

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC – UFABC  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA QUÍMICA

CARLOS LEONARDO LUZA

**SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS  
BIFUNCIONAIS PARA CONVERSÃO DE CARBOIDRATOS  
EM 5-HIDROXIMETIL FURFURAL**

SANTO ANDRÉ – SP

2022

CARLOS LEONARDO LUZA

**SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS BIFUNCIONAIS  
PARA CONVERSÃO DE CARBOIDRATOS EM 5-HIDROXIMETIL FURFURAL**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Química, Universidade Federal do ABC, como parte dos requisitos necessários para obtenção de título de Mestre em Ciência e Tecnologia Química.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho

Coorientadora: Profa. Dra. Simoni Margareti Plentz Meneghetti

SANTO ANDRÉ – SP

2022

Sistema de Biblioteca da Universidade Federal do ABC

Elaborado pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC com os dados  
fornecidos pelo(a) autor(a)

Luza, Carlos Leonardo  
SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS BIFUNCIONAIS PARA CONVERSÃO DE  
CARBOIDRATOS EM 5-HIDROXIMETIL FURFURAL / Carlos Leonardo Luza. — 2022.

73 fls. : il.

Orientador: Wagner Alves Carvalho  
Coorientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia/Química, Santo André, 2022.

1. 5-HMF. 2. catalisadores ácidos bifuncionais. 3. conversão de carboidratos. I. Alves Carvalho, Wagner. II. Plentz  
Meneghetti, Simoni Margareti. III. Programa de Pós-Graduação em

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).

Santo André, 26 de Janeiro de 2023

Assinatura do Autor: \_\_\_\_\_

Assinatura do Orientador: \_\_\_\_\_

Assinatura da Coorientadora: \_\_\_\_\_



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**


**Fundação Universidade Federal do ABC**

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP  
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017


**Ata de Defesa de Dissertação de Mestrado**

No dia 16 de Dezembro de 2022 às 14h00, <https://conferenciaweb.mp.br/webconf/wagner-27>, realizou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado, que constou da apresentação do trabalho intitulado **“SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS BIFUNCIONAIS PARA CONVERSÃO DE CARBOIDRATOS EM 5-HIDROXIMETIL FURFURAL”** de autoria do candidato, **CARLOS LEONARDO LUZA**, RA nº 21202010898, discente do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA E TECNOLOGIA NA ÁREA DE QUÍMICA da UFABC. Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, o candidato foi considerado APROVADO pela Banca Examinadora.

E, para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Banca.

Documento assinado digitalmente  
 LUCAS MEILI  
Data: 16/12/2022 16:39:01-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>


**Prof.(a) LUCAS MEILI**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - Membro Titular

Documento assinado digitalmente  
 PAULA HOMEM DE MELLO  
Data: 17/12/2022 15:40:58-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

**Prof.(a) PAULA HOMEM DE MELLO**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Membro Titular

**Prof.(a) ANTÔNIO CARLOS FERREIRA BATISTA**  
- Membro Suplente

**Prof.(a) DALMO MANDELLI**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Membro Suplente

Documento assinado digitalmente  
 WAGNER ALVES CARVALHO  
Data: 16/12/2022 13:44:24-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

**Prof.(a) WAGNER ALVES CARVALHO**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

\* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura

## **DEDICATÓRIA**

*Aos meus amados pais e minha incrível família.*

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço aos meus pais, meus irmãos e meus amigos por todo apoio durante todo o período em que vivi esse trabalho.

Agradeço em especial a Amanda minha melhor amiga e companheira, sem ela, viver a experiência do mestrado durante a pandemia teria sido algo muito mais desafiador, muito obrigado por tornar todo o caminho melhor.

Agradeço aos meus orientadores, Wagner Carvalho e Simoni Plentz, por terem me dado a oportunidade de tentar, errar e aprender.

Agradeço a UFABC, tanto quanto entidade, quanto pelas pessoas que fazem ela funcionar: professores, equipe de segurança, equipe de limpeza, técnicos e todos mais que por ventura eu não tenha citado, pelo espaço, acolhimento e cuidado ao longo de toda a pandemia, com certeza foi um dos melhores lugares para se estar durante esse período.

Agradeço aos meus grupos, GCaso e PRH49, ter tido a oportunidade de dividir todo esse tempo com vocês foi muito enriquecedor.

Agradeço o Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-PRH-ANP pela bolsa de pesquisa e pelo mantimento do PRH-49-UFABC.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço também a todas as outras empresas de fomento e universidades que me ajudaram ao longo de todo esse período: Cnpq, Fapesp, Finep, Fundep, Universidade Federal de Uberlândia e Universidade Federal de Alagoas.

## RESUMO

Dentre os resíduos mais comuns temos a biomassa lignocelulósica, composta por diferentes carboidratos, que podem ser convertidos em moléculas de plataforma. Dentre os produtos de plataforma, grande destaque é dado ao 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) devido à sua aplicabilidade em diversos meios industriais, biocombustível, aditivo de combustível, insumos químicos, etc. No presente trabalho, foi feita a síntese de catalisadores heterogêneos ácidos bifuncionais baseados em lignina Kraft, subproduto da indústria do papel e celulose. Foram inseridos nesses catalisadores grupos ácidos de Brønsted, através de carbonização hidrotérmica *in situ* a 180°C por 6 horas com proporção de 1:6 entre o precursor:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e de Lewis através de impregnação úmida, com soluções de cloreto de estanho (IV) em diferentes concentrações 3,9 e 20% , seguida de tratamento térmico em forno tubular a 300°C por 4 horas. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas análises de Boehm, TGA, FTIR, DRX, Raman, MEV, EDS, XPS e Fisissorção. As caracterizações demonstraram que os sítios catalíticos foram inseridos, havendo uma diferença na quantidade de sítios ácidos de Brønsted antes e depois do tratamento térmico ( 6,4 mmol/g para o carvão base e 6,03 mmol/g para o carvão modificado). Também foram testados nas reações de conversão de frutose e glicose em 5-HMF, com aquecimento convencional de 100 e 180°C, respectivamente, ambos por 1h. Os produtos obtidos foram detectados e quantificados com auxílio de um HPLC, onde foi possível verificar a conversão de aproximadamente 60% para frutose e 80% para a glicose, tendo sido formando em ambos os casos 5-HMF atestando a efetividade das técnicas de síntese empregadas.

**Palavras-chave:** 5-HMF, catalisadores ácidos bifuncionais, conversão de carboidratos.



## ABSTRACT

Among the most common residues we have lignocellulosic biomass, composed of different carbohydrates, which can be converted into platform compounds. Among the platform products, great emphasis is given to 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) due to applicability in various industrial environments, biofuel, fuel additive, chemical inputs, etc. In the present work, the synthesis of heterogeneous bifunctional acid catalysts based on Kraft lignin, a by-product of the pulp and paper industry, was made. Brønsted acid groups were inserted into these catalysts, through *in situ* hydrothermal carbonization at 180°C for 6 hours with a 1:6 ratio between precursor:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and Lewis groups through wet impregnation, with tin chloride solutions (IV) in different concentrations 3, 9 and 20%, followed by heat treatment in a tubular oven at 300°C for 4 hours. The obtained materials were characterized by Boehm Method, TGA, FTIR, XRD, Raman, SEM, EDX, XPS and Physisorption analyses. The characterizations demonstrated that the catalytic sites were inserted, with a difference in the amount of Bronsted acid sites before and after the thermal treatment (6,4 mmol/g for base charcoal and 6,03 mmol/g for modified charcoal). They were also tested in the reactions of conversion of fructose and glucose into 5-HMF, with conventional heating of 100 and 180°C, respectively, both for 1h under stirring. The products obtained were detected and quantified with the support of a HPLC, where it was possible to verify the conversion of approximately 60% to fructose and 80% to glucose, in both cases forming 5-HMF, attesting to the effectiveness of the synthesis techniques employed.

**Keywords:** 5-HMF, bifunctional acid catalysts, carbohydrate conversion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Mecanismos de formação de 5-HMF a partir de glicose. ....	21
Figura 2.2: Exemplos de adsorção de moléculas orgânicas em materiais carbonáceos. ....	24
Figura 2.3: Representação geral dos grupos funcionais na superfície dos catalisadores. ....	27
Figura 2.4: Mecanismo de ação do grupo sulfônico do catalisador na conversão de frutose em 5-HMF. ....	28
Figura 2.5: Mecanismo de isomerização da glicose pelos sítios ácidos de estanho. ....	29
Figura 3.1 Reator do tipo autoclave com vaso de teflon (80 mL) utilizado no preparo dos carvões sulfonados. ....	32
Figura 3.2: Cromatograma típico obtido contendo todos os produtos esperados na reação. ...	37
Figura 4.1: Concentração de grupos ácidos na superfície dos carvões. ....	39
Figura 4.2: Análises de TGA/DTGA para os carvões produzidos. ....	41
Figura 4.3: Espectros de FTIR obtidos para os carvões produzidos. ....	43
Figura 4.4: Difratogramas para os carvões produzidos. ....	44
Figura 4.5: Análise de Raman para todos os carvões. ....	45
Figura 4.6: Exemplo de isoterma obtida para os carvões sintetizados. ....	46
Figura 4.7: Imagens de MEV obtidas para os carvões obtidos a partir das modificações: (a) CLK, (b) CLKM 3, (c) CLKM 9 e (d) CLKM 20. ....	47
Figura 4.8: Análise de dispersão dos elementos na superfície dos carvões: (C) dispersão obtida para o carbono, (O) dispersão obtida para o oxigênio, (S) dispersão obtida para o enxofre e (Sn) dispersão obtida para o estanho. ....	48
Figura 4.9: Espectro XPS representativo obtido na análise do (a) CLK e para os carvões (b) CLKM ....	49
Figura 4.10: Análise representativa por deconvolução dos picos C 1s dos carvões. ....	50
Figura 4.11: Análise representativa por deconvolução dos picos S 2p dos carvões ....	51
Figura 4.12: Análise representativa por deconvolução dos picos Sn 3d dos carvões ....	52
Figura 4.13: Depth profile representativo da presença de enxofre na superfície e interior dos carvões. ....	54
Figura 4.14: Depth profile representativo da presença de oxigênio na superfície e interior dos carvões. ....	55
Figura 4.15: Depth profile representativo da presença de estanho. ....	55

Figura 4.16: Atividade catalítica para os catalisadores CLK, CLKM3, CLKM 9 e CLKM20 na reação de desidratação da frutose. Condições: 5% em massa de frutose em DMSO(10 mL), 5% m/m de catalisador em relação à frutose, 100°C, 1h de reação sob ar atmosférico.....	56
Figura 4.17: Atividade catalítica para os catalisadores CLKM3, CLKM9 e CLKM 20 na reação de desidratação da glicose. Condições: 5% em massa de glicose em DMSO (10 mL), 5 % em massa de catalisador em relação à glicose, 180°C, 1h de reação sob ar atmosférico.....	57
Figura A.0.1: Análise de XPS do CLK. ....	62
Figura A.0.2: Análise de XPS do CLKM 3.....	62
Figura A.0.3: Análise de XPS do CLKM 9.....	63
Figura A.4: Análise de XPS do CLKM 9 II. ....	63
Figura A.5: Análise de XPS do CLKM 20.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tempos de retenção das substâncias observadas nos cromatogramas. ....	36
Tabela 2: Comparação da acidez de superfície obtida em trabalhos similares. ....	40
Tabela 3: Valores de massa resultante após a perda em cada região para cada carvão.....	42
Tabela 4: Relação entre as bandas D e G para os carvões.....	46
Tabela 5: Porcentagem mássica dos elementos na superfície dos carvões obtidas por XPS. ...	53
Tabela 6: Porcentagem mássica dos elementos na superfície dos carvões obtidas por EDS. ...	53
Tabela 7:Comparativo de resultados obtidos na reação de conversão da glicose em 5-HMF por catalisadores bifuncionais similares aos carvões produzidos. ....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

5-HMF – 5-hidroximetil furfural;

CLK – Carvão de Lignina Kraft;

CLKM 20 - Carvão de Lignina Kraft modificado com solução de cloreto de estanho 20%;

CLKM 3 – Carvão de Lignina Kraft modificado com solução de cloreto de estanho 3%;

CLKM 9 – Carvão de Lignina Kraft modificado com solução de cloreto de estanho 9%;

CLKM 9 II – Carvão de Lignina Kraft modificado com solução de cloreto de estanho 9%, segunda síntese;

DMSO – Dimetilsulfóxido;

DRX – Difração de raio – X;

DTGA – Análise diferencial termogravimétrica;

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva;

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável;

TGA – Análise termogravimétrica;

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio – X;

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1	Justificativa.....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
2.1	Biomassa Lignocelulósica .....	17
2.2	Carboidratos.....	20
2.3	Lignina Kraft.....	22
2.4	Sólidos Ácidos.....	24
2.5	Sítios ácidos .....	27
2.6	Objetivos .....	30
2.6.1	Objetivo Geral .....	30
2.6.2	Objetivos Específicos .....	30
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>31</b>
3.1	Materiais .....	31
3.2	Metodologia Experimental.....	31
3.2.1	Síntese do carvão sulfonado .....	31
3.2.2	Modificações dos carvões sulfonados com cloreto de estanho (IV) .....	32
3.3	Técnicas de caracterização utilizadas .....	32
3.3.1	Difratometria de Raios-X (DRX) .....	33
3.3.2	Espectroscopia Raman.....	33
3.3.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier .....	33
3.3.4	Análise Termogravimétrica (TGA/DTGA).....	33
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX).....	34
3.3.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	34
3.3.7	Quantificação de sítios ácidos .....	34
3.3.8	Fisissorção .....	35

3.3.9	Testes catalíticos preliminares na reação de desidratação da frutose e da glicose	35
3.3.10	Identificação e quantificação dos produtos obtidos.....	36
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
4.1	Síntese e modificação dos carvões sulfonados .....	38
4.2	Quantificação dos sítios ácidos de Brønsted.....	38
4.3	Análise termogravimétrica (TGA) .....	41
4.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	43
4.5	Difratometria de raio-X (DRX) .....	44
4.6	Espectroscopia Raman .....	45
4.7	Fisissorção.....	46
4.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	47
4.9	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	49
4.10	Avaliação da Atividade catalítica .....	56
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>60</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>65</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Justificativa

Há grande destaque para a valorização de resíduos no cenário científico mundial devido a intensificação de problemas ambientais relacionados ao seu acúmulo e descarte incorreto. Além de criar destinos para os resíduos, faz-se necessário olhar para eles como possíveis matérias primas, uma vez que diversos resíduos apresentam potencial de utilização, mas que ainda não foram desenvolvidas tecnologias capazes de tornar o processo viável.

A desidratação de açúcares é uma forma eficaz de desidrogenar a biomassa para a produção de produtos químicos e de biocombustíveis, já que não diminui o número de átomos de carbono, nem produz CO<sub>2</sub> (LANGE *et al.*, 2012). Dentre os possíveis produtos, priorizam-se os derivados de furano, como o 5-hidroxiacetilfurfural (5-HMF), o 5-etoximetilfurfural (EMF), o ácido levulínico e o furfural, que são compostos chave na indústria química, aplicados, por exemplo, na produção de polímeros, solventes e biocombustíveis. Os três primeiros podem ser obtidos a partir da desidratação de hexoses, enquanto o furfural, pela desidratação de pentoses. Ambos os processos são catalisados por sítios ácidos de Lewis e/ou de Brønsted (DOS SANTOS, *et al.*, 2015; MIKA; CSÉFALVAY; NÉMETH, 2018). O 5-hidroxiacetilfurfural (5-HMF) é uma molécula intermediária versátil, que pode ser usada como plataforma química para a síntese de uma ampla variedade de produtos (incluindo farmacêuticos, polímeros, resinas, solventes e biocombustíveis) devido à sua alta reatividade e poli funcionalidade. Sua molécula é bifuncional, com substituintes nas posições 2 e 5 do anel, podendo ser oxidada a um ácido dicarboxílico ou reduzida a um diol. Ambos podem ser usados para a síntese de polímeros. Além disso, o 5-HMF é um composto aromático e pode ser convertido a combustíveis via hidrogenação. Finalmente, a estrutura heterocíclica dos furanos pode ser encontrada em uma série de moléculas biologicamente ativas com aplicações farmacêuticas.

Desenvolver carvões ácidos a partir de precursores provenientes da agroindústria, para serem utilizados como catalisadores eficientes de baixo custo, em reações de conversão de resíduos lignocelulósicos para 5-hidroxiacetilfurfural, é uma forma de agregar valor aos resíduos que seriam descartados e de chegar em uma possível tecnologia que possibilitará a implementação de um sistema mais sustentável para o uso dos recursos naturais.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biomassa Lignocelulósica

Desde o final do século 19, levando-se em conta a descoberta comercial do petróleo, o aumento do uso do petróleo tanto como fonte de energia quanto como matéria-prima para os mais diversos produtos. O consumo foi aumentando ao longo do século 20 e, com ele, os efeitos desse recurso fóssil. Estudos sobre o clima mostraram ainda no século 20 que a atmosfera estava sendo alterada devido as ações antrópicas, o que foi rebatido e repudiado por alguns setores econômicos, devido a forte sensação de perenidade que o petróleo possuía, além da dependência desenvolvida ao longo de todos os anos de evoluções tecnológicas baseadas no uso dessa fonte.

Hoje, no século 21, os efeitos do uso intenso da matriz fóssil estão evidentes, pois o planeta sofreu a intensificação do efeito estufa, resultando em um aquecimento anormal em escala global que afeta a sociedade em todas as esferas. Estima-se que o aumento de 2 °C na temperatura global pode resultar na morte de 100 milhões de pessoas, juntamente com a extinção de milhões de espécies de fauna e flora (ANTAR *et al.*, 2021). Desse modo, faz-se necessário buscar alternativas para o uso de matérias-primas de origem fóssil, como o petróleo, principalmente em energia pois, ainda há forte dependência em relação as fontes.

Diversos esforços têm sido realizados visando alterar a matriz energética mundial para uma matriz renovável mista que ainda contará com petróleo, mas que busca ao longo do tempo a sua substituição total. Dentro desses esforços, os objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), um conjunto de ações sugerida pela organização das nações unidas (ONU), como um apelo global para acabar com a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima, buscam encontrar medidas inovadoras para que os impactos da ação antrópica possam ser minimizados. Esse conjunto de objetivos é composto por 17 metas para serem atingidas até o ano de 2030, sendo a sétima nomeada como “Energia Limpa e Acessível”.

Para que a meta 7 seja alcançada, é necessário que a transição energética, nome dado para troca das fontes tradicionais e não renováveis por fontes renováveis, seja realizada. É interessante notar que a expressão “Energia Limpa” carrega consigo uma grande ambiguidade de sentido, afinal não há geração de energia sem a formação de resíduo. O que ocorre são sistemas de produção com cadeias econômicas circulares, de forma que os resíduos produzidos, sejam novamente inseridos na cadeia de produção.

Dentre as fontes potenciais de energia renovável, temos a biomassa lignocelulósica como forte candidata a participar de uma parcela significativa dessas mudanças. Isso pode ser dito tendo-se como base o aumento expressivo do uso dessa matéria-prima ao longo dos últimos dez anos (FAWZY *et al.*, 2020). A biomassa renovável consiste principalmente de carboidratos, que podem ser divididos em polissacarídeos de armazenamento, como o amido, e dissacarídeos como a sacarose (constituída por unidades de glicose e de frutose) que compreendem a biomassa de primeira geração (1G). Os polissacarídeos estruturais, exemplificados por lignocelulose, celulose, hemicelulose, pectina e quitina, constituem as matérias-primas de segunda geração (2G). Biomassa aquática, derivadas de micro e macroalgas, consistem em uma variedade de polissacarídeos que se diferem em estrutura das terrestres, pois apresentam proporções notavelmente diferentes dos três constituintes principais das plantas, e são matérias-primas potenciais para biorrefinarias de terceira geração (3G) (SHELDON, 2020).

Atualmente o uso de biomassa 1G é predominante, pois a despolimerização hidrolítica para obtenção de glicose, que é posteriormente convertida em biocombustíveis e outros compostos químicos, está bem estabelecida. O Brasil apresenta papel de destaque, sendo o segundo maior produtor mundial de bioetanol, produzido a partir de cana-de-açúcar, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, que utiliza como fonte o milho (VIDAL, 2021).

O principal problema no uso de biomassa de primeira geração para a produção de energia é a competição com a produção de alimentos, o que torna mais interessante o uso das fontes 2G e 3G nesse caso. Uma vez que o Brasil apresenta potencial para produzir cerca de 300 milhões de toneladas por ano de resíduos lignocelulósicos de diversas fontes, tais como arroz, cana de açúcar, soja, etc. (DA SILVA *et al.*, 2020), o uso dessa matéria prima 2G de forma eficiente, pode colocar o Brasil em uma posição de ainda maior destaque na produção de energias renováveis.

A composição depende do tipo de biomassa, variando de 40 a 60% de celulose, 20 a 40% de hemicelulose e 10 a 35% de lignina (HEIDARI *et al.*, 2018). A celulose é constituída de longas cadeias de glicose, assim como as moléculas de amido, mas têm uma configuração estrutural diferente. As unidades de glicose são combinadas por meio de ligações  $\beta$ -(1,4)-glicosídicas formando um dímero denominado celobiose, que é a unidade fundamental da celulose. Os grupos hidroxilas (-OH) na estrutura D-anidroglicopirranose, o carbono primário (C6) e dois dos secundários (C2 e C3), exibem polaridades diferentes, tornando-os capazes de estar envolvidos em interações de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares (BATISTA MENESES *et al.*, 2020). Já na molécula de amido, as cadeias são formadas por

ligações do tipo  $\alpha(1,4)$ glicosídicas, tornando a estrutura de polímero, o que resulta em modificações na sua química supramolecular (MISCHNICK; MOMCILOVIC, 2010) Essa diferença estrutural e o encapsulamento realizado pela lignina é o que tornam os resíduos lignocelulósicos mais difíceis de hidrolisar do que os materiais amiláceos (BADGER, 2002).

