



UnB

Programa de Pós-Graduação em Química
Grupo de Novos Materiais para Catálise Química Sustentável

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS DERIVADOS DE GLICOSE
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

DIOGO SILVA DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: PROF. Dr. JULIO LEMOS DE MACEDO

Brasília, DF
2023

Desenvolvimento de Catalisadores Heterogêneos Derivados de Glicose para Produção de
Biodiesel

DIOGO SILVA DE OLIVEIRA

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade de Brasília como parte do requisito
para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Brasília
2023

Folha de Aprovação

(página intencionalmente deixada em branco)

“O estudo em geral, a busca da verdade e da beleza são domínios em que nos é consentido ficar crianças toda a vida”

Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por todas as experiências vividas. Ele me fez ser forte, digno, resiliente e me ajudou a superar diversas situações difíceis, principalmente durante o período da COVID-19.

À minha mãe, Valdeci Santos de Oliveira, e ao meu pai, Osvaldo Silva de Oliveira, por toda ajuda e incentivo. Aos meus irmãos: Diones Silva, Cristiana Santos, Tiago Silva, Daniel Silva e Diana Santos de Oliveira (in memoriam). Irmã, obrigado por todos os momentos em que o Senhor Deus a permitiu estar entre nós.

Ao professor Júlio Lemos de Macedo por ter me concedido oportunidades e experiências com a Química desde a graduação. Obrigado pela humildade, paciência e dedicação. O senhor é um exemplo de professor, pesquisador e ser humano. Foi uma honra ter sido seu aluno.

Aos professores Fernando de Magalhaes Coutinho Vieira (UnB), Patricia Regina Sobral Braga (UnB), Claudia Cristina Gatto (UnB) e Valdeison Braga (UFOB). Obrigado por participarem da comissão examinadora e pelas inúmeras contribuições sugeridas a este trabalho.

A todos os colegas do Laboratório "LASIB", em especial ao Carlos Martins Aiube e Noberto Fontenele Frota. Obrigado pelas conversas, incentivo e análise de dados.

Aos amigos e companheiros de graduação e pós graduação: Alerandra, Layane, Tayane, Natalia, Camila, Dryade, Michael, Daniel, Lucas, Acacia, Fernando e Filipe Souza da Rocha (in memoriam).

E a todos que contribuíram de alguma forma à realização deste trabalho.

Diogo

Agradeço aos técnicos da Central Analítica (CAIQ) do IQ/UnB (Alan, Cléber, Lennine e Luís) pelo atendimento e ajuda que foi essencial para a conclusão deste trabalho; ao CNPq

(projeto 422636/2016–9) e à FAP-DF (projeto 0193001347/2016) pelos auxílios financeiros para aquisição dos reagentes, solventes e equipamentos tão necessários para o desenvolvimento do trabalho; ao Filipe Rodrigues Malafaia e Bruno Luiz de Deus Adão pela contribuição essencial na obtenção dos dados deste trabalho; e ao Diogo por ter se comprometido na finalização da sua dissertação de mestrado.

Prof. Julio

Sumário

Folha de Aprovação	iii
Agradecimentos	v
Sumário	vii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	viii
Lista de Tabelas.....	ix
Lista de Figuras.....	x
Resumo.....	xi
Abstract.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1. Química Verde	12
1.2. Catálise	14
1.2.1. Catálise Homogênea	15
1.2.2. Catálise Heterogênea	17
1.3. Catalisadores Derivados de Carbono.....	19
1.4. Biodiesel.....	22
2. OBJETIVOS.....	31
3. PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1. Materiais.....	33
3.2. Preparação dos Catalisadores	33
3.2.1. Catalisadores Derivados de Glicose	33
3.3. Técnicas de Caracterização.....	34
3.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	34
3.3.2. Análise Elementar (CHN).....	35
3.3.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)	35
3.3.4. Análises Térmicas (TG/DTG/DTA).....	35
3.4. Reações de Transesterificação e Esterificação	35
3.4.1. Testes Catalíticos	35
4. RESULTADOS & DISCUSSÃO	38
4.1. Caracterização dos Materiais Derivados de Glicose	38
4.1.1 Medidas de FTIR.....	39
4.1.2 Análise Elementar (CHN e FRX/EDX).....	42
4.1.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG/DTA).....	43
4.2. Atividade Catalítica dos Catalisadores	46
4.2.1. Catalisador Lavado com Solução de Bicarbonato de Sódio e Água Destilada	46
4.2.2. Catalisador Lavado com Etanol Anidro	48
4.3. Cálculo do <i>E-factor</i>	50
4.3.1. Cálculo do <i>E-factor</i> para as Reações de Esterificação	50
4.3.2. Cálculo do <i>E-factor</i> para as Reações de Transesterificação.....	51
5. CONCLUSÕES.....	54
6. REFERÊNCIAS	55

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

AGLs: Ácidos Graxos Livres.

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

AOCS: *American Oil Chemists' Society*.

CHN: Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

DMAc: Dimetilacetamida.

DMF: Dimetilformamida.

DMSO: Dimetilsulfóxido.

DRX: Difração de Raios X.

DTA: Análise Térmica Diferencial.

DTG: Termogravimetria Derivada.

EPA: Agência de Proteção Ambiental ou *Environmental Protection Agency*.

FAME: Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos ou *Fatty Acid Methyl Esters*.

FFA: *Free Fatty Acid*.

FRX/EDX: Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva.

FTIR: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.

HMPA: Hexametilfosfoamida.

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*.

MEK: Metil etil cetona.

MTBE: Éter metil t-butílico.

MWNT: *Multi-Walled Carbon Nanotubes*.

NMP: N-metil-2-pirrolidona.

SCR: Redução Catalítica Seletiva.

SWNT: *Single-Walled Carbon Nanotubes*.

TAG: Triacilglicerídeo.

TG: Termogravimetria.

TON: *Turnover number*.

WFPF: *Waste passion fruit peel*.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Princípios da Química Verde.	12
Tabela 2. <i>E-factors</i> de alguns setores industriais importantes.	13
Tabela 3. Evolução da produção de biodiesel no Brasil.	24
Tabela 4. Vantagens e desvantagens de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. ...	26
Tabela 5. Atividade catalítica dos catalisadores de carbono sulfonado para a reação de esterificação de ácido oleico.	28
Tabela 6. Dados obtidos da esterificação do ácido oleico com metanol na presença do catalisador preparado.	28
Tabela 7. Evolução da produção de etanol no Brasil segundo a ANP.	30
Tabela 8. Identificação das principais bandas de absorção no infravermelho da glicose.	40
Tabela 9. Análise elementar por CHN e FRX/EDX das amostras preparadas.	43
Tabela 10. Conversão em biodiesel via reação de esterificação utilizando razão molar 1:6, temperatura de 100 °C, 10% m/m de catalisador e tempo de 1 h.	46
Tabela 11. Conversão em biodiesel via reação de transesterificação utilizando óleo de soja refinado ou óleo vegetal usado, razão molar 1:6, temperatura de 100 °C, 10% m/m de catalisador e tempo de 4 h.	47
Tabela 12. Comparação da atividade dos catalisadores lavados ou com bicarbonato de sódio e água ou com etanol na produção de biodiesel via reação de esterificação.	48
Tabela 13. Diferentes rendimentos de biodiesel utilizando catalisadores ácidos à base de carbono sulfonado.	49
Tabela 14. Cálculo do <i>E-factor</i> nas reações de esterificação.	51
Tabela 15. Valores do <i>E-factor</i> para as reações de transesterificação.	51

Lista de Figuras

Figura 1. Diferentes tipos de catalisadores.	14
Figura 2. Relevância da catálise para a indústria.	15
Figura 3. Vantagens e desvantagens da catálise homogênea em relação à Química Verde.....	16
Figura 4. Síntese da p-metoxiacetofenona a partir de anisol e cloreto de acetila via catálise homogênea.....	17
Figura 5. Hidrogenação de propeno a propano na presença de um catalisador metálico suportado, onde (1) representa a partícula de catalisador porosa e (2) sítios ativos.	18
Figura 6. Síntese da p-metoxiacetofenona a partir de anisol e anidrido acético via catálise heterogênea.	19
Figura 7 Principais tipos de materiais de carbono.	20
Figura 8. Ilustração esquemática de conceitos sustentáveis sobre produção de biocarvão, aplicações e impacto no clima global.....	21
Figura 9 Estrutura de um material de carbono sulfonado.	22
Figura 10. Reação de transesterificação de triacilglicerídeo com metanol.	23
Figura 11. Processo convencional de produção de biodiesel na indústria.....	24
Figura 12. Fluxograma do processo de produção de biodiesel utilizando catalisador heterogêneo	25
Figura 13. Casca de maracujá (1) tratadas (2) para produção de biodiesel (3).	27
Figura 14: Reator de aço inoxidável com cápsula de teflon utilizado no processo de sulfonação. .	34
Figura 15: Sistema utilizado nos testes catalíticos.	36
Figura 16. Estrutura esquemática dos materiais sólidos de carbono derivados de pirólise à baixa temperatura seguido de sulfonação.	38
Figura 17. Espectro de FTIR da D-glicose comercial.	39
Figura 18. Espectro de FTIR da amostra G300.....	41
Figura 19. Espectros de FTIR das amostras GS200 (linha azul contínua) e GS300 (linha vermelha tracejada).....	42
Figura 20. Curvas DTG (linha azul) e DTA (linha vermelha) da D-glicose.....	44
Figura 21. Curva DTG (linha azul) e DTA (linha vermelha) da glicose pirolisada a 200 °C e sulfonada.....	45
Figura 22. Curva DTG (linha azul) e DTA (linha vermelha) da glicose após pirólise a 300 °C e sulfonação.	45

Resumo

Nas últimas décadas, a sociedade vem enfrentando diversos desafios, como problemas ambientais, aquecimento global, crise energética e esgotamento do petróleo. Esse cenário estimulou o desenvolvimento de pesquisas que visam o aumento da produção e do consumo de combustíveis derivados de fontes renováveis de energia. Nesse contexto, o biodiesel se tornou o principal combustível renovável ao longo dos anos devido a sua menor emissão de poluentes, quando comparado ao diesel mineral, além disso, pode ser usado como óleo de aquecimento, lubrificante, plastificante, absorvente e solvente. No Brasil, a produção atual de biodiesel utiliza a transesterificação alcalina de óleos vegetais refinados com metanol, o que apresenta as desvantagens intrínsecas da catálise homogênea. Os catalisadores heterogêneos vêm sendo comumente utilizados na indústria química e são de grande importância para inúmeros processos comerciais. Neste trabalho, estudou-se a síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos ácidos derivados da pirólise e sulfonação da glicose para produção de biodiesel. As temperaturas de pirólise foram 200 e 300 °C, sendo os materiais resultantes sulfonados com H₂SO₄ concentrado para gerar os catalisadores GS200 e GS300, respectivamente. A caracterização foi realizada utilizando as técnicas de DRX, FRX/EDX, CHN, FTIR e análises térmicas (TG/DTG/DTA). A presença de enxofre nas amostras sulfonadas foi confirmada por FRX/EDX e o catalisador GS200 apresentou 5,76 mmol g⁻¹ de sítios ácidos, enquanto o GS300 apresentou 9,46 mmol g⁻¹. A atividade catalítica dos materiais preparados foi investigada na reação de transesterificação dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja refinado durante 4 h e na reação de esterificação do ácido oleico durante 1 h. Na transesterificação foram obtidos valores de 84,5 e 84,3% de conversão, enquanto que a esterificação apresentou 93,4 e 95,0%, respectivamente para as amostras GS200 e GS300. Atrelados aos princípios de química verde, os resultados mostram que os materiais obtidos apresentam potencial para aplicação como catalisadores heterogêneos na produção do biodiesel.

Palavras-chave: biodiesel, transesterificação, esterificação, catalisador heterogêneo, glicose pirolisada, sulfonação.

Abstract

In the last decades, society has been facing several challenges, such as, environmental problems, global warming, energy crisis and oil depletion. This scenario motivated the development of research associated with the production and consumption of fuels derived from renewable energy sources. In this context, biodiesel has become the main renewable fuel over the past years due to its lower emission of pollutants, when compared to mineral diesel, in addition, it can be used as heating oil, lubricant, plasticizer, absorbent and solvent. In Brazil, biodiesel is currently produced from alkaline transesterification of refined vegetable oils with methanol, which has the intrinsic disadvantages of homogeneous catalysis. On the other hand, heterogeneous catalysts have been commonly used in the chemical industry and are of great importance for innumerable commercial processes. In this work, heterogeneous acid catalysts derived from the pyrolysis and sulfonation of glucose were used in biodiesel production. The glucose was pyrolyzed at 200 and 300 °C and the resulting materials were sulfonated with concentrated H₂SO₄ to generate GS200 and GS300 catalysts, respectively. The characterization was performed using XRD, XRF/EDX, CHN, FTIR and thermal analysis (TGA/DTG/DTA). The presence of sulfur in the sulfonated samples was confirmed by FRX/EDX and GS200 catalyst showed 5.76 mmol g⁻¹ of acid sites, while GS300 showed 9.46 mmol g⁻¹. The catalytic activity of the prepared materials was investigated in the transesterification reaction of triacylglycerides in refined soybean oil for 4 h and in the esterification reaction of oleic acid for 1 h. The transesterification showed conversion values of 84.5 and 84.3%, while esterification showed 93.4 and 95.0% for GS200 and GS300, respectively. These results showed that the materials obtained have potential for application as heterogeneous catalysts in the production of biodiesel, which is associated to the principles of green chemistry.

Keywords: biodiesel, transesterification, esterification, heterogeneous catalyst, pyrolyzed glucose, sulfonation.

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

A humanidade vem enfrentando diversos problemas ambientais associados ao uso desenfreado de combustíveis fósseis, resultando no aquecimento global e, conseqüentemente, nas mudanças climáticas. [1] Nas últimas décadas, a preservação ambiental tem impulsionado novas estratégias para aumentar a produção e o consumo de combustíveis derivados de fontes renováveis, os chamados biocombustíveis. [2,3] Nesse contexto, o Brasil desponta como uma grande potência no desenvolvimento de tecnologias para produção de substitutos dos derivados do petróleo, graças a sua extensão territorial, ao clima propício para plantio de diversas culturas e a sua biodiversidade. [4,5]

Dentre os biocombustíveis, o biodiesel se destaca por ser capaz de substituir total ou parcialmente o diesel derivado de petróleo sem a necessidade de qualquer adaptação nos motores de ciclo diesel. [2,6,7] Entretanto, existem alguns fatores negativos no que se refere à sua produção. [4,8-10] A produção atual de biodiesel utiliza a transesterificação alcalina homogênea com metanol. [8-10] Esse processo tem muitas limitações, exemplo disso é a utilização de uma grande quantidade de energia para purificação dos produtos e neutralização dos catalisadores, que não são reutilizáveis. [10] Isso resulta em um desperdício substancial de energia e na produção de grandes quantidades de resíduos químicos. [8-10] Para superar esses problemas, é imprescindível a busca por matérias-primas alternativas que sejam técnica e economicamente viáveis para a produção desse combustível [4,8,9], além de catalisadores renováveis e de baixo custo. [10]

Levando em consideração os esforços significativos em direção à química sustentável no século passado, o desenvolvimento de novos catalisadores ainda é crucial para aplicações especializadas, como energia e química fina. [11] Em particular, o uso de catalisadores heterogêneos representa uma alternativa de redução de custos de produção, podendo ser facilmente separados dos produtos e reutilizados para o próximo ciclo de reação. [8,10] O principal desafio na preparação desses catalisadores é desenvolver um material sólido capaz de conduzir elevadas conversões em curto tempo, empregando ainda temperaturas brandas de reação e gerando pouco impacto ambiental desde sua preparação até seu destino final. [8,9]

A literatura recente tem reportado catalisadores heterogêneos de baixo custo derivados de matéria-prima orgânica (*e.g.*, glicose, sacarose, celulose, *etc.*) ou residual (*e.g.*, cascas de ostras, cascas de camarões, cascas de ovos, *etc.*) que podem reduzir significativamente o custo de produção do biodiesel. [10,12] Sob esse aspecto, o presente trabalho tem como motivação principal a síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos derivados da pirólise e sulfonação da glicose, assim como a aplicação destes materiais na produção do biodiesel.

