



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química



MATEUS CRISTIAN GOMES SOUZA

**AVALIAÇÃO DA CARBONIZAÇÃO E SULFONAÇÃO SIMULTÂNEAS
DE MATERIAL CELULÓSICO E LIGNOCELULÓSICO PARA
OBTENÇÃO DE CATALISADOR ÁCIDO SÓLIDO E CARBON DOTS**

UBERLÂNDIA
2022

MATEUS CRISTIAN GOMES SOUZA

**AVALIAÇÃO DA CARBONIZAÇÃO E SULFONAÇÃO SIMULTÂNEAS
DE MATERIAL CELULÓSICO E LIGNOCELULÓSICO PARA
OBTENÇÃO DE CATALISADOR ÁCIDO SÓLIDO E CARBON DOTS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rosana Maria Nascimento de Assunção.

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista

**UBERLÂNDIA
2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S729a Souza, Mateus Cristian Gomes, 1995-
2022 Avaliação da carbonização e sulfonação simultâneas de material
celulósico e lignocelulósico para obtenção de catalisador ácido sólido e
carbon dots [recurso eletrônico] / Mateus Cristian Gomes Souza. - 2022.

Orientadora: Rosana Maria Nascimento de Assunção.
Coorientador: Antônio Carlos Ferreira Batista.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.5038>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Assunção, Rosana Maria Nascimento de, 1968-,
(Orient.). II. Batista, Antônio Carlos Ferreira, 1973-, (Coorient.). III.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
Química. IV. Título.

CDU:54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902



Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br

ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 340, PPGQUI				
Data:	vinte e nove de abril de dois mil e vinte e dois	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	12:15
Matrícula do Discente:	11922QM1007				
Nome do Discente:	Mateus Cristian Gomes Souza				
Título do Trabalho:	Avaliação da carbonização e sulfonação simultâneas de material celulósico e lignocelulósico para obtenção de catalisador ácido sólido e carbon dots				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Modificação química de polímeros naturais e sintéticos visando aplicações nas áreas farmacêutica, alimentícia e ambiental				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Teams, Link: <https://teams.microsoft.com/jchannel/19%3a9ddecba7093b469bbe40453151e8ee3d%40thread.tacv2/DEFESA%2520DE%2520MESTRADO%2520MATEUS%2520CRISTIAN?groupId=c4ffa367-f85c-40b5-9ac7-ed5f9412029f&tenantId=cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores Anizio Marcio de Faria e Daniel Pasquini, da Universidade Federal de Uberlândia; Daniel Alves Cerqueira, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro e Rosana Maria Nascimento de Assunção, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr(a). Rosana Maria Nascimento de Assunção, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção**, Professor(a) do Magistério Superior, em 03/05/2022, às 13:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini**, Professor(a) do Magistério Superior, em 03/05/2022, às 13:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anizio Marcio De Faria**, Professor(a) do Magistério Superior, em 03/05/2022, às 19:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Alves Cerqueira**, Usuário Externo, em 04/05/2022, às 18:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 3564162 e o código CRC B9C40EE0.

Referência: Processo nº 23117.027981/2022-44 SEI nº 3564162

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Cristiano e Joana Darc, por todo o apoio.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Rosana, e meu coorientador, Flash, por todo o apoio e ensinamentos transmitidos ao longo dos anos, desde a iniciação científica, até a conclusão desse trabalho.

Aos integrantes do Grupo LAMEP, em especial ao Marcos e à Poliana, pela parceria no dia-a-dia de trabalho e por todo o apoio.

A todos os companheiros de trabalho do CT-Infra, em especial ao Allyson, à Ana Clara, Cynthia, Diele, Laís, Letícia, Mayara e à Naiara, pelo apoio mútuo, pelos bons momentos vividos dentro e fora do laboratório e por tornarem essa jornada mais leve.

A todas as instituições e órgão de fomento que tornaram esse trabalho possível: UFU, ICENP, FAPEMIG, FINEP e CAPES.

The true delight is in the finding out rather than in the knowing.

— Isaac Asimov

RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos (SAC) visando a substituição de soluções ácidas, utilizadas em diversos processos industriais, tem recebido grande atenção nos últimos anos por apresentar diversas vantagens, principalmente a possibilidade de recuperação e reuso dos catalisadores heterogêneos. Os SAC baseados em carbono se destacam pela possibilidade de serem produzidos por vias relativamente simples e baratas, a partir de fontes acessíveis e renováveis, geralmente produzidos pela sulfonação de materiais previamente carbonizados. No presente trabalho foram avaliadas as produções de SAC através da carbonização e sulfonação simultâneas da celulose microcristalina (MCC) e de um resíduo de biomassa (vagens de *Moringa oleifera*, VM) pela reação direta desses materiais com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Foi avaliada também a possibilidade de se produzir *carbon dots* (CD), diante da emissão de fluorescência do sobrenadante. As caracterizações físico-químicas e estruturais não revelaram diferenças entre os catalisadores obtidos a partir das duas matérias primas, embora os SACs da MCC tenham apresentado melhores resultados de reuso. Dentre as condições estudadas, obteve-se sucesso na produção dos SAC utilizando temperaturas de 125 °C e pelo menos 60 minutos de reação, com rendimentos de até 62 % em massa e concentração de sítios ácidos totais de até 1,3 mmol g⁻¹, compatível com o apresentado por outros trabalhos na literatura. Análises de Difração de Raios-X (DR-X) e Espectroscopia Raman indicam uma estrutura constituída de fragmentos grafiticos distribuídos aleatoriamente; e resultados de Espectroscopia na região do infravermelho por refletância atenuada (ATR- FTIR) indicam a presença de grupos sulfônicos (-SO₃H) ligados ao material carbônico. Em experimentos de esterificação do ácido oleico, foram obtidos rendimentos de até 89 % com 6 h de reação, utilizando-se 5% de catalisador e metanol em uma razão molar de 1:20, o que indica uma boa capacidade catalítica dos materiais que, apesar de diminuir com ciclos de reuso, pode ser regenerada pelo tratamento dos SACs com H_2SO_4 . Análises do sobrenadante da preparação dos SACs indicaram a produção de simultânea de CDs no processo de carbonização/sulfonação; a partir disso, testou-se a produção de CDs a partir dos materiais carbonizados pelo tratamento dos SACs com ácido nítrico e ultrassom. Estudos de Fluorimetria indicam que a fluorescência dos CDs obtidos é influenciada pelo pH do meio e a emissão é dependente do comprimento de onda de excitação, tornando-os potencialmente aplicáveis como fotocatalisadores. Dessa forma, o processo apresentado permite a obtenção de SAC e de CDs que podem atuar como catalisadores em uma série de processos físico-químicos.

Palavras-chave: Catalisadores heterogêneos sulfonados, Vagem da Moringa, Celulose Microcristalina, Esterificação, Pontos Quânticos de Carbono.

ABSTRACT

The development of solid acid catalysts (SACs) in order to replace concentrated acid solutions, used in many industrial processes, has drawn great attention in recent years for presenting several advantages, mainly the possibility of recovery and reuse of heterogeneous catalysts. Carbon-based SACs stand out for the possibility of being produced by relatively simple and inexpensive paths, using accessible and renewable sources, usually produced by the sulfonation of previously carbonized materials. In the present work, the production of SACs was evaluated through the simultaneous carbonization and sulfonation of microcrystalline cellulose (MCC) and a biomass residue (*Moringa oleifera* pods, VM) by the direct reaction of these materials with concentrated sulfuric acid (H_2SO_4). The possibility of producing carbon dots (CD) was also evaluated once the emission of fluorescence from the supernatant was detected. The physical-chemical and structural characterizations showed no differences between the catalysts obtained from the two raw materials, although the MCC products showed better reuse results. Among the conditions studied, the SACs were successfully produced with temperature of 125 °C and reaction time of at least 60 minutes, yielding up to 62 % by mass and a total acid sites concentration reaching 1.3 mmol g⁻¹, relatable with the ones presented by other works in the literature. X-Ray Diffraction (XRD) and Raman Spectroscopy analyzes indicate a structure consisting of randomly organized graphitized fragments; while Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) spectra indicates the presence of sulfonic groups (-SO₃H) attached to the carbonic material. In oleic acid esterification experiments, yields of up to 89% were obtained with 6 h of reaction, using 5% of catalyst and methanol in a molar ratio of 1:20, which indicates a good catalytic capacity of the materials that, despite decreasing within cycles of reuse, it can be regenerated by treatment of spent catalyst with H_2SO_4 . Analyzes of the supernatant separated during the preparation of the SACs indicated the production of CDs simultaneously with the carbonization/sulfonation process; therefore, the production of CDs from carbonized materials was tested by treating these materials with nitric acid (HNO_3) and ultrasound. Fluorimetry studies indicates that the fluorescence of the obtained CDs is influenced by the pH of the medium and its emission is dependent of the excitation wavelength, making them potentially applicable as photocatalysts. In this way, the processes presented in this work allows to obtain SAC and CDs that can act as catalysts in a series of physical-chemical processes.

Keywords: Sulphonated heterogeneous catalysts, Moringa Pod, Microcrystalline Cellulose, Esterification, Carbon quantum dots.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação da reação global para transesterificação de triglicerídeos por catálise ácida ou alcalina	24
Figura 2: Mecanismo reacional da transesterificação de triglicerídeos por catálise alcalina homogênea, onde ROH representa o álcool de cadeia curta, e B, a base utilizada como catalisador.....	25
Figura 3: Reações secundárias indesejáveis na transesterificação alcalina: (i) neutralização do catalisador por AGL causando saponificação; (ii) hidrólise de ésteres alquílicos formando AGL	26
Figura 4: Mecanismo reacional da transesterificação de triglicerídeos por catálise ácida homogênea.....	26
Figura 5: Mecanismo reacional da esterificação de um ácido graxo.....	27
Figura 6: Esquema de classificação simplificada de catalisadores.....	29
Figura 7: Mecanismo para a transesterificação catalisada por uma base de Lewis sólida	30
Figura 8: Mecanismo para a esterificação catalisada por um ácido sólido de Lewis.....	31
Figura 9: Exemplos de interações entre diferentes tipos de catalisadores sólidos de Brønsted-Lowry com espécies reacionais para as reações de (trans)esterificação	32
Figura 10: Mecanismo reacional para a reação de sulfonação de um anel aromático.....	33
Figura 11: Principais tipos de carbono classificados conforme seu arranjo estrutural.....	35
Figura 12: Reações envolvidas e compostos produzidos na pirólise de materiais lignocelulósicos	36
Figura 13: Abordagens mais utilizadas para sulfonação de materiais carbonáceos	38
Figura 14: Representação da carbonização e sulfonação simultânea de carboidratos por H ₂ SO ₄	41
Figura 15: ilustração das diferentes classes de carbon dots: pontos quânticos de grafeno (GQD); nano pontos de carbono (CND) de estrutura amorfa ou, um caso especial, de estrutura grafítica (CQD); e pontos de polímeros carbonizados.....	46
Figura 16: Ilustração do efeito de confinamento quântico em pontos quânticos de grafeno e a relação entre o tamanho da estrutura e o <i>band gap</i>	48
Figura 17: Ilustração dos fenômenos envolvidos na fotoluminescência de pontos quânticos de carbono, de origem multicomponente	48
Figura 18: Ilustração do efeito de emissão amplificada por reticulação envolvido na fotoluminescência de pontos de polímeros carbonizados.....	49

Figura 19: Efeito da interação fluoróforo-solvente sobre a fluorescência. (a) emissão em solvente apolar, onde não há interação; (b) redshift para emissão em um comprimento de onda fixo, resultado da interação com solvente que diminui a energia da banda limite; (c) se a solvatação é lenta, na mesma escala de tempo que a fluorescência, a emissão se torna tempo-dependente e alongada para comprimentos de onda maiores.....	50
Figura 20: Efeito da relaxação do solvente sobre os resultados a TRF. (a) o alinhamento do dipolo do solvente com o fluoróforo excitado diminui a energia a da banda limite simultaneamente ao fenômeno de emissão, criando um processo tempo-dependente onde (c) ocorre a emissão em comprimentos de onda maiores ao longo do tempo.	53
Figura 21: Efeito da dinâmica de solvatação sobre as medidas de fluorescência estática. (a) Uma mudança na frequência de excitação de ω_0 para ω_1 equivale a mudar o início do tempo da integração da TRF de $\omega(t)$ para $\omega(t')$, o que produz (b) o mesmo espectro de fluorescência estática, reduzido em intensidade e deslocado para comprimentos de onda maiores proporcionalmente a $\omega(t')$	54
Figura 22: Frutos maduros inteiros da <i>M. oleifera</i> (a), Vagens da <i>M. oleifera</i> (b), sementes com casca (c) e sementes sem casca (d).	57
Figura 23: Esquema experimental para o processo de carbonização/sulfonação simultâneas da MCC	58
Figura 24: Esquema experimental para determinação de sítios ácidos totais por troca iônica	60
Figura 25: Esquema experimental para a titulação de Boehm, realizada com três diferentes bases reagentes ($B_{\text{Reagente}} = \text{NaOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3$ ou NaHCO_3)	61
Figura 26: Etapas da carbonização/sulfonação da MCC. Mistura reacional de MCC + H_2SO_4 após aquecimento (a); mistura reacional precipitada em água (b), e MCC-S após o enxágue e filtração (c)	68
Figura 27: MCC-S seca, em flocos, logo após a produção (a) e macerada (b)	70
Figura 28: Fase aquosa após o enxágue do catalisador em extrator soxhlet	70
Figura 29: Estruturas químicas do Ácido oleico e do Oleato de metila	74
Figura 30: Exemplo de cromatograma obtido na quantificação de ésteres metílicos por análise em GC-FID	75
Figura 31: Rendimentos de ésteres totais obtidos empregando os materiais MCC-S produzidos com 1, 2, 4 e 6 horas de reação a 125 °C com proporção H_2SO_4 :MCC de 20:1 (v:m). Condições de esterificação: carga de catalisador = 5 %; razão molar metanol:AG = 20:1, T = 65 °C; t = 6h	76

Figura 32: Rendimentos de ésteres totais obtidos empregando os materiais VM-S produzidos com 1, 2, 4 e 6 horas de reação a 125 °C com proporção H ₂ SO ₄ :VM de 20:1 (v:m). Condições de esterificação: carga de catalisador = 5 %; razão molar metanol:AG = 20:1, T = 65 °C; t = 6h	78
Figura 33: Micrografias obtidas para amostras de catalisador recém produzido com magnificação de 500x (a) e após a maceração com magnificações de 500x (b) e 10 000x (c)	79
Figura 34: Espectros de FTIR-ATR para amostras de MCC e VM	80
Figura 35: Espectros de FTIR-ATR obtidos para amostras de MCC-S e VM-S	80
Figura 36: Espectros de FTIR-ATR obtidos para amostras dos catalisadores antes do uso, após cada ciclo reacional e após o processo de regeneração.	82
Figura 37: Mecanismo de desativação irreversível de sítios ácidos envolvendo a adsorção de moléculas de álcool nos sítios próticos que, sob aquecimento, resultam na formação de ésteres e éteres alquílicos.....	83
Figura 38: Mecanismo proposto para desativação irreversível de sítios catalíticos por meio da esterificação de grupos próticos da superfície do material catalisada por sítios ácidos adjacentes	83
Figura 39: Deconvolução dos difratogramas de Raios-X obtidos para as amostras de MCC (a) e VM (b)	84
Figura 40: Difratograma obtido para amostra de MCC-S e VM-S, característicos de materiais carbônicos amorfos contendo frações gráficas organizadas aleatoriamente	85
Figura 41: Espectros de Raman obtidos para amostras de MCC, VM e dos catalisadores produzidos	86
Figura 42: Espectros de Raman obtidos para amostras comerciais de grafite e óxido de grafeno	87
Figura 43: Curvas de TG para amostras originais MCC e VM em atmosfera inerte e oxidante	88
Figura 44: Curvas de TG em atmosfera inerte para amostras dos catalisadores MCC-S e VM-S	90
Figura 45: Curvas de TG e DTG obtidas em atmosfera inerte para amostra MCC-S1	91
Figura 46: Curvas de TG em atmosfera oxidativa para amostras dos catalisadores MCC-S e VM-S	91
Figura 47: Curvas de TGA e DTG obtida em atmosfera oxidante para amostra MCC-S1	92