Ao contrário da celulose, as hemiceluloses não são quimicamente homogêneas e são polímeros heterogêneos de pentoses (xilose, arabinose), hexoses (manose, glicose, galactose) e açúcares ácidos. Uma diferenciação importante deve ser feita entre dois grandes grupos de vegetais produtores de biomassa, as coníferas e as folhosas. As hemiceluloses de árvores folhosas como o eucalipto, contêm principalmente xilanas, enquanto as hemiceluloses de árvores coníferas como pinheiros, contêm principalmente glucomanos (SAHA, 2003). A complexidade estrutural, interação da hemicelulose com outros polímeros da parede celular e a interferência da hemicelulose com a acessibilidade enzimática são considerados os principais fatores responsável pela recalcitrância da biomassa. A recalcitrância ou resistência mecânica, da biomassa é o principal contribuinte para o alto custo dos produtos obtidos, sendo necessário uma etapa de pré-tratamento para quebrar a estrutura da lignina e destruir a estrutura cristalina da hemicelulose (QASEEM; SHAHEEN; WU, 2021).

A lignina é a maior fonte renovável de estruturas aromáticas do planeta (JARDIM *et al.*, 2020), é uma macromolécula natural composta por três diferentes monômeros de álcool cinâmico: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. A lignina é polimerizada in vivo por meio de uma desidrogenação mediada por enzimas (lignificação), resultando em um material amorfo reticulado com ligações éter e carbono – carbono (UPTON; KASKO, 2016). Depositada na parede celular durante a diferenciação celular, a lignina é necessária tanto para a integridade estrutural da planta quanto para a rigidez. A lignina representa 16% a 24% da composição em folhosas e de 25 a 31% em coníferas (DEMUNER *et al.*, 2019), porém quando isolada nos processos de celulose, são geralmente empregadas na produção de energia.

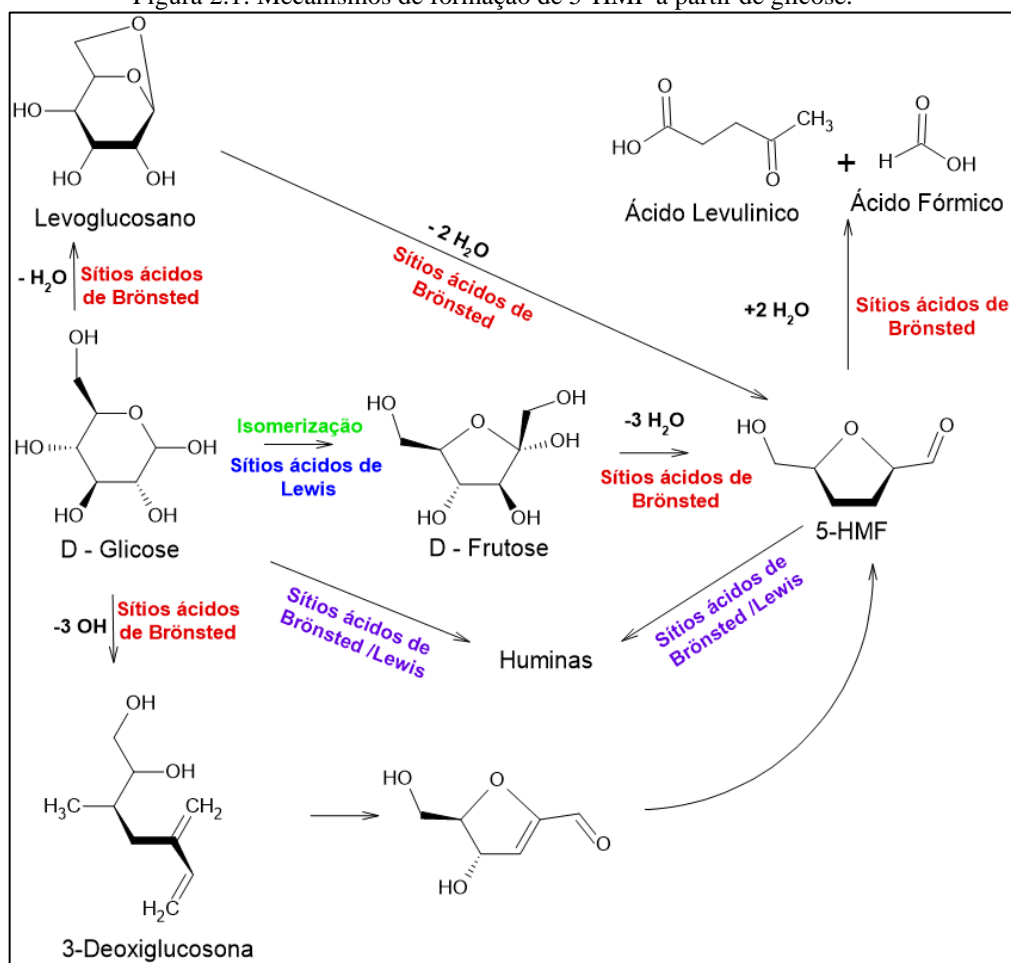
## 2.2 Carboidratos

A biomassa vegetal, com 75% de polissacarídeos (predominantemente hemicelulose e celulose), é uma das maiores fontes de carbono verde. A composição complexa da biomassa vegetal é o que a confere grande potencial de aplicação como fonte de compostos de baixo peso molecular, que pode ser obtido por conversão catalítica ou biocatalítica. Comparado à química do petróleo, a da conversão de carboidratos ainda está pouco desenvolvida, isso se deve as diferenças na composição química e nas propriedades da biomassa vegetal e fóssil, que apresentam diferentes teores de oxigênio (GALKIN; ANANIKOV, 2020).

O químico de plataforma 5-HMF apresenta três diferentes grupos funcionais altamente reativos (aldeído, hidroximetil e um anel furano) e pode ser obtido a partir de hexoses comuns (celulose, glicose, sacarose e frutose) como matéria-prima. Devido ao seu enorme potencial sintético e comercial, ele apresenta um grande potencial para a química verde. Sua alta reatividade também o torna muito instável, suscetível a reações laterais, como hidrólise e humidificação (XIA *et al.*, 2018).

Apesar da celulose ser o carboidrato mais disponível no mundo, sua utilização direta ainda é um obstáculo a ser transpassado, pois é difícil realizar alterações em sua estrutura devido sua estabilidade. Desse modo, faz-se interessante a utilização da glicose como matéria prima para a produção de compostos de alto valor agregado, pois ela é a principal constituinte da celulose. Três mecanismos de conversão de glicose em 5-HMF têm sido propostos: o primeiro, conhecido como mecanismo da frutose, no qual a molécula de glicose sofre isomerização para frutose que é então desidratada para 5-HMF, o segundo conhecido como mecanismo 3-deoxiglucosona (3-DG), ocorre pela desidratação direta da molécula de glicose para 5-HMF, através da formação do intermediário que dá nome ao mecanismo e por fim, um terceiro mecanismo tem sido mostrado com a formação de um intermediário chamado levoglucosano (ZHU *et al.*, 2020) (BOUNOUKTA *et al.*, 2021). Os mecanismos estão expostos na Figura 2.1 abaixo.

Figura 2.1: Mecanismos de formação de 5-HMF a partir de glicose.



Fonte: adaptado de (BOUNOUKTA *et al.*, 2021) (ZHU *et al.*, 2020)(JADHAV *et al.*, 2011).

Devido à estrutura do anel piranoide da glicose, ela é mais estável que a frutose, que apresenta um anel furano, em condições semelhantes. Desse modo, a taxa de conversão de frutose em 5-HMF é mais veloz, o que fez o mecanismo de formação de 5-HMF prevalecer nos estudos recentes, nos quais o deslocamento do hidreto das posições C2 para C1 da glicose se caracteriza como etapa limitante da taxa de isomerização de glicose em frutose.(ZHU *et al.*, 2020).

Estudos cinéticos revelaram que a isomerização da glicose para frutose é favorecida na presença de catalisadores que apresentam sítios básicos de Brønsted ou ácidos de Lewis, enquanto a segunda etapa é favorecida pelos sítios ácidos de Brønsted (BOUNOUKTA *et al.*, 2021). Já no caso de desidratação direta da glicose para a formação de 5-HMF, há relatos de uso do sítio ácido de Brønsted (ZHU *et al.*, 2020)(BOUNOUKTA *et al.*, 2021)(JADHAV *et al.*, 2011). Nesse ponto, é interessante notar que esses mecanismos ainda não estão completamente consolidados, porém com as informações que temos atualmente, é possível considerar que o mecanismo baseado na isomerização da glicose em frutose seja mais provável.

### 2.3 Lignina Kraft

Processos para isolar ligninas da biomassa lignocelulósica foram desenvolvidos, onde todos apresentam o mesmo objetivo, degradação química da estrutura da lignina polimérica até que os fragmentos resultantes se tornam solúveis para polpação, processo realizado na indústria do papel para remoção da lignina e obtenção da celulose. Dependendo do método empregado, há diferentes ligninas resultantes. Fatores-chave para o sucesso de cada processo incluem: o pH, a capacidade do solvente e/ou soluto para participar da fragmentação da lignina, a capacidade do solvente e/ou soluto para prevenir a recondensação da lignina e a capacidade do solvente de dissolver os fragmentos de lignina (UPTON; KASKO, 2016).

Os processos de polpação são usadas para separar os componentes da biomassa lignocelulósica. Os principais processos são Kraft, sulfito, soda e organosolv (não comercial). Esses processos de extração de lignina ocorrem em meios ácidos, alcalinos ou em solventes orgânicos, onde a estrutura da lignina é progressivamente quebrada em fragmentos de baixo peso molecular, resultando em alterações em suas propriedades físico-químicas (DEMUNER *et al.*, 2019).

O processo de polpação Kraft é o mais difundido no mundo, produzindo aproximadamente 130 milhões de toneladas de lignina sulfatada por ano (GELLERSTEDT, 2015). A lignina sulfatada, raramente é aplicada como matéria-prima na produção de compostos químicos ou materiais, sendo tipicamente queimados para geração de energia para fábricas de celulose. No processo Kraft, o material é adicionado a uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio e aquecido entre 150 e 180 ° C. A lignina é despolimerizada a partir da clivagem de ligações de éter  $\alpha$  e  $\beta$ , resultando no aumento da solubilidade dos fragmentos. Com a presença de ânions hidrossulfito, uma pequena porção da lignina resultante é sulfatada, mas a maioria da lignina restante é livre de sulfato permitindo o seu isolamento por meio de acidificação e precipitação (UPTON; KASKO, 2016).

A lignina Kraft é recuperada do licor negro, uma mistura residual caracterizada pela presença de componentes inorgânicos, bem como de componentes orgânicos que foram removidos da madeira. A fração orgânica consiste em fragmentos de lignina e hidroxíácidos derivados de carboidratos (principalmente hemiceluloses) que foram degradados por reações catalisadas por álcali (DEMUNER *et al.*, 2019). O processo comercial (LignoBoost™) isola a lignina Kraft do licor negro com alta pureza, por acidificação do licor com gás carbônico e em seguida, lava o precipitado coletado com ácidos antes da filtração. A planta da fábrica Plymouth

da Domtar (EUA) e a planta da fábrica da Stora Enso em Sunila (Finlândia) podem produzir um total de 75.000 t de lignina Kraft por ano usando o processo LignoBoost (HU, Jianjun; ZHANG; LEE, 2018).

No Brasil, recentemente foi realizado pela empresa Suzano Papel e Celulose um investimento de 70 milhões de reais para implementação da primeira planta-piloto de extração de lignina da América do Sul, na cidade de Limeira no interior de São Paulo, com capacidade de produção de 20 mil toneladas por ano. (Acessado pelo link <<https://www.celuloseonline.com.br/suzano-papel-e-celulose-anuncia-investimento-de-r-70-milhoes-na-primeira-planta-piloto-de-lignina-da-america-do-sul/>> 19/10/2021).

Diversos estudos têm sido realizados para demonstrar possibilidades de aplicação da lignina, (NUNES; TUDINO; *et al.*, 2020a) produziram catalisadores ácidos utilizando lignina Kraft como substrato base para a obtenção de 5-HMF a partir da conversão de frutose. Durante seu processo de produção, foram inseridos grupos sulfônicos advindos do agente funcionalizante na carbonização, o ácido sulfúrico. Desse modo, foi possível incrementar a acidez superficial do carvão com sítios ácidos de Brønsted. As taxas de conversão obtidas foram comparadas com as taxas de conversão obtidas utilizando o Amberlyst®, resina comercial, para a mesma conversão.

(GUO; FANG; ZHOU, 2012) estudaram a aplicação de glicose, frutose, celulose, lignina, bambu e *Jatropha* hulls para produção de catalisadores ácidos através da carbonização e sulfonação. Os resultados mostraram que a lignina formou os catalisadores mais promissores, obtendo 98% de conversão de frutose para 5-HMF a 110 °C por 10 min e 68% de conversão de glicose para 5-HMF a 160°C por 50 min, com aquecimento por micro-ondas. O resultado de conversão da glicose apresentado por (GUO; FANG; ZHOU, 2012) demonstra o efeito cinético da rota de síntese direta de 5-HMF a partir de glicose, sendo necessário um tempo de reação em micro-ondas de 5 vezes ao usado na conversão da frutose. (HU, Lei *et al.*, 2015) obtiveram 81.1% de produção de 5-HMF com conversão de 100% da frutose a 130°C por 40 min, com aquecimento convencional, utilizando um catalisador produzido a partir da impregnação, carbonização e sulfonação da hidrólise enzimática do resíduo de lignina, (NUNES; TUDINO; *et al.*, 2020) obtiveram 41,9% de conversão de frutose, com produção de 30,7% de 5-HMF a 100°C por 1 h, em aquecimento convencional, usando carvão sulfonado de lignina Kraft. O mesmo grupo estudou em (NUNES; REIS; *et al.*, 2020) o uso do mesmo catalisador para a mesma reação, porém utilizando-se de aquecimento por micro-ondas, obtendo resultados muito superiores, 93,3% de conversão da frutose com 91.4% de produção de 5-HMF, o que demonstra

os resultados observados por (MENÉNDEZ *et al.*, 2010) onde a melhora oferecida pelo aquecimento de micro-ondas advém do aquecimento direto do meio reacional, diferentemente do aquecimento convencional onde o calor é transmitido para a superfície do catalisador através de condução e convecção, resultando em um gradiente de temperatura diferente.

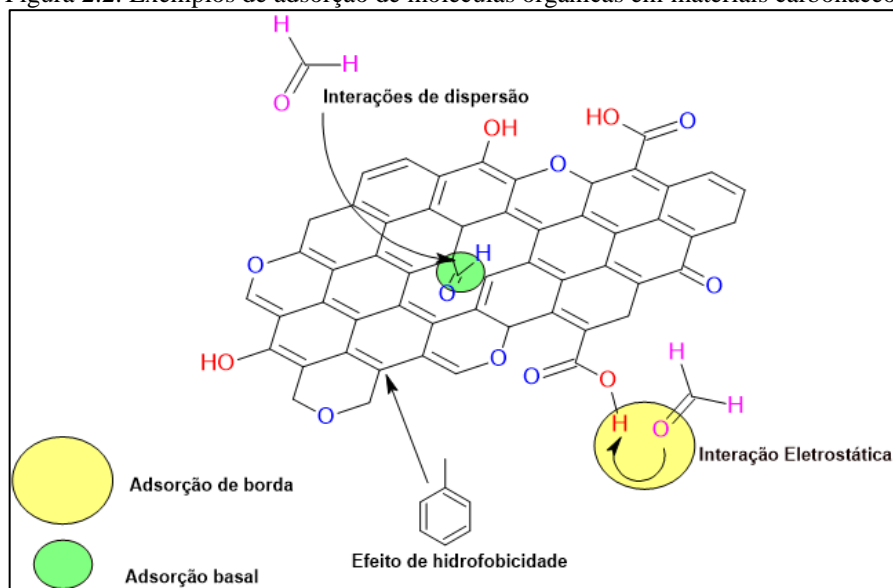
Com isso, é evidente que a lignina Kraft, assim como outras ligninas, apresentam grande potencial de aplicação como catalisadores, sendo assim possível agregar valor aos subprodutos ou resíduos, contribuindo para a criação de uma economia circular.

## 2.4 Sólidos Ácidos

Além de gerar novos produtos e incrementar a cadeia de produção de compostos químicos de interesse, os resíduos de biomassa podem ser eficientemente utilizados para a produção de carvões funcionalizados, em particular aqueles que são utilizados como catalisadores ou adsorventes.

Como adsorventes, os materiais carbonáceos são utilizados como carvões, ativados ou não, nanotubos de carbono, fibras e óxidos de grafeno. Dentre as principais aplicações, temos o tratamento de água e água residuais, em que o carvão ativado apresenta papel de destaque (YANG, Xiaodong *et al.*, 2019) e para compostos orgânicos voláteis (MENG *et al.*, 2019). A interação pode ocorrer com base nos grupos funcionais ou com base na superfície, onde podem agir por diferentes mecanismos (Figura 2.2).

Figura 2.2: Exemplos de adsorção de moléculas orgânicas em materiais carbonáceos.



Fonte: adaptado de (YANG, Xue *et al.*, 2021) (MENG *et al.*, 2019)

Materiais carbonáceos, como o carvão ativado e as fibras de carbono, são os adsorventes mais comuns para aplicação no tratamento de compostos orgânicos voláteis e para tratamentos



de água (MENG *et al.*, 2019)(YANG, Xiaodong *et al.*, 2019). O mecanismo de interação intermolecular entre os grupos funcionais e as moléculas orgânicas dependem da heterogeneidade e da química na superfície do carvão, do solvente e da natureza do adsorbato. Outro fator que deve ser levado em consideração é o pH da solução, pois o mesmo influencia na carga superficial do carvão. Além disso, quando funcionalizado com metal, a especiação do metal atua diretamente no comportamento de complexação dos grupos funcionais (YANG, Xiaodong *et al.*, 2019).

Em catálise, podem ser uma fonte acessível de catalisadores ou suportes de catalisadores sustentáveis e com baixa geração de resíduos, quando comparados aos catalisadores metálicos (PORTILLO PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019). A morfologia dos catalisadores carbonáceos podem apresentar grande variação de forma, tamanho de partícula e área superficial. Controlando-se esse conjunto de características é possível obter um bom suporte para os sítios ativos, com boa estabilidade térmica e que podem ser obtidos a partir de diferentes resíduos de biomassa.

A presença de um grupo funcional, aqui chamado de sítio catalítico, atua diretamente nos mecanismos de atuação de um catalisador e estão intimamente ligados ao processo no qual um substrato interage com o catalisador, formando uma fase intermediária que necessita de uma energia de ativação menor para a formação do produto de interesse. Desse modo, é intuitivo pensar que a concentração de sítios catalíticos presentes no catalisador pode influenciar diretamente a reação, onde mais sítios significa mais atividade. Porém, isso não é necessariamente o que ocorre na prática, há relatos de que existem proporções ideais de funcionalização para o melhor desempenho do catalisador, seja para carvões monofuncionais (NUNES; REIS; *et al.*, 2020) ou bifuncionais como (BOUNOUKTA *et al.*, 2021), (LI, Ke; DU; JI, 2018) e amplamente discutido por (ZHU *et al.*, 2020).

A produção de carvões ácidos é descrita de diferentes formas, variando-se o material base e o conjunto de características desejadas. Dentre essas formas, destacam-se duas categorias: a pirólise e a carbonização hidrotérmica.

A pirólise é um processo de degradação térmica, que ocorre entre 400 e 800°C para biomassa, na ausência de oxigênio (FERREIRA *et al.*, 2020). Os carvões produzidos por essa técnica apresentam em geral uma estrutura cristalina, maior área superficial e baixa quantidade de grupos oxigenados na superfície. Em contrapartida, a carbonização hidrotérmica produz em

geral carvões mais amorfos, com menores áreas superficiais e quantidades superiores de grupos oxigenados na superfície (FERREIRA *et al.*, 2020).

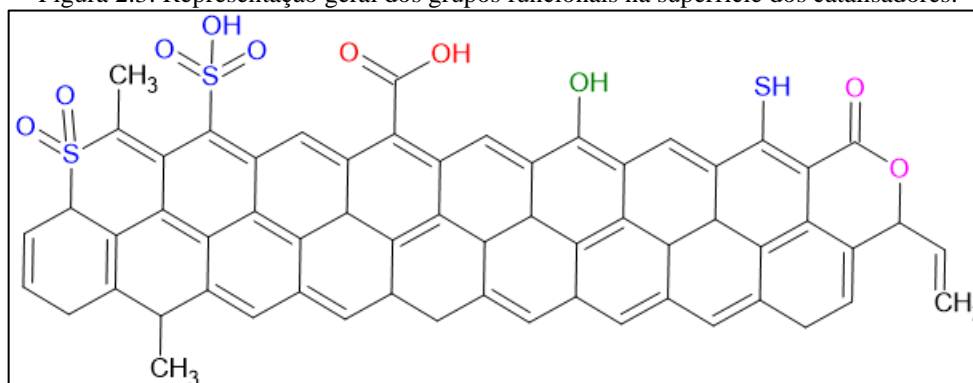
A pirólise exige frequentemente etapas adicionais de funcionalização do carvão produzido, caso o material não seja utilizado apenas pela sua porosidade. (WANG, Jiangang *et al.*, 2017) estudaram a influência da porosidade de carvões sulfonados na atividade da reação de desidratação da frutose para 5-HMF, e constataram que o carvão com maior porosidade foi mais reativo. Porém para a funcionalização desse carvão mais reativo, foi necessária uma etapa de funcionalização pós síntese não explicitada, e podemos pensar em paralelo com outros trabalhos onde essa etapa foi exposta (GUO; FANG; ZHOU, 2012) realizaram a etapa de sulfonação a 200°C por 5h com 1g de carvão em 10 mL de ácido sulfúrico concentrado, o que é equivalente a aproximadamente 1:18 (m/m) em proporção do carvão com o agente funcionalizante, (GONÇALVES *et al.*, 2016) realizaram uma etapa de funcionalização a 70°C em diferentes tempos (2, 5 e 10h) com 5g de carvão para 50 mL de ácido sulfúrico fumegante (ácido sulfúrico com SO<sub>3</sub> dissolvido), o que dá uma proporção de mássica aproximada de 1:19 (m/m) do carvão com o agente funcionalizante. Outros estudos relatam valores semelhantes para as variáveis citadas, o que demonstra a dificuldade de funcionalização quando comparado ao método de carbonização *in situ*, que será explicado mais adiante.