A organização do trabalho será realizada em 5 partes principais: (i) na primeira será apresentada a revisão bibliográfica do tema e os objetivos; (ii) na segunda será apresentada a metodologia utilizada para a síntese e caracterização dos materiais, bem como para os testes catalíticos realizados; (iii) na terceira serão mostrados os resultados e discussões com base nos dados obtidos; (iv) na quarta serão apresentadas as perspectivas e as principais conclusões; e (v) na quinta as referências utilizadas no trabalho.

1.1. Química Verde

Inicialmente é importante salientar a importância da Química Verde e sua relação com catálise. Historicamente, a proposta de esquemas alternativos de reação para controlar os riscos ambientais e a poluição foi conceituada pela primeira vez por Anastas e Garrett, sendo posteriormente denominada Química Verde por Breen. [13] De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA do inglês *Environmental Protection Agency*), a Química Verde busca o desenvolvimento de processos mais limpos e eficientes que usam e geram substâncias menos nocivas ao ambiente na produção de produtos químicos. [13,14]

Desde o surgimento desse conceito, diversos avanços foram feitos ao longo dos anos, como a área de solventes não tóxicos e os avanços observados na catálise bifásica. [16] Em 1998, Anastas e Warner formularam os 12 princípios da Química Verde, mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Princípios da Química Verde, adaptado da referência [14,15].

Número	Princípio
1	Prevenir o desperdício em vez de tratá-lo.
2	Projetar métodos sintéticos com eficiência atômica.
3	Escolher rotas sintéticas usando compostos não tóxicos sempre que possível.
4	Projetar novos produtos que preservem a funcionalidade e reduzam a toxicidade.
5	Minimizar o uso de reagentes e solventes auxiliares.
6	Projetar processos com requisitos mínimos de energia.
7	Utilizar preferencialmente matérias-primas renováveis.
8	Evitar derivações desnecessárias.
9	Substituir os reagentes estequiométricos por ciclos catalíticos.
10	Projetar novos produtos com capacidades biodegradáveis.
11	Desenvolver métodos de análise e monitoramento de processos em tempo real e <i>on-line</i> .
12	Escolher matérias-primas e processos que minimizem acidentes.

A aplicação dos princípios da Química Verde pode diminuir os custos operacionais ao aumentar o rendimento espaço-tempo em um reator quando não há

a utilização de solventes ou reagentes estequiométricos são substituídos por ciclos catalíticos. Da mesma forma, os processos executados à temperatura ambiente em reatores menores são mais seguros e consomem menos energia. [14,15] Vale ressaltar ainda que uma redução na geração de resíduos reduz os gastos com seu tratamento e que a substituição de reagentes tóxicos por benignos economiza custos associados com segurança, transporte e armazenamento. [14,15]

Em 1994, Sheldon introduziu um conceito que quantifica a quantidade de resíduos produzidos em um processo, o chamado *E-factor*, vide Equação 1. [17]

$$E - factor = \frac{\sum m(matéria-prima) + \sum m(reagentes) + \sum m(solventes) - m(produtos)}{m(produtos)} \quad (\text{Equação 1})$$

De acordo com o *E-factor*, tudo que é utilizado em uma reação pode ser considerado como desperdício, exceto os produtos desejados. Um processo estará mais atrelado aos princípios de Química Verde quanto mais próximo de zero for o valor do *E-factor*. [17] A Tabela 2 exemplifica a aplicação do *E-factor* para diversos setores industriais, sendo possível observar que as indústrias petroquímica e de química pesada, onde a utilização de catalisadores heterogêneos é predominante, os *E-factors* são menores. Por outro lado, na indústria de química fina e farmacêutica, onde ocorre a utilização majoritária de catalisadores homogêneos, os *E-factors* são consideravelmente maiores. [17]

Tabela 2. *E-factors* de alguns setores industriais importantes, adaptado da referência [17].

Setor Industrial	Quantidade de Resíduo Anual (ton)	<i>E-factor</i> (kg de resíduo/kg de produto)
Petroquímica	10.000.000	0,1
Química Pesada	5.000.000	< 1 - 5
Química Fina	500.000	5 - 50
Farmacêutica	100.000	25 -100

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos efetivos pode oferecer soluções para uma grande variedade de aplicações tecnológicas, como na produção de produtos químicos de maior valor agregado, na reciclagem de resíduos e no desenvolvimento de energias renováveis. [13,16,18]

1.2. Catálise

A palavra catálise foi proposta por Jöns Jakob Berzelius em 1835 para designar uma categoria de reações: (i) a conversão de amido em açúcar na presença de ácido; (ii) a decomposição de H_2O_2 para produzir oxigênio na presença de metais; (iii) a oxidação de etanol a ácido acético na presença de platina; e (iv) a conversão de etanol em éter na presença de ácido. [19] Durante a década de 1880, Wilhelm Ostwald estudou diversas reações catalisadas por ácidos e identificou que um catalisador aumentava a velocidade de uma reação química sem alterar as relações de energia dos reagentes e produtos. [19] Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os catalisadores são substâncias que tem a capacidade de aumentar a velocidade de uma reação química sem alterar a energia de Gibbs padrão (ΔG°) da reação. [20-22] Além disso, um catalisador pode alterar a seletividade da reação para fornecer um maior rendimento do produto desejado. [18]

A catálise é particularmente importante para os setores de refino de petróleo, petroquímica, polímeros, agroquímicos, aromas/fragrâncias e fármacos, bem como no abatimento de poluentes, sobretudo na indústria automotiva. [5,20] A catálise pode ser dividida em três categorias: catálise homogênea, catálise heterogênea e biocatálise. Dentro dessas categorias existem vários diferentes tipos de catalisadores, como ácidos de Brønsted; ácidos de Lewis; complexos organometálicos; polímeros orgânicos e inorgânicos; enzimas, metais e outros, conforme mostra a Figura 1. [14]

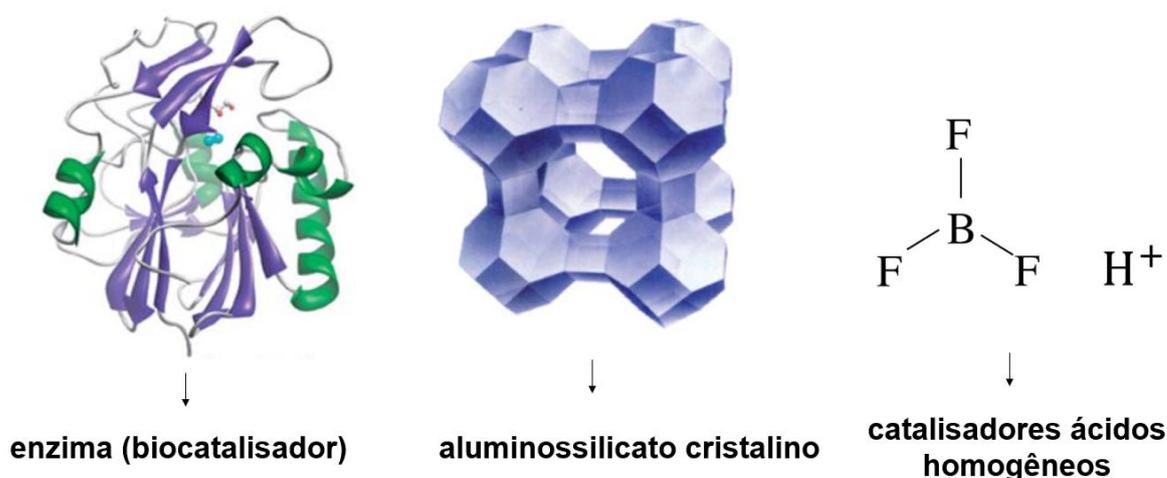


Figura 1. Diferentes tipos de catalisadores, adaptado da referência [14].

Apesar de os catalisadores e as condições do processo em cada categoria possam ser muito diferentes, os princípios da catálise são os mesmos. [14,22] Dessa maneira, é relevante destacar a importância do uso de catalisadores na indústria. Conforme mostrado na Figura 2, mais de 90% dos bens de consumo manufaturados do mundo envolvem catálise em um ou mais estágios. [22] Aproximadamente 80% de todos os processos catalíticos requerem catalisadores heterogêneos, 15% catalisadores homogêneos e 5% biocatalisadores. [20,22]

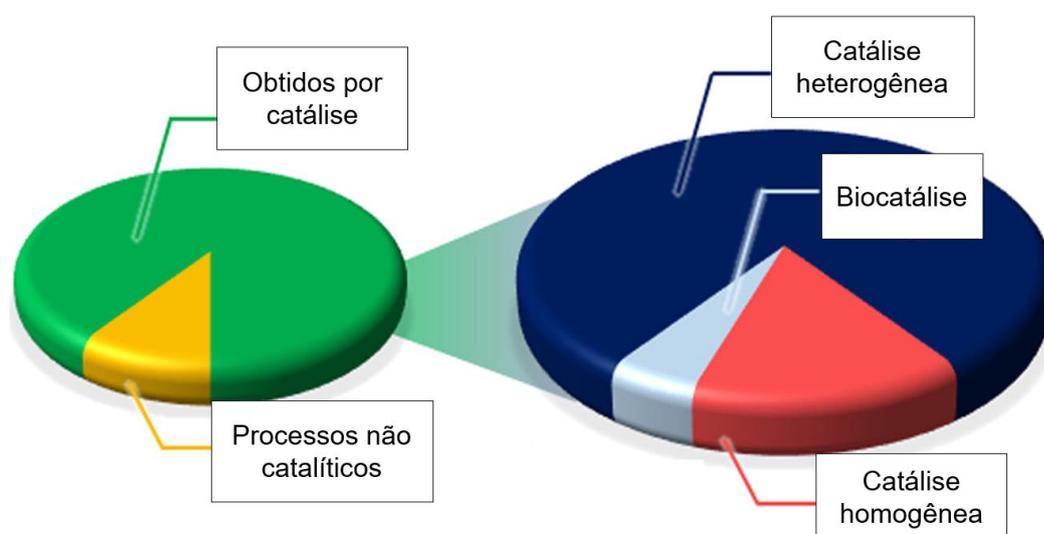


Figura 2. Relevância da catálise para a indústria, adaptado da referência [22].

1.2.1. Catálise Homogênea

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes encontram-se em uma mesma fase. São exemplos os compostos ácidos ou básicos de baixo peso molecular e complexos de metais de transição utilizados em solução. [5,14,20,22]

O catalisador homogêneo encontra-se disperso durante a reação química, de forma que todas as moléculas apresentam sítios ativos para a reação. Dessa maneira, apresentam uma maior interação com os reagentes, levando a um alto rendimento das reações sem a necessidade de serem utilizados em grandes quantidades além de permitir que a reação seja realizada em condições mais brandas. [20] Outra vantagem está relacionada à transferência de massa, pois o fenômeno de difusão ocorre quando, em uma solução, as moléculas são transportadas de zonas mais concentradas para as menos concentradas para

alcançar a homogeneidade da solução. [20] Embora esse fenômeno ocorra sem dificuldades na fase homogênea, ele pode representar um grande empecilho na catálise heterogênea. [20]

Apesar de o catalisador homogêneo apresentar bons desempenhos catalíticos, sua recuperação e separação do produto são mais difíceis. Sendo assim, é necessário o uso de processos de purificação que aumentam o custo do produto final. [20,23] A Figura 3 exemplifica as vantagens e desvantagens da catálise homogênea em relação à Química Verde.

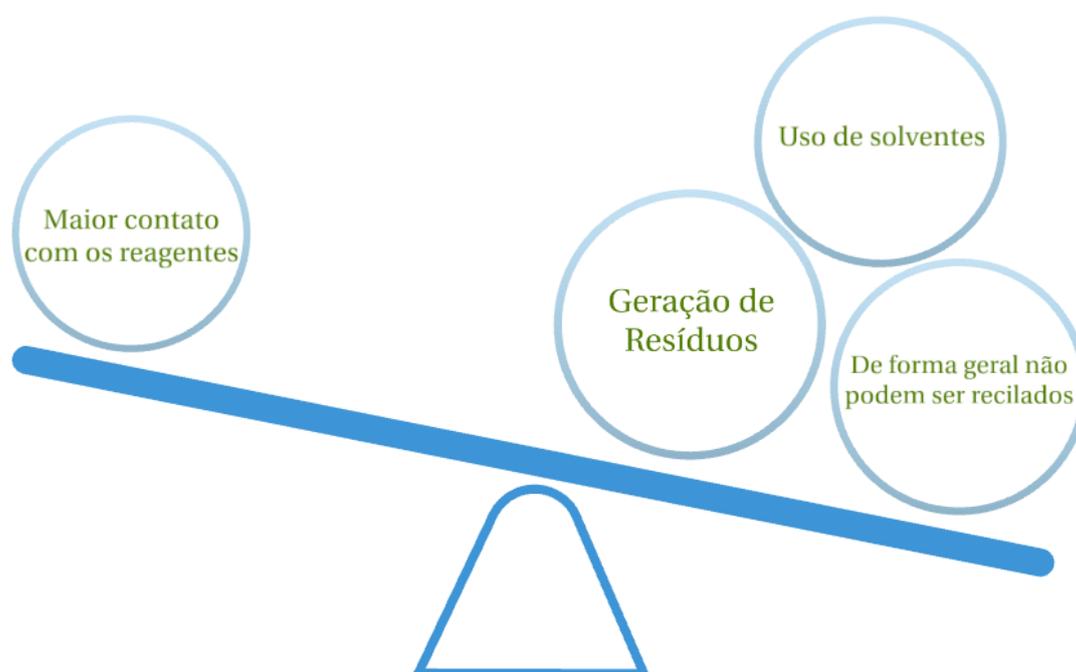


Figura 3. Vantagens e desvantagens da catálise homogênea em relação à Química Verde.