Figura 48: Curvas de TG para pirólise e combustão de amostras de MCC-S4 originais, para combustão de amostras pirolisadas até 650 °C e 900 °C e para combustão de amostra de grafite	93
Figura 49: Curvas de TG obtidas para os catalisadores usados MCC-S (após o terceiro ciclo) e VM-S (após o segundo ciclo)	94
Figura 50: Curvas de TG e DTG em atmosfera inerte para amostras do catalisador MCC-S1 novo e usado	95
Figura 51: Curvas de TG e DTG em atmosfera inerte para amostras do catalisador VM-S1 novo e usado	96
Figura 52: Curvas de TG e DTG em atmosfera oxidante para amostras do catalisador MCC-S1 novo e usado	97
Figura 53: Curvas de TG e DTG em atmosfera oxidante para amostras do catalisador VM-S1 novo e usado	97
Figura 54: Curvas de TG e DTG obtidas para amostras de MCC-S1 em atmosfera inerte com diferentes taxas de aquecimento	98
Figura 55: Curvas de TGA obtidas para amostras de MCC-S1 em atmosfera oxidante com diferentes taxas de aquecimento	99
Figura 56: Gráfico de $\ln(q_m/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ plotado a partir dos dados da Tabela 11 para o cálculo da E_a da decomposição oxidativa do catalisador MCC-S1.	100
Figura 57: Sobrenadante da produção da MCC-S (direita) e água ultrapura (esquerda) sob luz ultravioleta	102
Figura 58: Esquema experimental para obtenção de CDs através do tratamento químico dos SACs	104
Figura 59: Espectros de UV-Vis das soluções obtidas primeiro (pH 0) e último (pH 5) enxágue do material MCC-S6	107
Figura 60: Espectros de fluorescência da solução MCC-S1_pH0 excitadas com diferentes intervalos de λ_{exc}	109
Figura 61: Espectros de fluorescência da solução MCC-S1_pH5 excitadas com diferentes intervalos de λ_{exc}	110
Figura 62: Espectros de fluorescência para as soluções MCC-S6 de pH 0 e pH 5 excitadas com diferentes λ_{exc}	111
Figura 63: Espectros de fluorescência para as soluções VM-S1 de pH 0 e pH 5 excitadas com diferentes λ_{exc}	112

Figura 64: Espectros de fluorescência para as soluções VM-S6 de pH 0 e pH 5 excitadas com diferentes λ_{exc}	113
Figura 65: Estrutura química dos materiais grafiticos produzidos a partir da celulose e fontes lignocelulósicas (presença de átomos de oxigênio, devido à natureza dos materiais precursores e das reações químicas).	114
Figura 66: Espectro Raman dos <i>carbon dots</i> isolados do sobrenadante da etapa de carbonização/sulfonação da MCC para produção do SAC	115
Figura 67: Representação do processo de conversão do material carbonizado em <i>carbon dots</i>	116
Figura 68: Espectros de infravermelho dos SACs e dos CDs obtidos a partir deles em diferentes condições: Apenas pelo tratamento em ultrassom (CD0), e com aquecimento por 120 minutos (CD120).....	117
Figura 69: Espectro de UV-Vis obtido para uma solução aquosa de CDs produzidos a partir da MCC-S com HNO ₃ , ultrassom e aquecimento	118
Figura 70: Espectros de Fluorescência para λ_{exc} obtidos para soluções aquosas de CDs produzidos a partir da MCC-S com e VM-S com HNO ₃ , ultrassom e aquecimento.	119
Figura 71: Espectros de fluorescência obtidos a partir de diferentes λ_{exc} para solução aquosa de CDs produzidos a partir da MCC-S apenas com tratamento em ultrassom	119
Figura 72: Espectros de fluorescência obtidos a partir de diferentes λ_{exc} para solução aquosa de CDs produzidos a partir da MCC-S com tratamento em ultrassom e aquecimento	120
Figura 73: Espectros de fluorescência obtidos a partir de diferentes λ_{exc} para solução aquosa de CDs produzidos a partir da VM-S apenas com tratamento em ultrassom	121
Figura 74: Espectros de fluorescência obtidos a partir de diferentes λ_{exc} para solução aquosa de CDs produzidos a partir da VM-S com tratamento em ultrassom e aquecimento.....	121
Figura 75: Curvas de TG obtidas em atmosfera inerte para amostras de SACs e de CDs produzidos a partir desses materiais	122
Figura 76: Curvas de TG obtidas em atmosfera oxidante para amostras de SACs e de CDs produzidos a partir desses materiais	123
Figura 77: Curvas de TG e DTG obtidas em atmosfera inerte para amostras de MCC-S6 e de CDs produzidos a partir do tratamento com HNO ₃	123
Figura 78: Curvas de TG e DTG obtidas em atmosfera oxidante para amostras de MCC-S6 e de CDs produzidos a partir do tratamento com HNO ₃	124
Figura 79: Espectros de Raman obtidos para amostras de CDs produzidos a partir da MCC-S1 por tratamento com HNO ₃ e ultrassom	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados obtidos por diferentes trabalhos para produção de catalisadores ácidos sólidos (CAS) a partir de diferentes fontes de carbono, pelo método de carbonização e sulfonação em duas etapas.....	40
Tabela 2: Resultados obtidos por diferentes trabalhos para produção de catalisadores ácidos sólidos (CAS) a partir de diferentes fontes de carbono, pelo método de carbonização e sulfonação.....	43
Tabela 3: Composição química e estrutural da vagem da <i>Moringa oleifera in natura</i>	57
Tabela 4: Porcentagem de extrativos nas vagens da <i>Moringa oleifera</i> quantificados com diferentes solventes.....	58
Tabela 5: Rendimentos mássicos de catalisador obtidos nos testes iniciais com a MCC.....	71
Tabela 6: Média e desvio padrão para os rendimentos da carbonização/sulfonação da MCC e VM realizadas a 125 °C com proporção de H ₂ SO ₄ de 20:1 (v:m) por 1, 2, 4 e 6 h.....	72
Tabela 7: Concentração de sítios ácidos totais obtidos através da titulação e Boehm e por troca iônica.....	73
Tabela 8: Rendimentos de ésteres totais obtidos empregando os materiais MCC-S produzidos com 1, 2, 4 e 6 horas de reação a 125 °C com proporção H ₂ SO ₄ :MCC de 20:1 (v:m). Condições de esterificação: carga de catalisador = 5 %; razão molar metanol:AG = 20:1, T = 65 °C; t = 6h.....	76
Tabela 9: Rendimentos de ésteres totais obtidos empregando os materiais VM-S produzidos com 1, 2, 4 e 6 horas de reação a 125 °C com proporção H ₂ SO ₄ :VM de 20:1 (v:m). Condições de esterificação: carga de catalisador = 5 %; razão molar metanol:AG = 20:1, T = 65 °.....	77
Tabela 10: Planos cristalográficos e ângulos dos polimorfos Celulose I e Celulose II.....	84
Tabela 11: Dados utilizados no cálculo de E _a da decomposição da amostra MCC-S1 com base nos resultados do termograma da Figura 48, onde T _m é a temperatura do pico de DTG do evento principal de decomposição para as diferentes taxas de aquecimento q _m	99
Tabela 12: valores obtidos para o coeficiente angulares (<i>slope</i>) das retas de 1/T _m vs. ln(q _m /T _m ²), seus respectivos coeficientes de determinação e os valores obtidos para E _a para os catalisadores produzidos.....	100
Tabela 13: Resultado da caracterização por CLAE dos sobrenadantes da produção da MCC-S e VM-S.....	101

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AG	-	Ácido graxo
AGL	-	Ácido graxo livre
ANP	-	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	-	Refletância total atenuada
SAC	-	Catalisador ácido sólido
CD	-	<i>Carbon dot</i>
CLAE	-	Cromatografia líquida de alta eficiência
CND	-	<i>Carbon nano dot</i> / Nanoponto de carbono
CPD	-	<i>Carbonized polymer dot</i> / Ponto de polímero carbonizado
CQD	-	<i>Carbon quantum dot</i> / Ponto quântico de carbono
DRX	-	Difração de raios-X
DTG	-	Termogravimetria derivada
FGV	-	Fundação Getúlio Vargas
FTIR	-	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GQD	-	<i>Graphene quantum dot</i> / Ponto quântico de grafeno
GC – FID	-	Cromatógrafo a gás com Detector de ionização em chama
GC – MS	-	Cromatógrafo a gás com Espectrômetro de massas
IQ – UFU	-	Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia
MCC	-	Celulose Microcristalina
MCC-S	-	Celulose microcristalina carbonizada/sulfonada
PA	-	Para análise
PL	-	<i>Photoluminescence</i> / Fotoluminescência
QCE	-	<i>Quantum confinement effect</i> / Efeito de confinamento quântico
SAT	-	Sítios ácidos totais
TGA	-	Análise termogravimétrica
TRF	-	Time-resolved Fluorescence / Fluorescência Resolvida no Tempo
TRES	-	Time-resolved Emission Spectrum / Espectro de Emissão Resolvido no tempo
VM-S	-	Vagem da <i>Moringa oleifera</i> carbonizada-sulfonada
λ	-	Comprimento de onda
λ_{exc}	-	Comprimento de onda de excitação
λ_{em}	-	Comprimento de onda de emissão

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	20
CAPÍTULO 1: REFERENCIAL TEÓRICO	22
1.1 Produção de biodiesel	22
1.1.1 Processo de transesterificação.....	24
1.1.2 Processo de esterificação	27
1.2 Processos de catálise	28
1.2.1 Catálise heterogênea	30
1.2.1.1 Catalisadores heterogêneos sulfonados.....	32
1.2.1.2 Catalisadores de carbono sulfonado.....	34
1.3 <i>Carbon dots</i>	44
1.3.1 Processos de obtenção de <i>carbon dots</i>	45
1.3.2 Mecanismos de fluorescência	47
2. OBJETIVOS	56
2.1 Objetivo geral.....	56
2.2 Objetivos Específicos.....	56
CAPÍTULO 2: PRODUÇÃO DO CATALISADOR ÁCIDO SÓLIDO.....	57
3.1 MATERIAIS	57
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	58
3.2.1 Carbonização/Sulfonação da celulose microcristalina.....	58
3.2.2 Determinação de Sítios Ácidos Totais (SAT):.....	60
3.2.2.1 Determinação por troca iônica	60
3.2.2.2 Titulação de Boehm:	61
3.2.3 Teste de Catálise: Esterificação de ácidos graxos.....	62
3.2.4 Testes de reuso e regeneração	62
3.2.6 Quantificação de ésteres por CG-FID	63
3.2.7 Confirmação da identidade dos ésteres por GC-MS.....	63

3.2.8 Espectroscopia de Infravermelho – ATR-FTIR.....	63
3.2.9 Análise Termogravimétrica – TGA	64
3.2.10 Análise de Difração de Raios-X – DRX	64
3.2.11 Espectroscopia Raman	64
3.2.12 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	64
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
3.3.1 Testes preliminares para obtenção do catalisador.....	66
3.3.2 Determinação da concentração de Sítios Ácidos Totais [SAT].....	72
3.3.4 Testes de catálise, reuso e regeneração dos catalisadores.....	74
3.3.5 Morfologia e Porosidade.....	79
3.3.6 Espectroscopia de Infravermelho.....	79
3.3.7 Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman	84
3.3.8 Análises Termogravimétricas	88
3.3.9 Investigação dos subprodutos do processo de carbonização/sulfonação	101
CAPÍTULO 3: OBTENÇÃO DOS <i>CARBON DOTS</i>	103
4.1 MATERIAIS	103
4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	103
4.2.1 Análise dos <i>Carbon dots</i> como subprodutos da carbonização/sulfonação ...	103
4.2.2 Produção de <i>Carbon dots</i> a partir do material carbonizado.....	103
4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho – ATR-FTIR.....	104
4.2.4 Análise Termogravimétrica – TGA	104
4.2.5 Análise de Difração de Raios-X – DRX	105
4.2.6 Espectroscopia Raman	105
4.2.7 Espectroscopia de Ultravioleta – UV-Vis.....	105
4.2.8 Espectroscopia de Fluorescência.....	106
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
4.3.1 Análise dos CDs obtidos como subproduto da produção dos catalisadores .	107

4.3.1.1 Espectroscopia UV-Vis.....	107
4.3.1.2 Espectroscopia de Fluorescência	108
4.3.1.3 Espectroscopia Raman	115
4.3.2 Análise dos CDs produzidos a partir da clivagem dos catalisadores.....	115
4.3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho.....	116
4.3.2.2 Espectroscopia UV-Vis.....	117
4.3.2.4 Análise Termogravimétrica.....	122
4.3.2.5 Espectroscopia Raman	124
5. CONCLUSÕES.....	126
6. BIBLIOGRAFIA.....	127
APÊNDICE	136

INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da Revolução Industrial até os dias atuais, a demanda energética para o desenvolvimento e o próprio funcionamento da civilização tem sido cada vez maior, com os combustíveis fósseis se apresentando como o principal integrante da matriz energética mundial, em especial o petróleo e seus derivados. Embora seja praticamente um consenso dentro da comunidade científica o fato de que as fontes de energia não renováveis estejam entre as maiores responsáveis pelas mudanças climáticas, a sua completa substituição por fontes renováveis se mostra um grande desafio.

A despeito do desenvolvimento e aperfeiçoamento de novas fontes e sistemas para produção de energia limpa, o uso de fontes não renováveis tem apresentado crescimento considerável no panorama mundial na última década, impulsionado por diversos fatores políticos e econômicos, incluindo o aumento da demanda energética e a descoberta de novas reservas de combustíveis fósseis. Apenas entre os anos 2008-2019 o consumo de petróleo aumentou 16%, enquanto o de gás natural, mais de 30% (ANP, 2019). Atualmente, juntamente com o carvão, essas fontes não renováveis representam quase 75% da matriz energética mundial (FGV, 2020).

No entanto, as crescentes pressões políticas e sociais impulsionadas pelos impactos ambientais resultantes das mudanças climáticas, cada vez mais visíveis e severos, vivenciados no mundo todo na forma de clima extremo e desastres naturais sem precedentes, apontam indiscutivelmente rumo à readequação da matriz energética mundial pela eliminação das fontes não renováveis de energia (COP26, 2021).

Nesse sentido, os biocombustíveis líquidos são os principais sucedâneos para os derivados de petróleo, já sendo empregados em larga escala em diversos países e contando com tecnologias de produção e aplicação consolidadas. Nessa categoria o biodiesel é um dos principais destaques, principalmente pelo fato de poder ser utilizado nos motores a Diesel atuais, não necessitando do desenvolvimento de novas tecnologias ou readequações das frotas existentes para seu emprego (ABBASZAADEH *et al.*, 2012).

A produção de biodiesel, embora já seja realizada industrialmente, atualmente conta com dois principais entraves que diminuem a sua competitividade frente ao diesel de petróleo, sendo eles referentes à matéria-prima (preço *versus* qualidade) e aos processos de produção (especificamente, ao processo catalítico) (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

Em resumo, para a redução dos custos da produção desse biocombustível, é primordial a utilização de matérias primas mais baratas, que compreendem óleos não-comestíveis, de baixa

qualidade ou residuais. Entretanto, esses materiais graxos geralmente apresentam alto teor de acidez, o que demanda o emprego da catálise ácida no processo de obtenção do biodiesel; nesse caso, os catalisadores mais utilizados são ácidos inorgânicos, especialmente o ácido sulfúrico. Essa metodologia, embora mais adequada para esses casos, apresenta certas complicações como a difícil separação entre o catalisador e os produtos reacionais, impossibilidade de reuso do catalisador, etapas de neutralização e purificação dispendiosas além da corrosão de equipamentos. Nesse contexto, a catálise heterogênea pelo emprego de catalisadores ácidos sólidos se apresenta como a principal alternativa para o processo convencional (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

Analisando-se a literatura de anos recentes observa-se que, apesar da quantidade considerável de estudos apresentados sobre a temática, a área de catálise heterogênea é ampla e ainda apresenta grande possibilidade de novas explorações. Entre os diferentes materiais estudados para o desenvolvimento de catalisadores, tem-se óxidos de metais alcalinos e de transição, resinas de troca iônica, materiais baseados em elementos do grupo do boro, carbono e enzimas (SAIFUDDIN; SAMIUDDIN; KUMARAN, 2015).