Antes de abordar o processo de carbonização *in situ*, é preciso compreender a carbonização hidrotérmica. Ela apresenta condições mais amenas de execução, com temperaturas inferiores e baixa produção de resíduos (gases) quando comparada com a pirólise (NUNES; TUDINO; *et al.*, 2020), pois o processo geralmente ocorre em sistemas fechados. A carbonização hidrotérmica produz carvões com superfície hidrofílica, devido os grupos oxigenados que resultam dessa síntese. Ela pode ser realizada na presença ou não do agente funcionalizante, quando ocorre na presença recebe o nome de carbonização *in situ*. A carbonização hidrotérmica, quando realizada sem o agente funcionalizante, necessitará de uma etapa de funcionalização, o que não é interessante no ponto de vista econômico e não representa vantagem sobre o uso de pirólise, apenas o fim ao qual se dedicaria o uso de cada técnica.

Para a síntese de carvões sulfonados, o uso da carbonização hidrotérmica *in situ* com o ácido sulfúrico se mostra muito vantajosa, uma vez que ao mesmo tempo que o ácido carboniza a matéria orgânica também a funcionaliza, poupando uma etapa na síntese dos catalisadores sulfonados. Esse material é muito utilizado na conversão de carboidratos em outros produtos, como pode ser observado pelo que foi descrito ao longo do texto, e isso ocorre devido à superfície final do material que é rica em diferentes grupos oxigenados: carboxílicos,

sulfônicos, lactônicos e fenólicos. Esses grupos oxigenados, exemplificados na Figura 2.3, atuam diretamente como sítios catalíticos em diferentes reações de conversão de carboidratos, como veremos com mais detalhes na seção a seguir.

Figura 2.3: Representação geral dos grupos funcionais na superfície dos catalisadores.



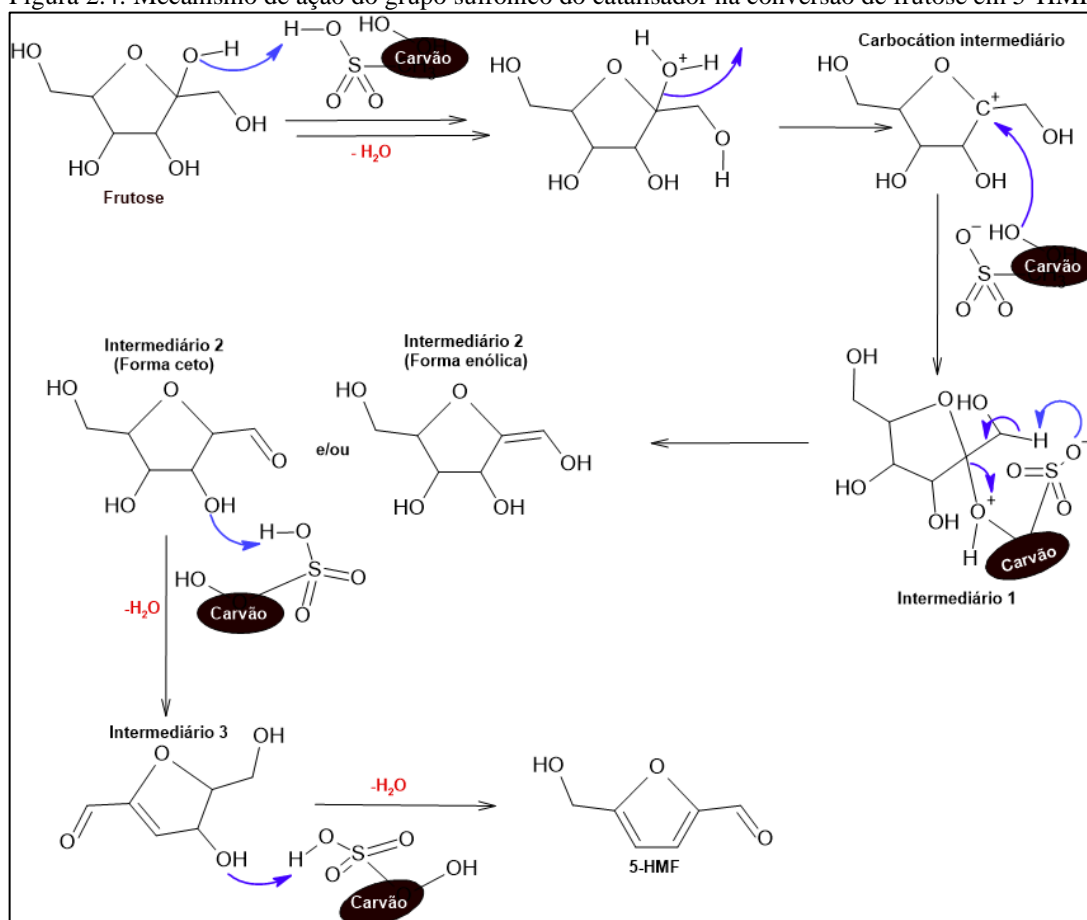
Fonte: Autor.

## 2.5 Sítios ácidos

Muitas propriedades dos materiais carbonáceos, em particular sua hidrofobicidade e capacidade de sorção, são influenciados diretamente pelo oxigênio quimicamente adsorvido. De forma semelhante à química orgânica, os óxidos de superfície estão ligados na forma de grupos funcionais, citados anteriormente, e atuam diretamente nas reações de conversão de carboidratos em 5-HMF por desidratação. Grupos fenólicos e lactônicos podem atuar por três possíveis mecanismos na desidratação da frutose para 5-HMF: (I) fornecer ligação de hidrogênio à água/reagentes durante a desidratação e então facilitando o contato entre a frutose e os sítios de ácidos fortes; (II) aumentando a polaridade da superfície do carbono facilitando a adsorção da frutose; (III) trabalhando cooperativamente com os sítios COOH, catalisando a desidratação e aumentando a taxa de reação (NUNES; TUDINO; *et al.*, 2020).

Os grupos sulfônicos e carboxílicos atuam em conjunto, de forma sinérgica, para a conversão de carboidratos em 5-HMF, (MANTOVANI *et al.*, 2018) observaram que comparando a atividade catalítica dos carvões sintetizados com a Amberlyst-15, resina sintética sulfonada comercial, esses apresentaram melhores conversões de frutose em 5-HMF e atribuíram esse fenômeno ao efeito sinérgico desses sítios catalíticos. O grupo sulfônico atua como sítio ácido de Brønsted, fornecendo o hidrogênio para o grupo álcool da molécula de frutose, que sofrerá desidratação sucessiva por três vezes, gerando a molécula de 5-HMF. O possível mecanismo que ocorre, é similar ao mecanismo mostrado por (ZHANG *et al.*, 2016) e exposto na Figura 2.4.

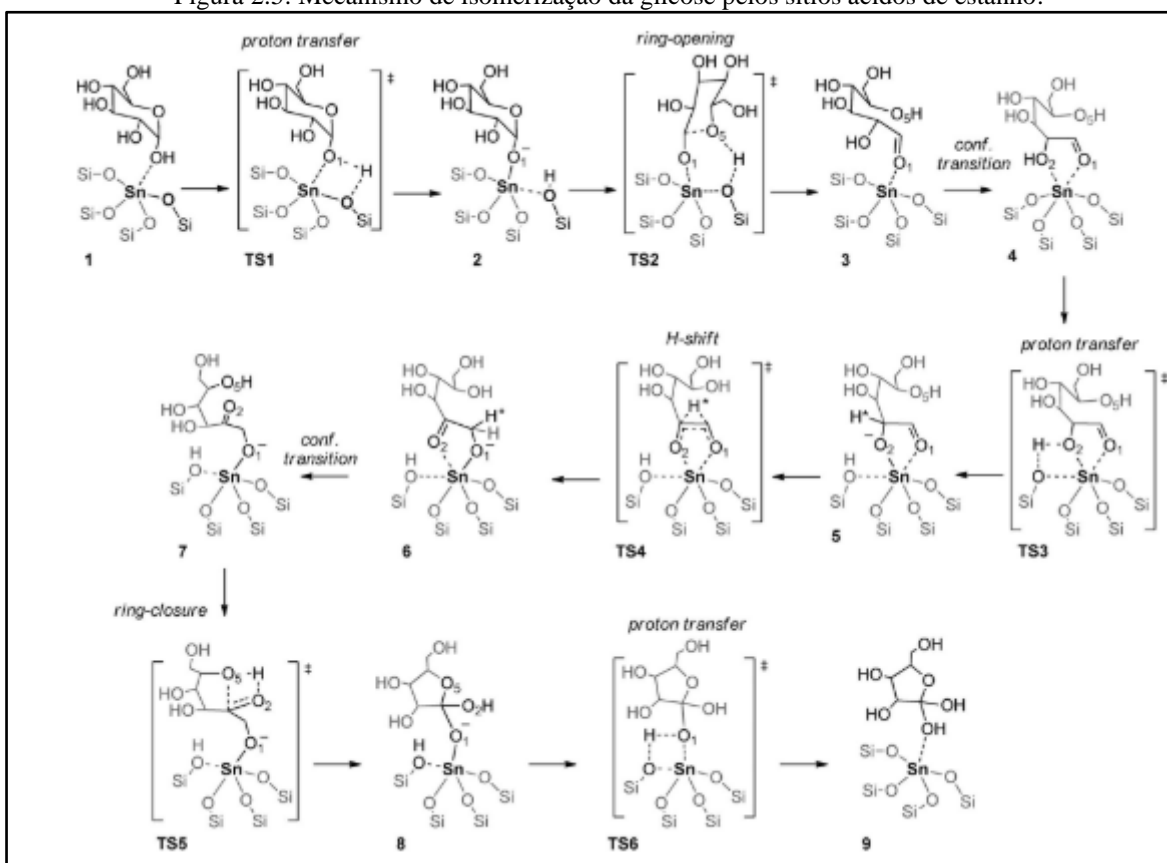
Figura 2.4: Mecanismo de ação do grupo sulfônico do catalisador na conversão de frutose em 5-HMF.



Fonte: adaptado de Nunes *et al.* (2020).

Para a conversão da glicose, é necessária a presença de outro tipo de sítio ácido, o sítio ácido de Lewis que atua na isomerização da molécula de glicose em frutose. O sítio ácido de Lewis pode ser representado por diversos metais, dentre eles o estanho que tem demonstrado boa aplicação (YANG, Xiao *et al.*, 2019)(DOS SANTOS, Thatiane Veríssimo *et al.*, 2018)(QIU *et al.*, 2020) na reação de isomerização da glicose. Foi estabelecido por (ROMÁN-LESHKOV *et al.*, 2010) que o Sn-β é um sítio de Lewis efetivo para a isomerização da glicose, porém com os estudos realizados por (LI, Yi Pei; HEAD-GORDON; BELL, 2014) testaram a hipótese de aplicação de diferentes metais para essa reação, Sn, Ti, Zr, V, Nb, Si e Ge, e observaram que a energia de ativação para sítios catalíticos de estanho e zircônio eram menores para a isomerização. Com bases nesses resultados, foi proposto o uso de estanho para essa pesquisa. O estanho, em uma rede perfeitamente tetraédrica, age por meio do mecanismo exposto na Figura 2.5.

Figura 2.5: Mecanismo de isomerização da glicose pelos sítios ácidos de estanho.



Fonte: (YANG, Gang; PIDKO; HENSEN, 2013)

O mecanismo exposto acima, veio a partir dos estudos de (YANG, Gang; PIDKO; HENSEN, 2013), onde computacionalmente, foram determinados possíveis mecanismos de isomerização da glicose em frutose considerando o estanho perfeitamente cristalino, a influência da água na reação e a reação por espécies de estanho parcialmente hidrolisadas.

## 2.6 Objetivos

### 2.6.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar catalisadores heterogêneos ácidos a partir de lignina Kraft de folhosas para a conversão de carboidratos em 5-HMF.

### 2.6.2 Objetivos Específicos

- Síntese do catalisador sulfonado a partir de lignina Kraft;
- Caracterização do catalisador sulfonado;
- Modificação do catalisador sulfonado com diferentes teores de cloreto de estanho (IV);
- Caracterização dos catalisadores modificados;
- Teste dos catalisadores na reação de conversão da frutose para 5-HMF;
- Teste dos catalisadores na reação de conversão da glicose para 5-HMF.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para a síntese dos catalisadores foi utilizada a Lignina Kraft de eucalipto fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose S.A. O material foi submetido a carbonização *in situ*, utilizando ácido sulfúrico (>98%) adquirido na LabSynth. Após a realização da carbonização, os carvões obtidos foram lavados com propanona (>98%) da empresa Cosmoquímica Indústria e Comércio e água destilada. A atividade catalítica dos carvões ácidos produzidos foi avaliada na reação de conversão de D(-)-Frutose (>99%) e D(-)-Glicose (>99%) advindos da LabSynth. O carvão produzido foi modificado com cloreto de estanho IV penta hidratado (>98%) da Sigma Aldrich em diferentes proporções, lavado com água deionizada e submetido a tratamento térmico.

#### 3.2 Metodologia Experimental

##### 3.2.1 Síntese do carvão sulfonado

A síntese do carvão sulfonado de Lignina Kraft (CLK) partiu da metodologia otimizada pelo grupo (NUNES *et al.*, 2020), onde 5g de Lignina Kraft bruta foi colocado em contato com 30g de ácido sulfúrico concentrado e 15 mL de água destilada dentro de um reator de aço de 80 mL, do tipo autoclave revestido com teflon Figura 3.1. O sistema foi selado e mantido em banho de óleo, à 180 °C por 6 h, sob agitação magnética e pressão autógena. Ao fim do processo, o material obtido no reator foi lavado com água destilada até a remoção completa do ácido sulfúrico não incorporado, verificado pelo  $\text{pH} \geq 5$  na água residual de lavagem. Em seguida, o catalisador foi lavado com propanona pura em sistema Soxhlet para remoção da matéria orgânica não carbonizada, verificado a partir da coloração da propanona resultante, que se tornou incolor ou apresentou uma leve coloração castanha. O carvão obtido foi seco em estufa a 85°C por 24h, macerado e reservado para modificações, testes e caracterizações.

Figura 3.1 Reator do tipo autoclave com vaso de teflon (80 mL) utilizado no preparo dos carvões sulfonados.



Fonte: autor.

### 3.2.2 Modificações dos carvões sulfonados com cloreto de estanho (IV)

Para a adição de grupos ácidos de Lewis, representados pelo estanho (IV), o carvão foi previamente seco em estufa a 100°C por 2 h, para medição mais exata possível da massa, e colocado em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, cerca de 1g do carvão foi umedecido com 2,8 mL de água deionizada e o carvão úmido foi dispersado em uma solução, suficiente para cobrir a massa de carvão, de cloreto de estanho (IV) em água deionizada (3, 9 e 20%) por 24 h à temperatura ambiente. Ao término do período de contato, o carvão foi filtrado e lavado com água deionizada para a remoção do cloreto não incorporado, verificado através da realização do teste de cloreto com nitrato de prata na água residual. Por fim, o material foi seco a 85°C por 24h, sem essa secagem o tratamento térmico irá realizar a retirada dos grupos funcionais, e submetido a tratamento térmico a 300°C em forno tubular, sob atmosfera de nitrogênio, com rampa de aquecimento de 10°C/min. Os produtos obtidos foram macerados e identificados como CLKM 3, CLKM 9 e CLKM 20.

### 3.3 Técnicas de caracterização utilizadas

As caracterizações do material precursor e do carvão produzido foram realizadas no Laboratório de Química Tecnológica e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do ABC (UFABC), Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e Universidade Federal de Alagoas (UFAL). As especificações de cada análise estão descritas a seguir. Os carvões foram previamente secos a 100°C por pelo menos 12h, antes da realização de cada uma das análises.



### 3.3.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas dos carvões foram obtidos utilizando um difratômetro de raios-X D8 Focus da Bruker, (Cu  $k\alpha=1,54056 \text{ \AA}$  e detector *silicon strip linear* da LynxEye 1D) equipado com trocador automático de amostras e rotação. As varreduras foram realizadas de  $2\theta= 5^\circ$  até  $90^\circ$  com incrementos de  $0,02^\circ$  e tempo de exposição de 2s.

### 3.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman dispersivo T64000 (Horiba Jobin-Yvon) na configuração subtrativa com detector CCD 2014x256 – Open – ELD/R e sistema micro-raman. O laser de excitação utilizado foi do modelo Verdi G5 (Coherent Inc.) operando em 532 nm (verde) e 5 mV. As aquisições foram realizadas com acumulações de 10 scans em modo single-window centradas em  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . O tempo de aquisição para cada espectro foi de 1 min.

### 3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de infravermelho dos carvões foram realizadas utilizando-se um espectro infravermelho nos modelos Varian-Agilent 640-IR FTIR no modo ATR e Cary-Agilent 630 também no modo ATR. Os espectros obtidos foram do tipo transmissão com acumulação de 32 de *scans* e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA/DTGA)

As curvas de TGA/DTGA dos carvões foram obtidas utilizando o equipamento Q500 da TA *Instruments*. Para as análises foram utilizadas massas de carvão entre 10 e 15 mg. A programação utilizada (modo rampa) foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  de 20 até  $800^\circ\text{C}$  sob fluxo de  $\text{N}_2(50 \text{ mL}/\text{min})$ .

### 3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX)

As imagens de MEV foram obtidas utilizando o equipamento FEI Quanta 250, um microscópio ambiental de alta resolução operando a 15 kV. Também foi realizada a análise de EDX com mapeamento elementar. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados reportados como média  $\pm$  desvio padrão.

### 3.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos utilizando um espectrômetro Thermo Fisher Scientific modelo K-alpha+ equipado com um analisador de elétrons hemisférico com fonte de raios-x Al K $\alpha$  ( $h = 1253,6$  eV,  $1 \text{ eV} = 1,6302 \times 10^{-19}$  J) operando em 14 kV e 300 W. A energia de passagem do analisador foi de 17,9 eV e o passo de energia foi de 0,1 eV. A câmara de vácuo foi mantida em  $10^{-9}$  mbar. Foram realizadas três medições para cada carvão em pontos diferentes da superfície. As quantificações foram reportadas como média  $\pm$  desvio padrão. A carga constante das amostras foi removida referenciando todas as energias para os C 1s fixados em 285,1 eV, decorrentes do carbono. As análises dos picos foram realizadas com o *software* CasaXPS.

### 3.3.7 Quantificação de sítios ácidos

Para a quantificação dos sítios ácidos, foi realizado o método de Boehm adaptado (BOEHM, 2002) onde cerca de 0,3g do catalisador a ser analisado é colocado em contato com 25 mL duas bases, NaOH (0,1 M) e NaHCO<sub>3</sub> (0,1M), por 24 horas sob agitação de 150 rpm. Após o período de contato, os tubos foram centrifugados a 14000 rpm por 20 minutos para que o carvão decantasse e em seguida, foi retirado uma alíquota de 5 mL da suspensão do sobrenadante com uma macro pipeta. O volume retirado foi filtrado com filtro 0,45  $\mu\text{m}$ , transferido para um tubo Falcon limpo, adicionou-se 25 mL de água deionizada e por fim, realizou-se as titulações de neutralização com uma solução de HCl 0,1M, que quantificaram os diferentes grupos ácidos: fenólicos, lactônicos, carboxílicos e sulfônicos.

### 3.3.8 Fisissorção

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas a  $-198\text{ }^{\circ}\text{C}$  utilizando um analisador de área superficial modelo Quantacrome Autosorb 1-MP. Para a realização das análises, aproximadamente 300 mg dos carvões foram previamente degaseificadas a vácuo a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 6h. A área superficial dos carvões foi calculada pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET).

### 3.3.9 Testes catalíticos preliminares na reação de desidratação da frutose e da glicose

Os carvões produzidos foram testados nas reações de desidratação da frutose e da glicose, utilizando DMSO como solvente. As reações foram realizadas utilizando-se de aquecimento convencional, a fim de avaliar a atividade catalítica preliminar dos carvões, utilizando condições já estabelecidas (NUNES; TUDINO; *et al.*, 2020b)(PORTILLO PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019) (TONGTUMMACHAT *et al.*, 2020a) (QIU *et al.*, 2020)(YANG, Xiao *et al.*, 2019b).

As reações foram realizadas utilizando um balão de vidro (10 mL) equipados com sistema de refluxo e agitação magnética. A temperatura utilizada nos testes foi de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a frutose e  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a glicose, o tempo de reação foi mantido em 1h para evitar interferências catalíticas advindas do solvente, conforme demonstrado em um estudo anterior do grupo (TUDINO *et al.*, 2020). As quantidades de frutose e glicose utilizadas foram de 5% (m/v) em relação ao DMSO e a massa de catalisador foi de 5%(m/m) em relação a quantidade do carboidrato presente no meio reacional. Para a realização da reação, o catalisador foi previamente seco a  $100^{\circ}\text{C}$  por 12 horas e as soluções de frutose e glicose foram adicionadas ao balão de vidro sob agitação magnética à temperatura ambiente. Em seguida, o balão foi acoplado no condensador de refluxo e imerso no banho de óleo já aquecido previamente na temperatura da reação. O tempo de reação foi medido a partir da adição do balão no banho de óleo.