Um exemplo clássico de aplicação da catálise homogênea é na acilação de Friedel-Crafts para produzir p-metoxiacetofenona, conforme mostrado na Figura 4. A reação requer solvente, gera HCl como sub-produto, apresenta 12 unidades de operação e utiliza uma proporção de 1:1 entre o reagente cloreto de acetila e o catalisador (AlCl_3), implicando assim em uma produção de 4,5 kg de resíduos para cada 1 kg de produto. O cálculo do *E-factor*, considerando um rendimento de 95%, 100% de recuperação do solvente e partindo de 1 kg de anisol apresentou um valor de 1,24. [17]

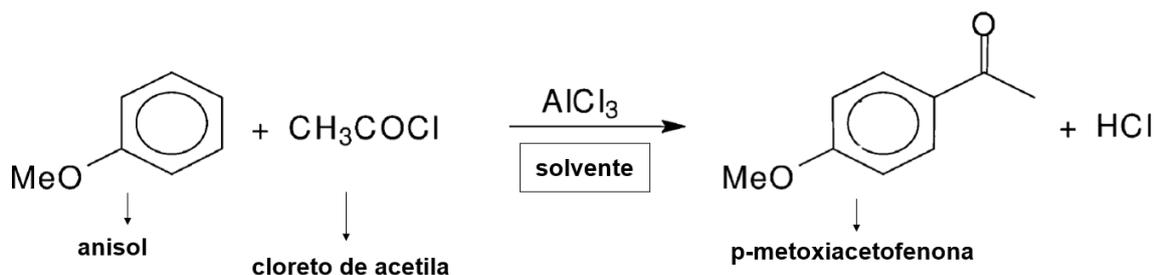


Figura 4. Síntese da p-metoxiacetofenona a partir de anisol e cloreto de acetila via catálise homogênea, adaptado da referência [17].

1.2.2. Catálise Heterogênea

A catálise heterogênea tem influência em nossas vidas desde o século 20, sendo amplamente utilizada na indústria química. [14,18] No ano de 1908, o químico alemão Fritz Haber conseguiu sintetizar amônia alimentando N_2 e H_2 a altas pressões sobre um catalisador de ósmio. [14] Com base nisso, Carl Bosch e Alwin Mittasch testaram mais de 2.500 materiais até prepararem um composto à base de ferro (α -Fe contendo Al_2O_3 , KOH e CaO como promotores) que era ativo e barato para ser utilizado comercialmente, tornando a síntese da amônia um dos processos mais importantes em todo o mundo [14].

Na catálise heterogênea os reagentes e catalisadores encontram-se em fases distintas e a reação ocorre na interface. [5] Geralmente, a catálise heterogênea é associada a sistemas onde o catalisador é um sólido e os reagentes são gases ou líquidos. [14]

Os catalisadores heterogêneos podem ser classificados em mássicos ou suportados. Nos catalisadores mássicos a fase ativa já é uma parte essencial do material, *e.g.*, óxidos metálicos, zeólitas, argilas e resinas de troca iônica. Já nos catalisadores suportados, a fase ativa é depositada na superfície de um material de alta área superficial, *e.g.*, metais ou complexos suportados em sílica ou alumina ou carvão ativado. [5,20]

A hidrogenação de propeno a propano na presença de um catalisador metálico do grupo VIII (Ni, Pd ou Pt) é um exemplo da aplicação da catálise heterogênea. No mecanismo dessa reação (Figura 5), uma molécula de propeno é inicialmente

adsorvida na superfície do catalisador. Em seguida, as ligações π carbono-carbono são rompidas e as interações com a superfície são criadas. Simultaneamente, moléculas de H_2 também são adsorvidas no catalisador e, após o rompimento da ligação H-H, átomos de H se movem pela superfície do metal. Quando átomos de H se aproximam de átomos de C as interações C-metal são substituídas por ligações C-H e a conexão com a superfície é rompida, gerando a molécula de propano. [14]

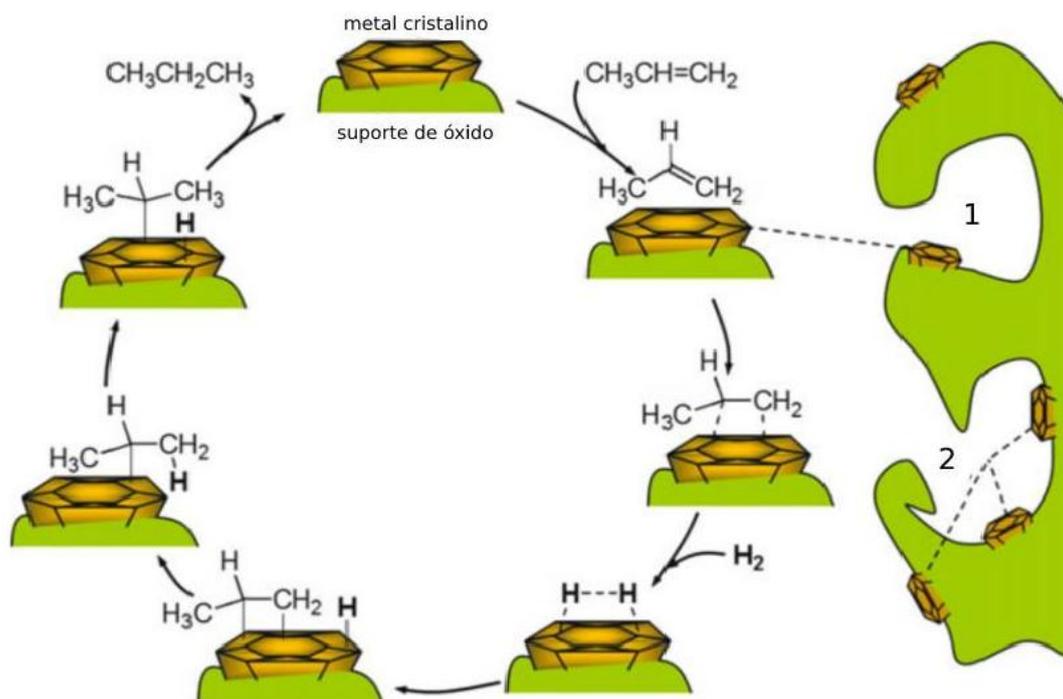


Figura 5. Hidrogenação de propeno a propano na presença de um catalisador metálico suportado, onde (1) representa a partícula de catalisador porosa e (2) sítios ativos, adaptado da referência [14].

A substituição de catalisadores homogêneos por heterogêneos contribui para a redução de resíduos. Eles podem ser facilmente separados do meio reacional, podem ser reciclados, não são corrosivos, seu manuseio é mais seguro e, em muitos casos, são mais seletivos. Desse modo, fica evidente que a aplicação desses materiais contribui para a criação de processos industriais mais eficientes e limpos. Um exemplo disso pode ser observado na acilação de Friedel-Crafts para gerar p-metoxiacetofenona, o mesmo produto obtido via catálise homogênea e abordado no item 1.2.2, vide Figura 4. [17] No processo heterogêneo, comercializado pela

empresa Rhodia, o anisol reage com anidrido acético na presença de uma zeólita beta protônica, conforme mostrado na Figura 6. [17]

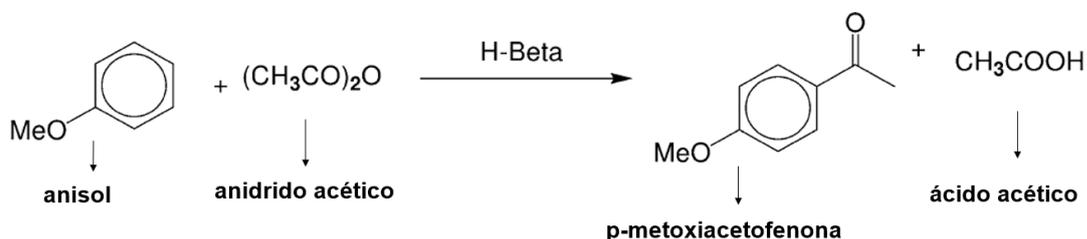


Figura 6. Síntese da p-metoxiacetofenona a partir de anisol e anidrido acético via catálise heterogênea, adaptado da referência [17].

No processo descrito na Figura 6 são gerados 0,035 kg de resíduo para cada 1 kg de produto em apenas 3 unidades de operação, pois não ocorre a produção de HCl, o catalisador é reciclado, não são utilizados solventes e o rendimento é maior que 95%. O cálculo do *E-factor* para esse processo, considerando 95% de rendimento e 1 kg de anisol como ponto de partida, foi 0,47. [17] Os catalisadores heterogêneos apresentam diversas aplicações industriais, e.g., na síntese do metanol utiliza-se o catalisador $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, no hidrocraqueamento do petróleo utiliza-se Pt em zeólitas como um catalisador bifuncional, em reações de polimerização utilizam-se catalisadores Ziegler–Natta suportados, etc. [20]

1.3. Catalisadores Derivados de Carbono

Nas últimas décadas, vários materiais de carbono com diferentes formas, tamanhos e estruturas foram desenvolvidos por diversos grupos de pesquisa e utilizados como catalisadores ou suportes de baixo custo para diversos processos industriais. [24-26]

O carvão ativado é a forma mais conhecida do carbono a ser utilizado como catalisador ou suporte, seguido pelo negro de fumo e a grafite. [10,24,25] O carvão ativado é um carbono amorfo que foi processado para torná-lo extremamente poroso e, conseqüentemente, apresentar uma alta área superficial. [10] O carvão vegetal já desempenhava função importante na Índia antiga para filtragem da água [24], mas foi no início da Primeira Guerra Mundial que o potencial do carvão ativado foi

percebido ao ser utilizado em máscaras para adsorver gases nocivos. [10,24] Atualmente, o carvão ativado encontra aplicações na purificação de gases, tratamento de água, remoção de poluentes orgânicos, corantes e metais pesados. [10]

Os materiais de carbono podem ser classificados em cristalinos e amorfos de acordo com os arranjos atômicos e o estado de hibridização, conforme mostra a Figura 7. [27] Na classificação de carbono cristalino estão o grafeno, o diamante, o fulereno e os nanotubos de carbono (NTCs). Já na classificação de carbono amorfo estão o carvão, o negro de fumo e o coque. [27] O processo de síntese de materiais carbonáceos é dividido principalmente em carbonização por pirólise, carbonização hidrotérmica e processos de síntese de carbonos nanoestruturados (e.g., grafeno, óxido de grafeno e NTCs). [27]

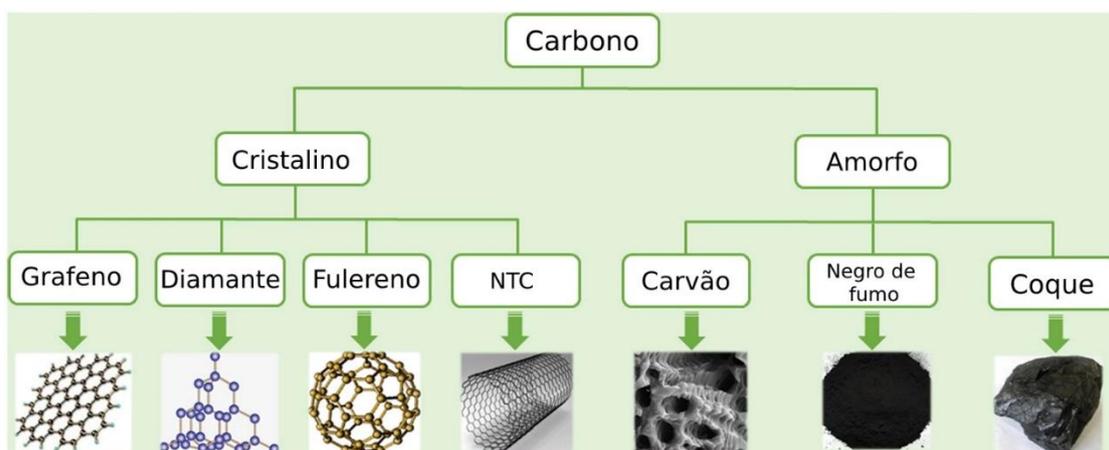


Figura 7 Principais tipos de materiais de carbono, adaptado da referência [27].

Os materiais de carbono são largamente utilizados para desenvolver catalisadores ácidos ou básicos devido a suas propriedades, como diversidade estrutural, propriedades de superfície controladas, resistência à desativação por H₂O, excelente estabilidade e excelente condutividade térmica [12,26,28-31]. É importante salientar que os materiais de carbono não são tóxicos e podem ser preparados a partir de resíduos de biomassa. [27] Por causa dessas propriedades, os materiais de carbono apresentam várias vantagens para serem usados como suporte de catalisadores, tais como: (i) fácil redução da fase metálica; (ii) boa resistência a ácidos e bases; (iii) estrutura estável a altas temperaturas; (iv) podem

apresentar diferentes formas físicas como grânulos, tecidos, fibras e *pellets*; (v) a fase ativa pode ser recuperada; e (vi) o custo é geralmente inferior ao de outros suportes convencionais, como alumina e sílica. [24]

Dentre os diversos processos sintéticos de preparação de materiais de carbono (e.g., carbonização, tratamento hidrotérmico e gaseificação) pode se destacar a decomposição térmica de matéria orgânica natural ou residual (biomassa) em um reator com pouco ou nenhum ar disponível em temperaturas moderadas. [25] Essa metodologia é chamada pirólise e o material obtido é denominado biocarvão. [1] Ao contrário do carvão ativado, o biocarvão geralmente possui grupos funcionais de superfície abundantes (C-O, C=O, COOH, OH, etc.) que atuam como uma plataforma para a síntese de vários materiais de carbono funcionalizados. [1] O biocarvão é adequado para remediação de solos e pode ser considerado um meio para armazenamento de carbono a longo prazo. A aplicação do biocarvão é considerada um processo sustentável, porque as emissões antropogênicas de CO₂ podem ser mitigadas quando a biomassa residual é convertida em biocarvão. As plantas absorvem o CO₂ da atmosfera, produzindo grandes quantidades de biomassa, que podem ser convertidas em bio-óleo e biocarvão. O bio-óleo, após tratamentos é convertido em biocombustíveis e usado como alternativa aos combustíveis fósseis. A emissão de CO₂ a partir de biocombustíveis pode ser novamente fixada pela planta. [1] Os conceitos sustentáveis de produção e aplicações de biocarvão estão resumidos na Figura 8. [1]

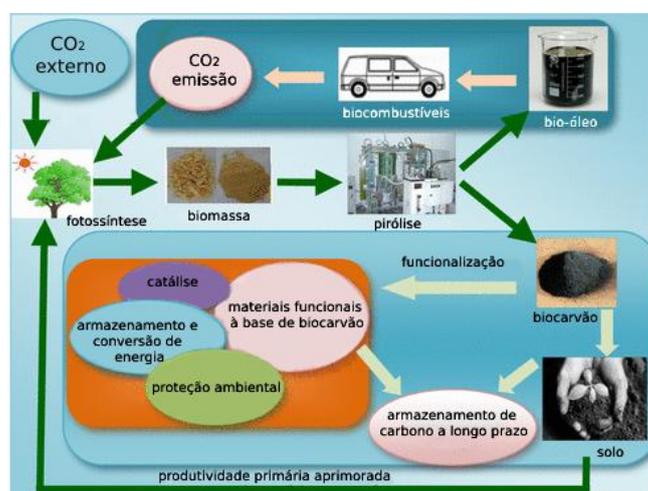


Figura 8. Ilustração esquemática de conceitos sustentáveis sobre produção de biocarvão, aplicações e impacto no clima global, adaptado da referência [1].