Os catalisadores sólidos baseados em carbono se destacam pela viabilidade econômica e fácil obtenção, podendo ser produzidos, basicamente, a partir de qualquer material carbonáceo, como biomassa de resíduos agroindustriais, materiais grafiticos e carbonizados, além de polímeros naturais ou sintéticos. Os tratamentos que levam a produção dos materiais carbonáceos sólidos podem gerar subprodutos nas frações líquidas como açúcares fermentáveis e, com grande destaque, pontos quânticos de carbono, os *carbon dots*, com grande potencial de aplicações tecnológicas (ABDULLAH *et al.*, 2017; CHAI, X. *et al.*, 2019)

Nesse contexto, o presente trabalho tem a finalidade de explorar a obtenção de diferentes produtos (catalisadores ácidos sólidos e *carbon dots*) a partir da carbonização e sulfonação de um material celulósico (celulose microcristalina) e lignocelulósico (vagens de *Moringa oleifera*) por um método simples e de etapa única (*one-pot synthesis*), caracterizá-los e aplicá-los empregando diferentes métodos físico-químicos. Frente à possibilidade de obtenção dos *carbon dots* como subproduto do processo de carbonização/sulfonação, avaliou-se também a conversão integral dos materiais carbonizados para produção desses nanomateriais.

Após uma revisão bibliográfica no Capítulo 1 acerca dos assuntos tratados, a produção e caracterização dos catalisadores ácidos sólidos e a avaliação inicial do sobrenadante do processo de carbonização/sulfonação foram apresentadas e discutidas no Capítulo 2; no Capítulo 3 foram avaliados os *carbon dots* identificados como subprodutos da produção dos catalisadores e os obtidos a partir do tratamento químico dos materiais carbonizados.

CAPÍTULO 1

REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Produção de biodiesel

Um grande esforço tem sido desempenhado nas últimas décadas para o desenvolvimento e implementação do biodiesel em larga escala. Entretanto, o uso de óleos, gorduras e seus derivados como combustível para motores não é nada novo. De fato, quando Rudolf Diesel apresentou, no fim do século XIX, sua concepção de um motor de ignição por compressão, mais tarde batizado em sua homenagem, o mesmo funcionava abastecido com óleo de amendoim, apresentando rendimento superior aos motores a vapor da época. Entretanto, o óleo cru de petróleo se tornou o principal combustível utilizado por sua alta disponibilidade e baixo preço (SUAREZ, MENEGHETTI, 2007; PARENTE, 2003).

Com o passar dos anos, os motores Diesel foram modificados para funcionarem a base de frações oleosas mais refinadas do petróleo, especificadas como óleo diesel, entregando mais potência com menos emissões de gases e particulados em relação aos modelos mais primitivos. Dessa forma, o uso de óleos e gorduras em seu estado bruto em motores de ignição por compressão atuais, além de ineficiente, é inadequado por suas características incompatíveis com os mesmos, principalmente pela sua elevada viscosidade, baixa volatilidade e elevado ponto de fulgor, que levam à combustão incompleta, depósitos de carbono, entupimento das linhas e filtros de combustível, entre outros problemas, que resultam na diminuição da durabilidade do motor e aumento da emissão de poluentes, entre eles a acroleína, produto da decomposição térmica do glicerol, com alta toxicidade e potencial carcinogênico (SUAREZ, MENEGHETTI, 2007; THANH *et al.*, 2012; TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN; MAZAHERI, 2013).

Problemas de abastecimento e instabilidades do preço do petróleo no mercado mundial ao longo do século passado, motivaram diversos países a buscar por alternativas a essa *commodity* e, como resultado, desenvolveram-se metodologias para conversão de ácidos graxos e triglicerídeos em misturas combustíveis, para substituição do diesel de petróleo, por processos catalíticos e não catalíticos (SUAREZ, MENEGHETTI, 2007; SAIFUDDIN; SAMIUDDIN; KUMARAN, 2015). Entre as abordagens desenvolvidas, encontram-se a hidrólise, pirólise ou craqueamento térmico, e os processos de esterificação e transesterificação, sendo essa última a

abordagem mais comum na indústria, por ser relativamente mais simples, eficiente e econômica (KHAN, T. M. Y. *et al.*, 2014).

Dessa forma, o biodiesel é definido como “um combustível constituído de ésteres monoalquílicos de cadeia longa derivado de ácidos graxos provenientes de óleos vegetais ou gordura animal” (ASTM D6751).

Embora se trate de um biocombustível obtido de fontes renováveis, a produção e uso do biodiesel também possui suas controvérsias e alguns fatores socioeconômicos, e inclusive ambientais, que devem ser levados em conta. Primeiramente, a maior parte do biodiesel produzido no Brasil e no mundo se baseia em óleos comestíveis e refinados, assim, seu emprego em larga escala pode ocasionar aumento de preços de fontes alimentícias, principalmente de grãos. Além disso, estudos já apontaram o risco de a indústria dos biocombustíveis contribuir para um aumento da competição por recursos naturais, como água e terras agricultáveis, além de impulsionar o desflorestamento e pôr em risco a agrobiodiversidade (ROYAL SOCIETY, 2008; WORLD BANK, 2008).

Além da competição com fontes alimentícias, outro problema do cenário atual da produção de biodiesel é o valor do produto final, que tem forte contribuição do valor da matéria-prima. Isso se deve ao fato de que a principal rota de produção desse biocombustível utilizada atualmente é a catálise alcalina, que tem como limitação a necessidade do uso de matéria graxa de boa qualidade, com baixa acidez e umidade. Geralmente, fontes graxas menos nobres, como gordura animal, óleos não comestíveis e residuais, apresentam alto índice de acidez, sendo a catálise ácida a mais adequada para sua conversão. No entanto, a catálise ácida homogênea, apresenta uma série de empecilhos, como o emprego de catalisadores não-reutilizáveis, de difícil separação do meio reacional, que apresentam alta corrosividade e proporcionam reações mais lentas que as obtidas com a catálise alcalina. Assim, se torna interessante o desenvolvimento de catalisadores sólidos que contornem os problemas da catálise homogênea, para que a produção de biodiesel possa ser realizada em larga escala a partir de fontes mais baratas e que não concorram com a indústria alimentícia (KHAN, T. M. Y. *et al.*, 2014).

Ainda dentro da indústria de biocombustíveis, os ésteres monoalquílicos também são um importante precursor na produção de bioquerosene de aviação. Uma das rotas de produção desse biocombustível consiste na obtenção de ésteres de ácidos graxos (o biodiesel), que são posteriormente desoxigenados ou descarboxilados para obtenção de uma mistura de hidrocarbonetos que, por sua vez, passam por processos de isomerização e craqueamento, produzindo uma mistura de hidrocarbonetos leves (C8-C15) ramificados ou aromáticos, que é a bioquerosene. O biocombustível produzido por esse processo apresenta alta qualidade,

podendo ser utilizado diretamente em motores a jato sem a necessidade de ser misturado ao querosene de aviação derivado do petróleo. No entanto, a aplicação em larga escala da bioquerosene tem como um dos principais obstáculos a sua viabilidade econômica, também comprometida pelos custos do processo produtivo e da matéria-prima (WEI *et al.*, 2019; DE SOUZA; MENDES; ARANDA, 2018).

As aplicações de ésteres monoalquílicos, entretanto, não se restringem à produção de biocombustíveis. Na verdade, esses compostos encontram aplicações em diversos setores industriais desde a elaboração de lubrificantes, polímeros e plastificantes, até aplicações nas indústrias de papel, têxtil, cosmética, farmacêutica e alimentícia (FARABI *et al.*, 2019).

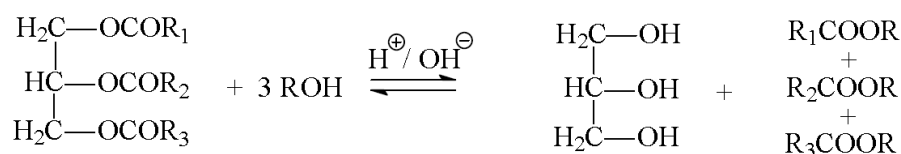
Assim, o desenvolvimento de catalisadores sólidos viáveis, com baixo custo e boa performance, pode trazer impactos positivos para o setor de biocombustíveis, aumentando a competitividade do biodiesel e bioquerosene pela possibilidade de uso de matérias graxas de menor valor agregado, bem como para vários outros setores industriais que utilizem ésteres monoalquílicos como matéria-prima ou a própria catálise ácida em seus processos e produtos.

1.1.1 Processo de transesterificação

Também chamada de alcoólise, a transesterificação é o principal processo comercial empregado para produção de biodiesel, consistindo na reação entre triglicerídeos e álcoois de cadeia curta, na presença de um catalisador químico ou biológico, resultando na produção de ésteres monoalquílicos como produtos principais, e de glicerol, como único subproduto (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

A reação global para essa transformação (Figura 1) acontece em três etapas consecutivas e reversíveis, sendo que em cada etapa ocorre a formação de um éster mediante o consumo de uma molécula de álcool, com a formação de diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (THANH *et al.*, 2012).

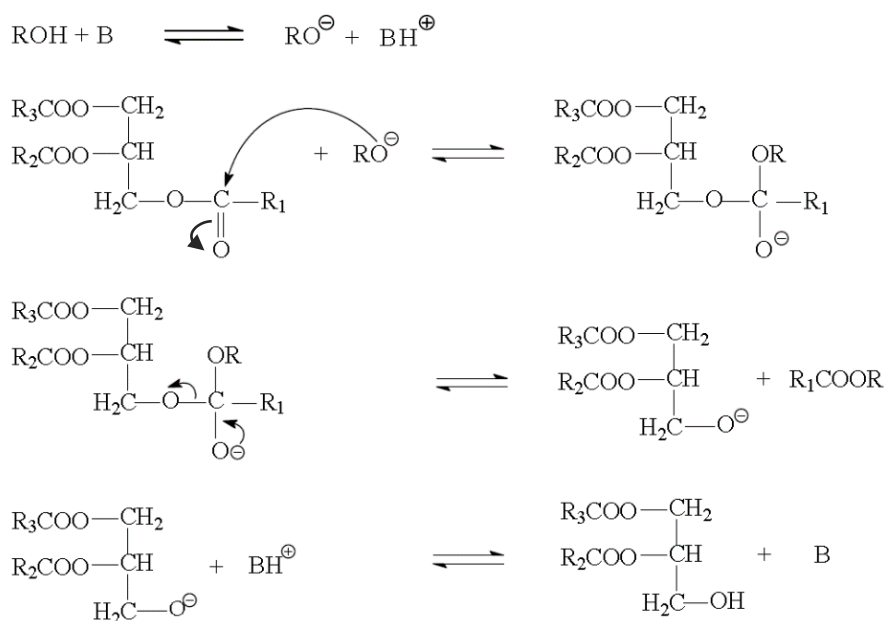
Figura 1: Representação da reação global para transesterificação de triglicerídeos por catálise ácida ou alcalina



Adaptado de THANH *et al.*, 2012

A primeira patente mundial acerca da alcoólise foi depositada na Bélgica (CHAVANNE, 1937), descrevendo o uso bases fortes de Brønsted, como hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos, no processo catalítico (SUAREZ; PLENTZ MENEGHETTI, 2007). Com o mecanismo apresentado na Figura 2, essa é a rota mais utilizada comercialmente por resultar nas melhores taxas de conversão com o menor gasto energético e apresentar fácil separação entre os produtos e subprodutos ao fim da reação. Os principais catalisadores empregados são os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH), e os álcoois mais utilizados são o etanol e, principalmente, o metanol, por seu baixo custo e vantagens químicas como cadeia mais curta e maior polaridade, que contribuem para a cinética da reação e melhores características do produto final. (SAIFUDDIN; SAMIUDDIN; KUMARAN, 2015; TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; MAZAHARI, 2013).

Figura 2: Mecanismo reacional da transesterificação de triglicerídeos por catálise alcalina homogênea, onde ROH representa o álcool de cadeia curta, e B, a base utilizada como catalisador

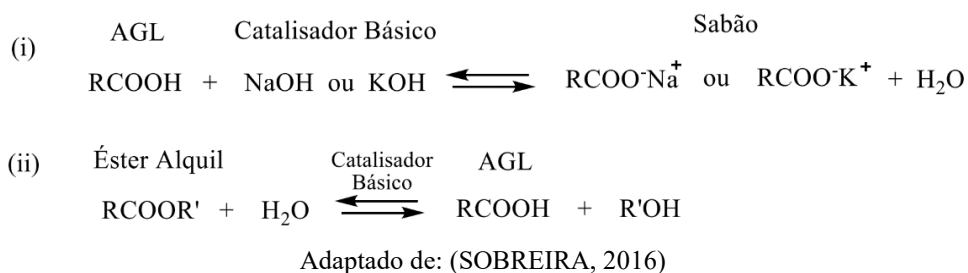


Adaptado de THANH *et al.*, 2012

Entretanto, em matérias primas com alto índice de acidez, os ácidos graxos livres (AGL), responsáveis por essa característica, reagem com o catalisador resultando na sua neutralização e na formação de sabões e água; esta última, provoca a hidrólise de ésteres alquílicos e resulta na produção de mais AGL e no aumento da saponificação (Figura 3). Dessa forma, tem-se uma diminuição na eficiência da produção de biodiesel devido ao consumo de catalisador, além da formação de emulsões pela presença do sabão, que dificulta a purificação

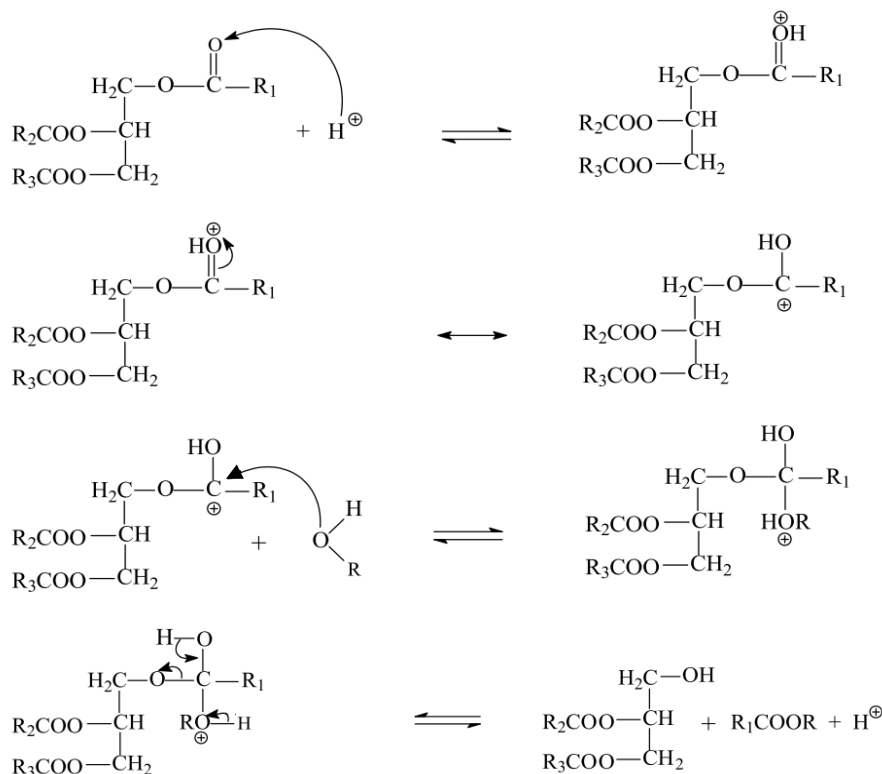
do produto, tornando o processo mais oneroso e com menor rendimento (ABBASZAADEH *et al.*, 2012). Assim, o uso da catálise alcalina homogênea fica limitada a matérias primas de baixa acidez e umidade, com teores de AGL < 1,0 % e umidade < 0,5% (THANH *et al.*, 2012) (KOCHEPKA *et al.*, 2015).

