with promoted mechanism analysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 77, p. 432-440, 2019.
- [21] PEER, M. *et al.* Synthesis of carbon with bimodal porosity by simultaneous polymerization of furfuryl alcohol and phloroglucinol. *Microporous and mesoporous materials*, v. 196, p. 235-242, 2014.
- [22] LASKAR, I.B. *et al.* Acid-functionalized mesoporous polymer-catalyzed acetalization of glycerol to solketal, a potential fuel additive under solvent-free conditions. *Energy & fuels*, v. 32(12), p. 12567-12576, 2018.

- [23] PAN, H. *et al.* Acidic ionic liquid-functionalized mesoporous melamine-formaldehyde polymer as heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Fuel*, v. 239, p. 886-895, 2019.
- [24] NA, S. *et al.* Preparation of sulfonated ordered mesoporous carbon catalyst and its catalytic performance for esterification of free fatty acids in waste cooking oils. *RSC Adv*, v. 9, p. 15941-15948, 2019.
- [25] SOLTANI, S. *et al.* Biodiesel production in the presence of sulfonated mesoporous  $ZnAl_2O_4$  catalyst via esterification of palm fatty acid distillate (PFAD). *Fuel*, v. 178, p. 253-262, 2016.
- [26] KANAKIKODI, K.S. *et al.* Solid acid catalyzed carboxymethylation of bio-derived alcohols: an efficient process for the synthesis of alkyl methyl carbonates. *Scientific Reports*, v. 10, p. 13103-13115, 2020.
- [27] BAKHTIARI, B. *et al.* Design of an acidic sulfonated mesoporous carbon catalyst for the synthesis of butyl levulinate from levulinic acid. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 40(6), p. e13721, 2021.
- [28] PAN, H. *et al.* Mesoporous polymeric solid acid as efficient catalyst for (trans)esterification of crude *Jatropha curcas* oil. *Fuel Processing Technology*, v. 150, p. 50-57, 2016.
- [29] YANG, L.; YUAN, H.; WANG, S. Preparation and application of ordered mesoporous carbon-based solid acid catalysts for transesterification and epoxidation. *Journal of Porous Materials*, v. 26, p. 1435–1445, 2019.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os materiais de carbono funcionalizados com ácido sulfúrico demonstraram excelente atividade catalítica como catalisadores ácidos de Brønsted na reação de esterificação, onde muitas vezes superou o catalisador comercial *Amberlyst*. Usando resíduos amazônicos e novos métodos de produção de catalisadores, combateu-se problemas encontrados na catálise homogêneos.

A primeira proposta do presente trabalho foi o catalisador sólido ácido magnético sintetizado a partir de dois resíduos abundantes na região Amazônica: a biomassa residual do caroço de açaí e a lama vermelha. Os catalisadores foram aplicados na reação de esterificação do ácido oleico com a finalidade de facilitar a separação do catalisador sólido do meio reativo por um ímã externo. Além dessa vantagem ele produziu 88% de conversão em oleato de metila e exibiu uma boa capacidade de reutilização até o terceiro ciclo de reação. A combinação das propriedades físico-químicas dos dois resíduos produzidos na região Norte do Brasil é uma abordagem ambientalmente interessante para sintetizar um catalisador de ácido sólido magnético de baixo custo e com propriedades magnéticas semelhantes às dos catalisadores magnéticos convencionais.

A segunda proposta também está relacionada ao aproveitamento de resíduos de biomassas da região Norte como precursores de carbono na fabricação de catalisadores sólidos, no entanto a principal finalidade do estudo foi a síntese em uma única etapa. O resíduo do caroço de açaí foi carbonização e sulfonação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado em uma única etapa, em temperaturas mais baixas e em curto intervalo de tempo. O método de síntese foi eficaz para produzir catalisadores com elevada densidade de grupos sulfônicos e excelente atividade catalítica na reação de esterificação, convertendo em até 95% o ácido oleico. Ao comparar os métodos de funcionalização em uma única e funcionalização pós-tratamento térmico, o primeiro é mais vantajoso devido ao baixo consumo de energia — relacionado ao tempo de preparo, e ao alto grau de funcionalização de grupos  $\text{—SO}_3\text{H}$ .

A última proposta desta tese foi sintetizar um carbono mesoporo pelo método ultrassônico com poucas etapas de síntese e curto período de tempo de 15 min sob temperatura ambiente e pressão atmosférica. Os materiais mesoporoso mantiveram-se com propriedades físico-químicas favoráveis, ou seja, alta área superficial, volume de poro alto e distribuição de tamanho de poros uniformes mesmo após

funcionalização com ácido sulfúrico. A síntese assistida por ultrassom abordou uma alternativa promissora para a síntese de materiais de carbono mesoporoso com estrutura organizada, fornecendo assim uma alternativa de menor tempo e energia para produção em larga escala.

Em todas as sínteses descritas aqui observou-se que o desempenho catalítico e a estabilidade dos catalisadores de carbonos sulfonados são dependentes de muitos parâmetros, incluindo as condições reacionais (temperatura, tempo, quantidade e meio de reação), fonte de carbono, propriedades texturais da superfície e rota de sulfonação.