Uma das metodologias mais utilizadas para gerar sítios ácidos fortes em materiais de carbono é um processo pós-síntese conhecido como sulfonação. [29] Os carbonos sulfonados são como substitutos ideais do H_2SO_4 em aplicações como catálise, tratamento de água, captura de CO_2 e armazenamento de energia. [29] Devido às propriedades superficiais de cada precursor de carbono é possível obter uma ampla gama de materiais com diferentes propriedades texturais e graus de funcionalização com o grupo $-SO_3H$. A Figura 9 mostra um exemplo de uma estrutura de carbono sulfonado. [29]

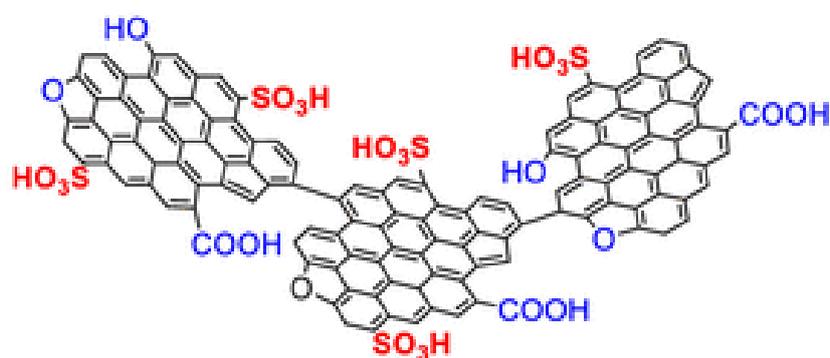


Figura 9 Estrutura de um material de carbono sulfonado, adaptado da referência [29].

Os carbonos sulfonados apresentam a estrutura e as propriedades de textura do material original, independentemente do reagente e das condições de sulfonação. O efeito do processo de sulfonação em materiais de carbono pode ser observada na alteração da acidez de superfície, na hidrofiliabilidade e nas propriedades térmicas. [29]

1.4. Biodiesel

O alto consumo de combustíveis não renováveis para atender à demanda crescente de energia da sociedade resultou em um excesso de emissão de gases de efeito estufa e, conseqüentemente, no aquecimento global. [26] Esse fator, quando associado à natureza esgotável dos combustíveis fósseis obrigaram a comunidade científica a buscar fontes alternativas de energia. [26,32]

Os biocombustíveis são uma excelente fonte de energia e amplamente vistos como um substituto para os combustíveis fósseis. Eles são preparados a partir de

fontes renováveis, como plantas, resíduos e subprodutos agrícolas e florestais. [9,26,33] Dentre os diversos biocombustíveis, o biodiesel se destaca por apresentar uma baixo ou nenhum teor de enxofre, nenhum teor de aromáticos, alto ponto de fulgor, lubricidade inerente, biodegradabilidade, redução das emissões mais regulamentadas, miscibilidade com o diesel derivado de petróleo em todas as proporções e compatibilidade com a infraestrutura de distribuição de combustível existente. [9,23,26,32,33] Além das propriedades favoráveis para uso como combustível de transporte, o biodiesel tem outras aplicações, como óleo de aquecimento, lubrificante, plastificante, solvente e absorvente de alto ponto de ebulição para limpeza de emissões industriais. [32]

Atualmente, a reação de transesterificação alcalina é a rota mais utilizada para produção de biodiesel. [2,9,23] Resumidamente, a transesterificação gera ésteres monoalquílicos de cadeia longa (biodiesel) a partir da reação entre os triacilglicerídeos (TAGs) presentes em óleos vegetais e um álcool de baixo peso molecular, normalmente metanol. [32] Os catalisadores homogêneos básicos utilizados são hidróxido de sódio, metóxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de potássio. [9] A Figura 10 representa a reação de transesterificação de um TAG com metanol na presença de um catalisador. [2]

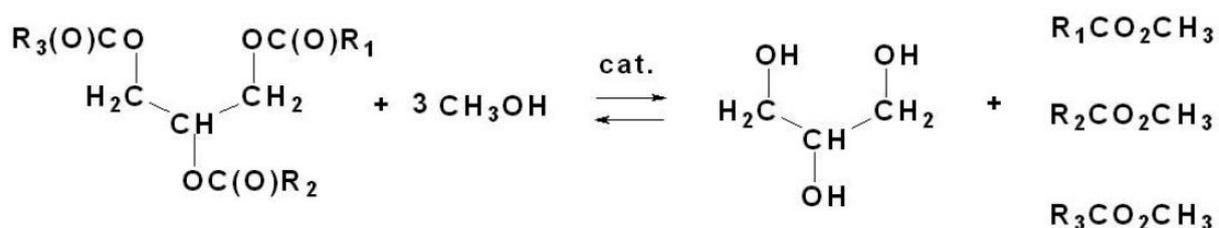


Figura 10. Reação de transesterificação de triacilglicerídeo com metanol.

No início da reação de transesterificação a mistura de óleo vegetal e metanol consiste em duas fases imiscíveis, levando a uma situação em que a transferência de massa pode limitar a conversão da reação. Da mesma forma, ocorrem duas fases ao final da reação, o produto dos ésteres metílicos e o glicerol como coproduto. [32] As duas fases podem ser separadas por decantação, sendo a lavagem com água da fase éster necessária para remover o catalisador

remanescente e potenciais contaminantes. [32] A Figura 11 mostra o fluxograma de um processo convencional para produção de biodiesel.

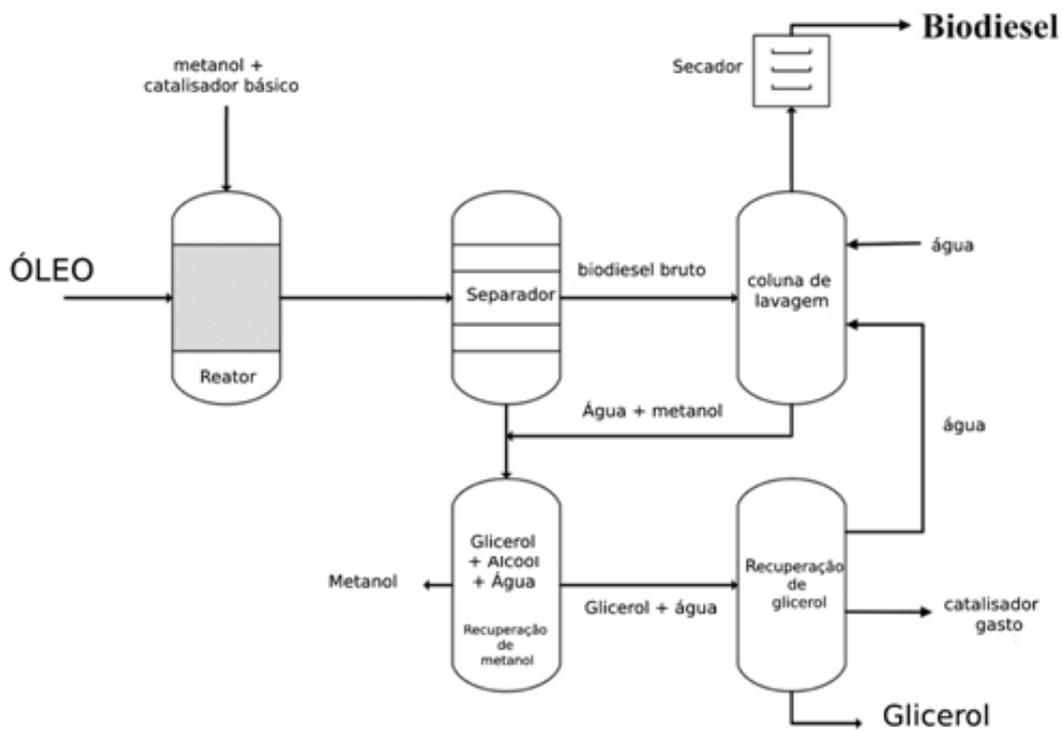


Figura 11. Processo convencional de produção de biodiesel na indústria. [32]

No Brasil, existem atualmente 51 plantas de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), correspondendo a uma capacidade total de 26.602 m³ por dia. [34] A Tabela 3 mostra os dados da ANP no que se refere à evolução da produção do biodiesel nos últimos anos. [34]

Tabela 3. Evolução da produção de biodiesel no Brasil.

Ano	Produção (m ³)
2017	4.093.796
2018	5.287.624
2019	5.902.788
2020	6.445.180
2021	6.765.790
2022	6.276.135

Quase todas as usinas de biodiesel usam atualmente óleos vegetais refinados (e.g., soja, canola e caroço de algodão) como matéria-prima principal, contribuindo com quase 80% do custo total de produção de biodiesel. [10] Isso ocorre porque os catalisadores alcalinos homogêneos utilizados no processo de produção, apesar de demandarem menos tempo de reação, requerem matérias-primas com baixo teor de ácido graxos livres (AGLs) (>1%) e/ou água (>0,06%) para evitar a formação de sabão. Além disso, esses catalisadores provocam um aumento do pH do biodiesel que requer etapas de neutralização e lavagem. [9] Alternativamente, catalisadores ácidos homogêneos (como H_2SO_4 e HCl) também podem ser utilizados em substituição aos básicos. Entretanto, esses catalisadores apresentam os mesmos problemas da catálise homogênea, além de demandarem mais tempo para síntese do biodiesel e serem muito corrosivos. [9]

A fim de superar as limitações levantadas acima e garantir a viabilidade econômica da produção de biodiesel, grupos de pesquisa têm concentrado sua atenção na catálise heterogênea e no uso de matérias-primas alternativas de baixo custo (e.g., óleo de cozinha residual, óleos não comestíveis e borra ácida). [10] Os processos heterogêneos para a produção do biodiesel possuem menor número de operações unitárias, com etapas mais simples de separação e purificação dos produtos, pois não há necessidade de um processo de neutralização, vide Figura 12. [6] Em adição, os catalisadores heterogêneos podem ser reutilizados, minimizando a geração de efluentes. [32,35]

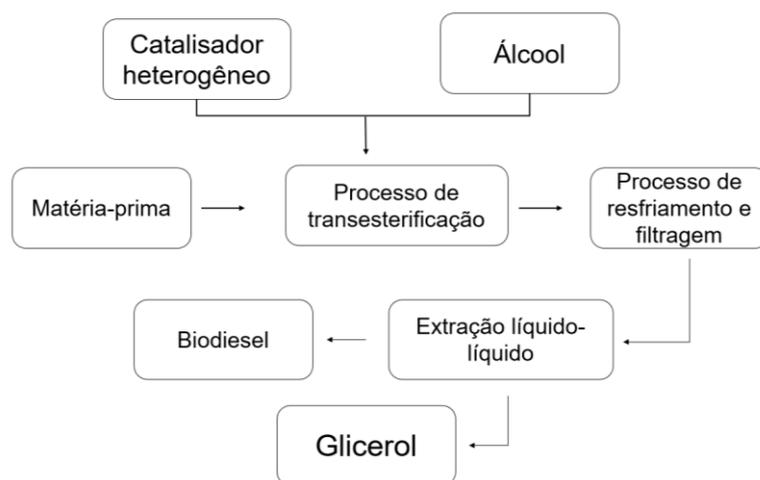


Figura 12. Fluxograma do processo de produção de biodiesel utilizando catalisador heterogêneo, adaptado da referência. [23]

Em um modelo ideal, um catalisador sólido para a produção de biodiesel deve possuir alta densidade de sítios, excelente estabilidade, poros grandes, baixo custo e superfícies hidrofóbicas. [31] Dessa maneira, a Tabela 4 mostra as principais vantagens e desvantagens da catalise heterogênea na produção do biodiesel.

Tabela 4. Vantagens e desvantagens de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel, adaptado da referência [23].

Vantagens	Desvantagens
Recuperação do catalisador do produto.	Perda de catalisador devido à lixiviação.
Regeneração do catalisador.	Requer alta temperatura.
Podem ser utilizados em diversos ciclos catalíticos.	Requer alta razão molar de óleo:álcool. Requer mais tempo de reação.
Catalisadores sólidos ácidos podem ser utilizados em matérias-primas com alto teor de água e AGLs.	
Catalisadores sólidos ácidos podem realizar simultaneamente as reações de transesterificação e esterificação.	

Existem vários tipos de materiais sólidos reportados na literatura para produção de biodiesel. Neste trabalho, serão detalhados alguns exemplos de catalisadores heterogêneos baseados em carbono. Tarigan e colaboradores [36] desenvolveram um catalisador heterogêneo derivado de resíduos de casca de maracujá. A metodologia de preparação incluiu a lavagem das cascas de maracujá, seguido de secagem em estufa a 105 °C. Após estas etapas, o material foi triturado em moedores e peneirado com uma peneira de 100 mesh. O pó obtido foi então calcinado em mufla a 400 °C por 4 h e armazenado em dessecador, vide Figura 13. O resíduo calcinado contém potássio em sua composição e foi utilizado na

transesterificação de óleo de palma com metanol. Os resultados reportados mostraram uma conversão em biodiesel de 95,4% a temperatura ambiente após 30 min de reação. [36]

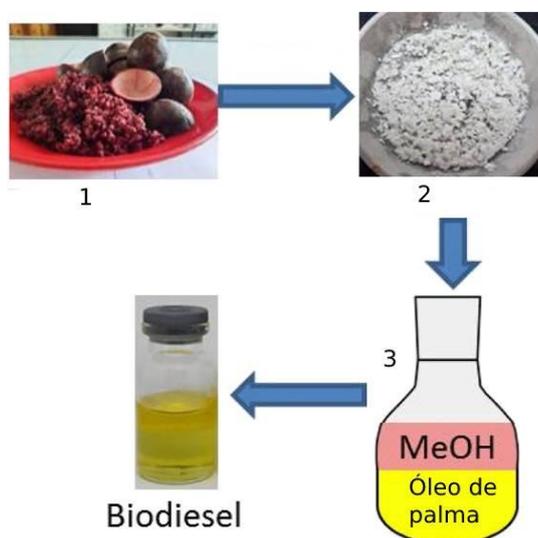


Figura 13. Casca de maracujá (1) tratadas (2) para produção de biodiesel (3), adaptado da referência [36].

Toda e colaboradores [37] sintetizaram um material de carbono sulfonado através da pirólise parcial de D-glicose por 15 h a 400 °C sob fluxo de N₂. Os materiais obtidos eram formados por folhas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que, após sulfonação com H₂SO₄ ou H₂SO₄ fumegante (15 h, 150 °C sob fluxo de N₂), apresentaram uma grande quantidade de grupos sulfônicos. A atividade catalítica das amostras foi testada na produção de biodiesel via reação de esterificação do ácido oleico com etanol (razão molar 1:10, ácido:álcool) a 80 °C, sob fluxo de Ar e 0,2 g de catalisador (~7% m/m em relação à massa do ácido oleico). Os dados obtidos dos testes catalíticos (Tabela 5) mostraram que os catalisadores preparados apresentaram uma boa conversão após 1 h de reação, sendo o melhor resultado alcançado com o material sulfonado com H₂SO₄ fumegante. Os materiais também foram testados em diversos ciclos catalíticos sem que fosse observada perda de atividade ou lixiviação dos sítios ativos. Vale ressaltar ainda que a densidade de sítios ácidos dos catalisadores heterogêneos é consideravelmente menor que a do H₂SO₄, vide Tabela 5.

Tabela 5. Atividade catalítica dos catalisadores de carbono sulfonado para a reação de esterificação de ácido oleico, adaptado da referência [37].

Catalisador	Densidade ácida (mmol g ⁻¹)	Conversão (%) ^c
CH _{0,45} S _{0,01} O _{0,39} ^a	1,4	26,4
CH _{0,29} S _{0,03} O _{0,41} ^b	2,5	51,6
H ₂ SO ₄	20,4	93,6

^aMaterial obtido da pirólise da D-glicose sulfonada com H₂SO₄. ^bMaterial obtido da pirólise da D-glicose sulfonada com H₂SO₄ fumegante. ^cApós 1 h de reação.