Figura 3: Reações secundárias indesejáveis na transesterificação alcalina: (i) neutralização do catalisador por AGL causando saponificação; (ii) hidrólise de ésteres alquílicos formando AGL



Uma das alternativas para esses casos é a transesterificação por catálise ácida, proposta primeiramente por pesquisadores norte-americanos (KEIM, 1945), utilizando-se de ácidos fortes, como ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃) e, principalmente, ácido sulfúrico (H₂SO₄). O mecanismo para essa reação é apresentado na Figura 4.

Figura 4: Mecanismo reacional da transesterificação de triglicerídeos por catálise ácida homogênea



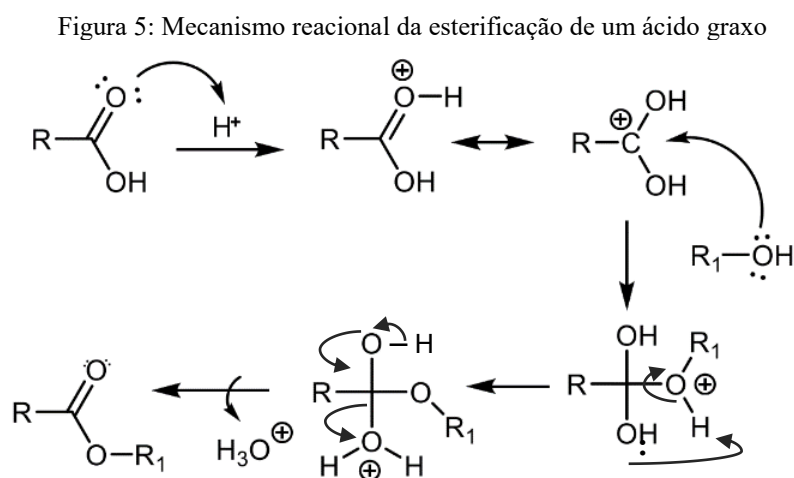
Adaptado de THANH *et al.*, 2012

Entretanto, a transesterificação com catálise ácida homogênea apresenta uma cinética de reação mais lenta, fazendo necessário o emprego de condições reacionais mais extremas, como altas temperaturas, pressão e cargas maiores de catalisador (RAMOS *et al.*, 2011).

Dessa forma, uma abordagem conveniente para a produção de biodiesel a partir de matérias primas com alto índice de acidez é o tratamento em duas etapas, combinando diferentes processos. Uma delas é a hidroesterificação, que consiste na hidrólise total dos triglicerídeos em ácidos graxos e a esterificação desse produto com catalisadores ácidos (que pode ser realizada em condições reacionais mais brandas que a transesterificação), pelo qual se obtém um produto de alta qualidade, sem resíduos de glicerol livre ou total (mono, di e triacilgliceróis), independentemente do grau de acidez e umidade da matéria-prima. A desvantagem desse método está na recuperação da glicerina produzida que, apesar da alta pureza, se apresenta muito diluída pela etapa de hidrólise (CORDEIRO *et al.*, 2011). Outra opção é a esterificação do material graxo com catalisadores ácidos para conversão dos AGL em ésteres e a subsequente transesterificação pela rota alcalina convencional, para conversão dos triglicerídeos. (RAMOS *et al.*, 2011; CHAI, M. *et al.*, 2014).

1.1.2 Processo de esterificação

O processo de esterificação também se trata de uma reação reversível, no qual ocorre a formação de um éster a partir da substituição do grupo hidroxila do ácido carboxílico por um radical alcoxila (-OR) proveniente de um álcool de cadeia curta, formando água como subproduto (TEIXEIRA, 2011). A Figura 5 apresenta o mecanismo dessa reação.



Adaptado de: SOBREIRA, 2016

O mecanismo proposto envolve as seguintes etapas: o ácido graxo (AG) é protonado por um ácido de Brønsted, o que facilita o ataque nucleofílico do álcool ao grupo carbonila, formando um intermediário tetraédrico; após uma sequência de rearranjos estruturais, a espécie intermediária libera uma molécula de água e é desprotonada pela mesma, regenerando o catalisador e produzindo uma molécula de éster (VIEIRA, 2011).

Devido a reversibilidade da reação e o fato do ácido catalisar tanto a esterificação do ácido graxo quanto a hidrólise do éster, se faz necessário o uso de excesso de álcool ou remoção da água para deslocamento da reação no sentido da obtenção dos ésteres. Assim, embora a estequiometria da reação demande uma proporção álcool:AG igual a 1:1, geralmente são empregadas razões molares de 6:1 ou superiores (TEIXEIRA, 2011; VARÃO, 2017).

Embora seja efetiva e represente uma boa abordagem para contornar os problemas envolvidos na transesterificação alcalina, como já discutido anteriormente a esterificação ácida homogênea desenvolvida comercialmente apresenta uma série de problemas que diminuem a sua viabilidade (VIEIRA, 2011; ABBASZAADEH *et al.*, 2012).

Nesse sentido, o desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos tem recebido enorme atenção, representado uma abordagem com o potencial de contornar os principais problemas relacionados tanto aos catalisadores alcalinos (sejam homogêneos ou heterogêneos que, no caso das reações para produção de biodiesel, apresentam os mesmos problemas relacionados à qualidade do material graxo, teor de umidade e reações secundárias com AGL) quanto aos catalisadores ácidos homogêneos.

1.2 Processos de catálise

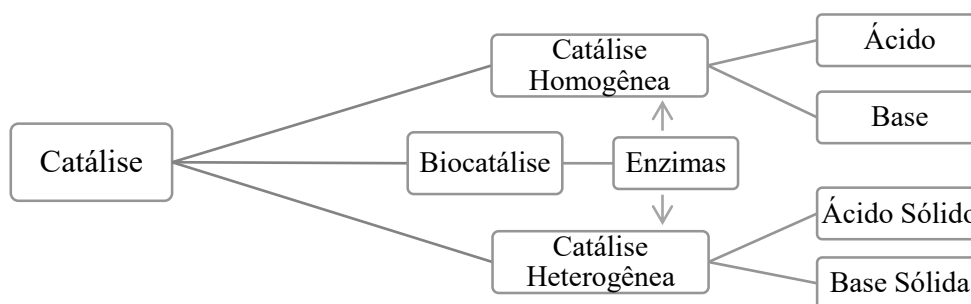
Os catalisadores são definidos como substâncias que aceleram uma reação sem que se alterem quimicamente a equação global. Esse efeito se dá pela capacidade dos catalisadores em oferecer um caminho alternativo, com menor energia de ativação, para a etapa lenta que determina a sua velocidade (ATKINS; PAULA, 2009). Atualmente, quase toda a indústria química moderna depende do desenvolvimento, seleção e aplicação de catalisadores.

As espécies catalíticas podem ser classificadas quanto à sua natureza e seu respectivo estado físico em relação ao meio reacional, sendo divididas basicamente entre catalisadores químicos e biológicos, que podem se apresentar em fase homogênea ou heterogênea (Figura 6).

Os catalisadores biológicos, ou enzimas, são um grupo de substâncias constituídas primariamente de proteínas ou ácidos nucleicos, podendo apresentar co-fatores orgânicos ou inorgânicos. Essas substâncias contêm um sítio ativo que se liga aos reagentes (denominados

de substratos) e atuam na sua conversão para formação dos produtos, sendo específico para a reação catalisada. A associação enzima-substrato ocorre a partir da afinidade entre os grupamentos presentes em ambas as espécies, associada a uma complementariedade tridimensional das estruturas, que resultam em ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas ou de van der Waals (ATKINS; PAULA, 2009).

Figura 6: Esquema de classificação simplificada de catalisadores



Adaptado de CHOUHAN; SARMA, 2011

A catálise homogênea ocorre quando o catalisador se encontra na mesma fase que a mistura reacional. Como principal exemplo tem-se as catálises em fase líquida, onde os catalisadores podem ser espécies ácidas, alcalinas, iônicas ou enzimáticas, por exemplo. No caso do biodiesel, a catálise homogênea é a mais empregada, onde são utilizadas soluções alcoólicas de bases fortes, como hidróxido de sódio ou potássio (SAIFUDDIN; SAMIUDDIN; KUMARAN, 2015).

Por outro lado, a catálise heterogênea compreende as reações nas quais o catalisador e a mistura reacional constituem fases distintas; geralmente, tratando-se de materiais sólidos catalisando reações em meio gasoso ou líquido. Uma variedade de processos industriais utiliza, por exemplo, metais como catalisadores para reações em estado gasoso, principalmente platina, paládio e níquel; nesses casos, o metal proporciona uma superfície na qual os reagentes se adsorvem e tem sua reação facilitada. Já nas reações em fase líquida, além dos fenômenos de adsorção, os catalisadores podem atuar como trocadores iônicos ou como ácidos e bases de Brønsted (ATKINS; PAULA, 2009).

Quanto às reações e processos para produção de biodiesel, os catalisadores envolvidos podem ser biológicos, ácidos ou básicos, em fase homogênea ou heterogênea, como esquematizado na Figura 6.

1.2.1 Catálise heterogênea

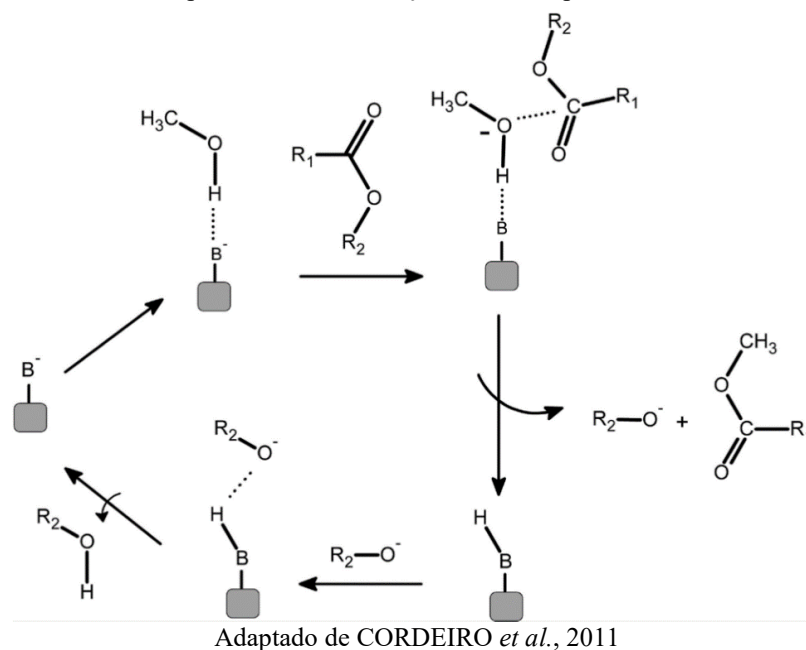
O uso de catalisadores sólidos confere uma série de vantagens à catálise heterogênea frente a catálise homogênea, principalmente, em relação aos processos de separação, regeneração e reuso dos materiais catalíticos, que se tornam mais simples; facilidade para a recuperação e purificação da glicerina, subproduto que encontra diversas aplicações; dispensa etapas de lavagem dos produtos, o que gera economia de processos e diminui consideravelmente a geração de resíduos; além da baixa corrosividade (CORDEIRO *et al.*, 2011; CHOUHAN; SARMA, 2011).

Uma variedade de materiais vem sendo estudada para o desenvolvimento de catalisadores sólidos, como zeólitas, óxidos inorgânicos, resinas de troca iônica, compostos de coordenação, enzimas imobilizadas em diferentes suportes, compostos de elementos do grupo do boro e materiais baseados em carbono. Com exceção das enzimas, a ação catalítica da maioria desses materiais é conferida por sítios ácidos ou básicos presentes nas suas superfícies (ARANSIOLA *et al.*, 2014; SAIFUDDIN; SAMIUDDIN; KUMARAN, 2015).

Alguns materiais, por exemplo, por possuírem em sua superfície regiões deficientes ou ricas em elétrons são classificados, respectivamente, como ácidos ou bases de Lewis, pela sua capacidade de receber ou ceder pares de elétrons, e sua ação está relacionada à interação desses sítios com as espécies envolvidas na reação.

A Figura 7 apresenta o mecanismo de transesterificação envolvendo uma base de Lewis.

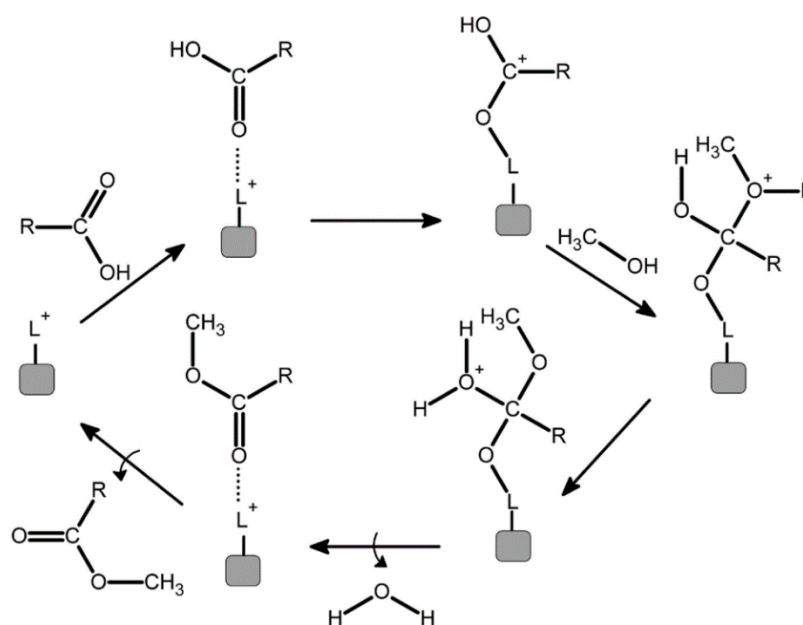
Figura 7: Mecanismo para a transesterificação catalisada por uma base de Lewis sólida



Pelo mecanismo reacional proposto, pode-se observar que a partir da interação entre o sítio básico e a molécula de álcool, ocorre um aumento de densidade eletrônica sobre o oxigênio da hidroxila, que então efetua um ataque nucleofílico ao carbono da carbonila do glicerídeo, formando um intermediário tetraédrico. Essa espécie intermediária, altamente instável, dá origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido que, por sua vez, remove um próton da superfície do catalisador, regenerando o sítio básico da espécie catalítica que pode, então, iniciar um novo ciclo reacional (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Na esterificação catalisada por sólidos com sítios ácidos de Lewis (Figura 8), são as moléculas do ácido graxo que se adsorvem ao catalisador. Isso ocorre mediante as interações ácido-base do par de elétrons do oxigênio do grupo carboxílico com o ligante deficiente em elétrons na superfície do catalisador. Essa interação induz a formação de uma densidade eletrônica positiva sobre o carbono carbonílico, tornando-o suscetível a um ataque nucleofílico por parte do par de elétrons da hidroxila do álcool. Após o ataque nucleofílico, forma-se um intermediário tetraédrico que elimina uma molécula de água e resulta em um éster adsorvido à superfície do catalisador. Com a sua dessorção, o sítio básico é regenerado e o catalisador está apto para participar de uma nova reação (RAMOS *et al.*, 2011).