### 3.3.10 Identificação e quantificação dos produtos obtidos

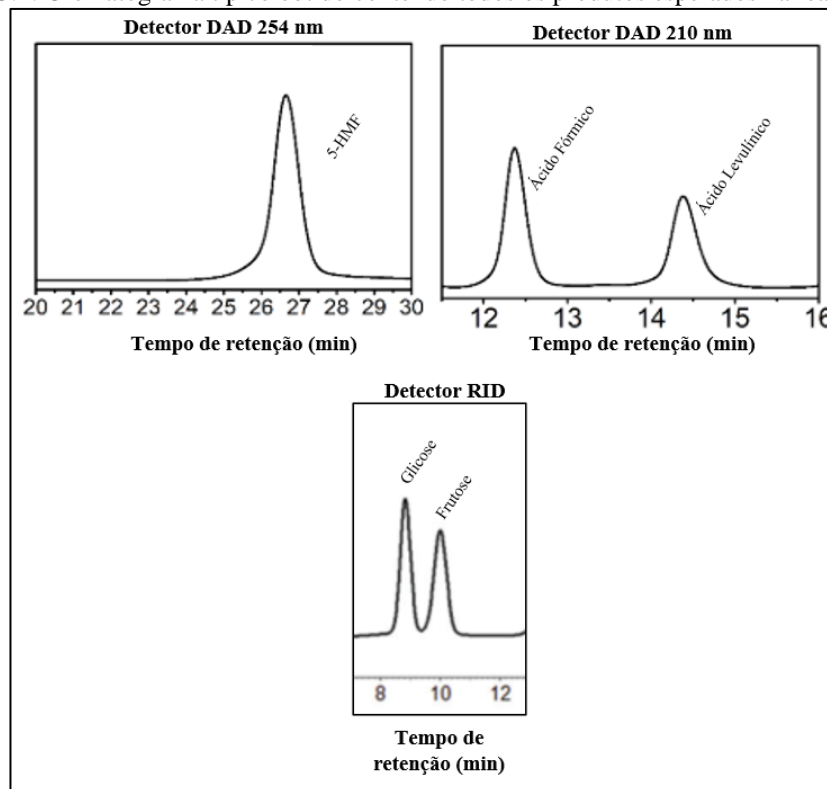
A identificação e quantificação dos produtos foi realizada por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) utilizando um Cromatógrafo Líquido Agilent 1220 Infinity LC equipado com uma coluna Rezex ROA Organic Acid H<sup>+</sup> (300 x 7,80 mm). A fase móvel utilizada foi uma solução aquosa 5 mmol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> previamente filtrada em membrana 0,45 µm. A água ultrapura utilizada para o preparo da fase móvel foi proveniente de processo de purificação por osmose reversa. Durante as análises a coluna foi mantida a 60 °C com fluxo de fase móvel (isocrático) igual a 0,7 mL/min.

Os produtos das reações foram identificados e quantificados por meio de curvas analíticas previamente construídas de frutose, glicose, 5-HMF, ácido levulínico e ácido fórmico. Os carboidratos foram detectados por detector de índice de refração (*Refraction Index Detector* - RID) a 40 °C. Para o 5-HMF, o ácido fórmico e o ácido levulínico foram detectados por detector de arranjo de diodos (*Diode Array Detector* – DAD) em 254, 210 e 210 nm, respectivamente. Todas as curvas analíticas obtidas apresentaram coeficiente de determinação superior a 0,99 demonstrando excelente correlação dos pontos com as curvas ajustadas. Em adição, as curvas analíticas também foram periodicamente refeitas para recalibração do método. Os tempos de retenção para cada possível produto estão expostos na Tabela 1, e na Figura X está um exemplo de cromatograma típico obtido nessa análise.

Tabela 1: Tempos de retenção das substâncias observadas nos cromatogramas.

Produtos	Tempo de retenção (min)	Deteção
Frutose	10,1	RID a 40°C
Glicose	9,6	RID a 40°C
5-HMF	26,8	DAD em 254 nm
Ácido Fórmico	12,4	DAD em 210 nm
Ácido Levulínico	14,4	DAD em 210 nm

Figura 3.2: Cromatograma típico obtido contendo todos os produtos esperados na reação.



O preparo das amostras consistiu apenas em filtrar as alíquotas de reação (1,5 mL) em filtro de seringa (PDVF – 0,45  $\mu\text{m}$ ) antes de serem injetadas no sistema. A conversão de frutose, glicose, rendimentos, seletividade dos produtos obtidos foram calculados utilizando as equações 1, 2 e 3 respectivamente.

$$\text{Conversão de Frutose (\%)} = \frac{\text{mols de frutose convertida em produtos}}{\text{mols de frutose inicial}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{mols do produto desejado}}{\text{mols de frutose inicial}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{mols do produto desejado}}{\text{mols de frutose convertida em produtos}} \times 100 \quad (3)$$

Ao fim da análise de conversões, foi realizado um balanço mássico, onde toda a massa não identificada como um dos produtos de interesse, foi considerada como huminas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

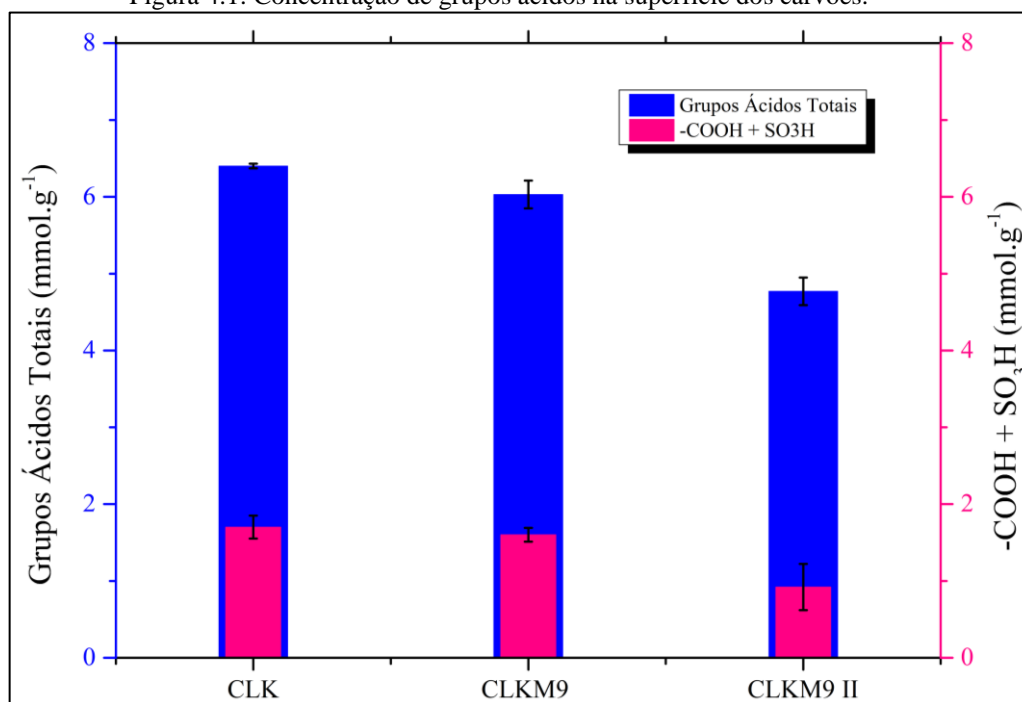
### 4.1 Síntese e modificação dos carvões sulfonados

A metodologia de síntese do carvão sulfonado, partiu de uma otimização realizada anteriormente no grupo, porém com a troca do lote do resíduo utilizado foi necessário usar a matéria prima bruta, diferente da utilização da fração fracionada determinada por (NUNES; TUDINO; *et al.*, 2020b). A síntese do CLK apresentou rendimento médio de aproximadamente 65%, rendimento superior ao encontrado no estudo base que foi de 56%. Isso mostrou que a modificação do método não interferiu negativamente na produção do carvão (HEIDARI *et al.*, 2018). A etapa de modificação com cloreto de estanho (IV) teve como rendimento médio 75%, o tratamento térmico empregado modificado de (SANTOS *et al.*, 2018) mostrou-se reprodutível e eficaz.

### 4.2 Quantificação dos sítios ácidos de Brønsted

Conhecer a acidez superficial dos materiais é um dos parâmetros mais importantes ao se tratar de carvões sulfonados, uma vez que os sítios ácidos são os responsáveis pelo fenômeno de catálise. A Figura 2.1, mostra os valores de acidez superficial obtidos para o carvão base e para um dos carvões modificados com estanho e sua replicata, CLKM9 e CLKM9 II respectivamente, pois devido a problemas operacionais não foi possível realizar para todos os carvões produzidos. Na Tabela 2 há um comparativo com resultados obtidos para trabalhos de síntese de materiais sulfonados similares. Foi observada uma acidez comparável aos demonstrados, as diferenças foram marcadas pela troca do material precursor, pela etapa de sulfonação e com a técnica empregada. A sulfonação durante carbonização hidrotérmica *in situ* favorece a formação de um maior número de grupos funcionais em toda a estrutura carbonácea que está sendo produzida. Como a estrutura apresenta menor organização, é mais fácil inserir grupos ácidos. Desse modo, a ação do agente funcionalizante ao longo da formação do material, permitiu atingir uma maior densidade de grupos ácidos na superfície do carvão (TUDINO *et al.*, 2020). Durante o estudo do carvão modificado e sua replicata, foi observada a presença de grupos carboxílicos+sulfônicos, apesar da diminuição quando comparada ao carvão base, CLK, pode-se notar que o tratamento térmico aplicado não removeu por completo os grupos ácidos, apesar da estabilidade térmica discutida na análise de TGA.

Figura 4.1: Concentração de grupos ácidos na superfície dos carvões.



Com a realização da replicata do material CLKM 9, houve uma pequena variação nos valores de acidez, porém foi possível verificar que os grupos sulfônicos ainda permanecem no carvão após o tratamento térmico para inserção de estanho. Essa variação pode ter sido decorrente de influências experimentais. Durante a primeira modificação foram utilizadas frações menores de carvão, diluindo possíveis erros experimentais, já durante a realização da replicata, a síntese ocorreu em uma fração única. Apesar de não ter ocorrido nenhuma alteração, foi obtido um carvão com menor acidez.

Tabela 2: Comparação da acidez de superfície obtida em trabalhos similares.

<b>Entrada</b>	<b>Precursor</b>	<b>Método de Obtenção</b>	<b>Condições de Sulfonação (PA/t/T)<sup>a</sup></b>	<b>Agente Sulfonante/Método</b>	<b>Acidez (GAT/GCS) mmol/g</b>	<b>Referência/Ano</b>
<b>1</b>	Lignina Kraft (Conífera)	Carbonização/Sulfonação	(1:3 / 6h / 180°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Autoclave	6,22/1,50	(NUNES <i>et al.</i> , 2020a)
<b>2</b>	Lignina Kraft (Eucalipto)	Carbonização/Sulfonação	(1:3 / 6h / 180°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Autoclave	6,83/1,85	(NUNES <i>et al.</i> , 2020)
<b>3</b>	Casca de semente de Murumuru	Carbonização/Sulfonação	(1:10/4h/200°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Balão de fundo chato com agitação e aquecimento	4,20/-	(DA LUZ CORRÊA <i>et al.</i> , 2020)
<b>4</b>	Glicerol	Carbonização/Sulfonação	(1:3/15min/180°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Autoclave	4,20/1,7	(TUDINO <i>et al.</i> , 2020)
<b>5</b>	Lignina Kraft (Eucalipto) <sup>b</sup>	Carbonização/Sulfonação	(1:6 / 6h / 180°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Autoclave	6,4/1,7	Este trabalho
<b>6</b>	Lignina Kraft (Eucalipto) <sup>c</sup>	Carbonização/Sulfonação	(1:6 / 6h / 180°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Autoclave	6,03/1,6	Este trabalho
<b>7</b>	Lignina Kraft (Eucalipto) <sup>d</sup>	Carbonização/Sulfonação	(1:6 / 6h / 180°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Autoclave	4,77 /0,92	Este trabalho

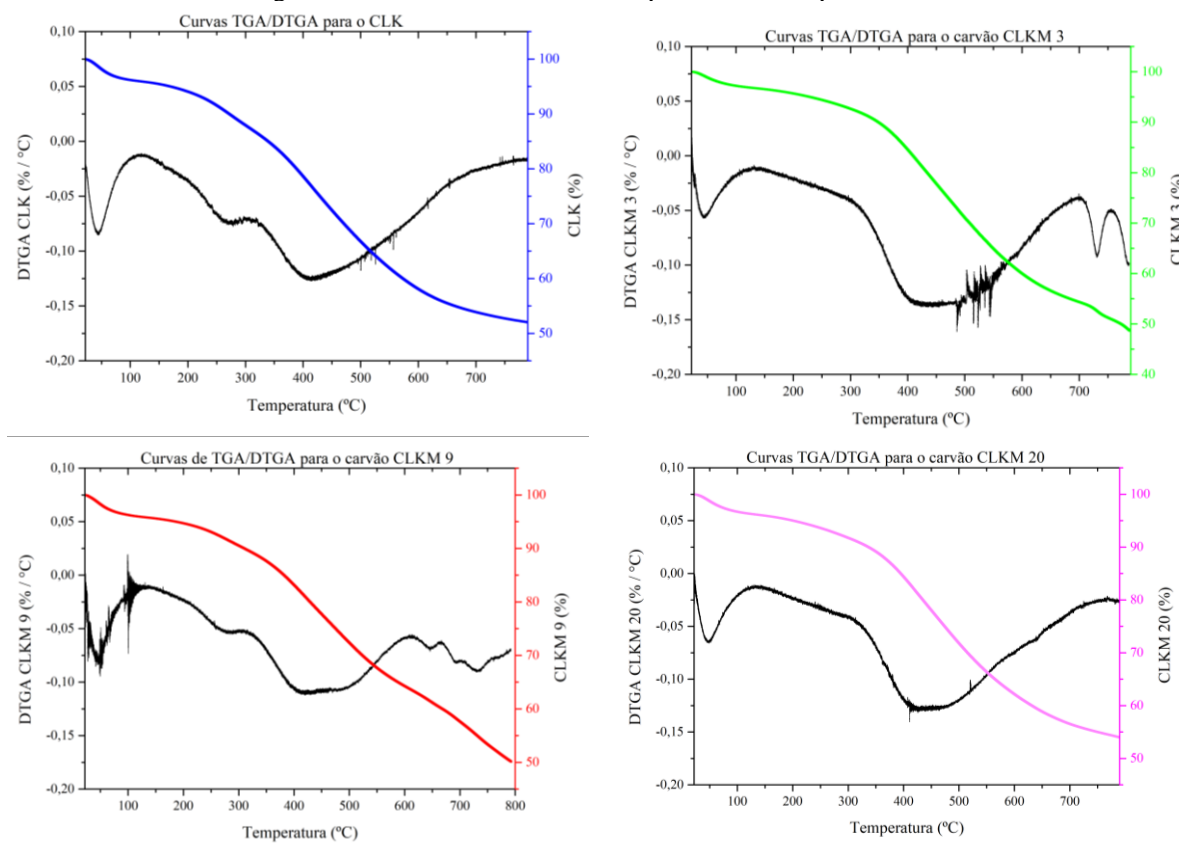
aPA= proporção mássica precursor:ácido, t= tempo de sulfonação, T= temperatura de sulfonação; b CLK; c CLKM 9; d CLKM9 II



### 4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas para todos os carvões sintetizados: CLK, CLKM 3, CLKM9 e CLKM 20. Os resultados obtidos estão expostos na Figura 4.2.

Figura 4.2: Análises de TGA/DTGA para os carvões produzidos.



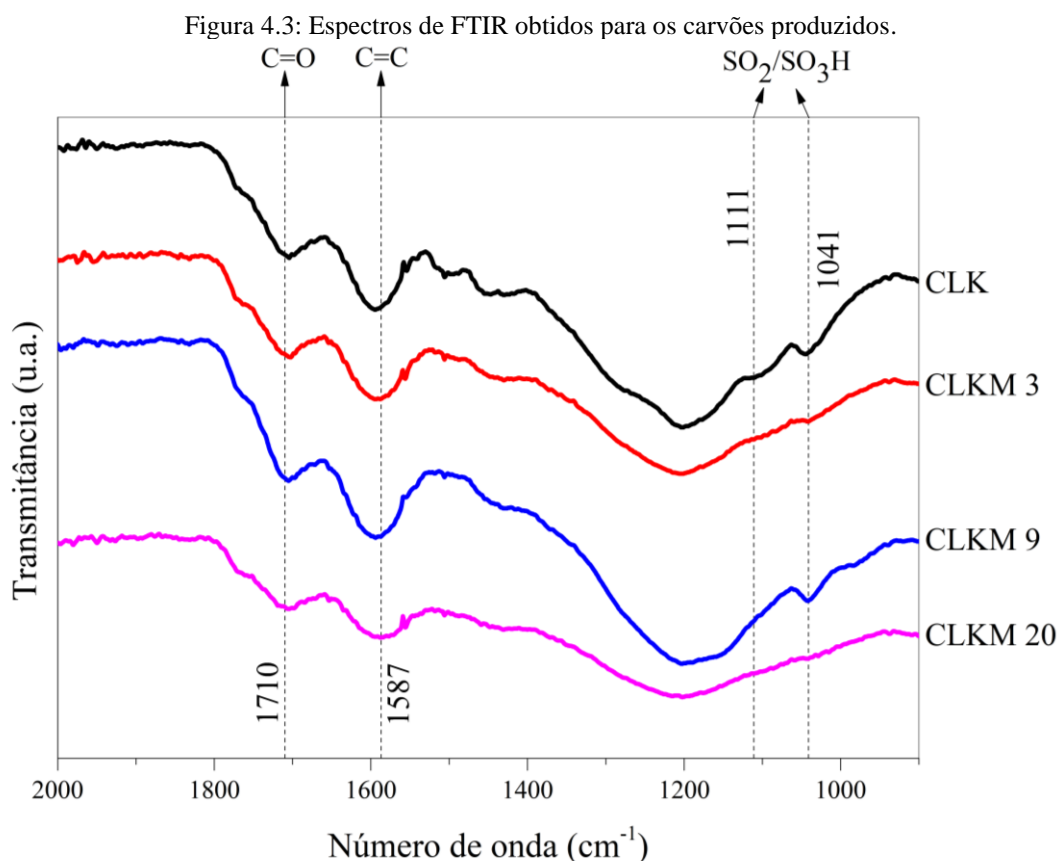
As curvas obtidas indicam três regiões distintas de perda de massa, nas faixas de 50 – 100°C, 200 – 300°C e 350 – 800°C, os valores estão indicados na Tabela 3 abaixo. A primeira região resulta da perda de umidade adsorvida na superfície dos carvões, a segunda da degradação dos grupos oxigenados (sulfônicos, lactônicos, carboxílicos e fenólicos), presentes na superfície do carvão e a terceira região resulta da grafitação do material (LI, Ning *et al.*, 2019) (PORTILLO PEREZ; DUMONT, 2020a)(KONWAR; MÄKI-ARVELA; MIKKOLA, 2019). O comportamento dos carvões sulfonados e modificados, indica que os materiais permanecem estáveis e podem ser empregados em reações abaixo de 200°C.

Tabela 3: Valores de massa resultante após a perda em cada região para cada carvão

<b>Carvões</b>	<b>Massas iniciais</b>	<b>Região 1</b>	<b>Região 2</b>	<b>Região 3</b>
<b>CLK</b>	3,817 mg	3,671 mg	3,357 mg	1,984 mg
<b>CLKM 3</b>	3,241 mg	3,153 mg	3,009 mg	1,577 mg
<b>CLKM 9</b>	3,666 mg	3,529 mg	3,318 mg	1,838 mg
<b>CLKM 9 II</b>	3,181 mg	3,069 mg	2,963 mg	1,739 mg
<b>CLKM 20</b>	3,524 mg	3,407 mg	3,233 mg	1,900 mg

#### 4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros adquiridos na análise de FTIR dos catalisadores, estão expostos na Figura 4.3 abaixo:

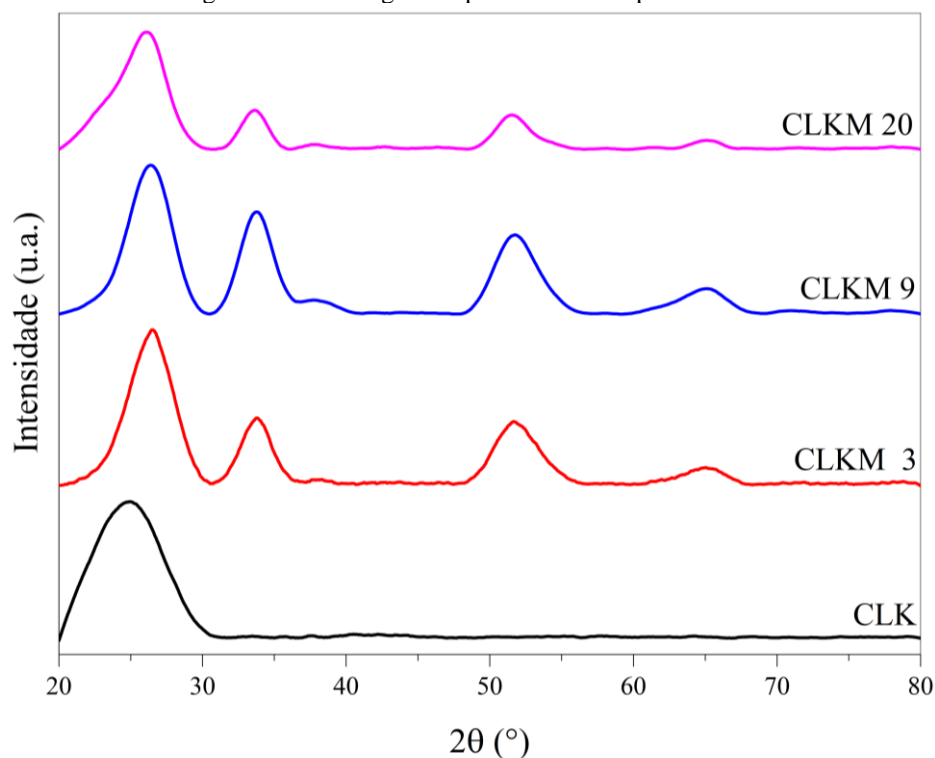


Todos os carvões apresentaram bandas centradas em 1041 e 1011  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem a modos vibracionais de SO<sub>2</sub> pertencentes aos grupos SO<sub>3</sub>H, em diferentes intensidades (FONSECA *et al.*, 2022). A presença dessas bandas denota a existência dos grupos sulfônicos na superfície dos materiais sintetizados, atestando a efetividade da técnica de síntese empregada. Os estiramentos referentes as bandas de 1587 e 1710 são correspondentes aos grupos C=C, folha carbonosa, e aos grupos C=O, grupos carboxílicos e lactônicos, respectivamente (YANG, Jinfan *et al.*, 2019)(WANG, Jiangan *et al.*, 2017). Esse resultado confirma o indicativo feito pela análise de Boehm da existência de grupos sulfônicos nos materiais que passaram pelo tratamento térmico.

#### 4.5 Difractometria de raio-X (DRX)

A Figura 4.4 demonstra os resultados adquiridos para os carvões CLK, CLKM 3, CLKM 9 e CLKM 20.