Hara e colaboradores [38,39] também examinaram a atividade de um catalisador de carbono sulfonado na síntese de biodiesel através da reação de esterificação do ácido oleico com metanol. O material desejado foi obtido através da pirólise (400 °C por 5 h sob fluxo de N₂) parcial de celulose microcristalina seguido de sulfonação com H₂SO₄ fumegante (solução 15% m/m a 80 °C por 10 h.). Os testes catalíticos foram realizados nas seguintes condições: razão molar 1:26 (ácido:álcool), temperatura de 95 °C, tempo de reação variado (1 e 4 h) e 0,307 g de catalisador (~17% m/m em relação à massa do ácido oleico). A Tabela 6 mostra que o catalisador obtido apresentou uma excelente conversão após 4 h (99,9%) de reação. No entanto, a razão molar, a quantidade de catalisador e a temperatura foram relativamente altas quando comparadas com trabalho de Toda e colaboradores [37]. Apesar disso, os resultados foram promissores, pois mostraram que o catalisador não apresentou perda de atividade após 3 ciclos de reação (Tabela 6).

Tabela 6. Dados obtidos da esterificação do ácido oleico com metanol na presença do catalisador preparado, adaptado das referências [38,39].

Ciclos Catalíticos	Rendimento (%)	
	1 h	4 h
-	62,0	99,9
1	60,3	99,8
2	65,3	99,6
3	64,2	99,6

Em outro exemplo, Malins e colaboradores [40] investigaram um catalisador ácido sólido derivado da carbonização e sulfonação simultânea da celulose. Os autores variaram as condições de síntese, sendo que a maior densidade de sítios SO_3H foi obtida em uma razão mássica de 20:1 (H_2SO_4 :celulose) a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. O material obtido foi aplicado na transesterificação/esterificação do óleo de canola com metanol, apresentando um rendimento $>90\%$ nas condições ótimas de reação (razão molar óleo:álcool de 1:20, temperatura de $65\text{ }^\circ\text{C}$, 10% m/m de catalisador e tempo de 4 h).

Hosseini e colaboradores [41] desenvolveram um catalisador baseado em um monólito revestido com carbono sulfonado. O material foi preparado através da imersão do monólito seco em uma solução 65% m/m de sacarose por 1 h, seguido da pirólise incompleta da sacarose ($400\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h e fluxo de N_2) e sulfonação com vapor de H_2SO_4 por 16 h. O catalisador foi testado na reação de esterificação de um subproduto rico em AGLs que é obtido do processo de refinamento do óleo de palma. Nas condições ótimas de reação (razão molar matéria-prima:metanol de 1:15, temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$, quantidade de catalisador de 2,5% m/m e tempo de 4 h), o catalisador apresentou um rendimento $>90\%$. Entretanto, houve desativação gradual do material após quatro ciclos de reação, de 95,3 para 68,8%. devido à lixiviação de sítios SO_3H durante a reação e procedimentos de lavagem entre as reciclagens.

Rocha e colaboradores [42] desenvolveram um catalisador sulfonado usando carvão ativado derivado de espigas de milho. Este último foi moído, impregnado com uma solução 85% m/m de H_3PO_4 e tratado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h para gerar o carvão ativado. Em seguida, o carvão obtido foi tratado com uma solução de 4-benzenodiazônio sulfonado e H_3PO_2 a baixa temperatura ($3\text{-}5\text{ }^\circ\text{C}$) por 1 h para obtenção do material de carbono sulfonado. A reação de transesterificação do óleo de soja com etanol foi realizada em um reator de microondas nas seguintes condições: razão molar 1:6 (óleo:álcool), quantidade de catalisador de 20% m/m, tempo de 20 min e potência variável de 0 a 600 W (média de 240 W). Os resultados mostraram um rendimento de 88,7% em biodiesel e a manutenção da atividade catalítica por 5 ciclos subsequentes.

Por fim, é importante salientar que o metanol é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel em escala comercial, pois requer menor temperatura, menor tempo de reação e facilita a separação da fase com glicerol. [43], No entanto, o metanol é mais inflamável, mais tóxico e, por ser derivado do petróleo, resulta em um biodiesel que não é 100% renovável. O etanol, por sua vez, é derivado de matérias-primas renováveis, é consideravelmente menos tóxico, já é utilizado como biocombustível e produz um biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. [43-46] Do ponto de vista ambiental, a utilização do etanol produz um biodiesel 100% renovável. [45] Nesse contexto, é importante destacar que o Brasil é líder na produção de etanol extraído da cana-de-açúcar por apresentar condições naturais extremamente favoráveis para a produção desse biocombustível. [45,46] A Tabela 4 mostra os dados da ANP no que se refere à evolução da produção do etanol no Brasil ao longo dos últimos anos.

Tabela 7. Evolução da produção de etanol no Brasil segundo a ANP [45,46].

Ano	Etanol anidro (m ³)	Etanol hidratado (m ³)	Total de etanol (m ³)
2017	11.618.064	16.881.021	26.499.085
2018	9.426.470	23.563.069	32.989.540
2019	10.394.405	24.927.376	35.321.781
2020	10.232.784	22.452.078	32.684.861
2021	11.422.816	18.564.306	29.987.122
2022	11.476.372	17.240.764	28.717.136

A grande desvantagem do etanol está no fato deste promover uma maior dispersão do glicerol no biodiesel, dificultando a sua separação. [43] No entanto, é relevante lembrar que os catalisadores ácidos podem realizar ambas as reações de produção de biodiesel (esterificação de AGLs ou transesterificação de TAGs), de forma que o uso de matérias-primas ricas em ácidos graxos permitiria o uso eficiente de etanol em reações de esterificação, onde o subproduto é água e não glicerol.

Nesse sentido, observa-se uma grande tendência no desenvolvimento e uso de catalisadores ácidos heterogêneos a partir de biomassa, considerada renovável, de baixo custo e abundante. [42]

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de rotas alternativas para a produção do biodiesel empregando catalisadores heterogêneos derivados de matéria orgânica natural. Dentre os objetivos específicos desta defesa de projeto podemos destacar:

- a. Preparação de materiais de carbono a partir da pirólise da glicose.
- b. Otimização das condições de pirólise da glicose (temperatura e tempo).
- c. Sulfonação da glicose pirolisada com ácido sulfúrico concentrado para gerar um catalisador ácido.
- d. Caracterização dos materiais preparados por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX), análise elementar de C, H e N, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análises térmicas (TG/DTG/DTA).
- e. Preparação de biodiesel através da reação de transesterificação de óleo de soja refinado e usado.
- f. Preparação de biodiesel através da reação de transesterificação de óleo vegetal usado.
- g. Preparação de biodiesel através da reação de esterificação do ácido oleico (molécula prova de AGLs).
- h. Uso de etanol como matéria-prima para produção de biodiesel.

PARTE

EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

- Acetanilida, $C_6H_5NHCOCH_3$, padrão de calibração, Perkin-Elmer;
- Ácido oleico, $C_{18}H_{34}O_2$, Vetec;
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , pureza $\geq 95\%$, Vetec;
- Ar sintético analítico 5.0, pureza $\geq 99,999\%$, White Martins;
- Bicarbonato de sódio, $NaHCO_3$, pureza $\geq 99,9\%$, JT Baker;
- Brometo de potássio, KBr , pureza $\geq 99\%$, Merck;
- D-glicose anidra, $C_6H_{12}O_6$, pureza $\geq 99\%$, Vetec;
- Etanol, C_2H_6O , pureza $\geq 98\%$, Vetec;
- Fitas indicadoras de pH, Merck;
- Nitrogênio analítico 5.0, pureza $\geq 99,999\%$, White Martins;
- Óleo de soja refinado comercial (SoyaTM);
- Óleo vegetal usado, 8,8% m/m de acidez, (projeto Biogama);
- Peneira molecular 3A, Sigma-Aldrich.

Todos os materiais foram utilizados como fornecidos, exceto a peneira molecular 3A, que foi seca a 300 °C/4 h, e o etanol, que foi tratado por 24 h com peneira molecular 3A seca.

3.2. Preparação dos Catalisadores

3.2.1. Catalisadores Derivados de Glicose

A glicose foi introduzida em um forno tubular (Modelo F21135, Thermolyne) com fluxo contínuo de N_2 (100 mL min^{-1}) em temperaturas (200 e 300 °C) e o tempo de 30 min. Os materiais obtidos foram sulfonados com H_2SO_4 por uma 1 h a 80 °C em agitação constante utilizando um reator de batelada de aço inoxidável contendo uma cápsula de teflon (Figura 14). O reator foi envolto com uma fita de aquecimento (Modelo 411, Fisatom) para controle da temperatura e posicionado em cima de um agitador magnético. Foram testados dois tipos de lavagem após o processo de sulfonação: (i) utilizou-se uma solução 10% m/m de bicarbonato de sódio seguido de água destilada; ou (ii) utilizou-se etanol anidro. Em ambos os casos, os sólidos foram lavados até que o líquido de lavagem apresentasse pH igual ao

da água destilada ou etanol puros (testes com fitas de pH). Em seguida, os materiais foram secos em dessecador sob vácuo. As amostras foram identificadas conforme os códigos descritos abaixo:

- G200: glicose pirolisada a 200 °C por 30 min.
- G300: glicose pirolisada a 300 °C por 30 min.
- GS200: glicose pirolisada a 200 °C por 30 min e sulfonada.
- GS300: glicose pirolisada a 300 °C por 30 min e sulfonada.



Figura 14: Reator de aço inoxidável com cápsula de teflon utilizado no processo de sulfonação.

3.3. Técnicas de Caracterização

Os equipamentos utilizados para essa pesquisa são descritos abaixo e fazem parte da infraestrutura da Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) da Universidade de Brasília.

3.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram adquiridos em um espectrômetro Varian 640-IR com detector DTGS utilizando pastilhas de 1% (m/m) de amostra previamente

misturadas com KBr seco (100 °C por 24 h). Foram utilizadas 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.2. Análise Elementar (CHN)

Os dados de carbono e hidrogênio foram obtidos em um equipamento de análise elementar da Perkin Elmer 2400 Series II CHN utilizando acetanilida como padrão.

3.3.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)

Os dados de FRX/EDX foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Shimadzu, modelo EDX-720, com tubo de raios X de ródio (Rh) a 15 (Na-Sc) e 50 (Ti-U) kV. As medidas foram realizadas sob vácuo (45 Pa) em porta amostras cobertos com polipropileno.

3.3.4. Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)

As curvas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um analisador termogravimétrico DTG-60H da Shimadzu utilizando ar sintético como gás de purga (30 mL min⁻¹). As análises foram realizadas da temperatura ambiente (~25 °C) até 1000 °C numa taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.4. Reações de Transesterificação e Esterificação

3.4.1. Testes Catalíticos

A determinação do índice de acidez do óleo vegetal usado foi realizado pelo método Cd 3a-63 da *American Oil Chemists' Society* (AOCS), onde a amostra foi dissolvida em 125 mL de uma solução isopropanol:tolueno (50%, v/v) contendo fenolftaleína como indicador e titulada com uma solução padrão de KOH. [60]

A atividade catalítica dos materiais foi testada na reação de transesterificação de óleo de soja ou óleo vegetal usado na reação de esterificação do ácido oleico. As reações foram realizadas em tubos de ensaio de vidro fechados em um bloco de aquecimento de alumínio, que foi posicionado em uma placa de agitação e aquecimento (Figura 15). Foram utilizados 1 g da matéria-prima, a quantidade necessária de etanol anidro para reações com razão molar igual a 1:6 (matéria prima:álcool) e a 10% m/m de catalisador em relação à matéria-prima. O sistema

reacional foi mantido sob agitação constante a 100 °C por 1 (esterificação) ou 4 h (transesterificação). Após a reação, cada amostra foi resfriada à temperatura ambiente, centrifugada para remover o catalisador, lavada com água destilada, seca com peneira molecular e, por fim, aquecida em vácuo para remoção de álcool residual. As amostras purificadas foram analisadas por FTIR utilizando um método de análise multivariada (PLS-1) desenvolvido no grupo de pesquisa [47]. Os espectros de FTIR foram adquiridos em um espectrômetro Varian 640-IR com detector DTGS utilizando pastilhas de NaCl, 128 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

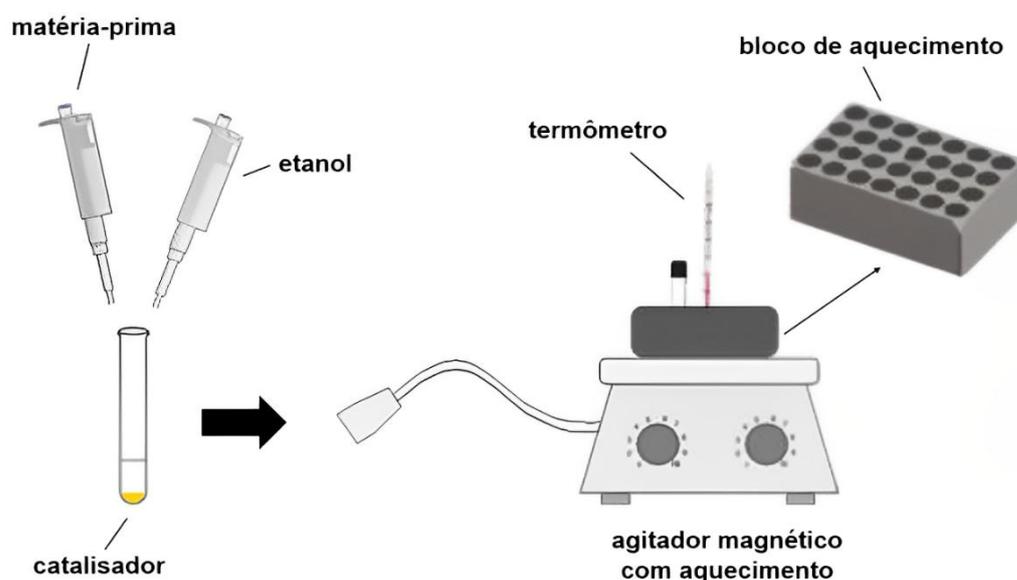


Figura 15: Sistema utilizado nos testes catalíticos, adaptado da referência [48].

RESULTADOS & DISCUSSÕES

4. RESULTADOS & DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Materiais Derivados de Glicose

Os catalisadores produzidos nesse trabalho foram preparados primeiramente através da pirólise incompleta da glicose para gerar materiais rígidos contendo lâminas compostas de anéis de HPAs. [37]. Em seguida, uma metodologia de sulfonação foi utilizada nos materiais pirolisados para gerar grupos ácidos $-SO_3H$. Tanto a pirólise quanto a sulfonação foram realizadas em condições de síntese mais brandas do que aquelas reportadas na literatura [36-38,40].