Figura 8: Mecanismo para a esterificação catalisada por um ácido sólido de Lewis

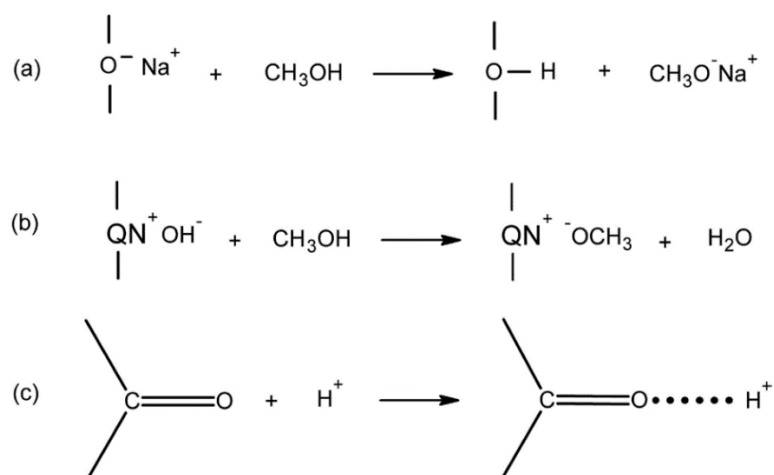


Adaptado de (CORDEIRO *et al.*, 2011)

Nos catalisadores sólidos com sítios ácidos e básicos do tipo Brønsted-Lowry (Figura 9), a ação catalítica envolve, assim como na catálise homogênea, os processos de

doação ou captura de prótons (H^+). No caso das zeólitas (Figura 9a), por exemplo, que são bases de Brønsted-Lowry, a partir da troca dos cátions Na^+ e H^+ provenientes, respectivamente, da superfície do material e do álcool, é formado um alcóxido que inicia a reação de transesterificação. Por outro lado, pode ocorrer a formação de alcóxido a partir da adsorção de álcool na superfície de alguns catalisadores ácidos como, por exemplo os que contenham sítios de amônio quaternário (Figura 9b). Ou ainda, materiais que contenham sítios ácidos de Brønsted-Lowry, podem atuar na protonação da carbonila de materiais graxos (Figura 9c), levando à formação de carbocátions reativos (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Figura 9: Exemplos de interações entre diferentes tipos de catalisadores sólidos de Brønsted-Lowry com espécies reacionais para as reações de (trans)esterificação



Adaptado de CORDEIRO *et al.*, 2011

Embora vantajoso do ponto de vista operacional, o uso de catalisadores sólidos apresenta seus próprios desafios, principalmente acerca das características dos materiais, como a baixa concentração de sítios ativos e sua lixiviação durante o uso, transferência de massa limitada e área superficial pequena. Sendo assim, é desejável que um catalisador ácido sólido apresente certas características como macroporos interconectados, que proporcionem a passagem do meio reacional pelo catalisador, além de uma grande área superficial e alta concentração de sítios ácidos (ZAILAN *et al.*, 2021).

1.2.1.1 Catalisadores heterogêneos sulfonados

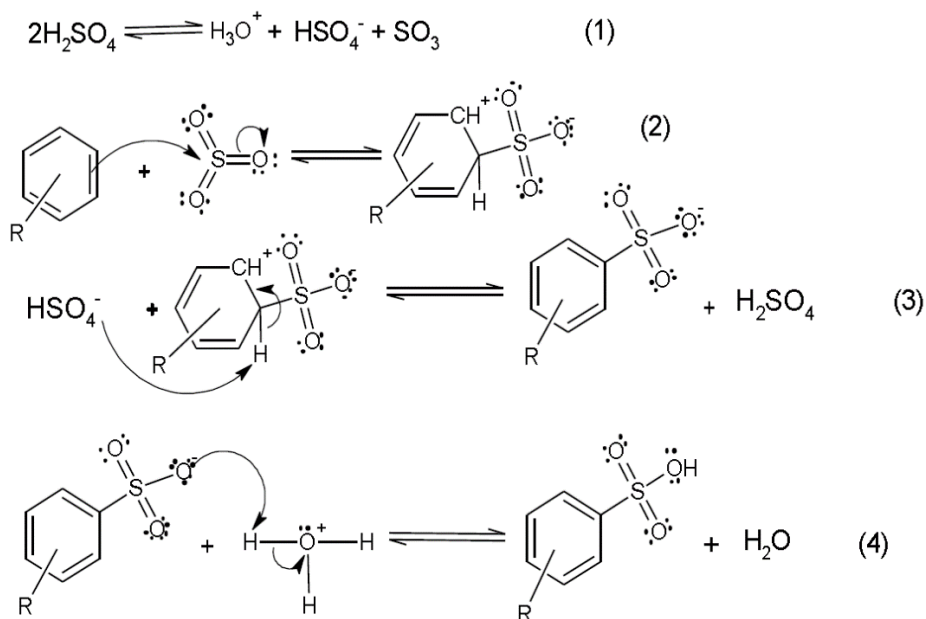
A sulfonação se apresenta como um método interessante para modificação química, estrutural ou superficial, de polímeros sintéticos ou naturais, por se tratar de um processo

relativamente simples e rápido que resulta em materiais com propriedades hidrofílicas, condutoras e contendo sítios ácidos fortes de Brønsted-Lowry. Os agentes sulfonantes mais comuns são o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o trióxido de enxofre (SO_3), o ácido clorosulfônico (HClO_3S), dióxido de enxofre (SO_2), sulfitos (R_2SO_3) e ácido sulfídrico (H_2S) (VLNIESKA, 2013).

As reações de sulfonação envolvem, geralmente, a substituição nucleofílica de um átomo de hidrogênio por grupo sulfônico ($-\text{SO}_3$) através do estabelecimento de uma ligação C-S. Embora a energia de dissociação da ligação C-H seja maior em compostos aromáticos (428 kJ mol^{-1}) do que em compostos alifáticos ($374\text{-}384 \text{ kJ mol}^{-1}$), essa reação acontece mais facilmente para os arenos, envolvendo uma reação bimolecular de segunda ordem (mecanismo $\text{S}_{\text{E}2}$) (KUCERA. F.; JANCAR. J, 1998; SMITH; MARCH, 2007).

A Figura 10 mostra o mecanismo proposto para a sulfonação de um composto aromático.

Figura 10: Mecanismo reacional para a reação de sulfonação de um anel aromático



Adaptado de (DOURADO, 2019)

O agente sulfonante, nesse caso H_2SO_4 , fornece a espécie responsável pelo ataque nucleofílico, o SO_3 , que tem o enxofre como centro eletrofílico devido o deslocamento eletrônico proporcionado pelos átomos de oxigênio, mais eletronegativos. Esse centro eletrofílico reage reversivelmente com os elétrons deslocalizados da ligação dupla, formando

um complexo π , que passa por uma série de rearranjos eletrônicos, também reversíveis, que culminam na eliminação de um átomo de hidrogênio (KUCERA. F.; JANCAR. J, 1998).

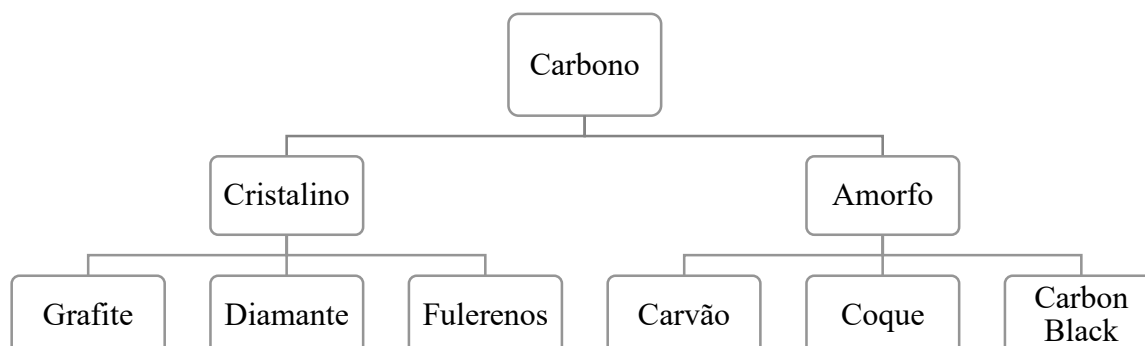
As reações de sulfonação têm sido empregadas para modificação de uma ampla gama de materiais, principalmente materiais poliméricos, descartáveis ou não, como poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno (PP) e polissulfona (PSO), visando seu reaproveitamento ou uso direto em diversas aplicações, entre elas, como catalisadores ácidos sólidos. Embora apresentem boas características físico-químicas como matrizes para os materiais catalíticos, o uso destes como precursores apresentam alguns problemas, como a necessidade de pré-tratamento químico ou uso de solventes orgânicos ao longo do processo de modificação (SOBREIRA, 2016; DOURADO, 2019; VLNIESKA, 2013).

Por sua vez, a produção e utilização de catalisadores heterogêneos a partir de materiais carbonáceos tem se mostrado cada vez mais atrativa do ponto de vista ambiental e econômico, uma vez que sucessivos trabalhos têm demonstrado a possibilidade de obtenção desses materiais de maneira simples e eficiente a partir das mais variadas fontes de carbono, com o produto final apresentando desempenhos notáveis quanto a atividade catalítica, não só em reações de esterificação e transesterificação, mas também em reações como hidratação e hidrólise, além de processos eletro e fotoquímicos (ZAILAN *et al.*, 2021).

1.2.1.2 Catalisadores de carbono sulfonado

Os materiais de carbono, como apresentado pela Figura 11, são classificados como cristalinos ou amorfos, podendo ser adicionalmente subdivididos quanto às suas formas alotrópicas, dependendo do seu arranjo atômico e estado de hibridização (ZAILAN *et al.*, 2021). Dentre os alótropos de carbono, as formas amorfas apresentam uma série de vantagens para o desenvolvimento de materiais catalíticos, por serem materiais baratos e amplamente disponíveis, com boas propriedades referentes à estabilidade térmica, condutividade elétrica, porosidade e alta área superficial específica; podendo ser aplicados como materiais quimicamente funcionalizados (como é o caso dos catalisadores ácidos) ou suportes para catalisadores (por exemplo, como suporte para imobilização de enzimas) (ABDULLAH *et al.*, 2017; ZAILAN *et al.*, 2021).

Figura 11: Principais tipos de carbono classificados conforme seu arranjo estrutural



Adaptado de ZAILAN *et al.*, 2021

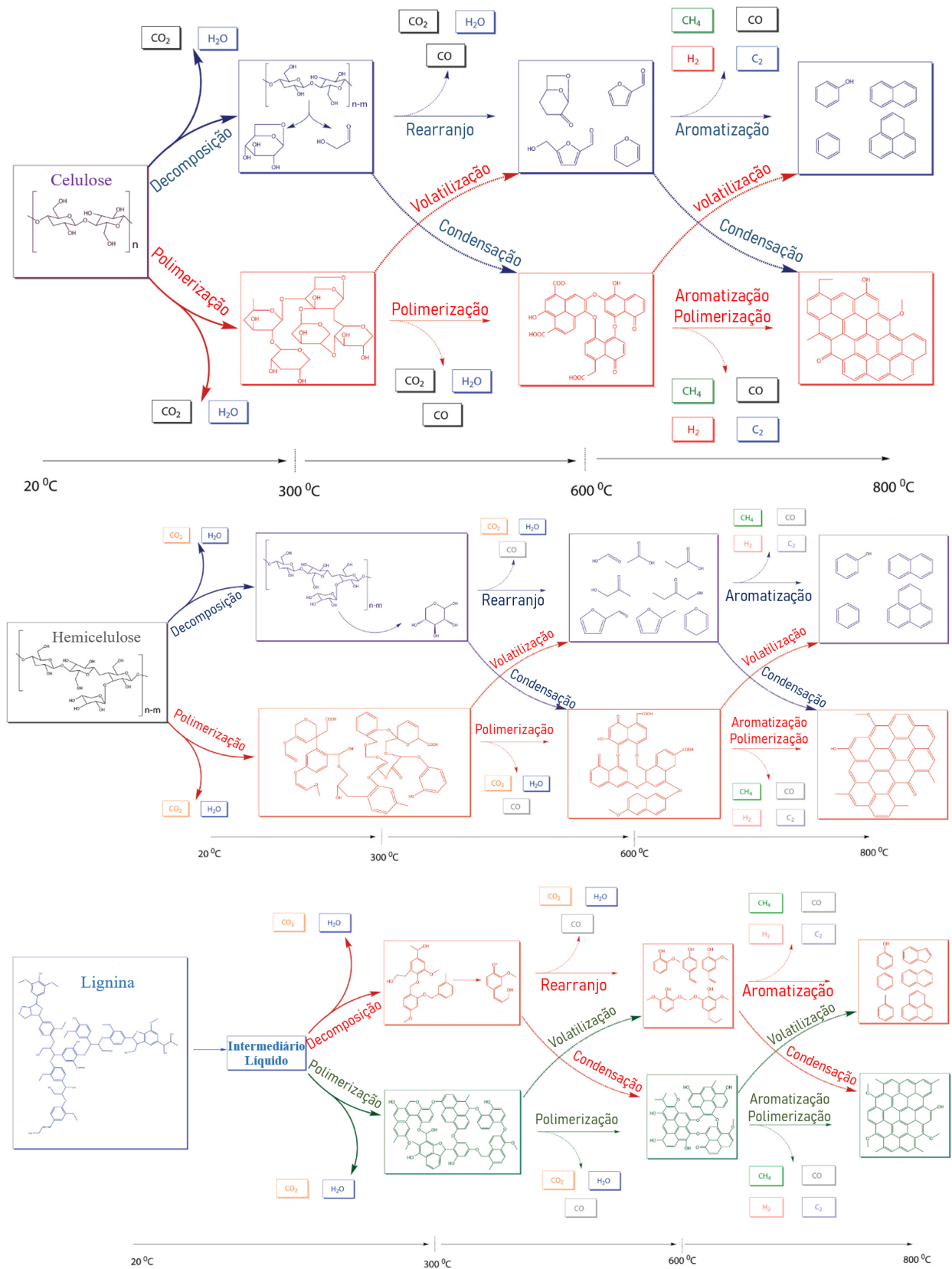
Os materiais carbonáceos mais comumente utilizados são o biochar, hidrochar, carbono ativado ou parcialmente carbonizado, que podem ser obtidos a partir da pirólise, tratamento hidrotermal ou carbonização de materiais como carboidratos, madeira e resíduos de biomassa, carvão e resíduos de petróleo, sendo que o tipo e fonte do material carbonáceo bem como os processos e condições de sua obtenção e sulfonação, podem influenciar significativamente nas características físico químicas e na eficiência do catalisador produzido (ABDULLAH *et al.*, 2017; ZAILAN *et al.*, 2021).

Após o trabalho de Hara e colaboradores (2005), que propuseram a produção de um catalisador ácido sólido (*solid acid catalyst*, SAC) por meio da pirólise e sulfonação da sacarose e D-glicose, resultando em um material com boa performance catalítica e possibilidade de reuso, diversos trabalhos foram publicados tratando da obtenção de catalisadores a partir desses e de outros carboidratos refinados, como amido e celulose, e também de materiais lignocelulósicos complexos provenientes de biomassa (HARA, 2010; LOU; ZONG; DUAN, 2008; ABDULLAH *et al.*, 2017).

As duas metodologias de carbonização mais aplicadas para obtenção de material carbonáceo a partir de fontes naturais são a pirólise e o tratamento hidrotermal. A carbonização parcial de sacarídeos ou compostos lignocelulósicos dá origem a um material de carbono rígido, constituído de camadas policíclicas aromáticas de carbono em um arranjo tridimensional, contendo grupos funcionais –OH e –COOH. A sulfonação desse material, gera um sólido estável com uma alta densidade de sítios ácidos. (HARA *et al.*, 2005; ZAILAN *et al.*, 2021)

A Figura 12 apresenta as transformações envolvidas no processo de carbonização e as espécies químicas obtidas em cada etapa para as diferentes frações de biomassa: celulose, hemiceluloses e lignina.