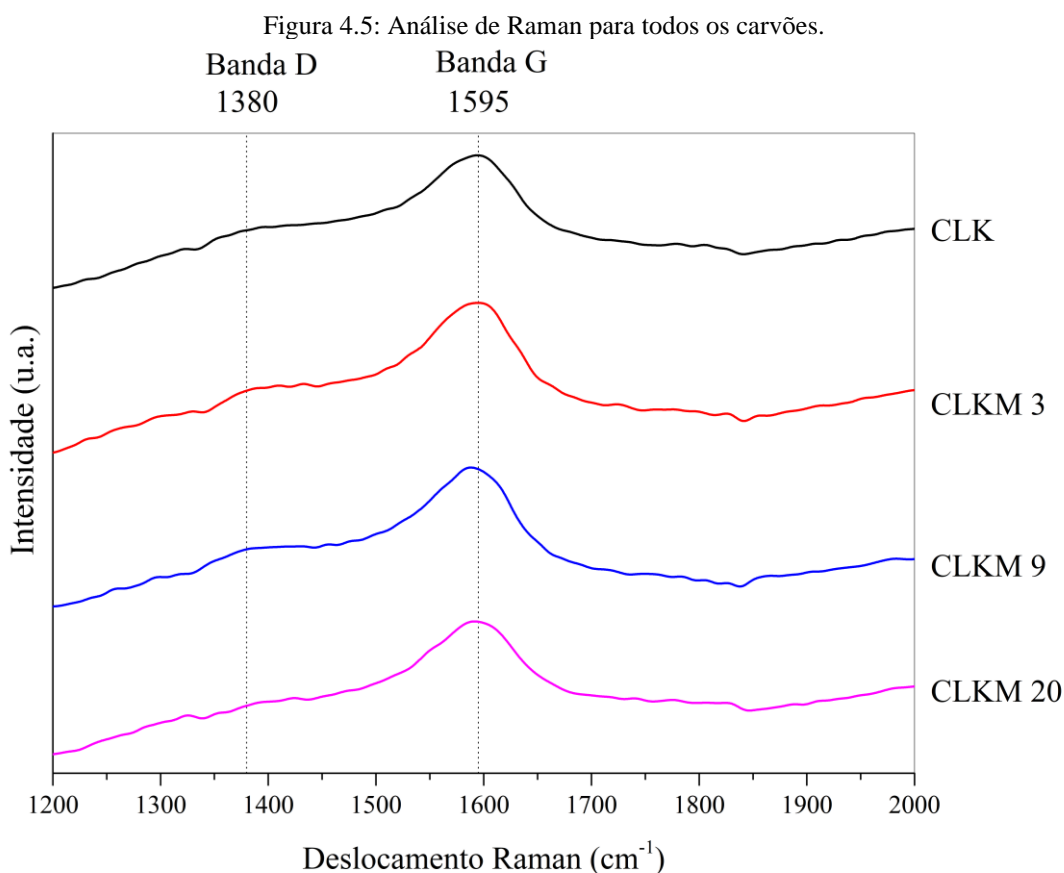
Figura 4.4: Difratogramas para os carvões produzidos.



Os difratogramas mostram que todos os materiais apresentaram um halo compreendido entre  $2\theta = 20-30^\circ$ , característico de materiais amorfos compostos de carbono (GUO; FANG; ZHOU, 2012) (PORTILLO PEREZ; DUMONT, 2020). Além desse primeiro halo, todos os carvões que passaram pelo processo de modificação com estanho apresentaram halos centrados em  $2\theta = 31-36^\circ$ ,  $48-56^\circ$  e  $60-68^\circ$ , esses halos indicam a presença de óxido de estanho e dióxido de estanho, porém não foi detectado formação cristalina. Nos trabalhos de (CHEN *et al.*, 2014) e (YANG, Xiao *et al.*, 2019) houve a formação de fases cristalinas do estanho, do óxido e do dióxido de estanho, com a identificação de sinais em  $2\theta = 31^\circ, 32^\circ, 44^\circ, 45^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 64^\circ, 65^\circ$  para o estanho metálico,  $2\theta = 29,8^\circ, 33,3^\circ, 37,2^\circ, 47,2^\circ, 50,7^\circ, 57,4^\circ$  para o óxido de estanho e  $2\theta = 26,6^\circ, 33,9^\circ, 51,7^\circ, 62^\circ, 66^\circ$  para dióxido de estanho. Apesar de não ter sido detectado fase cristalina, os halos detectados correspondem a conjuntos de picos observados nos estudos citados, o que indica que o tratamento térmico resultou na formação de espécies de estanho na superfície do material.

## 4.6 Espectroscopia Raman

A Figura 4.5 apresenta os resultados obtidos para a análise de Raman dos carvões preparados.



Os espectros Raman mostram a presença de duas bandas características, sendo a primeira de materiais carbonáceos parcialmente carbonizados, onde a banda  $1595 \text{ cm}^{-1}$  (G) é referenciada como resultado de estiramentos de ligação C-C em geometria  $\text{sp}^2$ , presentes em anéis aromáticos, comuns em folhas de grafite. A segunda banda, centrada em  $1380 \text{ cm}^{-1}$ , representa carbonos  $\text{sp}^3$ , essa banda é conhecida como banda D e representa defeitos e grupos funcionais presentes na estrutura do carvão (LIN *et al.*, 2019) (KONWAR *et al.*, 2018) (ISHIMARU *et al.*, 2007).

É possível obter uma relação entre as bandas D e G, relação essa conhecida como  $I_D/I_G$ , onde é verificado o nível de desordem do material. Os resultados obtidos estão exibidos na Tabela 4 abaixo:

Tabela 4: Relação entre as bandas D e G para os carvões.

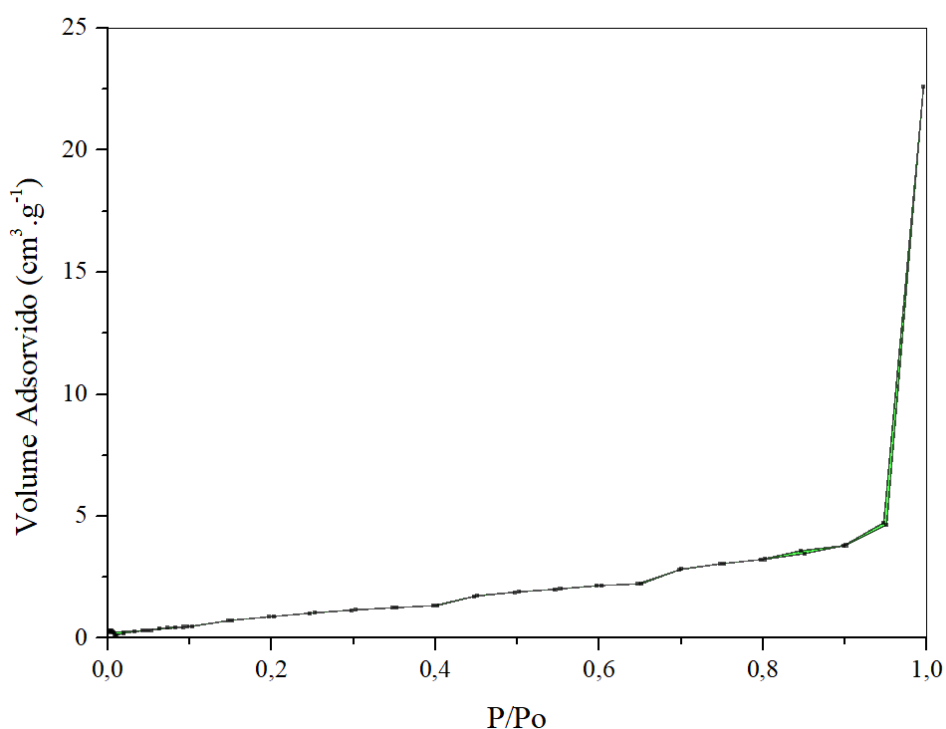
Catalisador	Banda D (área)	Banda G (área)	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
CLK	114,1849	120,3283	0,9489
CLKM 3	74,2294	142,6166	0,5204
CLKM 9	72,2638	170,8359	0,4229
CLKM 20	56,7009	216,0629	0,2624

Apesar da variação da concentração de cloreto de estanho na solução precursora, como será discutido na seção de EDS e XPS, a quantidade de estanho no carvão não sofreu aumento relacionado. Porém pela análise qualitativa obtida na relação das bandas D e G dos carvões, foi possível observar uma diminuição na desordem do material, referente ao aumento da rede grafítica.

#### 4.7 Fisissorção

Todos os materiais apresentaram área superficial  $<5\text{m}^2/\text{g}$ , para os quais não se considera expressar os valores numéricos obtidos, em função de uma limitação da técnica. Suas isotermas foram classificadas como do tipo II segundo a IUPAC sendo nomeados de materiais pouco ou não porosos. Os resultados obtidos foram coerentes com a forma de síntese utilizada, uma vez que o material não passa por ativação, é esperado que sua área superficial seja pequena. A Figura 4.6 representa uma isoterma típica obtida para os carvões.

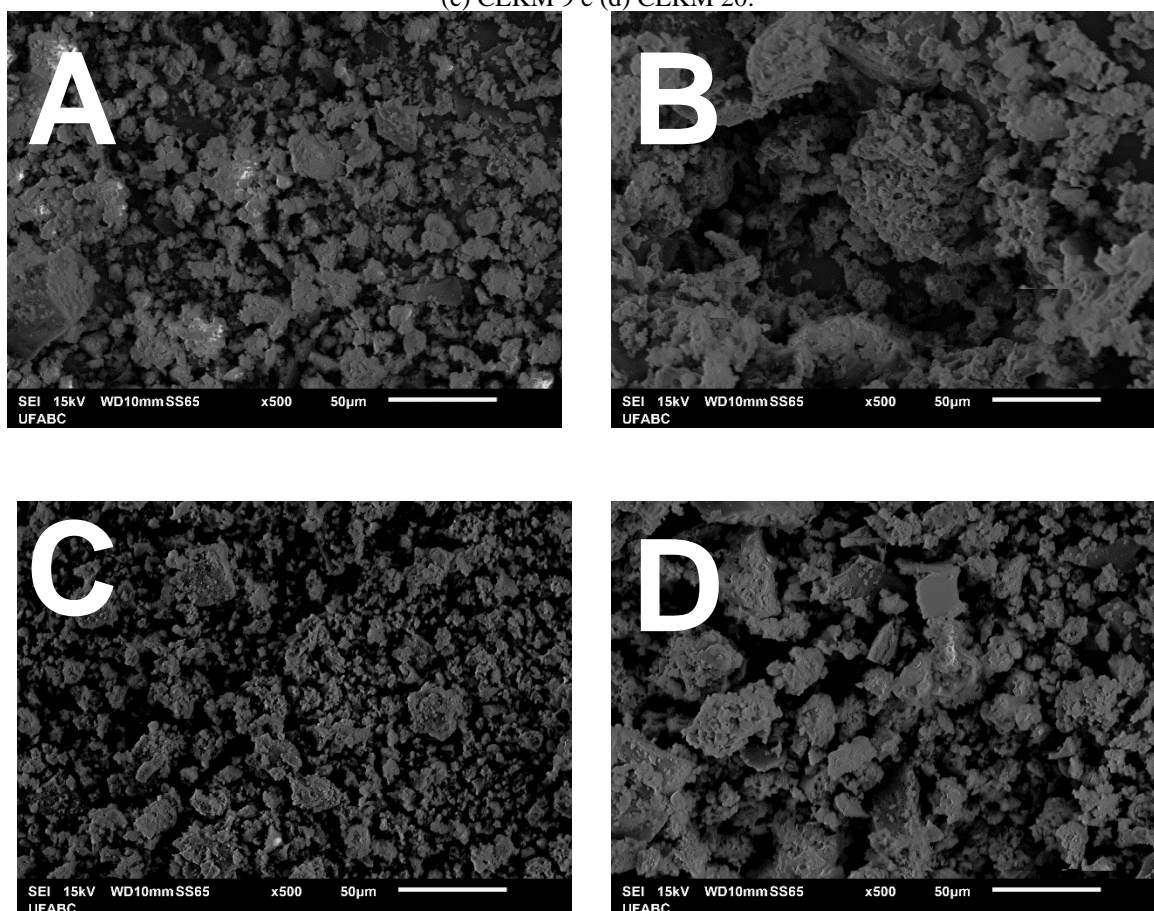
Figura 4.6: Exemplo de isoterma obtida para os carvões sintetizados.



#### 4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

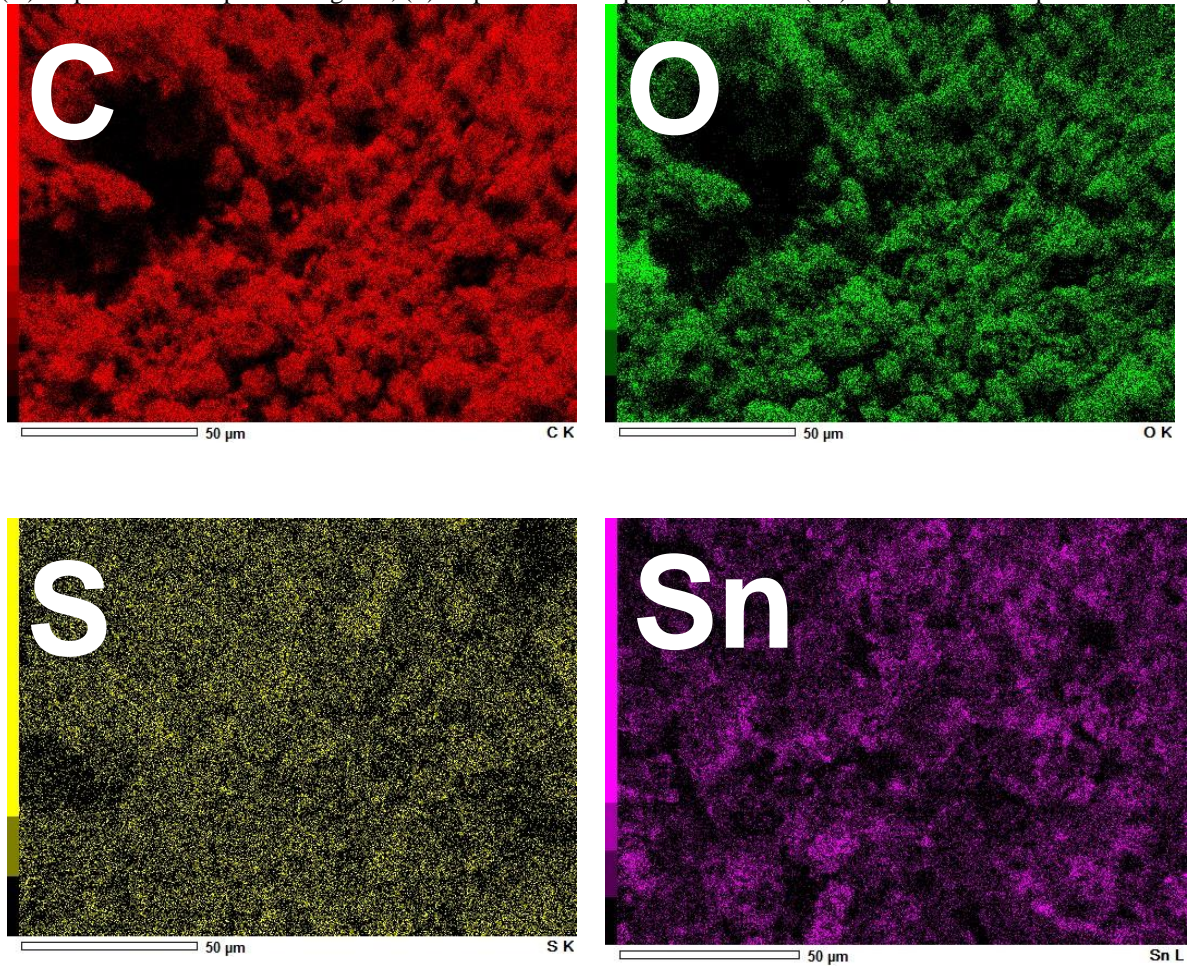
A Figura 4.7 demonstra as micrografias obtidas para os carvões obtidos através das diferentes modificações com cloreto de estanho IV.

Figura 4.7: Imagens de MEV obtidas para os carvões obtidos a partir das modificações: (a) CLK, (b) CLKM 3, (c) CLKM 9 e (d) CLKM 20.



Para todos os carvões produzidos é possível observar uma distribuição heterogênea de partículas com superfície irregular, tamanhos e formas diferentes. Apesar da superfície acidentada, os resultados obtidos na análise de Fisissorção indica que o material é não poroso, o que nos mostra que esses defeitos superficiais não são profundos. Porém, há homogeneidade na dispersão de carbono, oxigênio e enxofre para todos os carvões e de estanho para os carvões modificados, uma representação da distribuição está disposta na Figura 4.8.

Figura 4.8: Análise de dispersão dos elementos na superfície dos carvões: (C) dispersão obtida para o carbono, (O) dispersão obtida para o oxigênio, (S) dispersão obtida para o enxofre e (Sn) dispersão obtida para o estanho.

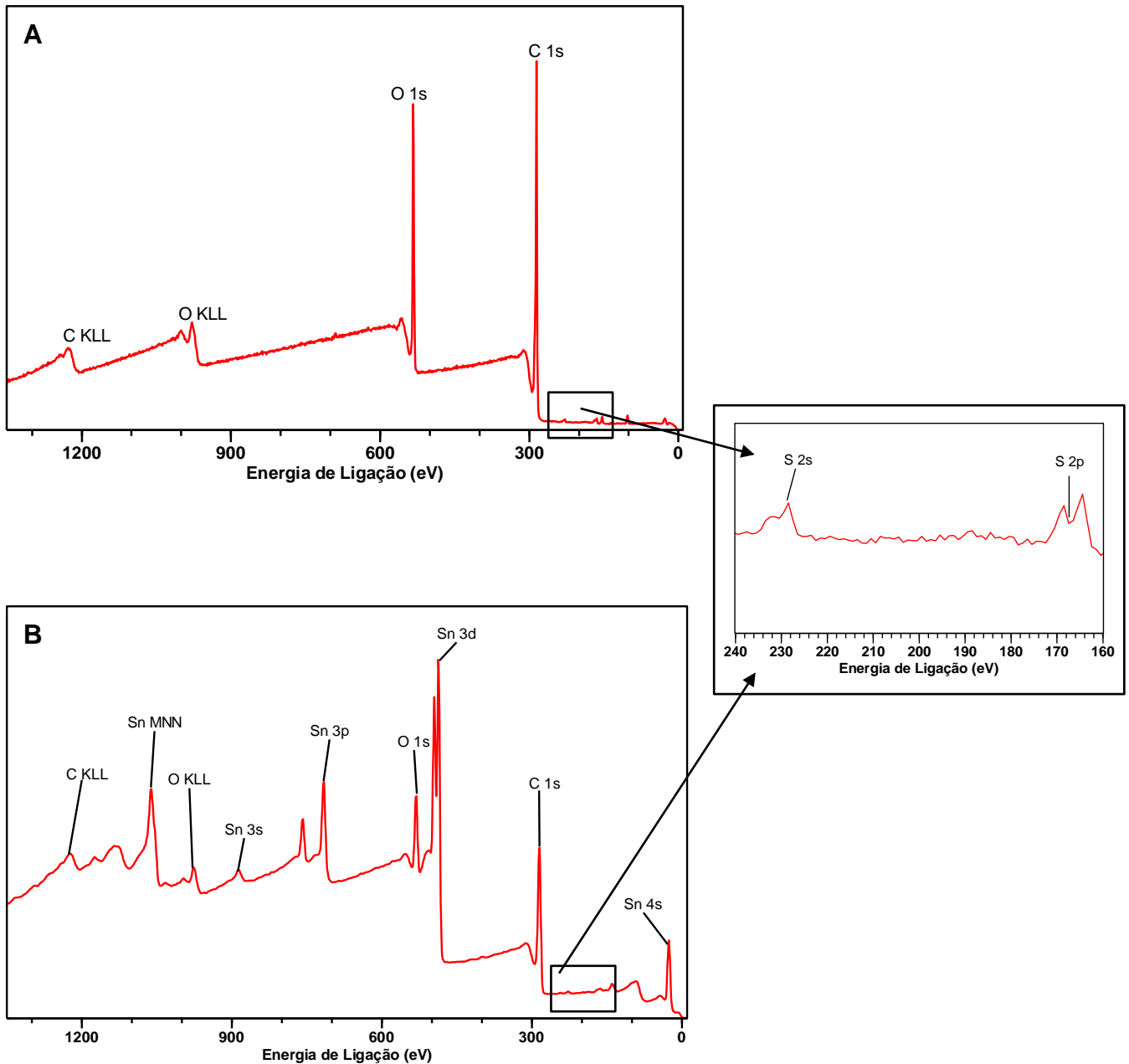




#### 4.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Todos os carvões apresentaram espectros de XPS com comportamentos semelhantes. A Figura 4.9 mostra um espectro XPS representativo para o CLK e para os CLKM.