Vale ressaltar que a literatura tem mostrado que catalisadores de carbono sulfonado preparados em uma temperatura de pirólise mais baixa ($< 450\text{ }^\circ\text{C}$) apresentam um rendimento de biodiesel melhor quando comparados com aqueles preparados em temperatura mais elevadas ($> 550\text{ }^\circ\text{C}$). [39] Isso se deve à grande quantidade de grupos $-OH$ e $-COOH$ superficiais, o que aumenta a natureza ácida dos materiais. [26,39] A Figura 16 mostra uma representação da estrutura esperada para os materiais pirolisados e sulfonados, ou seja, um sólido estável com alta densidade de sítios ácidos, derivado de um composto de ocorrência natural e que possa ser utilizado como um catalisador barato de alto desempenho. [26,39]

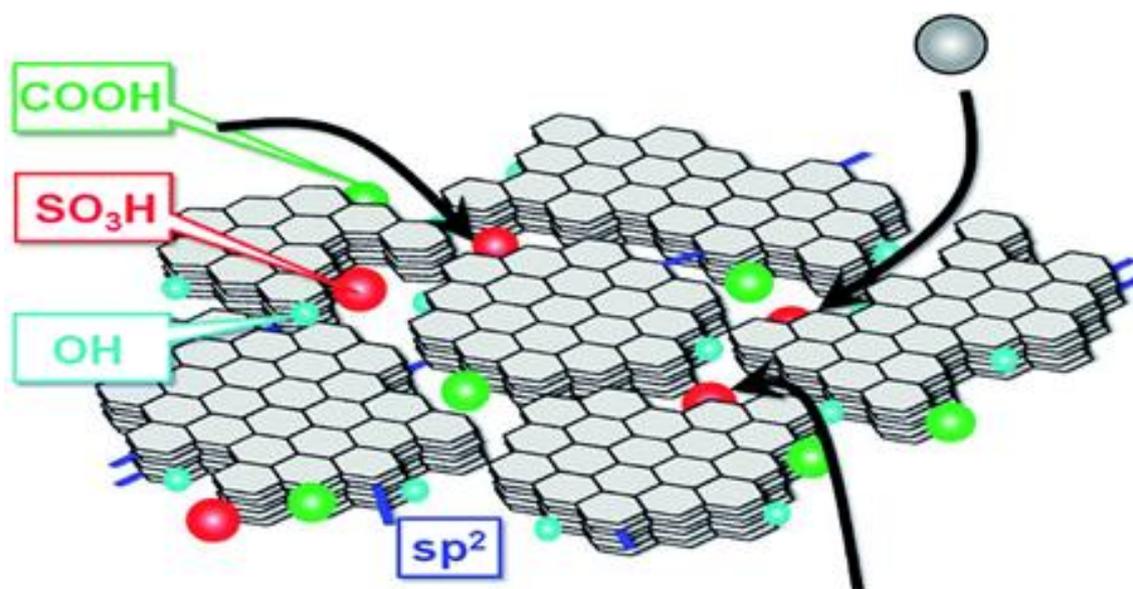


Figura 16. Estrutura esquemática dos materiais sólidos de carbono derivados de pirólise à baixa temperatura seguido de sulfonação, adaptado das referências [26,39].

4.1.1 Medidas de FTIR

A D-glicose, por ter sido o material precursor dos catalisadores preparados, foi caracterizada por FTIR e as bandas relativas às suas ligações foram identificadas na Figura 17.

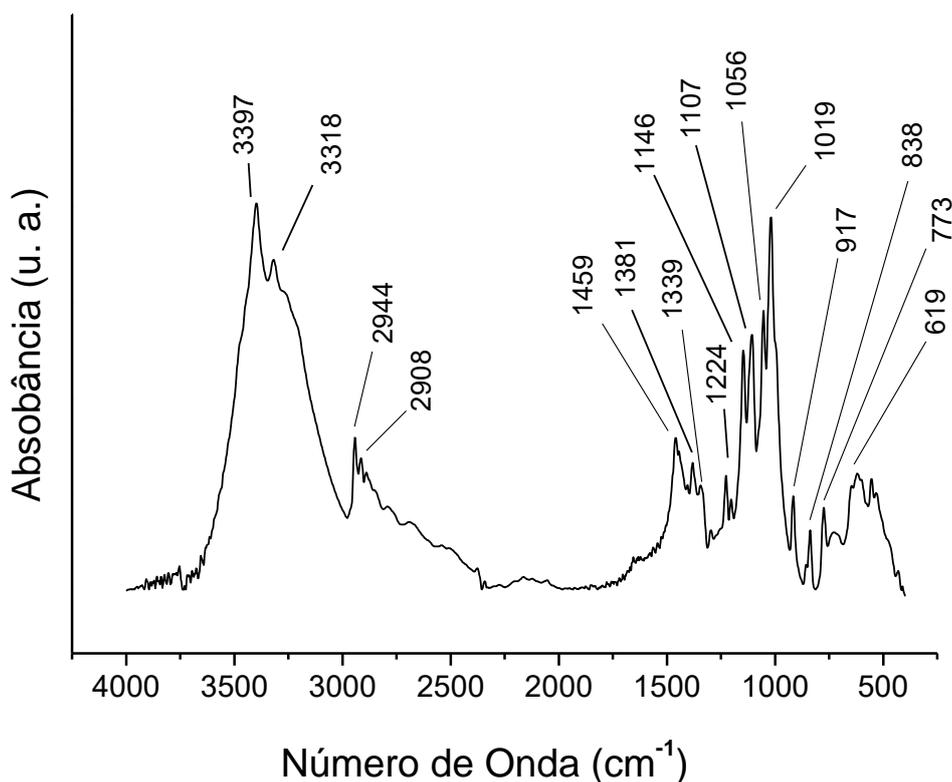


Figura 17. Espectro de FTIR da D-glicose comercial.

Tendo como base a Figura 17, observa-se que a banda larga sobreposta às bandas em 3397 e 3318 cm^{-1} pode ser associada a ligações hidrogênio entre moléculas de glicose. A ausência da banda $\delta(\text{HOH})$ da H_2O entre 1600-1650 cm^{-1} exclui a contribuição de ligações hidrogênio entre moléculas de água na banda larga citada acima. Além disso, a ausência de uma banda na faixa de 1700-1730 cm^{-1} , relacionada ao estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$, indica que a D-glicose comercial utilizada não está na forma aberta. [50] Nesse sentido, a banda em 1146 cm^{-1} é característica de açúcares na forma cíclica. Esses são chamados de piranose (anel de seis membros) e furanose (anel de 5 membros). [51] No estado sólido, apenas os anéis de seis membros são observados, eles são designados, α -D-glucopiranose e β -D-

glucopiranoose. A Tabela 8 identifica as principais bandas de absorção no infravermelho da D-glicose.

Tabela 8. Identificação das principais bandas de absorção no infravermelho da glicose. [50]

Posição da Banda (cm ⁻¹)	Vibração
3397 e 3318	$\nu(\text{OH})$
2944	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
2908	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
1459	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{OCH})$ e $\delta(\text{CCH})$
1381	$\delta(\text{OCH})$, $\delta(\text{COH})$, $\delta(\text{CCH})$
1339	$\delta(\text{OCH})$ e $\delta(\text{CCH})$
1224	(vi) $\delta(\text{CH})$ e $\delta(\text{OH})$
1146	$\nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{CC})$
1107	$\nu(\text{CO})$
1056	$\nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{CC})$
1019	$\nu(\text{CO})$
917	$\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CCH})$ e ν_{as} do anel da glucopiranoose
838	$\nu(\text{CH})$
773	$\nu(\text{CCO})$ e $\nu(\text{CCH})$
619	CH_2

Embora a literatura [37-41] reporte temperaturas maiores ou iguais a 400 °C e tempos de até 16 h para a preparação de materiais de carbono, neste trabalho foram utilizadas as temperaturas de 200 e 300 °C por 30 min. A Figura 18 mostra como exemplo o espectro de FTIR relativo às bandas das ligações para a amostra G300, onde foram observadas bandas associadas à formação de anéis aromáticos.

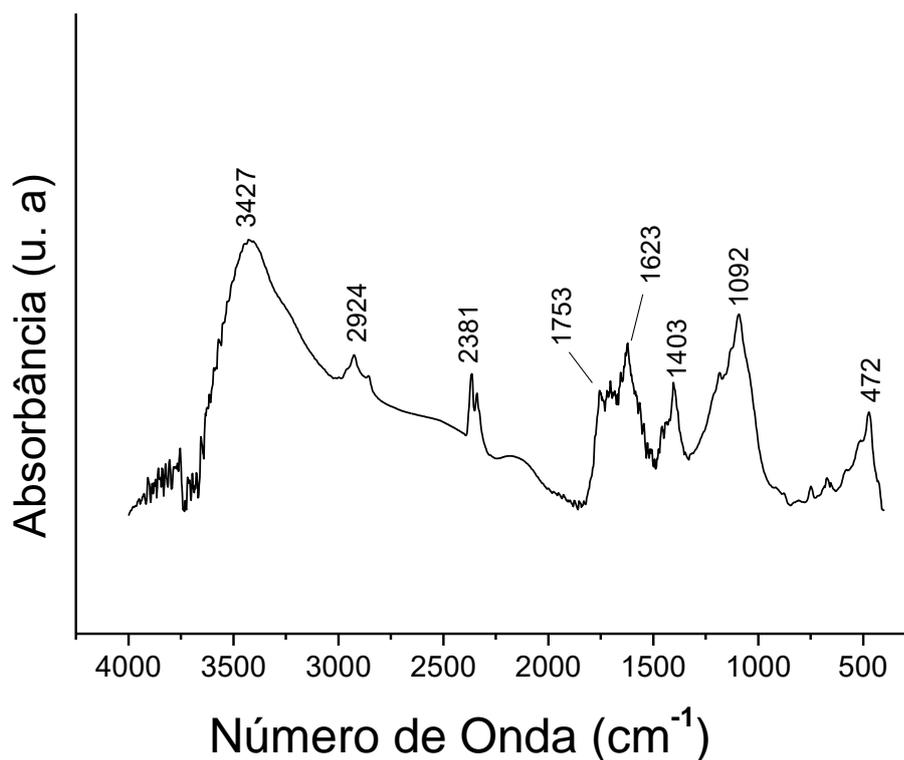


Figura 18. Espectro de FTIR da amostra G300.

No espectro de FTIR da amostra G300 foi possível observar bandas: (i) em 3427 cm^{-1} , associada ao estiramento de grupos OH presentes do material e a moléculas de água adsorvidas; (ii) entre 2950 a 2750 cm^{-1} , relativa ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos CH; (iii) em 1753 cm^{-1} , referente ao estiramento do grupo C=O; (iv) em 1623 cm^{-1} , que pode ser associadas à sobreposição entre o estiramento de grupos C=C e ao $\delta(\text{HOH})$ de moléculas de água adsorvidas; e (v) entre 1403 a 472 cm^{-1} , bandas relacionadas ao esqueleto aromático e estiramentos no plano dos anéis $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CO})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$.

Após o processo de pirólise, foram realizadas as sulfonações das amostras. A Figura 19 mostra a sobreposição dos espectros de FTIR das amostras sulfonadas GS200 e GS300. Observa-se que para a amostra GS200 os estiramentos relacionados às vibrações de grupos CH, entre 2950 a 2750 cm^{-1} , são relativamente mais intensas, mostrando que o material manteve maior fração carbônica. Observa-se ainda semelhança na formação da região do esqueleto aromático e estiramentos no plano dos anéis $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, entre 1403 a 472 cm^{-1} para ambas as amostras, porém com menor intensidade relativa para o material pirolisado a 300

°C. Além disso, foram evidenciadas bandas relacionadas ao grupo OSO_3^- em 1154, 1110, 655, 597 e 497 cm^{-1} , confirmando a sulfonação das amostras. [26,37,41,52,53]

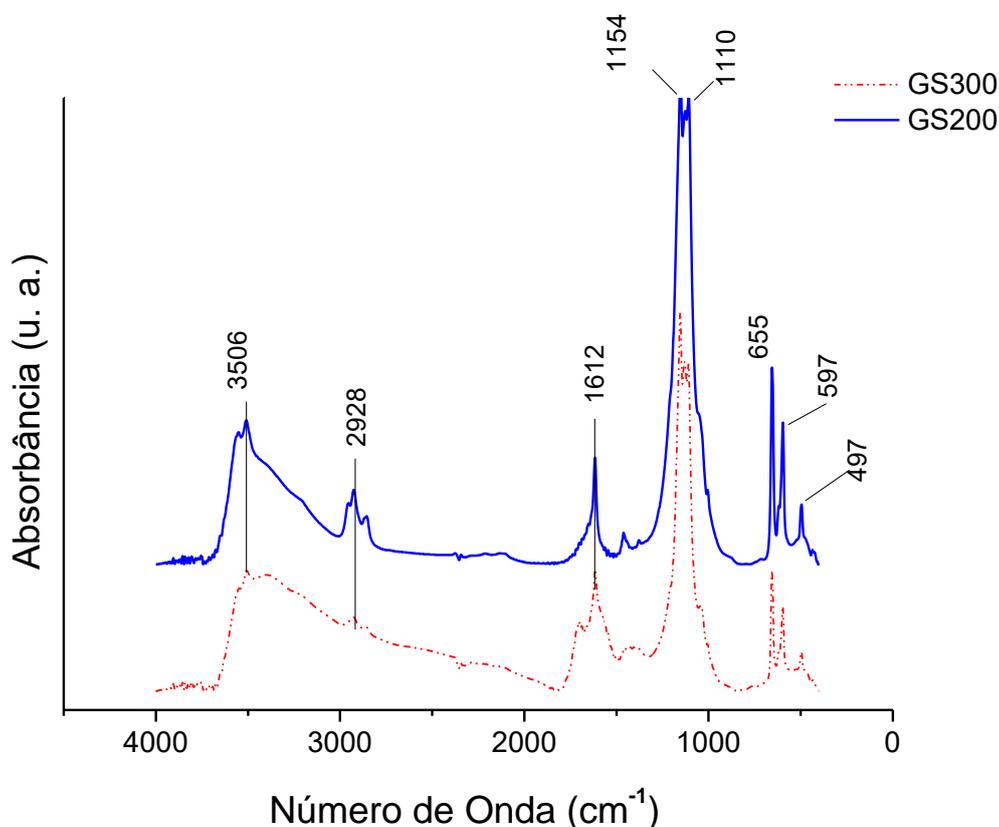


Figura 19. Espectros de FTIR das amostras GS200 (linha azul contínua) e GS300 (linha vermelha tracejada).

4.1.2 Análise Elementar (CHN e FRX/EDX)

A presença de enxofre nas amostras sulfonadas foi confirmada por FRX/EDX, onde o sinal relativo ao elemento foi identificado para ambas as amostras. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos de análise elementar dos materiais obtidos após a etapa de sulfonação. As diferenças observadas quanto aos teores de carbono e hidrogênio estão relacionadas às diferentes temperaturas de pirólise. A 300 °C a quantidade de carbono é reduzida para praticamente a metade (23,50%) quando comparada à amostra pirolisada a 200 °C (51,20%), confirmando as observações feitas nos espectros de FTIR. Com base nos resultados da Tabela 9 foi possível calcular o número de sítios ácidos ($-\text{SO}_3\text{H}$) presentes nas amostras. A amostra GS200 apresenta 5,76 mmol g^{-1} de sítios ácidos, enquanto a amostra GS300

apresenta 9,46 mmol g⁻¹. A maior quantidade de sítios na amostra pirolisada a 300 °C pode estar associada com a maior presença de anéis aromáticos. Esses valores serão importantes para determinação da atividade catalítica dos materiais.

Tabela 9. Análise elementar por CHN e FRX/EDX das amostras preparadas.

Amostras	%C ^a	%H ^a	%S ^b	%O ^c
D-glicose ^d	40,00	6,71	-	53,28
GS200	51,20	2,69	18,47	27,64
GS300	23,50	0,78	30,33	45,39

^aDeterminado por CHN. ^bDeterminado por FRX/EDX. ^cCalculado a partir dos dados de CHN e FRX/EDX. ^dOs valores de C, H e O para a glicose são todos teóricos.