Figura 12: Reações envolvidas e compostos produzidos na pirólise de materiais lignocelulósicos



Adaptado de YOGALAKSHMI *et al.*, 2022

A pirólise é um processo bem estabelecido de carbonização direta. Consiste no aquecimento da biomassa, tipicamente entre 200-800 °C sob atmosfera inerte, produzindo frações sólida (biochar), líquida (bio-óleo) e de gases não condensáveis (CO, CO₂, CH₄ e H₂) (ZAILAN *et al.*, 2021). As proporções entre os produtos obtidos podem ser controladas mediante a escolha da taxa de aquecimento empregada, de forma que os processos de pirólise podem ser classificados da seguinte maneira (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022):

- Pirólise lenta: Emprega taxas de aquecimento inferiores a 10 °C/min, temperaturas máximas abaixo de 500 °C e tempos de retenção longos, na ordem de minutos ou horas. O principal produto desse processo é o biochar (carvão), por isso, também recebe o nome de carbonização.
- Pirólise rápida: Utiliza taxas de aquecimento na faixa de 10 - 200 °C/min, pequenos tempos de residência, na ordem de segundos, e tem como principal produto o bio-óleo, com rendimentos de 50 a 70 %;
- Pirólise ultrarrápida: É realizada mediante taxas de aquecimento ainda maiores, entre 1000 e 10 000 °C/min, com tempos de residência reduzidos (às vezes inferiores a 1s) e também resulta em elevados rendimentos de bio-óleo (75-80 %).

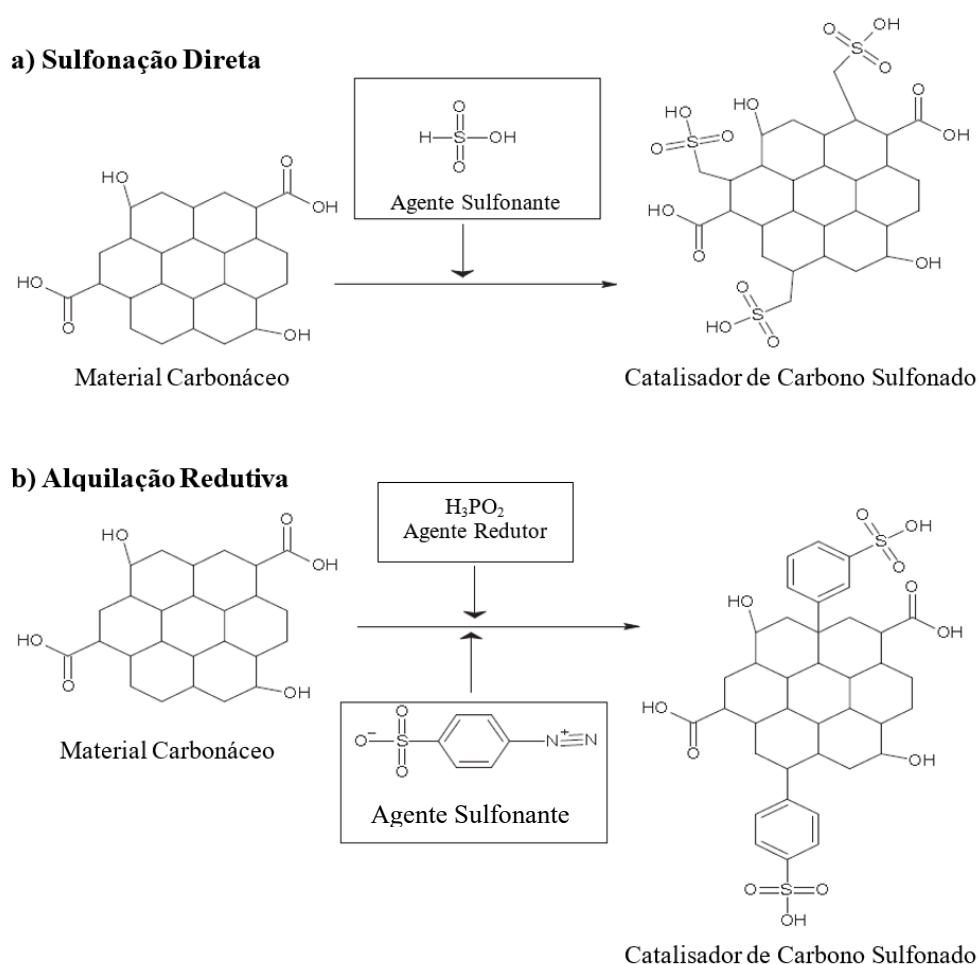
Por sua vez, o tratamento hidrotermal é conduzido em meio aquoso e resulta na desintegração e reforma da biomassa por mecanismos como hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação, também resultando em produtos sólidos (hidrochar), líquidos (bio-óleo) e gasosos, sendo que o produto majoritário depende da temperatura empregada (HU *et al.*, 2010). Nesse caso, os processos podem ser sub-classificados conforme as pressões e temperaturas utilizadas nos processos, como (KHAN, T. A. *et al.*, 2019):

- Carbonização hidrotermal: Emprega temperaturas entre 150 °C e 250 °C e pressões na faixa de 2 – 5 MPa, de forma que a água do meio reacional ainda se encontra em seu estado subcrítico;
- Liquefação hidrotermal: Realizada em condições de pressão e temperatura um pouco mais elevadas, de até 350 °C e 20 MPa, respectivamente, mas ainda em estado subcrítico;
- Gaseificação hidrotermal: Faz uso de condições mais extremas, com temperaturas entre 400 – 700 °C e pressões de 22 a 32 MPa, onde a água do meio reacional se apresenta em estado supercrítico.

Diversos fatores, como taxa de aquecimento, temperatura final e tempo de retenção, influenciam os fenômenos envolvidos na decomposição pirolítica da biomassa, impactando tanto as quantidades e características dos produtos finais principais, como os rendimentos de uma variedade de produtos químicos intermediários, que encontram aplicações na indústria química e de combustíveis. De maneira geral, quanto ao biochar, quanto maior a temperatura e tempo de retenção, maior o seu grau de carbonização, isto é, o material carbonáceo se torna mais rico em carbono e com menores quantidades de oxigênio, organizado em uma estrutura rígida de policiclos aromáticos, (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022).

Os processos de sulfonação mais comumente utilizados, a sulfonação direta e a alquilação redutiva estão representados na Figura 13.

Figura 13: Abordagens mais utilizadas para sulfonação de materiais carbonáceos



Adaptado de ZAILAN *et al.*, 2021

Para a sulfonação direta, o material é aquecido juntamente com o agente sulfonante (ácido sulfúrico concentrado ou fumegante, ácido clorossulfônico, ou mistura de ácido nítrico

e sulfúrico concentrado, por exemplo), resultando na impregnação dos sítios sulfônicos na estrutura. Por sua vez, no método da alquilação redutiva o grupo sulfônico, na forma de $-\text{PhSO}_3$ (fenilsulfonato), é produzido no meio reacional pela redução do 4-benzenodiazônio sulfonato e ligado covalentemente à estrutura carbônica. Embora lide com ácidos fortes e corrosivos, o uso da sulfonação direta tem sido mais explorado, provavelmente por ser mais simples quanto aos processos e reagentes (ZAILAN *et al.*, 2021).

Sabendo-se que as condições dos processos de carbonização e sulfonação influenciam diretamente sobre as características do produto, diversos estudos foram realizados acerca desses processos, avaliando os efeitos da temperatura e tempo, bem como do uso de aditivos coadjuvantes sobre as propriedades físicas e químicas dos produtos.

Analisando os resultados publicados, nota-se que não há uma condição de produção ideal que se aplique a todas as matérias primas ou, até mesmo, a um mesmo material, visto que os processos sequenciais de carbonização e sulfonação podem ser realizados com diferentes combinações de tempo e temperatura, que se associam para dar origem a diferentes propriedades, principalmente no que diz respeito ao tamanho e distribuição de poros, área superficial e densidade e natureza dos sítios ácidos. A Tabela 1 apresenta os resultados de alguns desses trabalhos.

Nota-se que, tipicamente, ambos os processos requerem um considerável gasto energético e de tempo, com a carbonização envolvendo temperaturas entre 180 °C - 400 °C por tempos de até 20 h, e a sulfonação sendo realizada entre 100 °C - 160 °C por intervalos de até 16 h.

Na busca por alternativas menos dispendiosas, alguns trabalhos estudaram a possibilidade de realizar a carbonização e sulfonação simultaneamente.

Zhang e colaboradores (2010), por exemplo, estudaram a produção de SAC em etapa única a partir do tratamento termal em autoclave da glicose com ácido p-toluenosulfônico a 180 °C por 24 h; enquanto Xiao e colaboradores estudaram a carbonização e sulfonação simultâneas do mesmo carboidrato pelo processo hidrotermal, usando ácido hidroxietilsulfônico como agente sulfonante, a 180 °C por 4 h (XIAO *et al.*, 2010). Embora tenham sido obtidos materiais de qualidade comparável à dos obtidos pela produção em duas etapas, vale ressaltar que ambos demandam o uso de equipamentos resistentes a corrosão e, além disso, o uso de reagentes como 4-benzenodiazôniosulfato e os ácidos hidroxietilsulfônico e p-toluenosulfônico como agentes sulfonantes, aumentam significativamente o custo de produção dos SAC, dificultando a sua aplicabilidade (KANG; YE; CHANG, 2013; MATEO *et al.*, 2021).

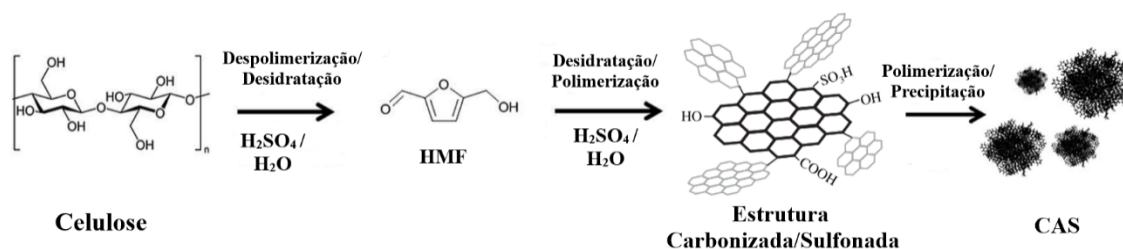
Tabela 1: Resultados obtidos por diferentes trabalhos para produção de catalisadores ácidos sólidos (CAS) a partir de diferentes fontes de carbono, pelo método de carbonização e sulfonação em duas etapas

Matéria Prima	Carbonização			Sulfonação			Produto			Teste catalítico – esterificação			Referência
	Processo	T (°C)	t (h)	Agente	T (°C)	t (h)	[SAT] (mmol/g)	Área superf. (m ² /g)	t(h)/ T(°C)	Substrato / carga de catalisador	Álcool / razão molar	% conversão	
Glicose	Hidrotermal	195	19	H ₂ SO ₄ conc.	150	16	0,55	-	4 / 85	Ácido palmítico / 5%	Metanol / 10:1	75,0	FRAILE <i>et al.</i> , 2012
Glicose	Hidrotermal	180	4	H ₂ SO ₄ conc.	150	8	5,81	189,0	6 / 80	Ácido oleico / 0,25%	Metanol / 5:1	95,0	LI, Y.; ZENG, 2017
Glicose	Pirólise	400	12	H ₂ SO ₄ conc. + (NH ₄) ₂ SO ₄	151	5,3	5,92	4,47	4 / 65	AG de Palma / 4%	Metanol / 10:1	91,9	KEFAS <i>et al.</i> , 2018
Glicose	Pirólise	400	15	H ₂ SO ₄ conc.	150	15	1,6	4,1	3 / 80	Ácido oleico / 5%	Metanol / 10:1	76,0	LOU; ZONG; DUAN, 2008
Sacarose	Pirólise	400	15	H ₂ SO ₄ conc.	150	15	1,71	5,0	3 / 80	Ácido oleico / 5%	Metanol / 10:1	80,0	LOU; ZONG; DUAN, 2008
Amido	Pirólise	400	15	H ₂ SO ₄ conc.	150	15	1,97	7,2	3 / 80	Ácido oleico / 5%	Metanol / 10:1	95,0	LOU; ZONG; DUAN, 2008
Amido	Pirólise	400	12	H ₂ SO ₄ conc.	160	12	6,97	12,4	3 / 75	AG de Palma / 2%	Metanol / 10:1	94,6	LOKMAN <i>et al.</i> , 2016
Celulose	Pirólise	400	15	H ₂ SO ₄ conc.	150	15	1,82	5,7	3 / 80	Ácido oleico / 5%	Metanol / 10:1	88,0	LOU; ZONG; DUAN, 2008
Celulose	Solvotermal	260	20	H ₂ SO ₄ conc.	150	10	3,19	89,2	7 / 80	Ácido oleico / 5%	Metanol / 12:1	90,0	YANG <i>et al.</i> , 2018
Bagaço de cana	Pirólise	375	0,5	H ₂ SO ₄ conc.	150	15	3,69	-	6 / 80	Ácido oleico / 5%	Metanol / 10:1	95,0	LOU <i>et al.</i> , 2012
Bambu	Pirólise	350	2	H ₂ SO ₄ conc.	105	0,2	1,8	1,17	1 / 65	Ácido oleico / 5 %	Metanol / 8:1	97,3	NING; NIU, 2017
Bambu	Pirólise c/ H ₃ PO ₄	350	2	H ₂ SO ₄ conc.	105	4	1,28	1208,0	2 / 65	Ácido oleico / 10 %	Metanol / 10:1	97,3	TANG; NIU, 2019

Através de uma abordagem mais econômica, Xu e colaboradores obtiveram sucesso na produção de material carbonáceo sulfonado a partir do bambu, que e foi carbonizado por agitação com ácido sulfúrico a 80 °C por 3 h e sulfonado com o uso de ácido sulfúrico fumegante ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$), também a 80 °C por 2h, obtendo um material com concentração de sítios ácidos satisfatória (1,4 mmol/g) (XU, Q. *et al.*, 2008).

Isso é possível pois o ácido sulfúrico possui capacidades desidratantes e carbonizantes e também é capaz de produzir, semelhantemente à pirólise, estruturas policíclicas de carbono ao reagir com sacarídeos e materiais lignocelulósicos. Tem-se da literatura que a sequência reacional sugerida para a produção de materiais carbonáceos a partir de compostos lignocelulósicos se baseia, primeiramente, na hidrólise ácida da celulose e hemiceluloses por meio da clivagem das ligações 1-4 β -glicosídicas, produzindo monossacarídeos como a glicose e a xilose que, então, são convertidas em furfural e hidroximetilfurfural, respectivamente, por meio de reações de desidratação catalisadas pelo meio ácido. Ainda em meio ácido, esses produtos passam por novas reações de desidratação, produzindo ciclos de carbono sp^2 que, em seguida, por meio de etapas de condensação e polimerização, dão origem a estruturas gráficas (ADOLFSSON; HASSANZADEH; HAKKARAINEN, 2015) (Figura 14).

Figura 14: Representação da carbonização e sulfonação simultânea de carboidratos por H_2SO_4



Adaptado de ADOLFSSON; HASSANZADEH; HAKKARAINEN, 2015; SUGANUMA *et al.*, 2010

Levando em conta a natureza dos reagentes e a temperatura utilizada nos processos do trabalho supracitado, conclui-se que existe um potencial para realização de ambos os processos (carbonização e sulfonação) simultaneamente, utilizando um ou mais ácidos como agentes para carbonização e sulfonação (XU, Q. *et al.*, 2008; MATEO *et al.*, 2021).

Dessa forma, também se baseando nas capacidades desidratantes e carbonizantes do ácido sulfúrico, trabalhos recentes têm estudado a possibilidade de produção de SACs através da sua reação direta com as fontes de carbono, em um processo de carbonização e sulfonação simultâneas.

Malins e colaboradores (2016) avaliaram os efeitos da temperatura, tempo de reação e proporção de reagentes na carbonização e sulfonação simultânea da celulose de algodão; enquanto outros trabalhos avaliaram o uso dessa metodologia com diferentes fontes lignocelulósicas, entre elas, o dreche (resíduo de cereais da indústria de bebidas) (LIU *et al.*, 2017); bagaço de cana-de-açúcar (FLORES *et al.*, 2019), resíduo de casca de cacau (MENDAROS *et al.*, 2020) e sabugo de milho (MATEO *et al.*, 2021).