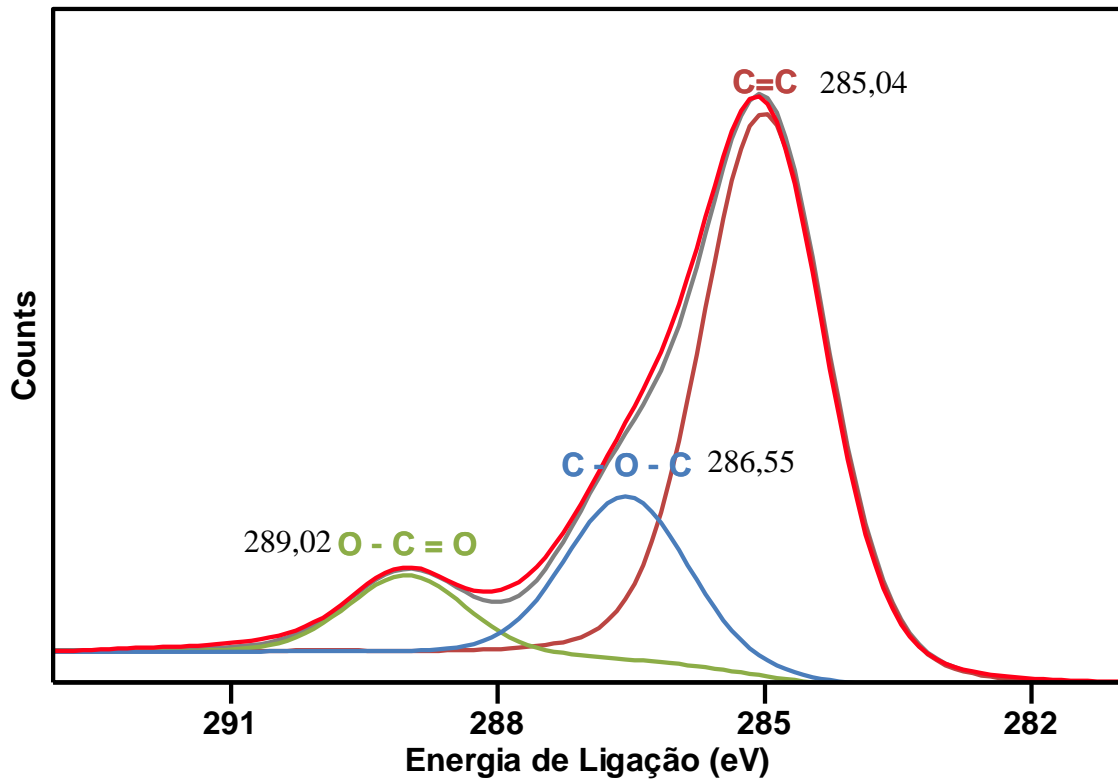
Figura 4.9: Espectro XPS representativo obtido na análise do (a) CLK e para os carvões (b) CLKM .



Os espectros apresentaram picos característicos para os elementos C, O, S e Sn (KONWAR *et al.*, 2018) (LI, Ke; DU; JI, 2018) indicando a presença desses elementos na superfície dos carvões analisados, corroborando com a análise de EDX. A Figura 4.10

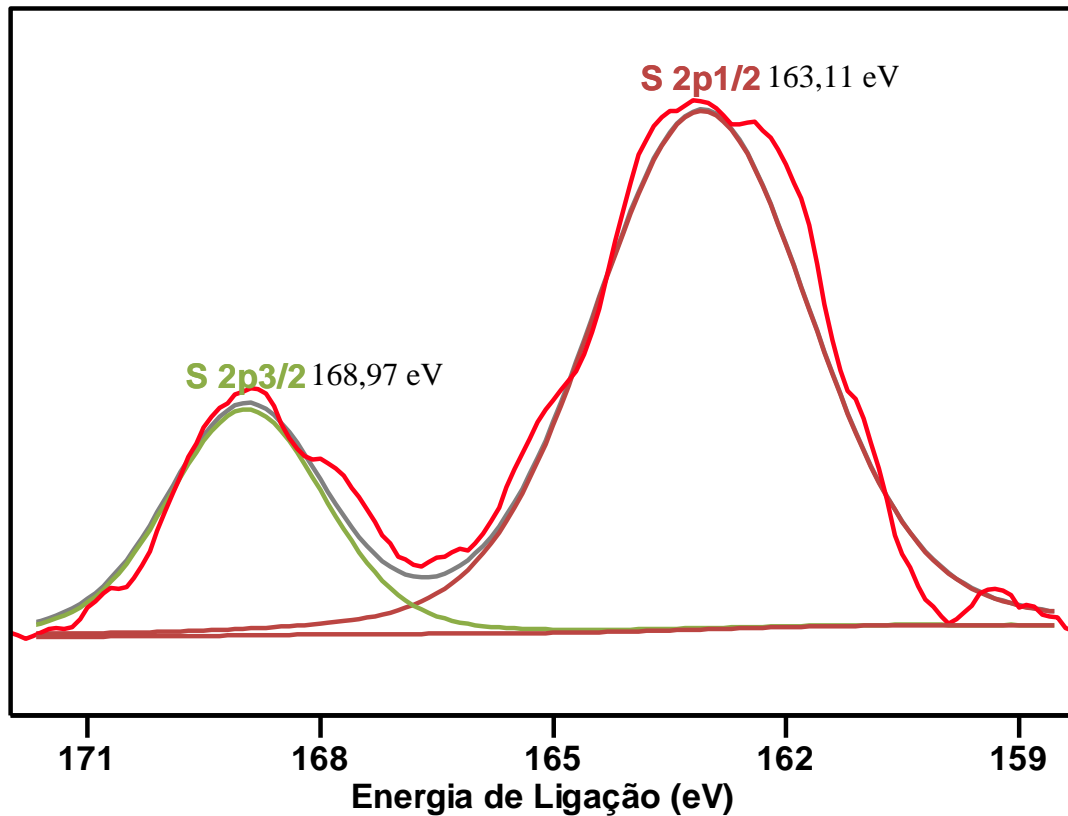
demonstra uma representação geral da deconvolução do pico C 1s para todos os carvões que foi semelhante para todos os materiais.

Figura 4.10: Análise representativa por deconvolução dos picos C 1s dos carvões.



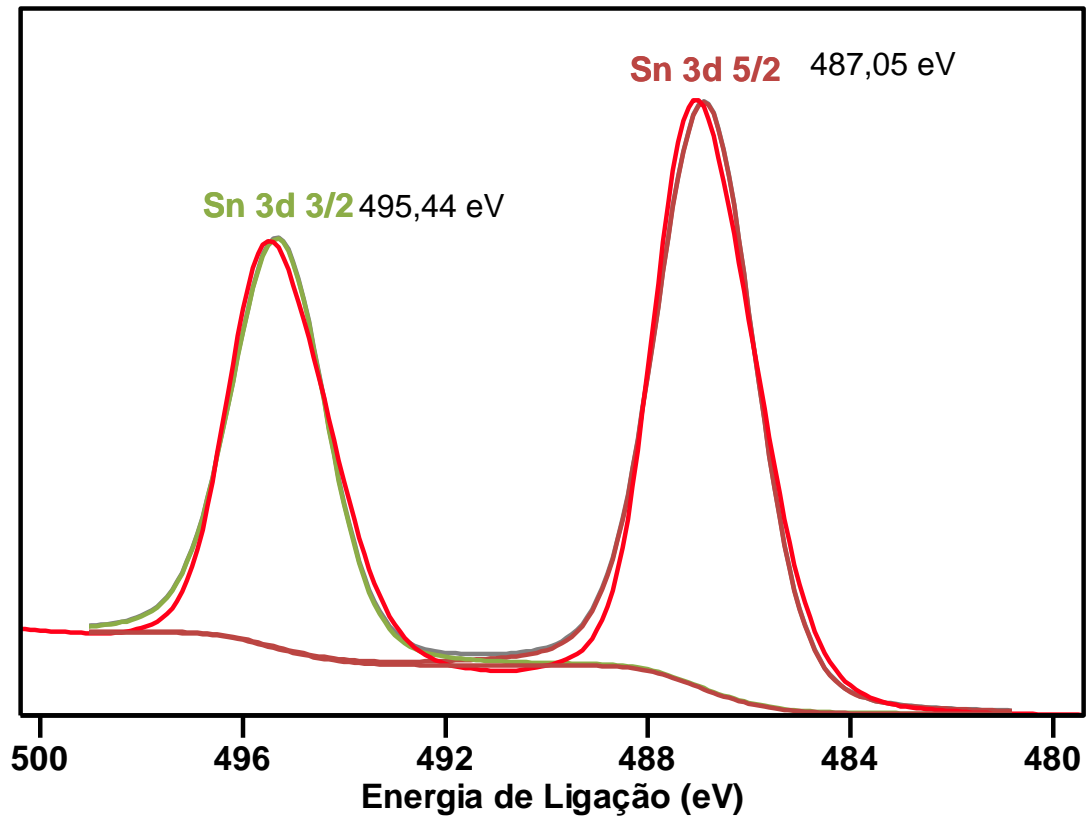
O pico centrado em 285,04 eV é pertencente as ligações do tipo C-C e C=C nos anéis aromáticos. A deconvolução do pico C 1s no espectro de XPS mostra dois picos 289,02 e 286,55 eV que são assinaturas nas ligações de C-O e C=O. (LI, Ke; DU; JI, 2018)(KONWAR *et al.*, 2018). A Figura 4.11 exibe uma demonstração geral da deconvolução do pico S 2p.

Figura 4.11: Análise representativa por deconvolução dos picos S 2p dos carvões



O picos em 163,11 e 168,97 representam as ligações entre S-H, S-O e S=O, confirmando a presença de grupos sulfônicos na superfície dos materiais sintetizados (KONWAR; MÄKI-ARVELA; MIKKOLA, 2019). As bandas representadas nas imagens são especialmente importantes, pois, são usadas para verificar a presença de  $-SO_3H$ , sítios ácidos fortes (FONSECA *et al.*, 2022). A presença desses picos em conjunto com os resultados obtidos na análise de FTIR e Boehm, confirmam a funcionalização do materiais sintetizados. A Figura 4.12 expõe uma demonstração geral da deconvolução do pico Sn 3d.

Figura 4.12: Análise representativa por deconvolução dos picos Sn 3d dos carvões



As

Os picos 487,05 e 495,44 eV são descritos como átomos de Sn em moléculas de SnO<sub>2</sub>, as amostras apresentaram dois picos 3d<sub>5/2</sub> e 3d<sub>3/2</sub> respectivamente. O intervalo entre os picos indica que o estanho presente está na forma de Sn(IV) (LI, Ke; DU; JI, 2018).

As Tabela 5 e Tabela 6 mostram as porcentagens mássicas dos elementos na superfície dos carvões obtidas por XPS e EDS.

Tabela 5: Porcentagem mássica dos elementos na superfície dos carvões obtidas por XPS.

<b>Carvão</b>	<b>C(%)</b>	<b>O(%)</b>	<b>S(%)</b>	<b>Sn(%)</b>
<b>CLK</b>	72,6 ±4,7	25,0 ±5,3	2,3±0,6	0,0±0,0
<b>CLKM 3</b>	53,0±0,6	23,9±3,7	0,6±0,2	22,7±4,4
<b>CLKM 9</b>	54,4±2,9	21,1±5,5	0,8±0,3	23,6±8,1
<b>CLKM 9 II</b>	50,7±2,3	23,9±2,3	0,9±0,2	24,5±3,7
<b>CLKM 20</b>	57,9±8,0	27,0±1,2	1,1±0,8	14,4±6,6

Tabela 6: Porcentagem mássica dos elementos na superfície dos carvões obtidas por EDS.

<b>Carvão</b>	<b>C(%)</b>	<b>O(%)</b>	<b>S(%)</b>	<b>Sn(%)</b>
<b>CLK</b>	70,3±1,0	26,3±0,9	3,4±0,1	0,0±0,0
<b>CLKM 3</b>	55,2±2,0	23,6±4,3	2,6±0,2	19,5±3,6
<b>CLKM 9</b>	48,2±1,2	23,3±2,6	2,9±0,1	25,6±1,6
<b>CLKM 9 II<sup>a</sup></b>	63,4±2,4	23,1±1,1	3,0±0,7	10,3±2,8
<b>CLKM 20</b>	62,1±0,8	25,8±0,3	3,3±0,1	8,7±0,9

<sup>a</sup>= repetição da síntese do CLKM9

Os resultados obtidos por ambas as análises demonstra que o carvão base CLK, apresenta mais grupos sulfônicos quando comparado com os carvões modificados. Essa diminuição foi esperada, uma vez que a análise de TGA demonstrou que o CLK apresenta estabilidade térmica para os grupos funcionais até a temperatura de 200°C. Apesar disso, foi verificado na análise de FTIR que as bandas de absorção correspondentes aos grupos sulfônicos continuaram após o tratamento térmico, o que nos deu o indicativo da presença de enxofre na superfície do material. Esse indicativo pode ser comprovado pela análise de XPS e EDS, a diferença apresentada na detecção pode ser decorrente das limitações das técnicas, o EDS avalia o material em uma profundidade maior, o que poderia indicar que haveria espécies mais ao fundo, quando comparamos com os valores absolutos do XPS. Porém com a análise de *depth profile* dos carvões, representado nas Figura 4.13, Figura 4.14 e Figura 4.15, foi observado uma

queda na presença de enxofre, oxigênio e estanho, da superfície em direção ao interior. Isso demonstra que os valores absolutos podem ser um pouco diferente dos valores detectados na análise de EDS. O tratamento térmico causou uma diminuição geral dos grupos sulfônicos, porém para os grupos oxigenados, não foi observada grande diminuição, o que favorece a escolha da rota de síntese do material, porque mesmo a grande quantidade de grupos oxigenados inseridos no material na etapa de carbonização hidrotérmica *in situ* não foi perdida. Além disso, também foi possível confirmar a presença de fases oxigenadas de estanho na superfície dos carvões modificados, confirmando a hipótese levantada durante as análises de DRX e Raman, onde bandas surgiram no espectro quando comparadas com o carvão base CLK.

(YANG, Xiao *et al.*, 2019) estudaram a funcionalização de carvão com cloreto de estanho, onde o material precursor foi colocado em contato com uma solução 20% de estanho em comparação com a massa da biomassa. Agitou a mistura por 1h, secou a 105°C até que a massa resultante fosse constante. O material resultante foi pirolisado em diferentes temperaturas (650, 750 e 850°C) sob diferentes atmosferas ( N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>). Durante a análise de EDS, observaram que os materiais obtidos tiveram diferentes concentrações de estanho, sendo o que apresentou maior concentração de estanho o material feito a 850°C sob atmosfera de nitrogênio, 13,95%.

Figura 4.13: Depth profile representativo da presença de enxofre na superfície e interior dos carvões.

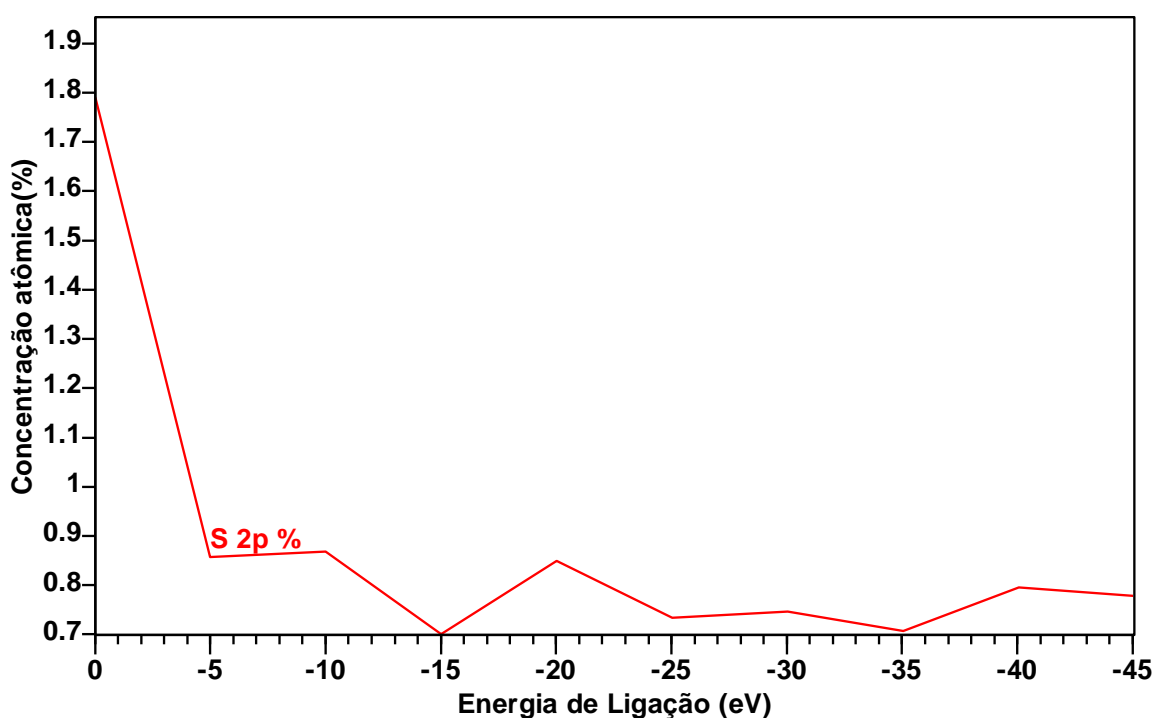


Figura 4.14: Depth profile representativo da presença de oxigênio na superfície e interior dos carvões.

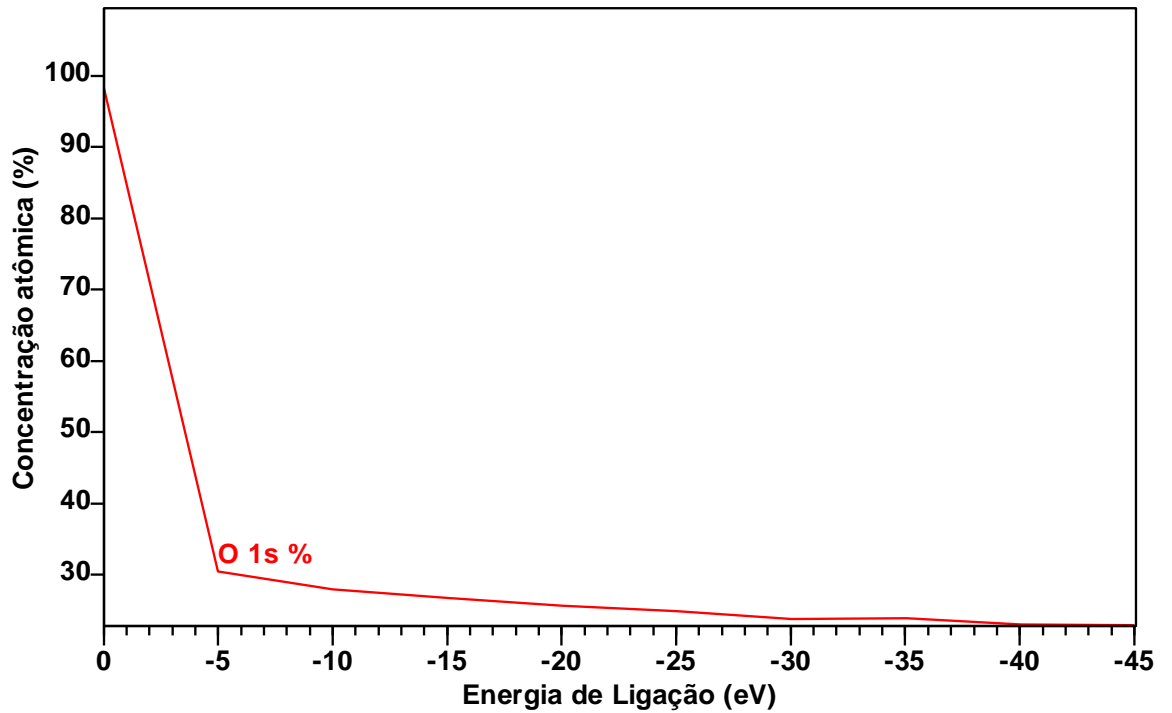
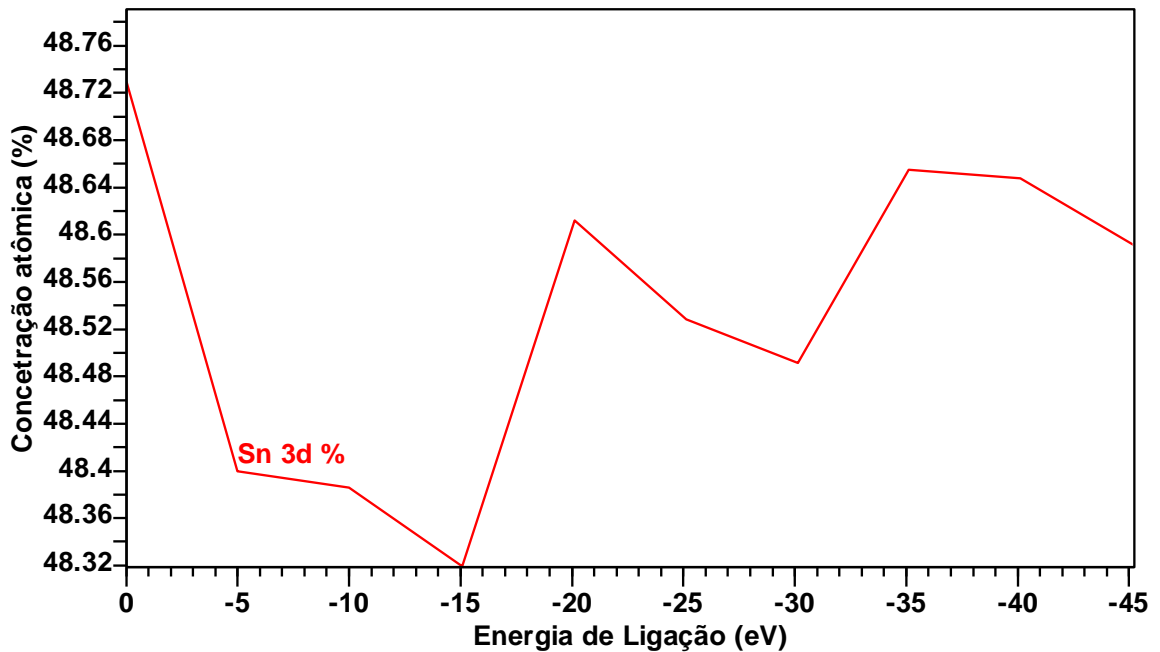


Figura 4.15: Depth profile representativo da presença de estanho.

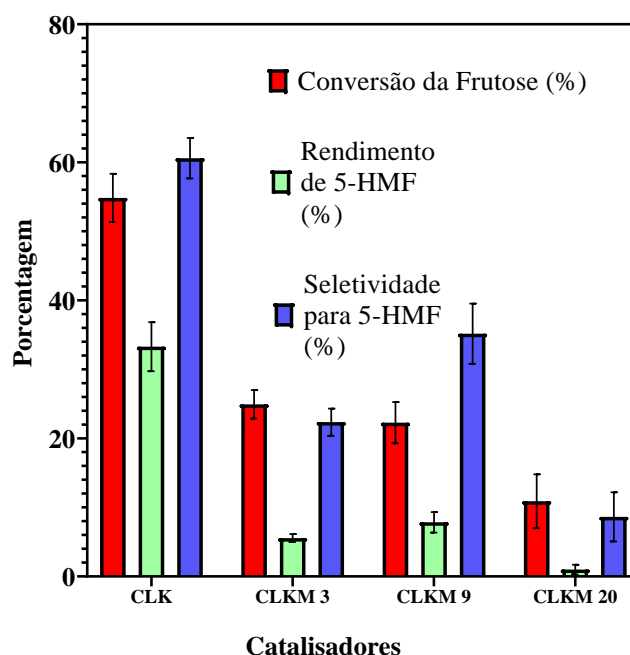


O *depth profile* do estanho revelou uma pequena variação de da concentração de estanho até a profundidade analisada, o que demonstra que a etapa de impregnação do metal ocorreu em camadas mais internas quando comparada a ancoragem de grupos funcionais.