Ainda com base nos dados da Tabela 9 foi possível determinar a fórmula mínima desses materiais, sendo CH_{0,63}S_{0,14}O_{0,41} para a amostra GS200 e CH_{0,40}S_{0,48}O_{1,45} para a GS300. Quando comparadas às fórmulas obtidas por Toda e colaboradores [37] (vide Tabela 5) é possível observar que os materiais preparados neste trabalho apresentaram um maior teor de enxofre e, conseqüentemente, de sítios ácidos. Vale ressaltar que as condições de pirólise e sulfonação do trabalho de Toda e colaboradores [37] foram mais severas, indicando que uma maior temperatura ou tempo de pirólise/sulfonação não leva necessariamente a um material com maior acidez.

4.1.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG/DTA)

Além das análises dos espectros de FTIR, foram feitas também análises de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). A Figura 20 mostra as curvas DTG/DTA da D-glicose. Observa-se que o sinal em 159 °C é endotérmico e está relacionado à desidratação do material. Em 218 °C, o sinal endotérmico está relacionado à perda de moléculas internas de água da estrutura da glicose. Em 387 e 597 °C, há sinais exotérmicos relacionados a combustão do material e, após 800 °C, a perda de massa foi estabilizada.

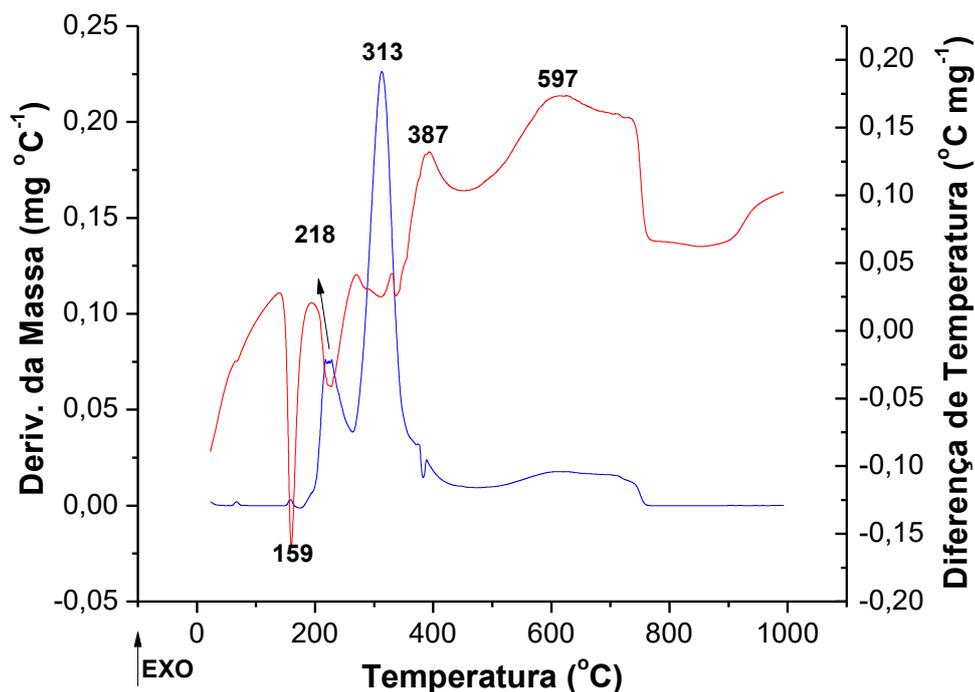


Figura 20. Curvas DTG (linha azul) e DTA (linha vermelha) da D-glicose.

A Figura 21 exibe as curvas DTG/DTA para a amostra GS200, onde foi possível observar: (i) um processo endotérmico associado a uma perda de massa centrada em 66 °C, referente à evolução de moléculas de água fisicamente adsorvidas; (ii) um processo endotérmico associado a uma perda de massa centrada em 218 °C, referente a evolução de moléculas de água quimicamente adsorvidas nos sítios ácidos do material; e (iii) processos exotérmicos associados a perdas de massa entre 463 e 771 °C que podem ser relacionadas à combustão de matéria orgânica e liberação de compostos sulfurosos. [42]

A Figura 22 apresenta as curvas DTG/DTA do material GS300, onde um comportamento similar a amostra GS200 foi observado. Em ambos os casos, os materiais apresentam uma estabilidade térmica na faixa de 25 a 200 °C que abrange a faixa de temperatura das reações transesterificação e esterificação para produção de biodiesel.

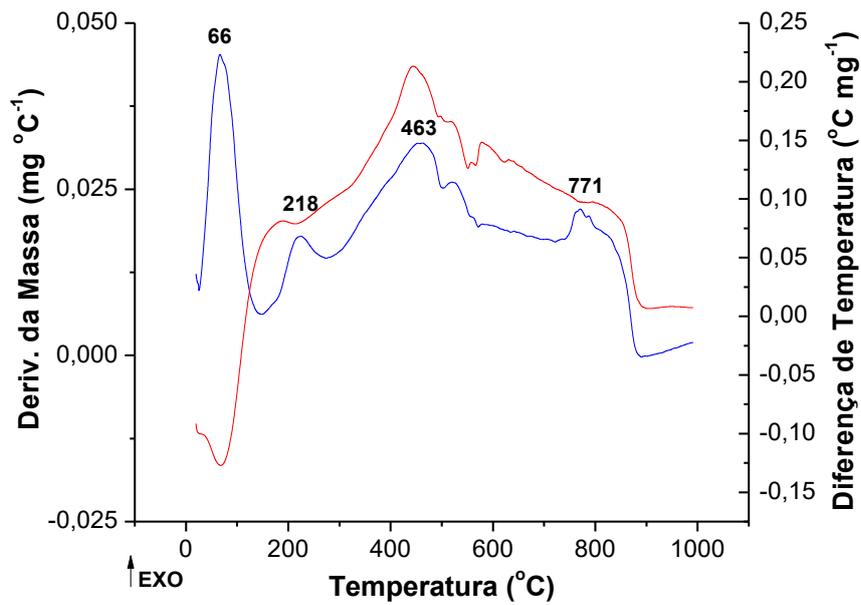


Figura 21. Curva DTG (linha azul) e DTA (linha vermelha) da glicose pirolisada a 200 °C e sulfonada.

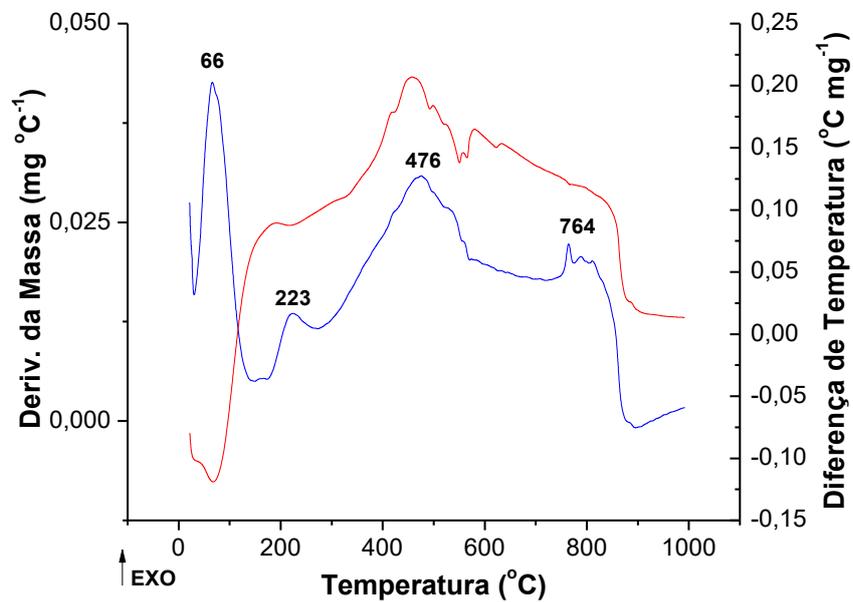


Figura 22. Curva DTG (linha azul) e DTA (linha vermelha) da glicose após pirólise a 300 °C e sulfonação.

4.2. Atividade Catalítica dos Catalisadores

4.2.1. Catalisador Lavado com Solução de Bicarbonato de Sódio e Água Destilada

A atividade catalítica dos materiais pirolisados e sulfonados foi estudada inicialmente na reação de esterificação. Como primeiro teste, os catalisadores sulfonados foram lavados com solução 10% m/m de bicarbonato de sódio seguido de água destilada. Levando em consideração que o tempo de reação na esterificação foi de 1 h, a Tabela 10 apresenta os dados de conversão e atividade catalítica tanto dos materiais apenas pirolisados quanto dos materiais pirolisados e sulfonados.

Tabela 10. Conversão em biodiesel via reação de esterificação utilizando razão molar 1:6, temperatura de 100 °C, 10% m/m de catalisador e tempo de 1 h.

Temperatura de Preparação da Amostra	Conversão (%)	
	Catalisador Pirolisado	Catalisador Pirolisado e Sulfonado
200 °C	38,9	93,4
300 °C	13,5	95,0

Com base nesses dados, observou-se que a amostra GS200 apresentou conversão de 93,4% enquanto a GS300 apresentou conversão de 95,0%. No que se refere aos dados para os catalisadores apenas pirolisados, observou-se que a amostra G200 apresentou uma conversão (38,9%) superior a G300 (13,5%). Esta diferença pode ser associada a uma maior quantidade de sítios ácidos -OH e -COOH ativos na superfície da G200, [26,39] uma vez que o material pirolisado a 300 °C apresentou perda significativa de carbono e, conseqüentemente, de oxigênio.

Para as reações de transesterificação, foram feitas reações com óleo de soja refinado e óleo vegetal usado (8,8% de acidez) com etanol. A Tabela 11 apresenta as taxas de conversão em biodiesel, tendo em vista que o tempo de reação de transesterificação foi de 4 h. Ressalta-se que as reações foram feitas apenas com os materiais mais ativos observados na reação de esterificação, ou seja, GS200 e GS300.

Tabela 11. Conversão em biodiesel via reação de transesterificação utilizando óleo de soja refinado ou óleo vegetal usado, razão molar 1:6, temperatura de 100 °C, 10% m/m de catalisador e tempo de 4 h

Catalisador	Conversão (%)	
	Óleo de Soja Refinado	Óleo Usado
GS200	84,5	68,8
GS300	84,3	71,9

Com base na Tabela 11 observou-se uma maior conversão quando foi utilizado o óleo de soja refinado. Isso pode estar associado à presença de água no óleo vegetal usado, provavelmente da desidratação dos alimentos durante o processo de fritura.

Com base nos dados de conversão das Tabelas 10 e 11, assim como a quantidade de sítios ácidos calculados a partir da Tabela 9 (5,76 mmol g⁻¹ para GS200 e 9,46 mmol g⁻¹ para GS300), foi possível determinar a atividade catalítica (*turnover number* ou TON) desses materiais de acordo com a Equação 2. [43]

$$TON = \frac{(\%Conversão)(\text{Número de mol de biodiesel produzido})}{(\text{Número de mol do catalisador})} \quad (\text{Equação 2})$$

Para a reação de esterificação foram obtidos os valores de 5,74 e 3,56 mol_{cat}/mol_{bio} para os catalisadores GS200 e GS300, respectivamente. Já na reação de transesterificação, os catalisadores GS200 e GS300 apresentaram valores de

5,01 e 3,07 mol_{cat}/mol_{bio} , respectivamente. Esses resultados evidenciaram a importância da etapa de sulfonação na geração de sítios mais ativos (grupos -SO₃H) e demonstraram que o catalisador GS200 apresentou maior atividade catalítica, pois alcançou valores similares de conversão, quando comparado a amostra GS300, com uma quantidade menor de sítios ácidos.

4.2.2. Catalisador Lavado com Etanol Anidro

Como observado na Tabela 10, os catalisadores GS200 e GS300 lavados com solução de bicarbonato de sódio e água apresentaram resultados positivos na reação de esterificação (> 93%). Desse modo, para tentar simplificar o processo de obtenção desses catalisadores, testou-se uma lavagem simplificada utilizando apenas etanol anidro. A Tabela 12 apresenta a comparação da atividade catalítica dos catalisadores na reação de esterificação utilizando os dois procedimentos de lavagem.

Tabela 12. Comparação da atividade dos catalisadores lavados ou com bicarbonato de sódio e água ou com etanol na produção de biodiesel via reação de esterificação.

Catalisador	Conversão (%)	
	Lavagem com NaHCO ₃ e água	Lavagem com Etanol
GS200	93,4	95,1
GS300	95,0	93,7

Foi possível observar que não houve diferença significativa nos valores de conversão após os diferentes processos de lavagem. Dessa maneira, levando em consideração o princípio 5 de Química Verde, que preceitua a busca por minimizar o uso de reagentes e solventes auxiliares, a lavagem com etanol é mais vantajosa por utilizar apenas um solvente.

Embora os catalisadores utilizados neste trabalho tenham apresentado bons resultados nas reações de esterificação e transesterificação, uma comparação com a literatura pode ser uma tarefa complexa devido à diversidade de condições reacionais. Como exemplo, a Tabela 13 mostra resultados obtidos de 10 tipos de catalisadores na produção do biodiesel.

Tabela 13. Diferentes rendimentos de biodiesel utilizando catalisadores ácidos à base de carbono sulfonado, adaptado da referência [26].

Número	Catalisador	Matéria-prima	Condições ^a	R(%) ^b
1 [37]	glicose sulfonada	Ácido oleico	1:10; 7; 80; 240	51,6
2 [39]	carbono sulfonado	Ácido oleico	1:2,92; 17,2; 95; 240	99,9
3 [40]	celulose sulfonada	Óleo de canola	1:20; 10; 65; 420	95,0
4 [42]	carvão ativado sulfonado	Óleo de soja	1:6; 20; 75; 20	88,7
5 [54]	carvão ativado sulfonado	Óleo de castor	1:12; 5; 65; 60	94,0
6 [55]	ácido sulfônico	Óleo de soja e palma	1:10; 6; 180; 120	95,0
7 [56]	sílica mesoporosa	Óleo de soja	1:6; 5; 190; 30	90,0
8 [57]	sílica com ácido sulfônico	Óleo ácido	1:15; 4; 100; 480	96,8 ^c
9 [58]	malha orgânica	Óleo de soja	1:50; 10; 70; 600	93,0 ^c
10 [59]	carvão ácido	Ácido oleico	1:10; 8; 67; 240	97,6 ^c

^aRazão molar matéria prima:álcool, quantidade de catalisador (%), m/m), temperatura (°C) e tempo de reação (min). ^bRendimento. ^cConversão.

No que se refere às reações de esterificação, foi possível fazer uma comparação entre os catalisadores 1, 2 e 10 da Tabela 13 e os produzidos neste trabalho, pois todos utilizaram ácido oleico como matéria-prima. Os catalisadores 1 e 10 reportaram uma razão molar maior (1:10) que a empregada neste trabalho (1:6) e, embora o catalisador 1 tenha utilizado maior tempo de reação (4 h), foi obtido um baixo rendimento (51,6%) quando comparados aos catalisadores 10 (97,6%) e

GS200 (93,4%) e GS300 (95,0%). No entanto, o catalisador 10 alcançou este rendimento após 4 h e os catalisadores deste trabalho após 1 h. Já o material 2 empregou uma razão molar menor (1:2,92) e obteve um excelente rendimento (99,9%), mas utilizou valores de quantidade de catalisador (17,2% m/m) e tempo (4 h) superiores ao reportados neste trabalho.