Malins e colaboradores (2016), relataram 100 °C como sendo a temperatura ideal para sulfonação direta do algodão; enquanto Lou e colaboradores (2008), em seu trabalho sobre a sulfonação do bagaço de cana pirolisado, determinaram como ideal a temperatura de 150 °C. Já para a sulfonação de nanotubos e nanofibras de carbono, materiais com uma estrutura altamente compacta e organizada, os melhores resultados obtidos por Koskin e colaboradores (2020) foram a 175 °C, com o uso HNO₃ em um tratamento prévio para oxidação e criação de porosidade na superfície desses materiais. Nesses e em outros relatos da literatura, o aumento da temperatura além da faixa considerada ideal, produziu materiais com menor grau de sulfonação, assim como temperaturas inferiores (MALINS *et al.*, 2016; LOU; ZONG; DUAN, 2008; KOSKIN *et al.*, 2020).

A sulfonação é tida como uma reação de substituição eletrofílica termossensível, que é favorecida pelo aumento da temperatura até certo ponto, a partir do qual o rendimento da reação é prejudicado pelo aquecimento adicional e o grau de sulfonação do produto diminui. Para a maioria dos sacarídeos e materiais amorfos de carbono a temperatura ideal da sulfonação fica entre 100-150 °C, a depender do substrato, dificilmente ficando acima dessa temperatura, como apresentado por Zailan e colaboradores em uma revisão recente (ZAILAN *et al.*, 2021).

A Tabela 2 apresenta as características dos catalisadores produzidos em alguns desses trabalhos, incluindo as condições de carbonização/sulfonação pelas quais se obtiveram os melhores catalisadores e desempenhos em testes de esterificação.

Nestes processos, o sobrenadante e a água de enxague dos catalisadores obtidos apresentam possíveis subprodutos que podem, dependendo de suas características serem aproveitados no desenvolvimento de novos materiais de valor agregado como biocombustíveis e catalisadores (fotocatalisadores) para uma série de processos físico-químicos, aspecto que será também explorado neste trabalho na avaliação da presença de açúcares fermentáveis e *Carbon Dots*. (LI, H. *et al.*, 2014).

Tabela 2: Resultados obtidos por diferentes trabalhos para produção de catalisadores ácidos sólidos (CAS) a partir de diferentes fontes de carbono, pelo método de carbonização e sulfonação

Matéria Prima	Sulfonação			Produto		Testes de catálise - esterificação					Referência
	T (°C)	t (h)	Razão	[SO ₃] mmol/g	[SAT] mmol/g	T (°C)	t (h)	Substrato/carga de catalisador	Álcool/ razão molar	Rendimento (%)	
Algodão	100	3	20:1	0,81	3,12	65	6	AGL de canola / 20%	Metanol / 20:1	96,7	MALINS <i>et al.</i> , 2016
Casca de amendoim	85	3	10:1	2,13	3,53	85	3	Ácido oleico / 4%	Metanol / 10:1	98	SHANG; JIANG; GAO, 2015
Dreche	20	1,4	6:1	0,89	1,73	117	n.a	Ácido Acético	n-butanol	97,5	LIU <i>et al.</i> , 2017
Bagaço de cana	180	10	6:1	0,9	1,9	65	11	Borra de refino / 5%	Metanol / 15:1	97,2	SAVALIYA; DHOLAKIY, 2015
Bagaço de cana	150	8	17:1	0,70	1,12	45	6	Ácido oleico / 10%	Metanol / 20:1	89,1	FLORES <i>et al.</i> , 2019
Bagaço de cana *soxhlet	150	8	17:1	0,59	0,79	45	24	Ácido oleico / 10%	Metanol / 20:1	85,1	FLORES <i>et al.</i> , 2019
Cascas de cacau	120	6	20:1	0,85	7,1	65	24	Ácido oleico / 7%	Metanol / 7:1	77	MENDAROS <i>et al.</i> , 2020

1.3 Carbon dots

Os pontos quânticos de carbono, ou *carbon dots* (CD), constituem uma classe relativamente nova de materiais que tem sido amplamente estudada nos últimos anos em busca da elucidação, melhoria e aproveitamento de suas propriedades. Foram descritos pela primeira vez no início dos anos 2000 por pesquisadores que tentavam produzir nanotubos de carbono e, durante a caracterização de seus produtos, se depararam com uma classe de nanopartículas fluorescentes (RIGGS *et al.*, 2000) (XU, X. *et al.*, 2004).

A fluorescência é um tipo de fenômeno de luminescência, que ocorre quando um material emite radiação luminosa após ser eletronicamente excitado pela absorção de radiação, competindo com o decaimento não-radiativo pela liberação de energia térmica aos arredores. Se a luminescência envolve estados (excitado e fundamental) de mesma multiplicidade, o decaimento radiativo é rápido e essa transição é denominada de fluorescência; se os estados envolvidos são de multiplicidade diferente, o decaimento ocorre mais lentamente por envolver uma transição spin-proibida, sendo denominada de fosforescência (ATKINS *et al.*, 2009).

Essa propriedade óptica dos CDs tem origem, principalmente, no confinamento quântico, que é o aprisionamento de elétrons e buracos em pequenas regiões. Em semicondutores, o confinamento quântico tem dois efeitos importantes: i) a diferença energética entre as bandas de valência e condução (HOMO e LUMO) aumenta em relação à diferença presente em materiais macroscópicos; ii) os níveis energéticos dos orbitais LUMO e dos buracos nos orbitais HOMO se tornam quantizados. Como a diferença energética entre as bandas é dependente do tamanho da nano partícula, os comprimentos de onda associados às transições eletrônicas também são; dessa forma, a luminescência pode ser ajustada com o controle do tamanho do CD (ATKINS *et al.*, 2009)

Devido às suas características, que incluem fluorescência superior à de *quantum dots* inorgânicos, estabilidade fotoquímica e fisiológica, sensibilidade ao pH, biocompatibilidade e baixa toxicidade, os CDs têm sido explorados para diversas aplicações biológicas, ambientais, para fabricação de compósitos e dispositivos de conversão de energia; por exemplo, como biosensores e em exames de bioimagem, em células fotovoltaicas, diodos emissores de luz orgânicos, fotodetectores, fotocatalisadores, e supercapacitores (ZHU *et al.*, 2015).

1.3.1 Processos de obtenção de *carbon dots*

Assim como no caso dos SAC, os CDs podem ser obtidos a partir de precursores como grafite, fibras e nanotubos de carbono, fulerenos ou óxidos de grafeno, assim como a partir de materiais mais simples, baratos e renováveis, como a glicose e outros carboidratos, biomassa e materiais lignocelulósicos (DING; WEN; XILUAN, 2018). Uma forma conveniente para o processamento dessas matrizes é a utilização de ácidos fortes, micro-ondas e/ou tratamento hidrotermal para a produção de nano esferas de carbono (ZHU *et al.*, 2015).

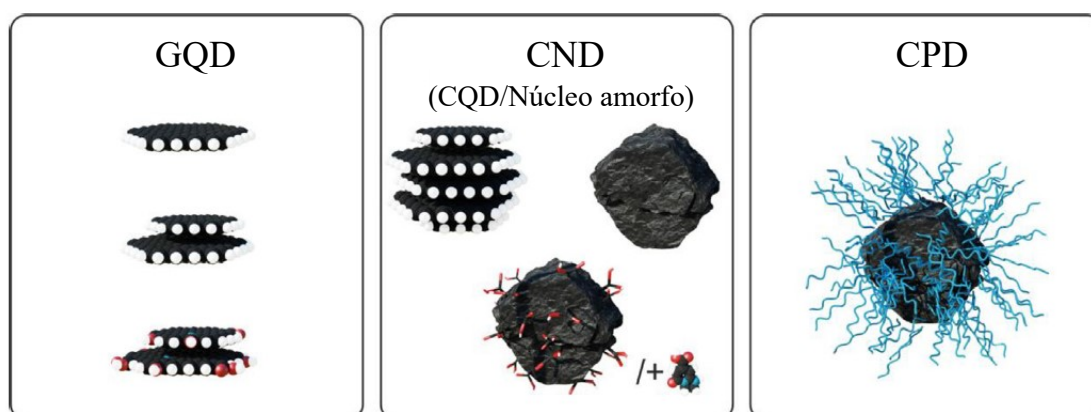
Os processos de obtenção dos CDs podem ser classificados em duas diferentes abordagens: *bottom-up* ou *top-down*. Os processos *bottom-up* envolvem o uso de pequenas moléculas orgânicas que ao reagirem em condições extremas, como em altas temperaturas ou sob radiação micro-ondas, dão origem a estruturas maiores, os CDs, com diferentes graus de organização. Por outro lado, a abordagem *top-down* envolve a fragmentação de materiais macroscópicos de carbono até a escala nanométrica, por processos físicos, como ablação a laser, descarga de arco elétrico e nanolitografia, ou físico-químicos, envolvendo oxidantes fortes, ácidos concentrados e altas temperaturas (MINTZ; ZHOU; LEBLANC, 2019) (LANGER *et al.*, 2021) (ZHU *et al.*, 2015).

Devido à variedade de métodos de preparação, os CDs representam uma variedade de espécies fluorescentes que podem ser classificadas quanto às suas funcionalizações superficiais e, principalmente, quanto a sua estrutura interna, que pode ser cristalina ou amorfa. Os carbon dots podem ser divididos em três grandes grupos: pontos quânticos de grafite (*grafite quantum dots*, GQD); pontos quânticos de carbono (*carbon quantum dots* CQD), que podem ser considerados um caso especial de nano pontos de carbono, (*carbon nano dots*, CND); e pontos de polímeros carbonizados (*carbonized polymer dots*, CPD) (LANGER *et al.*, 2021).

Os GQDs são geralmente preparados a partir de grafeno ou materiais grafiticos, possuem formato oblato, consistindo em uma ou algumas poucas camadas de grafeno que podem ter suas extremidades funcionalizadas por heteroátomos; possuem forte fotoluminescência (PL), que é regida por efeitos de confinamento quântico ligado à sua estrutura molecular interna. Da mesma forma, os CQDs também contam com uma estrutura grafitica, mas têm um formato quase esférico que pode ter a superfície funcionalizada por grupamentos químicos; sua PL pode ser modulada pelo controle do tamanho das esferas e pela funcionalização superficial. Por sua vez, os CNDs, apresentam estrutura amorfa com alto grau de carbonização e sua PL não está associada a efeitos de confinamento quântico, mas à funcionalização de sua superfície com grupamentos denominados fluoróforos ou fluorocromos.

Já os CPDs, também amorfos, são produzidos pela carbonização incompleta de materiais polimerizados, apresentando uma estrutura híbrida polímero/carbono; conseqüentemente, apresentam as mesmas características dos CNDs mais as propriedades inerentes aos polímeros incorporados, por exemplo, mecanismos de PL especiais e com altos rendimentos quânticos atribuídos aos multicentros fluoróforos (ZHU *et al.*, 2015) (LANGER *et al.*, 2021).

Figura 15: ilustração das diferentes classes de carbon dots: pontos quânticos de grafeno (GQD); nano pontos de carbono (CND) de estrutura amorfa ou, um caso especial, de estrutura grafítica (CQD); e pontos de polímeros carbonizados



Adaptado de: (LANGER *et al.*, 2021)

Algumas publicações recentes relatam a obtenção de CDs como subproduto da produção de catalisadores sulfonados baseados em carbono, o que não é de se surpreender dadas as condições envolvidas na produção desses materiais.

Adolfsson e colaboradores (2015) relataram a produção de nanoesferas de carbono a partir de α -celulose e toalhas de papel recicladas por meio de degradação hidrotermal assistida por micro-ondas com H_2SO_4 , que foram posteriormente tratadas com HNO_3 em ultrassom e aquecimento para carbonização e polimerização da estrutura, dando origem a pontos quânticos de óxido de grafeno. (ADOLFSSON; HASSANZADEH; HAKKARAINEN, 2015).

Ding e colaboradores (2018), relataram a obtenção de pontos quânticos de grafeno a partir da lignina. Para isso, amostras de lignina alcalina (resíduo da polpação de celulose) foram tratadas com HNO_3 e ultrassom para clivagem oxidativa das cadeias poliméricas e, posteriormente, submetidas a um tratamento hidrotermal em autoclave, para refusão aromática dos fragmentos em estruturas grafíticas. Os *carbon dots* obtidos apresentaram excelente fotoestabilidade e biocompatibilidade, e foram testadas como nano sondas para exames de bioimagem com grande potencial. (DING; WEN; XILUAN, 2018)

Singh e colaboradores (2020) relataram a produção de CQDs a partir do repolho por tratamento hidrotermal e a sua utilização para detecção de íons de metais pesados (SINGH *et al.*, 2020).

1.3.2 Mecanismos de fluorescência

Muito ainda se discute sobre natureza estrutural dos CDs e a sua relação com os efeitos de PL, mas, apoiando-se em evidências experimentais e modelos teóricos simplificados, alguns mecanismos foram propostos para explicar a fluorescência desses materiais, entre eles:

- Efeitos de confinamento quântico (*quantum confinement effect* - QCE), relacionados ao tamanho dos domínios de conjugação π ;
- Efeitos dos estados de superfície, relacionados à hibridização do esqueleto carbônico, dopagem e presença de grupos funcionais na superfície das partículas;
- Fluorescência molecular, relacionada unicamente à fluorescência de moléculas localizadas na superfície e/ou interior dos CDs;
- Emissão amplificada por intercruzamento ou reticulação (*crosslink-enhanced emission* - CEE).

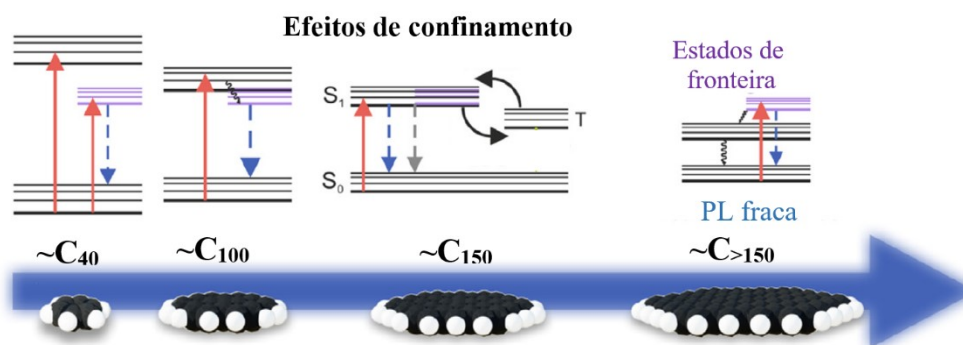
Os CDs de estrutura grafítica (GQD e CQD) podem apresentar um amplo espectro de fluorescência dadas as diversas possibilidades de tamanho, heteroátomos dopantes e funcionalizações, abrangendo desde o UV-vis até o infravermelho próximo, passando pela luz visível (ZHU *et al.*, 2015) (LANGER *et al.*, 2021)

A PL desses materiais é governada principalmente pelos *core states* (estados energéticos provenientes do núcleo estrutural do material) que resultam das ligações π conjugadas e do QCE. O *band gap* dos *core states* diminuem com o aumento do tamanho da estrutura grafítica, resultando em um *redshift* para emissão (ou seja, no deslocamento da emissão para maiores comprimentos onda), até um ponto onde os efeitos de formato e dos *edge states* (estados eletrônicos gerados na borda das estruturas) se sobrepõem aos efeitos do tamanho. Da mesma maneira, o empilhamento de camadas grafíticas também resulta na diminuição do *band gap* (LANGER *et al.*, 2021).

Além dos fenômenos relativos aos núcleos grafíticos, fenômenos de superfície também participam ativamente da PL. Após a excitação, a fotoluminescência intrínseca pode ser reduzida aos estados de superfície por decaimentos não radiativos, levando a um *redshift* dos

comprimentos de onda de emissão. Além disso, a fotoluminescência de espécies contendo grupamentos como $-\text{COOH}$ e $-\text{NH}_2$ podem ter um efeito adicional referente à protonação desses grupos, podendo ser modulada de acordo com o pH (ZHU *et al.*, 2015).