#### 4.10 Avaliação da Atividade catalítica

Buscando-se avaliar a atividade catalítica dos carvões obtidos, foram realizados testes para cada material na reação de conversão de frutose e glicose utilizando de DMSO como solvente. As reações foram divididas em duas partes, primeiro foi realizada a reação de desidratação da frutose com tempo de 1h a 100°C (PORTILLO PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019). Em um segundo momento, foi realizada a reação de desidratação da glicose com tempo de 1h a 180°C, condição proposta com base em testes preliminares de conversão e nos valores encontrados na literatura (TONGTUMMACHAT *et al.*, 2020b)(QIU *et al.*, 2020)(YANG, *et al.*, 2019). As Figuras Figura 4.16 e Figura 4.17 apresentam os principais resultados obtidos, descontando-se as conversões do branco.

Figura 4.16: Atividade catalítica para os catalisadores CLK, CLKM3, CLKM 9 e CLKM20 na reação de desidratação da frutose. Condições: 5% em massa de frutose em DMSO(10 mL), 5% m/m de catalisador em relação à frutose, 100°C, 1h de reação sob ar atmosférico.



Após 1h de reação em DMSO a 100°C com aquecimento convencional o carvão original apresentou cerca de 55% de conversão de frutose com 33% de produção de 5-HMF (seletividade de 60%), além de ácido levulínico e ácido fórmico em menores quantidades. Já com os carvões contendo estanho, as conversões variaram entre 10 e 25%, sendo observado uma diminuição da atividade catalítica com o aumento da concentração de estanho na etapa de modificação. O catalisador CLK, sem estanho e que sofreu apenas o processo de sulfonação, demonstrou-se mais eficaz para a reação de desidratação da frutose.

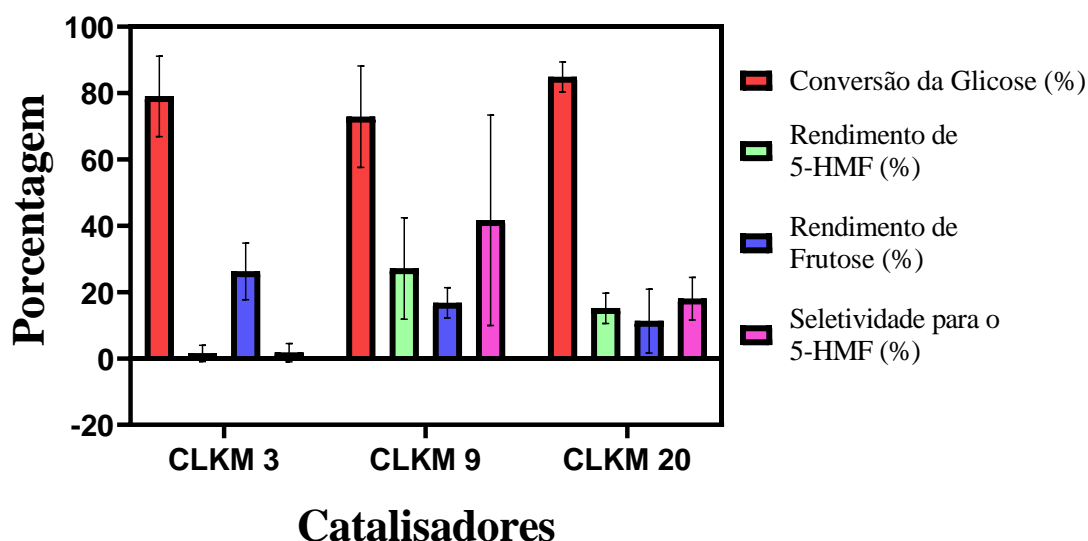


Como indicado pela análise de TGA, entre 200 e 300°C ocorre a perda dos grupos oxigenados (carboxílicos, sulfônicos, lactônicos e fenólicos). Sabendo que a reação de desidratação da frutose é tipicamente promovida pelos sítios ácidos de Brønsted, nestas condições reacionais, a diminuição da oferta destes sítios ácidos levou a uma diminuição da atividade catalítica. Porém nota-se que apesar da diminuição, ainda houve a conversão da frutose e a formação do produto de interesse, confirmando que os sítios de Brønsted detectados na análise de Boehm não estão inativos para a reação.

Em todos os sistemas, foi observada a formação de huminas, de coloração escura, resultantes de processos de polimerização indesejáveis entre moléculas do substrato e do produto (FACHRI *et al.*, 2015). Os resultados mostraram que para o CLK, houve a formação de cerca de 22% de huminas, enquanto nos carvões com estanho tivemos uma redução na sua formação, com variação entre 10 e 20%.

Os resultados obtidos nos testes catalíticos de conversão da glicose, mostrados na Figura 4.17, revelaram que os catalisadores modificados foram capazes de converter glicose, formando principalmente frutose e 5-HMF. Em testes feitos com o catalisador não modificado para a conversão da glicose, não foi observado conversão nas condições estudadas.

Figura 4.17: Atividade catalítica para os catalisadores CLKM3, CLKM9 e CLKM 20 na reação de desidratação da glicose. Condições: 5% em massa de glicose em DMSO (10 mL), 5% em massa de catalisador em relação à glicose, 180°C, 1h de reação sob ar atmosférico.



Os resultados obtidos são coerentes com o que têm sido apresentado como preferência de mecanismo de conversão da glicose, onde a presença de sítios ácidos de Lewis favorecem a etapa de isomerização da glicose para frutose. Essa isomerização levou a formação de frutose,

a qual deve ter sofrido em parte desidratação promovida pelos sítios ácidos de Brønsted dos catalisadores bifuncionais. A presença de frutose no tempo final analisado nos dá o indicativo de que o tempo usado na reação de teste não foi o suficiente para a total ação dos sítios ácidos de Brønsted na conversão da frutose gerada. Como demonstrado na seção de revisão bibliográfica, os tempos de conversão ao longo dos estudos varia significativamente, desse modo, podemos atestar que os catalisadores são capazes de converter ambos os carboidratos.

Os resultados demonstrados na Tabela 7 mostram os resultados obtidos na conversão da glicose em trabalhos com materiais correlatos, porém com limitações quanto a comparação total da reação, é possível observar que o uso de micro-ondas reduziu o tempo total da reação comparado ao uso do calor convencional, característica que vem sendo observada nas reações de conversão de glicose e de frutose em 5-HMF (PORTILLO PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019). Os valores obtidos nos estudos mostrados demonstram que o tempo utilizado na reação de teste pode não ter sido suficiente para total conversão da glicose ou da frutose, porém a formação de frutose obtida em conjunto com a taxa de conversão de glicose demonstram como os materiais sintetizados apresentam potencial para aplicação na reação em estudo.

Tabela 7: Comparativo de resultados obtidos na reação de conversão da glicose em 5-HMF por catalisadores bifuncionais similares aos carvões produzidos.

Entrada	Massa de catalisador	Concentração do substrato	Temperatura/Tempo	Conversão da glicose	Produção de Frutose	Produção de 5-HMF	Referência
1	0,2 g	7%	160°C/3h	98,6%	-	48,2%	(WANG, Jianjian <i>et al.</i> , 2012)
2	0,2g	10%	160°C/3h	98,7%	-	42,4%	(WANG, Jianjian <i>et al.</i> , 2012)
3	0,2g	5%	160°/3h	98,4%	-	53,5%	(WANG, Jianjian <i>et al.</i> , 2012)
4	0,25g	5%	<sup>a</sup> 160°C/20min	23,0%	15,2%	-	(YANG, Xiao <i>et al.</i> , 2019a)
5	0,25g <sup>b</sup>	5%	180°C/1h	79,0%	26,25%	2,285%	Este trabalho
6	0,25g <sup>c</sup>	5%	180°C/1h	72,9%	16,75%	27,10%	Este trabalho
7	0,25g <sup>d</sup>	5%	180°C/1h	84,9%	17,02%	15,12%	Este trabalho

<sup>a</sup>= aquecimento por micro-ondas, todos as outras reações ocorreram sob aquecimento convencional; <sup>b</sup> = CLKM3; <sup>c</sup>= CLKM9; <sup>d</sup>= CLKM20

## 5 CONCLUSÕES

Com o estudo realizado foi possível realizar a síntese de catalisadores heterogêneos bifuncionais para a conversão de glicose e/ou frutose em 5-HMF. A síntese do carvão sulfonado resultou em carvões com acidez de Brønsted, em seguida, a técnica de impregnação úmida de estanho seguida de tratamento térmico foi capaz de ancorar sítios ácidos de Lewis. A modificação reduziu a quantidade total dos sítios ácidos de Brønsted inseridos durante a síntese do carvão base, porém ele continuou capaz de converter ambos os carboidratos estudados, o que é pouco relatado na literatura. Os testes catalíticos em conjunto com as caracterizações realizadas comprovaram a presença e funcionalidade dos sítios ácidos inseridos no carvão de lignina, tratando-se de um material novo. Este estudo nos deu o indicativo de rota de síntese desses carvões bifuncionais, abrindo caminho para novas perspectivas de uso desse resíduo e outros com características similares.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

Para futuros trabalhos que possam partir desse, faz-se interessante a realização da otimização da síntese, um estudo que complemente os resultados aqui obtidos a fim de encontrar a forma mais otimizada de produzir esses materiais. Com a síntese otimizada, seria possível realizar uma otimização das condições reacionais para conversão dos carboidratos utilizados no estudo ou de outras reações as quais esses materiais possam ser empregado. Uma vez que essas duas etapas sejam cumpridas, o uso de fontes brutas de carboidratos pode ser investigado.

Um outro trabalho a parte, seria estudar a inserção de espécies de Lewis que possam ser magnetizadas para facilitar a retirada do meio reacional, além disso, o carvão base pode ser utilizado como suporte para MOFs, o que ainda possui poucos relatos na literatura, mas que apresenta algum potencial para aplicação, sendo as MOFs representantes dos sítios ácidos de Lewis.

## APÊNDICE A – Espectros de XPS para os materiais sintetizados

As figuras abaixo, foram obtidas através da análise de XPS dos materiais sintetizados.

Figura A.5.1: Análise de XPS do CLK.

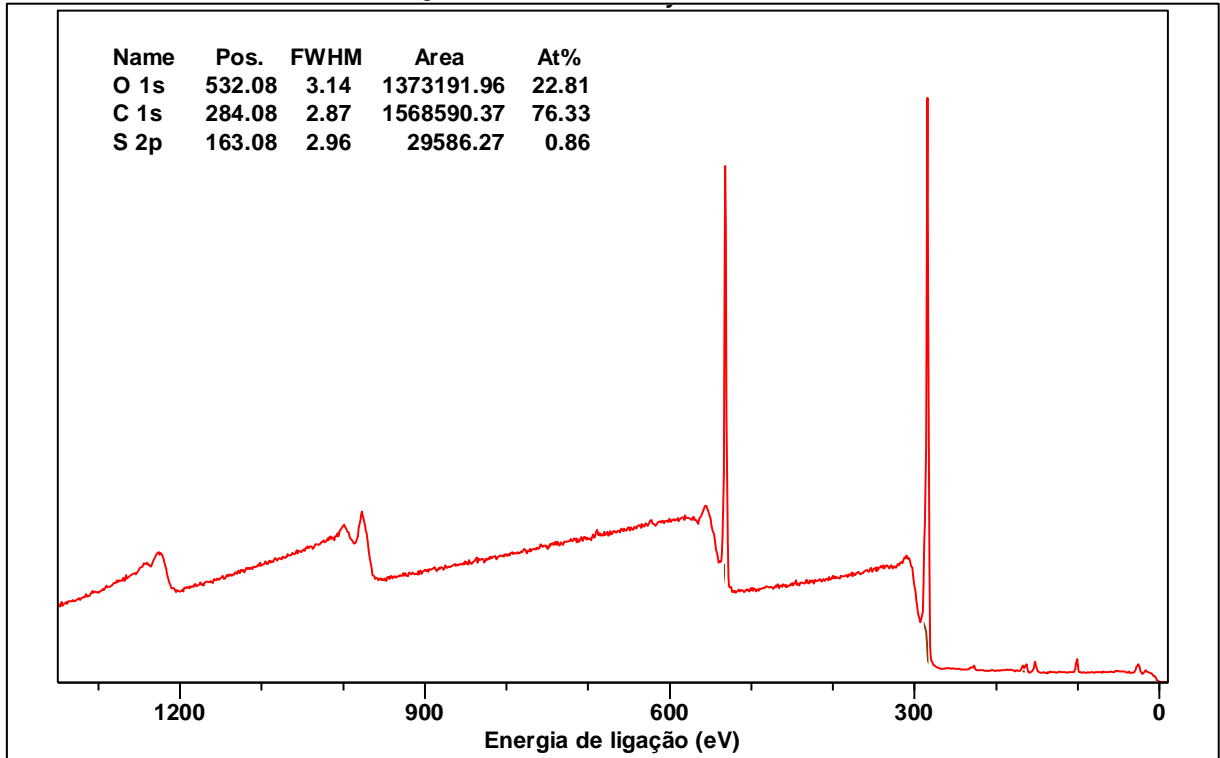


Figura A.5.2: Análise de XPS do CLKM 3.

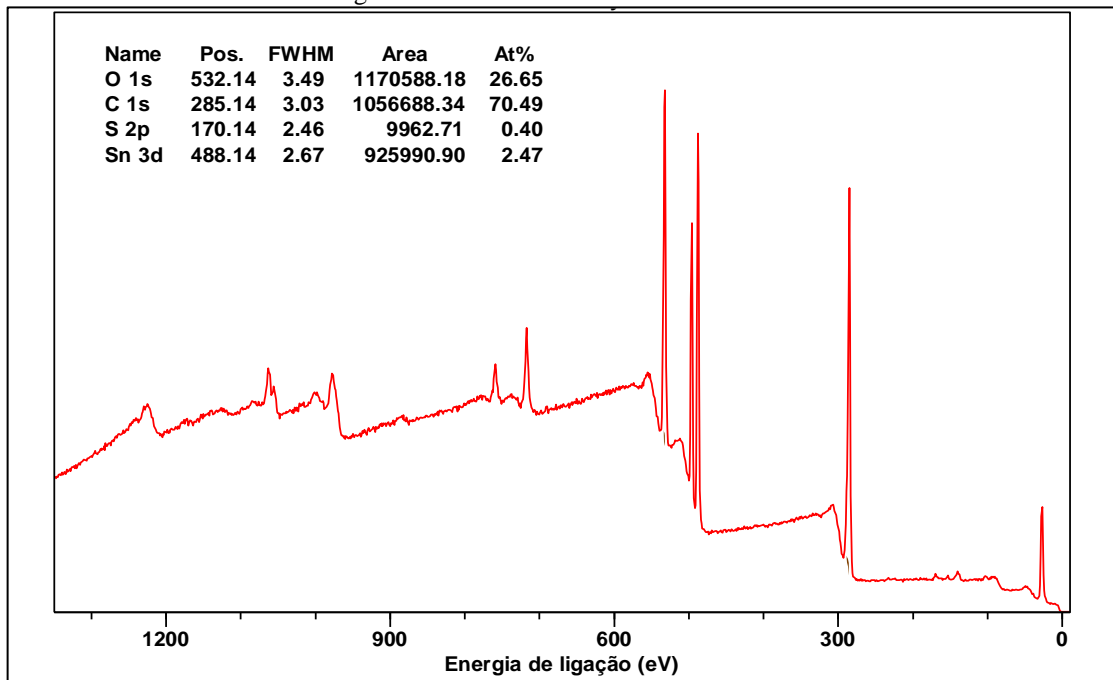


Figura A.5.3: Análise de XPS do CLKM 9

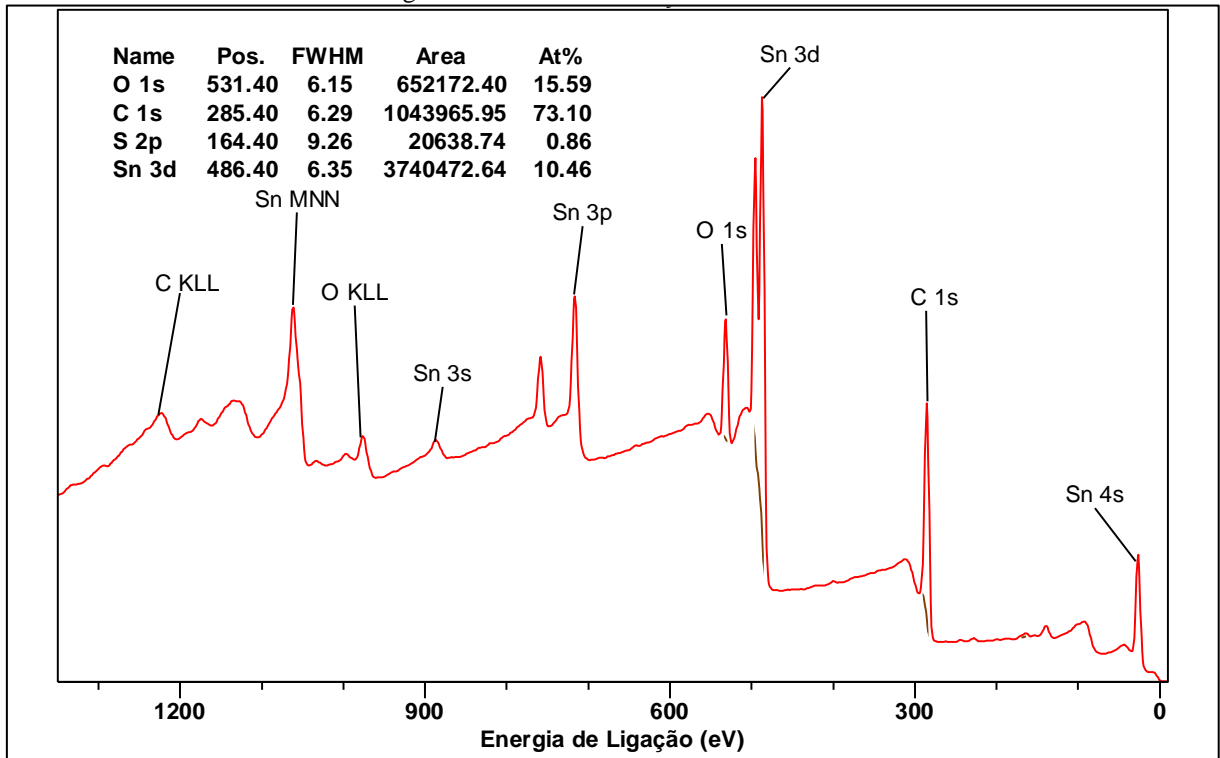


Figura A.4: Análise de XPS do CLKM 9 II.