No que se refere às reações de transesterificação foi possível fazer uma comparação com os catalisadores 4 e 9, uma vez que utilizaram óleo de soja como matéria-prima e são materiais derivados de carbono. O catalisador 4 empregou a mesma razão molar utilizada nessa pesquisa, obtendo rendimento (88,7%) semelhante aos catalisadores GS200 (84,5%) e GS300 (84,3%). No entanto, o material 4 alcançou este rendimento em menos tempo (20 min) e numa menor temperatura (75 °C), mas utilizou o dobro de catalisador na reação (20% m/m). Já o catalisador 9 reportou razão molar (1:10) e tempo de reação (10 h) maiores quando comparados aos catalisadores GS200 e GS300, obtendo um bom rendimento (93,0%) numa temperatura mais branda (70 °C).

Dessa maneira, pode-se destacar que os catalisadores GS200 e GS300 apresentaram bons rendimentos quando comparados com os dados da literatura.

4.3. Cálculo do *E-factor*

Com base nos dados de reação, foi possível calcular o *E-factor* para as reações de esterificação e transesterificação, utilizando-se a Equação 1. [17]

4.3.1. Cálculo do *E-factor* para as Reações de Esterificação

As reações de esterificação apresentam o ácido oleico e o etanol como reagentes e o éster e água como produtos. Para o cálculo do *E-factor* utilizando a Equação 1 a água foi considerada resíduo. A Tabela 14 mostra os valores do *E-factor* nas reações de esterificação utilizando os catalisadores GS200 e GS300 e, para uma comparação com os catalisadores da literatura, exibe também valores calculados utilizando dados da Tabela 13.

Tabela 14. Cálculo do *E-factor* nas reações de esterificação.

Catalisador	Valores do <i>E-factor</i>
GS200	0,95
GS300	0,92
1 ^a	3,70
2 ^a	0,22
10 ^a	1,48

^aNumeração de acordo com a Tabela 13.

Observa-se por meio dos dados apresentados na Tabela 14 que, quando comparado ao *E-factor* dos materiais GS200 e GS200, o catalisador 1 apresentou valor elevado devido à baixa conversão (51,6%), o catalisador 2 apresentou um menor valor devido à baixa razão molar (1:2,92) e alta conversão (99,9%), e o catalisador 10, apresentou um valor superior devido à alta razão molar (1:10).

4.3.2. Cálculo do E-factor para as Reações de Transesterificação

Vale lembrar que as reações de transesterificação apresentam como reagentes: óleo vegetal e etanol; e como produtos: biodiesel e glicerol. Assim, para o cálculo de transesterificação foram utilizadas duas opções: (1) o glicerol foi considerado produto e (2) o glicerol foi considerado resíduo. A Tabela 15 mostra os valores do *E-factor* nas reações de transesterificação considerando as duas opções, para os catalisadores GS200 e GS300, assim como para os materiais 4 e 9 da Tabela 13.

Tabela 15. Valores do *E-factor* para as reações de transesterificação

Catalisador	Glicerol como produto	Glicerol como resíduo
GS200	0,34	0,48
GS300	0,35	0,48
4 ^a	0,28	0,41
9 ^a	2,37	2,71

^aNumeração de acordo com a Tabela 13.

Nota-se por meio da Tabela 15 que o catalisador 4 apresentou valores próximos aos calculados para os materiais GS200 e GS300. Entretanto, observa-se que o catalisador 9 apresentou valores superiores em comparação aos demais, isso se deve ao emprego de maior razão molar.

Dessa maneira, importante destacar que os catalisadores GS200 e GS300, empregados nas reações de esterificação e transesterificação, apresentaram bons resultados quando comparados com os dados da literatura bem como atrelados aos princípios de Química Verde.

CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

5. CONCLUSÕES

Tendo como base o exposto nesse trabalho, foi possível identificar, por meio das medidas de FTIR, as principais bandas relativas às ligações existentes na D-glicose, tanto após o processo de pirólise quanto após a sulfonação. A análise elementar por CHN e FRX/EDX auxiliaram na determinação do percentual de carbono, hidrogênio e enxofre. Dessa maneira, foi possível calcular o número de sítios ácidos presentes nos materiais GS200 (5,76 mmol g⁻¹) e GS300 (9,46 mmol g⁻¹). Foram feitas também análises de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). Dessa maneira, concluiu-se que os materiais apresentaram uma estabilidade térmica na faixa de 25 a 200 °C que abrange a faixa de temperatura das reações transesterificação e esterificação para produção de biodiesel. Os catalisadores foram empregados na reação de produção de biodiesel e obtiveram bons rendimentos nas reações de esterificação (superiores a 93%) e nas reações de transesterificação (superiores a 84%). Após o processo de sulfonação os materiais foram lavados ou com bicarbonato de sódio e água ou com etanol. Em ambos os casos, observou-se que os valores de conversão foram similares, porém a lavagem com etanol pode apresentar maior vantagem, uma vez que há a utilização de pouco reagente, como preceitua a Química Verde.

O cálculo do *E-factor* mostrou que nas reações de esterificação os valores foram de 0,82 e 0,92 para os materiais GS200 e GS300, respectivamente. Nas reações de transesterificação, considerando o glicerol como produto, os valores foram de 0,34 (GS200) e 0,35 (GS300). Ao considerar o glicerol como resíduo o valor foi 0,48 para ambas as amostras. Esses dados também sugerem que os processos empregados nas reações estão alinhados aos princípios de Química Verde, ao considerar a projeção de processos com requisitos mínimos de energia, a utilização preferencialmente de matérias-primas renováveis e a substituição de reagentes estequiométricos por ciclos catalíticos. Levando em consideração que o Brasil tem um enorme potencial para liderar a produção de biocombustíveis no cenário mundial, é indiscutível a necessidade do desenvolvimento de catalisadores que possam ser alternativas aos utilizados no processo convencional. Dessa maneira, é importante destacar a busca por processos cada vez mais limpos e eficientes, que gerem pouco ou nenhum impacto ambiental.

6. REFERÊNCIAS

1. Liu, W. J.; Jiang, H.; Yu, H. Q.; *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12251. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>]
2. Gama, P. E.; Gil, R. S. S. S.; Lachter, E. R.; *Quím. Nova.* **2010**, *33*, 1859. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000900007>.]
3. Faria, D.; Santos, F.; Machado, G.; Lourega, R. V; Eichler, P.; de Souza, G.; Lima, J.; *AIMS Energy.* **2018**, 551. [DOI: <http://dx.doi.org/10.3934/energy.2018.4.551>]
4. Renda, V. O.; Fraga, I. M.; Fernandez, J. R. C.; Gonçalves, C.R.; *Eclética Química.* **2018**, *39*, 192.
5. Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. B. C.; dos Santos, E. N.; *Quim. Nova.* **2017**, *40*, 650. [DOI:10.21577/0100-4042.20170083]
6. Janaun, J.; Ellis, N.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 1312. [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.12.011>]
7. Reis, M. C.; Freitas, F. A.; Lachter, E. R.; San Gil, R. A.; Nascimento, R.S.; Poubel, R. L.; Borré, L. B.; *Quim. Nova.* **2015**, *38*, 1307. [DOI: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150163>]
8. de Meneses, J. M.; *Environmental Smoke.* **2018**, 1,173. [DOI: <https://doi.org/10.32435/envsmoke.201811173>]
9. Sharma, Y. C.; Singh, B.; Korstad, J.; *Energy & Fuels.* **2010**, *24*, 3223. [DOI: <https://doi.org/10.1021/ef901514a>]
10. Konwar, L. J.; Boro, J.; Deka, D.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2014**, *29*, 546. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.003>]
11. He, L.; Weniger, F.; Neumann, H.; Beller, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *41*, 12582. [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201603198>]
12. Lokman, I. M.; Rashid, U.; Taufiq-Yap, Y. H.; *Chin. J. Chem. Eng.* **2015**, *23*, 1857. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.07.028>.]

13. Kar, S.; Sanderson, H.; Roy, K.; Benfenati, E.; Leszczynski, J.; Green Chemistry in the Synthesis of Pharmaceuticals. *Chem. Ver.*
14. Rothenberg, Gadi. *Catalysis: concepts and green applications*. John Wiley & Filhos, 2017.
15. Rogers, L.; Jensen, K. F.; *Green Chem.* **2019**, 21, 3481. [DOI: <https://doi.org/10.1039/C9GC00773C>]
16. Horvath, I. T., Anastas, P. T.; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2169. [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr078380v>]
17. Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanefeld, U.; *Green chemistry and catalysis*. John Wiley & Sons. **2007**.
18. Wan, G.; Zhang, G.; Chen, J. Z.; Toney, M. F.; Miller, J. T.; Tassone, C. J.; *ACS Catal.* **2022**, 12, 8007. [DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01838>]
19. Kolb, D.; *Catalysis J. Chem. Educ.* **1979**, 59, 743.
20. Ferreira, L. E.; Ribeiro, R. S.; Madriaga, V. G.; Vasconcelos, S. C.; Shimabukuro, E. T.; Rossa, V.; Lima, T.M.; *Quim. Nova.* **2022**, 45, 194. [DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170822>]
21. IUPAC; In *Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*; A. D. McNaught and A. Wilkinson, Ed.; IUPAC: Research Triangle Park, NC; Vol. 2291, p. 2293.
22. Kaiser, S. K.; Chen, Z.; Faust Akl, D.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J.; *Chem. Rev.* **2020**, 120, 11703. [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00576>]
23. Jayakumar, M.; Karmegam, N.; Gundupalli, M. P.; Gebeyehu, K. B.; Asfaw, B. T.; Chang, S. W.; Awasthi, M. K.; *Bioresour. Technol.* **2022**, 331, 125054. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125054>]
24. Gerber, I. C.; Serp, P.; *Chem. Rev.* **2020**, 120, 1250. [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00209>]
25. Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; *Catal. Today.* **2010**, 150, 2. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.010>]

26. Changmai, B.; Vanlalveni, C.; Ingle, A. P.; Bhagat, R.; Rokhum, S. L.; *RSC Adv.* **2020**, 10, 41625. [DOI: <https://doi.org/10.1039/D0RA07931F>]
27. Pan, H.; Xia, Q.; Wang, Y.; Shen, Z.; Huang, H.; Ge, Z.; Wang, Y.; *Fuel Process. Technol.* **2022**, 237, 107421. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107421>]
28. Tanabe, K.; Hölderich, W. F.; *Appl. Catal.* **1999**, 181, 399. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00397-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00397-4)]
29. Konwar, L. J.; Maki-Arvela, P.; Mikkola, J. P.; *Chem. Rev.* **2019**, 119, 11576. [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00199>]
30. Sharma, Y. C.; Singh, B.; Korstad, J.; *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* **2011**, 5, 69. [DOI: <https://doi.org/10.1002/bbb.253>]
31. Fu, X. B.; Chen, J.; Song, X. L.; Zhang, Y. M.; Zhu, Y.; Yang, J.; Zhang, C. W.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2015**, 92, 495. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2621-8>]
32. Knothe, G.; Razon, L. F.; *Progress in Energy and Combustion Science.* **2017**, 58, 36. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>]
33. Gu, L.; Huang, W.; Tang, S.; Tian, S.; Zhang, X.; *Chem. Eng. J.* **2015**, 259, 647. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.026>]
34. ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis>.
35. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R. D.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova.* **2011**, 34, 477. [DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300021>]
36. Tarigan, J. B.; Singh, K.; Sinuraya, J. S.; Supeno, M.; Sembiring, H.; Tarigan, K.; Sitepu, E. K.; *ACS omega.* **2022**, 7, 7885. [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06785>]
37. Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, M.; Kondo, J. N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M.; *Nature.* **2005**, 438, 178. [DOI: <https://doi.org/10.1038/438178a>]

38. Hara, M.; *Energy. Environ. Sci.* **2010**, 3, 601. [DOI: <https://doi.org/10.1039/B922917E>]
39. Nakajima, K.; Hara, M.; *ACS Catal.* **2012**, 2, 1296. [DOI: <https://doi.org/10.1021/cs300103k>]
40. Malins, K.; Brinks, J.; Kampars, V.; Malina, I.; *Appl. Catal., A.* **2016**, 519, 99. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.03.020>]
41. Hosseini, S.; Janaun, J.; Choong, T. S. Y.; *Process Saf. Environ. Prot.* **2015**, 98, 285. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.08.011>]
42. Rocha, P. D.; Oliveira, L. S.; Franca, A. S.; *Renewable Energy.* **2019**, 143, 1710. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.070>]
43. Devi, L. G.; Shyamala, R.; *Mater. Chem. Front.* **2018**, 2, 796. [DOI: <https://doi.org/10.1039/C7QM00536A>]
44. Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S.; *Quim. Nova.* **2009**, 32, 1596. [DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>]
45. Kohlhepp, G.; *Estudos Avançados.* **2010**, 24, 223. [DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-40142010000100017>]
46. Schirmer, W. N.; Ribeiro, C. B.; *Biofix Scientific Journal.* **2017**, 2, 16. [DOI: <http://dx.doi.org/10.5380/biofix.v2i2.53539>]
47. Liane, L. M. R.; Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília, 2023.
48. Lima, M. C.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2019.
49. Chen, G.; Fang, B.; *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 2635. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.099>]
50. Ibrahim, M.; Alaam, M.; El-Haes, H.; Jalbout, A. H.; de Leon, A.; *Eclat. Quim.* **2006**, 31,15. [DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702006000300002>]
51. Cael, J. J.; Koenig, J. L.; Blackwell, J.; *Carbohydr. Res.* **1974**, 32, 79. [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)82465-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)82465-9)]

52. Kang, S.; Zhang, G.; Yang, X.; Yin, H.; Fu, X.; Liao, J.; Xu, Y.; *Energy & Fuels*. **2017**, 31, 2847. [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02675>]
53. Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L.; Rampin, M. A.; *Quim. Nova*. **2009**, 32, 776. [DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300021>]
54. Yuan, H.; Yang, B. L.; Zhu, G. L.; *Energy & Fuels*. **2009**, 23, 548. [DOI: <https://doi.org/10.1021/ef800577j>]
55. Melero, J. A.; Bautista, L. F.; Morales, G.; Iglesias, J.; Briones, D.; *Energy Fuels*. **2009**, 23, 539. [DOI: <https://doi.org/10.1021/ef8005756>]
56. Zuo, D.; Lane, J.; Culy, D.; Schultz, M.; Pullar, A.; Waxman, M.; *Appl. Catal., B*. **2013**, 129, 342. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.029>]
57. Shah, K. A.; Parikh, J. K.; Maheria, K. C.; *Res. Chem. Intermed.* **2015**, 41, 1035. [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1253-6>]
58. Varyambath, A.; Kim, M. R.; Kim, I.; *New J. Chem.* **2018**, 42, 12745. [DOI: <https://doi.org/10.1039/C8NJ02720J>]
59. Yu, H.; Niu, S.; Lu, C.; Li, J.; Yang, Y.; *Fuel*. **2017**, 208, 101. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.122>]
60. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, fifth ed., AOCS, Champaign, 1998.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 04 de Maio de 2023.

Assinatura do discente: Diogo Silva de Oliveira

Programa: PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Nome completo: Diogo Silva de Oliveira

Título do Trabalho: Desenvolvimento de Catalisadores Heterogêneos
Derivados de Glicose para Produção de Biodiesel

Nível: (X) Mestrado () Doutorado

Orientador: Julio Lemos de Macedo