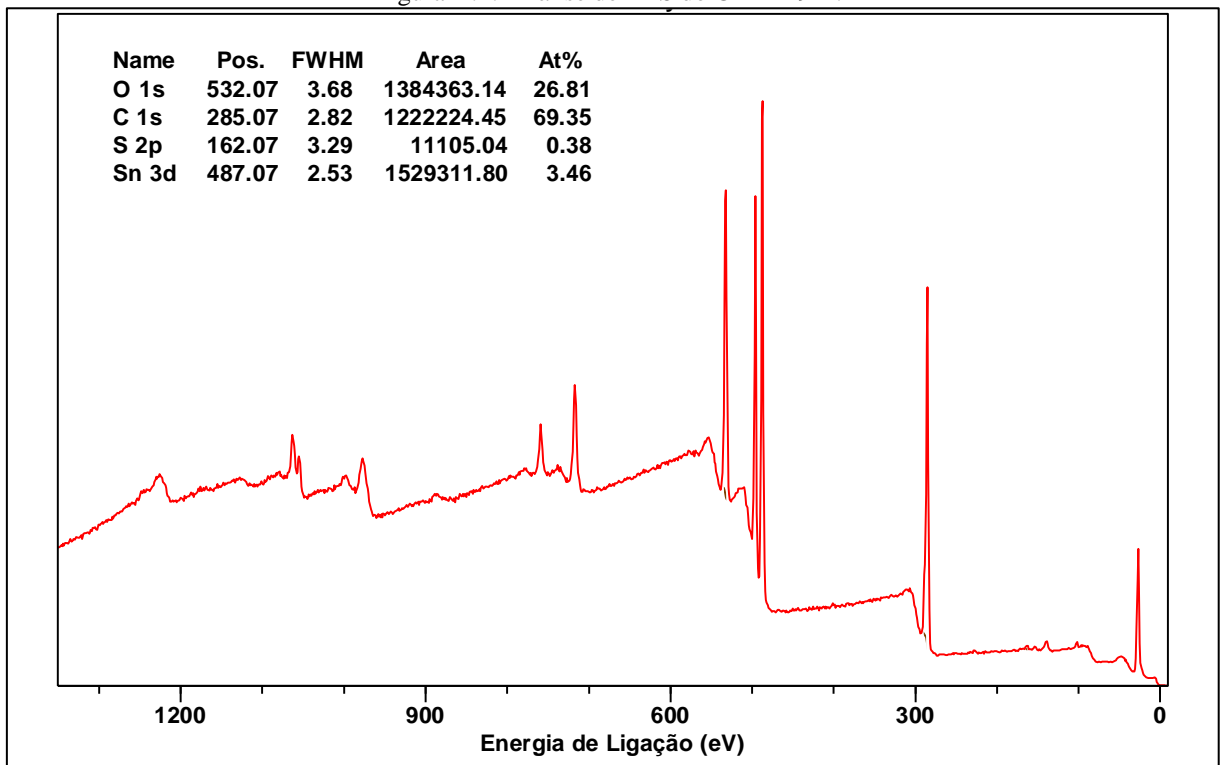
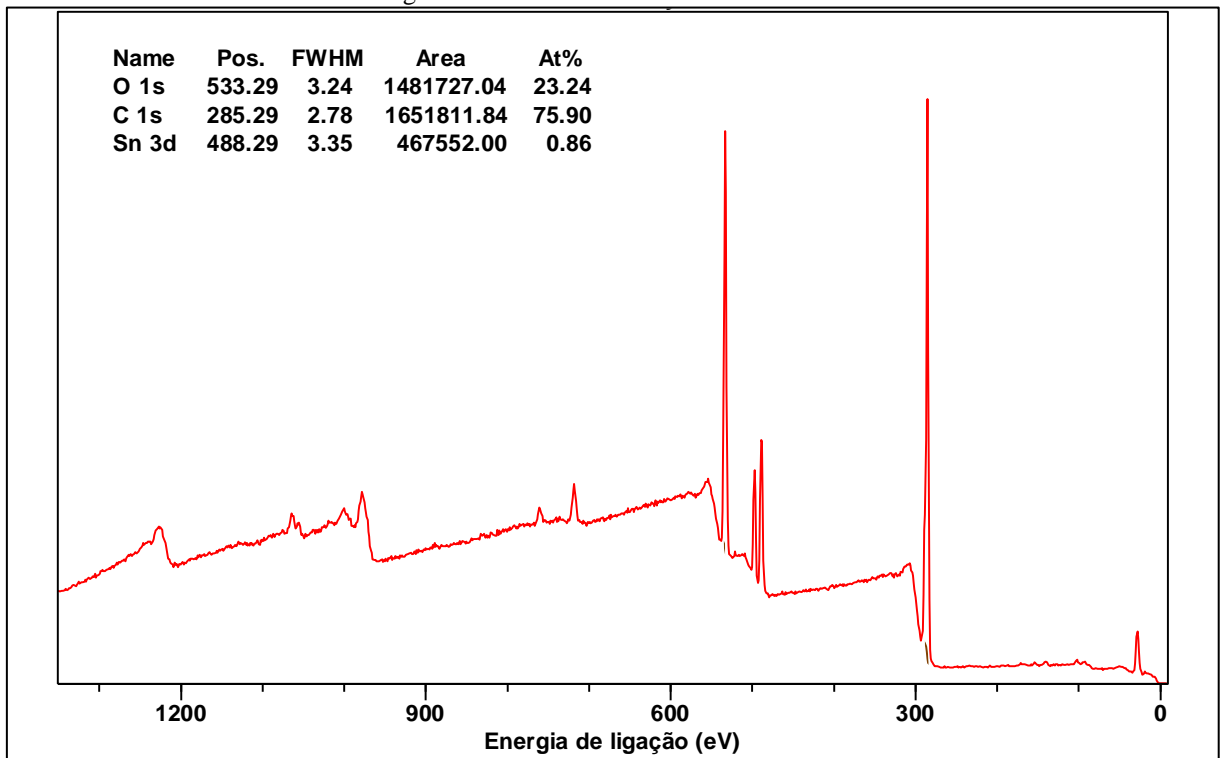


Figura A.5: Análise de XPS do CLKM 20.





## REFERÊNCIAS

ANTAR, Mohammed; LYU, Dongmei; NAZARI, Mahtab; SHAH, Ateeq; ZHOU, Xiaomin; SMITH, Donald L. Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, n. April 2020, p. 110691, 2021. DOI 10.1016/j.rser.2020.110691. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110691>.

BADGER, PC. Ethanol from cellulose: A general review. **Trends in new crops and new uses**, p. 17–21, 2002. Available at: <http://large.stanford.edu/publications/coal/references/docs/badger.pdf>.

BATISTA MENESES, Diego; MONTES DE OCA-VÁSQUEZ, Gabriela; VEGA-BAUDRIT, José Roberto; ROJAS-ÁLVAREZ, Mauricio; CORRALES-CASTILLO, Joshua; MURILLO-ARAYA, Luis C. Pretreatment methods of lignocellulosic wastes into value-added products: recent advances and possibilities. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 22 abr. 2020. DOI 10.1007/s13399-020-00722-0. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s13399-020-00722-0>.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145–149, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8).

BOUNOUKTA, Charf Eddine; MEGÍAS-SAYAGO, Cristina; AMMARI, Fatima; IVANOVA, Svetlana; MONZON, Antonio; CENTENO, Miguel Angel; ODRIOZOLA, Jose Antonio. Dehydration of glucose to 5-Hydroxymethylfurfural on bifunctional carbon catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 286, n. December 2020, p. 119938, 2021. DOI 10.1016/j.apcatb.2021.119938. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119938>.

CHEN, Xiao Ting; WANG, Kai Xue; ZHAI, Yu Bo; ZHANG, Hao Jie; WU, Xue Yan; WEI, Xiao; CHEN, Jie Sheng. A facile one-pot reduction method for the preparation of a SnO/SnO<sub>2</sub>/GNS composite for high performance lithium ion batteries. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 8, p. 3137–3143, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3dt52661e>.

DA LUZ CORRÊA, Ana Paula; BASTOS, Rafael Roberto Cardoso; ROCHA FILHO, Geraldo Narciso da; ZAMIAN, José Roberto; CONCEIÇÃO, Leyvison Rafael Vieira da. Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. **RSC Advances**, v. 10, n. 34, p. 20245–20256, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0ra03217d>.

DA SILVA, Sandra Bezerra; ARANTES, Marina Donária Chaves; DE ANDRADE, Jaily Kerller Batista; ANDRADE, Carlos Rogério; CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira; PROTÁSIO, Thiago de Paula. Influence of physical and chemical compositions on the properties and energy use of lignocellulosic biomass pellets in Brazil. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1870–1879, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.131>.

DEMUNER, Iara F.; COLODETTE, Jorge Luiz; DEMUNER, Antonio J.; JARDIM, Carolina M. Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 7543–7581, 2019. <https://doi.org/10.15376/biores.14.3.demuner>.

DOS SANTOS, Jailma Barros; DE ALBUQUERQUE, Nilson José Araújo; DE PAIVA E SILVA ZANTA, Carmen Lúcia; MENEGHETTI, Mario Roberto; MENEGHETTI, Simoni Margareti Plentz. Fructose conversion in the presence of Sn(IV) catalysts exhibiting high selectivity to lactic acid. **RSC Advances**, v. 5, n. 110, p. 90952–90959, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5ra20881e>.

DOS SANTOS, Thatiane Veríssimo; DA SILVA AVELINO, Débora Olimpio; MENEGHETTI, Mario Roberto; MENEGHETTI, Simoni Margareti Plentz. Mixed oxides based on SnO<sub>2</sub> impregnated with MoO<sub>3</sub>: A robust system to apply in fructose conversion. **Catalysis Communications**, v. 114, p. 120–123, ago. 2018. DOI 10.1016/j.catcom.2018.06.019. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736718302309>.

FACHRI, Boy A.; ABDILLA, Ria M.; BOVENKAMP, Henk H. Van De; RASRENDRA, Carolus B.; HEERES, Hero J. Experimental and Kinetic Modeling Studies on the Sulfuric Acid Catalyzed Conversion of d-Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid in Water. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 12, p. 3024–3034, 2015. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00023>.

FAWZY, Samer; OSMAN, Ahmed I.; DORAN, John; ROONEY, David W. Strategies for mitigation of climate change: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 6, p. 2069–2094, 2020. DOI 10.1007/s10311-020-01059-w. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01059-w>.

FERREIRA, M. F.P.; OLIVEIRA, B. F.H.; PINHEIRO, W. B.S.; CORREA, N. F.; FRANÇA, L. F.; RIBEIRO, N. F.P. Generation of biofuels by slow pyrolysis of palm empty fruit bunches: Optimization of process variables and characterization of physical-chemical products. **Biomass**

and **Bioenergy**, v. 140, n. August 2019, p. 105707, 2020. DOI 10.1016/j.biombioe.2020.105707. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105707>.

FONSECA, Jhessica M.; SPESSATO, Lucas; CAZETTA, André L.; DA SILVA, Camila; ALMEIDA, Vitor de C. Sulfonated carbon: synthesis, properties and production of biodiesel. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 170, n. May 2021, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108668>.

GALKIN, Konstantin I.; ANANIKOV, Valentine P. The Increasing Value of Biomass: Moving From C6 Carbohydrates to Multifunctionalized Building Blocks via 5-(hydroxymethyl)furfural. **ChemistryOpen**, v. 9, n. 11, p. 1135–1148, 2020. <https://doi.org/10.1002/open.202000233>.

GELLERSTEDT, Göran. Softwood kraft lignin: Raw material for the future. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 845–854, 2015. DOI 10.1016/j.indcrop.2015.09.040. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.040>.

GONÇALVES, Maraisa; SOLER, Felipe Coelho; ISODA, Noemia; CARVALHO, Wagner Alves; MANDELLI, Dalmo; SEPÚLVEDA, Jorge. Glycerol conversion into value-added products in presence of a green recyclable catalyst: Acid black carbon obtained from coffee ground wastes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 294–301, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.016>.

GUO, Feng; FANG, Zhen; ZHOU, Tie Jun. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural with lignin-derived carbonaceous catalyst under microwave irradiation in dimethyl sulfoxide-ionic liquid mixtures. **Bioresource Technology**, v. 112, p. 313–318, 2012. DOI 10.1016/j.biortech.2012.02.108. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.108>.

HEIDARI, Mohammad; DUTTA, Animesh; ACHARYA, Bishnu; MAHMUD, Shohel. A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 6, p. 1779–1799, 2018. DOI 10.1016/j.joei.2018.12.003. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.12.003>.

HU, Jianjun; ZHANG, Quanguo; LEE, Duu Jong. Kraft lignin biorefinery: A perspective. **Bioresource Technology**, v. 247, n. August 2017, p. 1181–1183, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.169>.

HU, Lei; TANG, Xing; WU, Zhen; LIN, Lu; XU, Jiaying; XU, Ning; DAI, Benlin. Magnetic lignin-derived carbonaceous catalyst for the dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in dimethylsulfoxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 299–308, mar. 2015. DOI 10.1016/j.cej.2014.11.044. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.044>.

ISHIMARU, Kengo; HATA, Toshimitsu; BRONSVELD, Paul; MEIER, Dietrich; IMAMURA, Yuji. Spectroscopic analysis of carbonization behavior of wood, cellulose and lignin. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 1, p. 122–129, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1042-3>.

JADHAV, Harishchandra; PEDERSEN, Christian Marcus; SØLLING, Theis; BOLS, Mikael. 3-Deoxy-glucosone is an Intermediate in the Formation of Furfurals from D-Glucose. **ChemSusChem**, v. 4, n. 8, p. 1049–1051, 22 ago. 2011. DOI 10.1002/cssc.201100249. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201100249>.

JARDIM, Juliana M.; HART, Peter W.; LUCIA, Lucian; JAMEEL, Hasan. Insights into the potential of hardwood kraft lignin to be a green platform material for emergence of the biorefinery. **Polymers**, v. 12, n. 8, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12081795>.

KONWAR, Lakhya Jyoti; MÄKI-ARVELA, Päivi; MIKKOLA, Jyri Pekka. SO<sub>3</sub>H-Containing Functional Carbon Materials: Synthesis, Structure, and Acid Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 22, p. 11576–11630, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00199>.

KONWAR, Lakhya Jyoti; SAMIKANNU, Ajaikumar; MÄKI-ARVELA, Päivi; BOSTRÖM, Dan; MIKKOLA, Jyri Pekka. Lignosulfonate-based macro/mesoporous solid protonic acids for acetalization of glycerol to bio-additives. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, n. August 2017, p. 314–323, 2018. DOI 10.1016/j.apcatb.2017.08.061. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.061>.

LANGE, Jean Paul; VAN DER HEIDE, Evert; VAN BUIJTENEN, Jeroen; PRICE, Richard. Furfural-A promising platform for lignocellulosic biofuels. **ChemSusChem**, v. 5, n. 1, p. 150–166, 2012. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100648>.

LI, Ke; DU, Mengmeng; JI, Peijun. Multifunctional Tin-Based Heterogeneous Catalyst for Catalytic Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5636–5644, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00745>.

LI, Ning; ZHANG, Xiao Li; ZHENG, Xiu Cheng; WANG, Gui Hong; WANG, Xiao Ying; ZHENG, Guang Ping. Efficient Synthesis of Ethyl Levulinate Fuel Additives from Levulinic Acid Catalyzed by Sulfonated Pine Needle-Derived Carbon. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 23, n. 3, p. 171–180, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10563-019-09270-8>.

LI, Yi Pei; HEAD-GORDON, Martin; BELL, Alexis T. Analysis of the reaction mechanism and catalytic activity of metal-substituted beta zeolite for the isomerization of glucose to fructose. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 5, p. 1537–1545, 2014. <https://doi.org/10.1021/cs401054f>.

LIN, Qi xuan; ZHANG, Chun hui; WANG, Xiao hui; CHENG, Bang gui; MAI, Ning; REN, Jun li. Impact of activation on properties of carbon-based solid acid catalysts for the hydrothermal conversion of xylose and hemicelluloses. **Catalysis Today**, v. 319, n. February 2018, p. 31–40, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.070>.

MANTOVANI, Michelle; MANDELLI, Dalmo; GONÇALVES, Maraisa; CARVALHO, Wagner A. Fructose dehydration promoted by acidic catalysts obtained from biodiesel waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, n. May, p. 860–869, 2018. DOI 10.1016/j.cej.2018.05.059. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.059>.

MENÉNDEZ, J. A.; ARENILLAS, A.; FIDALGO, B.; FERNÁNDEZ, Y.; ZUBIZARRETA, L.; CALVO, E. G.; BERMÚDEZ, J. M. Microwave heating processes involving carbon materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 1, p. 1–8, 2010. DOI 10.1016/j.fuproc.2009.08.021. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.021>.

MENG, Fanyue; SONG, Min; WEI, Yuexing; WANG, Yuling. The contribution of oxygen-containing functional groups to the gas-phase adsorption of volatile organic compounds with different polarities onto lignin-derived activated carbon fibers. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 7, p. 7195–7204, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04190-6>.

MIKA, László T.; CSÉFALVAY, Edit; NÉMETH, Áron. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 2, p. 505–613, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>.

MISCHNICK, Petra; MOMCILOVIC, Dane. **Chemical Structure Analysis of Starch and Cellulose Derivatives**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2010. v. 64, . DOI 10.1016/S0065-2318(10)64004-8. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2318\(10\)64004-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2318(10)64004-8).

NUNES, Renan S.; REIS, Gabrielle M.; VIEIRA, Lígia M.; MANDELLI, Dalmo;

CARVALHO, Wagner A. Ultra-Fast Selective Fructose Dehydration Promoted by a Kraft Lignin Sulfonated Carbon Under Microwave Heating. **Catalysis Letters**, 6 jul. 2020. DOI 10.1007/s10562-020-03305-w. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-020-03305-w>.

NUNES, Renan S.; TUDINO, Tatiane C.; VIEIRA, Ligia M.; MANDELLI, Dalmo; CARVALHO, Wagner A. Rational production of highly acidic sulfonated carbons from kraft lignins employing a fractionation process combined with acid-assisted hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 303, n. January, p. 122882, 2020a. DOI 10.1016/j.biortech.2020.122882. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122882>.

NUNES, Renan S; TUDINO, Tatiane C; VIEIRA, Ligia M; MANDELLI, Dalmo; CARVALHO, Wagner A. Rational production of highly acidic sulfonated carbons from kraft lignins employing a fractionation process combined with acid-assisted hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 303, n. January, p. 122882, 2020b. DOI 10.1016/j.biortech.2020.122882. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122882>.

PORTILLO PEREZ, Guillermo; DUMONT, Marie-Josée. Production of HMF in high yield using a low cost and recyclable carbonaceous catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122766, fev. 2020a. DOI 10.1016/j.cej.2019.122766. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471932176X>.

PORTILLO PEREZ, Guillermo; DUMONT, Marie José. Production of HMF in high yield using a low cost and recyclable carbonaceous catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, n. September 2019, p. 122766, 2020b. DOI 10.1016/j.cej.2019.122766. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122766>.

PORTILLO PEREZ, Guillermo; MUKHERJEE, Agneev; DUMONT, Marie José. Insights into HMF catalysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 1–34, 2019. DOI 10.1016/j.jiec.2018.10.002. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.10.002>.

QASEEM, Mirza Faisal; SHAHEEN, Humaira; WU, Ai Min. Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 144, n. September 2020, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110996>.

QIU, Guo; CHEN, Biaohua; HUANG, Chongpin; LIU, Ning; SUN, Xiuliang. Tin-modified ionic liquid polymer: A novel and efficient catalyst for synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose. **Fuel**, v. 268, n. January, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117136>.

ROMÁN-LESHKOV, Yuriy; MOLINER, Manuel; LABINGER, Jay A.; DAVIS, Mark E. Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 47, p. 8954–8957, 15 nov. 2010. DOI 10.1002/anie.201004689. Available at:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201004689>.

SAHA, Badal C. Hemicellulose bioconversion. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 30, n. 5, p. 279–291, 1 maio 2003. DOI 10.1007/s10295-003-0049-x. Available at: <https://academic.oup.com/jimb/article/30/5/279-291/5992143>.

SHELDON, Roger A. Biocatalysis and biomass conversion: Enabling a circular economy: Biocatalysis and Biomass Conversion. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 378, n. 2176, 2020. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0274>.

TONGTUMMACHAT, Tiprawee; AKKARAWATKHOOSITH, Nattee; KAEWCHADA, Amaraporn; JAREE, Attasak. Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural in a Microreactor. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. January, p. 1–9, 2020a. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00951>.

TONGTUMMACHAT, Tiprawee; AKKARAWATKHOOSITH, Nattee; KAEWCHADA, Amaraporn; JAREE, Attasak. Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural in a Microreactor. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, 22 jan. 2020b. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00951>.

TUDINO, Tatiane C; NUNES, Renan S; MANDELLI, Dalmo; CARVALHO, Wagner A. Influence of Dimethylsulfoxide and Dioxygen in the Fructose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural Mediated by Glycerol's Acidic Carbon. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. April, p. 1–11, 2020. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00263>.

UPTON, Brianna M.; KASKO, Andrea M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 4, p. 2275–2306, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>.

VIDAL, Maria de Fátima. Produção e mercado de etanol. **Caderno Setorial ETENE**, v. 159, n. 6, p. 1–11, 2021. .

WANG, Jiangang; ZHU, Liwei; WANG, Yong; CUI, Hongyou; ZHANG, Yunyun; ZHANG, Yuan. Fructose dehydration to 5-HMF over three sulfonated carbons: effect of different pore

structures. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 92, n. 6, p. 1454–1463, jun. 2017. DOI 10.1002/jctb.5144. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.5144>.

WANG, Jianjian; REN, Jiawen; LIU, Xiaohui; XI, Jinxu; XIA, Qineng; ZU, Yanhong; LU, Guanzhong; WANG, Yanqin. Direct conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using Sn-Mont catalyst. **Green Chemistry**, v. 14, n. 9, p. 2506–2512, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2gc35699f>.

XIA, Haian; XU, Siqian; HU, Hong; AN, Jiahuan; LI, Changzhi. Efficient conversion of 5-hydroxymethylfurfural to high-value chemicals by chemo- and bio-catalysis. **RSC Advances**, v. 8, n. 54, p. 30875–30886, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8RA05308A>.

YANG, Gang; PIDKO, Evgeny A.; HENSEN, Emiel J.M. The mechanism of glucose isomerization to fructose over Sn-BEA zeolite: A periodic density functional theory study. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1688–1696, set. 2013. DOI 10.1002/cssc.201300342. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201300342>.

YANG, Jinfan; ZHANG, Hongyu; AO, Zhifeng; ZHANG, Sufeng. Hydrothermal carbon enriched with sulfonic and carboxyl groups as an efficient solid acid catalyst for butanolysis of furfuryl alcohol. **Catalysis Communications**, v. 123, n. February, p. 109–113, abr. 2019. DOI 10.1016/j.catcom.2019.02.016. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736719300500>.

YANG, Xiao; YU, Iris K.M.; CHO, Dong Wan; CHEN, Season S.; TSANG, Daniel C.W.; SHANG, Jin; YIP, Alex C.K.; WANG, Lei; OK, Yong Sik. Tin-Functionalized Wood Biochar as a Sustainable Solid Catalyst for Glucose Isomerization in Biorefinery. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 5, p. 4851–4860, 2019a. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05311>.

YANG, Xiao; YU, Iris K.M.; CHO, Dong Wan; CHEN, Season S.; TSANG, Daniel C.W.; SHANG, Jin; YIP, Alex C.K.; WANG, Lei; OK, Yong Sik. Tin-Functionalized Wood Biochar as a Sustainable Solid Catalyst for Glucose Isomerization in Biorefinery. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 5, p. 4851–4860, 4 mar. 2019b. DOI 10.1021/acssuschemeng.8b05311. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.8b05311>.

YANG, Xiaodong; WAN, Yongshan; ZHENG, Yulin; HE, Feng; YU, Zebin; HUANG, Jun;



WANG, Hailong; OK, Yong Sik; JIANG, Yinshan; GAO, Bin. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, n. January, p. 608–621, 2019. DOI 10.1016/j.cej.2019.02.119. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>.

YANG, Xue; ZHAO, Haiqian; QU, Zhibin; HE, Mingqi; TANG, Ziyu; LAI, Shiwei; WANG, Zhonghua. The effect of oxygen-containing functional groups on formaldehyde adsorption in solution on carbon surface: A density functional theory study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105987, 2021. DOI 10.1016/j.jece.2021.105987. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105987>.

ZHANG, Jing; DAS, Anirban; ASSARY, Rajeev S.; CURTISS, Larry A.; WEITZ, Eric. A combined experimental and computational study of the mechanism of fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in dimethylsulfoxide using Amberlyst 70, PO43-/niobic acid, or sulfuric acid catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 874–887, 2016. DOI 10.1016/j.apcatb.2014.10.056. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.056>.

ZHU, Liangfang; FU, Xing; HU, Yexin; HU, Changwei. Controlling the Reaction Networks for Efficient Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethylfurfural. **ChemSusChem**, v. 13, n. 18, p. 4812–4832, 2020. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001341>.