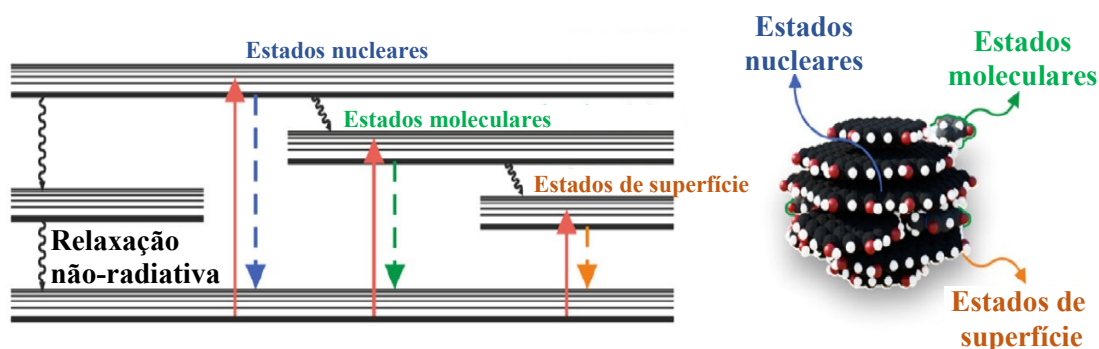
Figura 16: Ilustração do efeito de confinamento quântico em pontos quânticos de grafeno e a relação entre o tamanho da estrutura e o *band gap*



Adaptado de: (LANGER *et al.*, 2021)

Os CNDs de estrutura amorfa, geralmente apresentam PL com comportamento dependente do comprimento de onda de excitação, cuja origem ainda é matéria de grande debate. Os *surface states* (estados eletrônicos gerados na superfície do *bulk* das nanopartículas) desempenham um papel dominante na PL dos CNDs pois, embora a excitação afete os elétrons na banda intrínseca dos domínios sp^2 , a emissão ocorre principalmente após a relaxação para os estados de superfície. Como a superfície desses materiais é frequentemente oxidada, uma quantidade significativa de grupos oxigenados é introduzida, criando mais defeitos e, assim como acontece para os pontos quânticos de grafite, proporcionam um *redshift* nos espectros de emissão. A presença de grupos contendo O e N também pode conferir aos CNDs fotoluminescência dependente do pH (LANGER *et al.*, 2021)

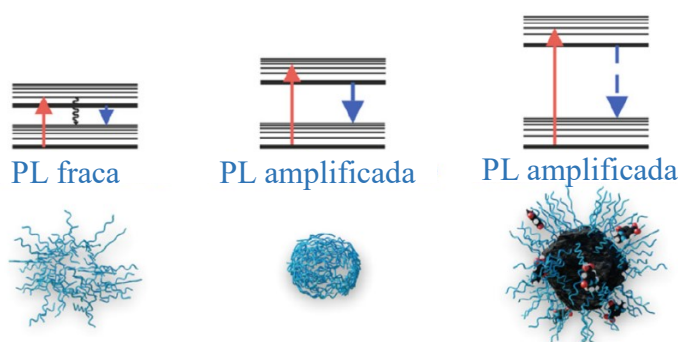
Figura 17: Ilustração dos fenômenos envolvidos na fotoluminescência de pontos quânticos de carbono, de origem multicomponente



Adaptado de: (LANGER *et al.*, 2021)

Os CPDs possuem todas as características já mencionadas para os CNDs com uma característica adicional, o da emissão amplificada por reticulação (*crosslink-enhanced emission* - CEE), que está associado a cadeias poliméricas que integram a estrutura do CD e possuem sítios potenciais de emissão de fotoluminescência, como aminas secundárias e terciárias, por exemplo. Fora do domínio do CD, essas estruturas apresentam uma forte relaxação vibracional não-radiativa que compete com os fenômenos de fluorescência, resultando em uma PL pouco intensa. No entanto, ao serem confinadas espacialmente na estrutura nanométrica, a restrição espacial suprime essas relaxações vibracionais e resulta em uma PL mais intensa (LANGER *et al.*, 2021).

Figura 18: Ilustração do efeito de emissão amplificada por reticulação envolvido na fotoluminescência de pontos de polímeros carbonizados



Adaptado de: (LANGER *et al.*, 2021)

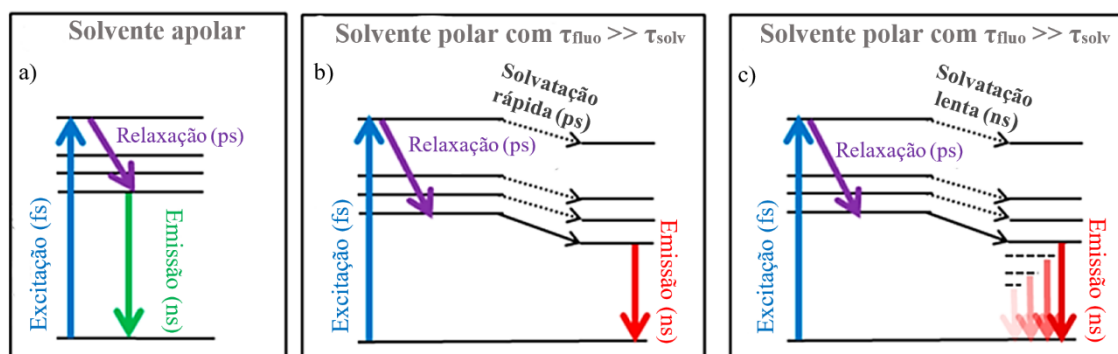
Apesar de alguns do registro de alguns CDs que possuem emissão independente do comprimento de onda de excitação, isso é, nanomateriais que assim como os *quantum dots* inorgânicos emitem em um único comprimento de onda, independentemente da frequência de radiação com os quais foram excitados, a maioria dos CDs relatados na literatura são espécies que apresentam emissão dependente do comprimento de onda de excitação, principalmente aqueles obtidos pelas metodologias *bottom-up* e a partir de fontes naturais (YUAN *et al.*, 2016).

Alguns autores atribuem esse comportamento à presença de partículas de tamanhos diferentes, ou formadas pela sobreposição de planos grafiticos de dimensões distintas, que dariam origem a múltiplos estados de confinamento quântico excitáveis por comprimentos de onda diferentes (LANGER *et al.*, 2021). Entretanto, a principal explicação que vem ganhando mais relevância para explicação desse comportamento geral é a presença dos diferentes grupamentos na superfície das partículas, em especial os oxigenados -COOH e -OH , que geram *trap states* (estados de armadilha, que aprisionam cargas transportadas pelo semiconductor) de variados níveis de energia, além de proporcionarem interações partícula-solvente, que exercem

grande influência no perfil de fluorescência desses materiais (CUSHING *et al.*, 2014) (DA SILVA SOUZA *et al.*, 2018).

Os processos clássicos de fluorescência para *quantum dots* possuem um pico independente do comprimento de onda de excitação por dois motivos principais: A regra de Kasha e a escala de tempo dos processos envolvidos. Pela regra de Kasha, a emissão de um fóton por uma espécie eletronicamente excitada ocorre apenas a partir do estado excitado de menor energia (banda limite); dessa maneira, o fenômeno da fluorescência ocorre através das etapas de excitação por absorção de radiação (10^{-15} s), relaxação não radiativa até a banda limite (10^{-12} s) e recombinação radiativa elétron-buraco para emissão do fóton (10^{-9} s) Figura 19a (CUSHING *et al.*, 2014).

Figura 19: Efeito da interação fluoróforo-solvente sobre a fluorescência. (a) emissão em solvente apolar, onde não há interação; (b) redshift para emissão em um comprimento de onda fixo, resultado da interação com solvente que diminui a energia da banda limite; (c) se a solvatação é lenta, na mesma escala de tempo que a fluorescência, a emissão se torna tempo-dependente e alongada para comprimentos de onda maiores



Adaptado de: (CUSHING *et al.*, 2014)

Entretanto, nos casos onde há forte interação entre as espécies fluorescentes e seus arredores, como é o caso da maioria dos CDs em solventes polares, uma etapa adicional de relaxação pode ocorrer (Figura 19b). Como após o processo de excitação o fluoróforo e o dipolo do solvente não estão mais em equilíbrio, o dipolo do solvente rotaciona para se alinhar com o fluoróforo excitado e reduzir a energia de interação, o que diminui a energia da espécie fluorescente. Como geralmente o tempo de relaxação do solvente e o tempo de vida da espécie fluorescente são da ordem de 10^{-12} s e 10^{-9} s, respectivamente, a relaxação do solvente se completa antes do processo de emissão; logo, a emissão ocorre com energias menores, deslocadas para comprimentos de onda maiores, ou seja, apresentando um *redshift*, e com o alargamento das bandas de emissão em relação ao observado em meio apolar (ou um meio sem interação com a partícula fluorescente). Esse efeito também é denominado de efeito

batocromico ou solvatocromico (DEMCHENKO, 2009).

Ademais, se os processos de relaxação do solvente não forem pelo menos uma ordem de magnitude mais rápidos que o tempo de vida do estado excitado do fluoróforo, os processos de emissão e de redução de energia do estado excitado pelo solvente podem ocorrer simultaneamente, gerando um processo de emissão denominado de tempo-dependente, de maneira que os picos de fluorescência se tornam dependentes do comprimento de onda de excitação, se tornam mais largos e passam a apresentar uma cauda de emissão para comprimentos de onda maiores; a esse efeito é dado o nome de *red-edge effect* (Figura 19c).

O processo de relaxação do solvente pode ser descrito teoricamente em relação à emissão de energia tempo-dependente como

$$U_{em}'(t) = U_{exc}(0) - U_{solv}(t) \quad (\text{Equação 1})$$

onde $U_{em}'(t)$ é o termo referente à emissão de energia tempo-dependente e representa a diminuição da energia dos estados excitados em função do tempo conforme o solvente rotaciona. $U_{exc}(0)$ é a fluorescência que ocorre imediatamente após a excitação, no instante $t = 0$. $U_{solv}(t)$ representa a energia de interação entre a espécie fluorescente e o dipolo do solvente; se essa interação é nula, $U_{em}'(t) = U_{exc}(0)$ e não há ocorrência do *red-edge effect*. A interação solvente-fluoróforo ($U_{solv}(t)$) e o processo de alinhamento dos dipolos pode ser descrita como

$$U_{solv}(t) = \vec{\mu}_{fluo} \cdot \vec{R}(t) \quad (\text{Equação 2})$$

onde $R(t)$ representa o campo racional, contendo as informações eletrodinâmicas de resposta do solvente à excitação do fluoróforos. Essa interação também pode ser descrita em função do dipolo do solvente, dipolo do fluoróforo e a energia dessa interação

$$U_{solv}(t) = U_{solv}(\mu_{fluo}, \mu_{solv}, \Theta(t)) \quad (\text{Equação 3})$$

onde $\Theta(t)$ representa a rotação do solvente a fim de minimizar a energia de interação e, por sua vez, pode ser representado de acordo por um modelo simples de movimento Browniano como

$$\Theta(t) = \Theta_0 e^{-t/\tau_{solv}} \quad (\text{Equação 4})$$

Na maioria dos solventes inorgânicos, o tempo de vida da fluorescência (τ_{fluo}) é muito maior que o tempo de relaxação do solvente (τ_{solv}), ou $\tau_{fluo} \gg \tau_{solv}$, de forma que o pico de emissão sofre apenas um pequeno deslocamento, em uma quantidade fixa, sem o *red-edge effect*, já que

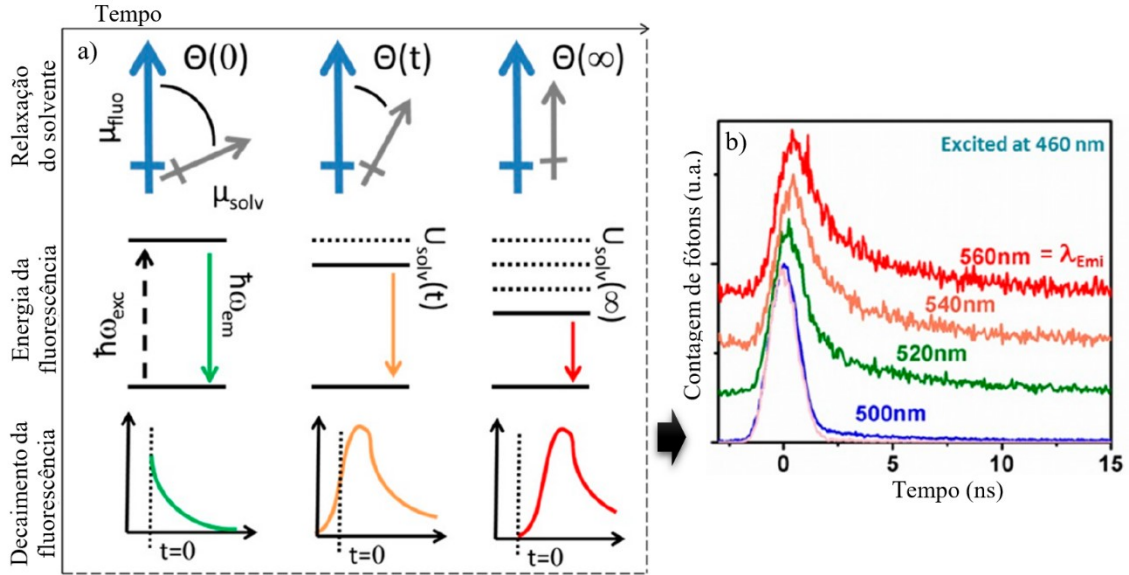
$$U_{em}'(\tau_{fluo}) = U_{exc}(0) - U_{solv}(\infty) \quad (\text{Equação 5})$$

Entretanto, quando $\tau_{fluo} \cong \tau_{solv}$, a tempo-dependência dos estados excitados deve ser levada em consideração pela Equação 1 (CUSHING *et al.*, 2014).

A mudança da energia da emissão de fluorescência com o tempo, $U_{em}'(t)$, pode ser medida experimentalmente por meio de medidas de Fluorescência Resolvida no Tempo (*time-resolved fluorescence*, TRF), que consiste na excitação da amostra por curtos pulsos de luz, tipicamente mais rápidos de que o tempo de decaimento da amostra, e no uso de sistemas de detecção de alta-velocidade que medem o decaimento da intensidade da fluorescência na escala de nanosegundos, permitindo a medida da anisotropia e velocidade de decaimento radiativo das amostras (DEMCHENKO, 2009).

Na análise de TRF para amostras de GO, por exemplo (Figura 20b), quando ocorre a excitação por um feixe de 460 nm uma emissão de fluorescência é detectada imediatamente em 500 nm, em $t = 0$; essa emissão ocorre antes dos fenômenos de solvatação aconteçam, de forma que $U_{em}'(t) = U_{exc}(0)$ e o centro pico de emissão é centralizado em $t = 0$. No entanto, ao se medir a fluorescência emitida em 520 nm para a mesma excitação a 460 nm, a curva de TRF obtida apresenta o mesmo formato, mas se encontra centralizada em um momento t' posterior. Esse comportamento é resultado direto da diminuição da energia da banda de emissão que resulta da interação fluoróforo-solvente, ou seja, da variação de $U_{em}'(t)$ em dependência do tempo, que resulta da ocorrência fenômeno de fluorescência simultâneo à diminuição da energia da banda de emissão (Figura 20a). O mesmo é observado para os decaimentos radiativos medidos em 540 nm e 560 nm, que apresentam o mesmo formato, diferindo apenas pelo seu centro de massa, que se desloca para comprimentos de onda maiores (Figura 20b). Caso $\tau_{fluo} \gg \tau_{solv}$, o pico de fluorescência estaria centralizado em $t = 0$ para todos os comprimentos de onda de emissão, uma vez que todos os elétrons excitados teriam relaxado para a banda limite antes do início da fluorescência.

Figura 20: Efeito da relaxação do solvente sobre os resultados a TRF. (a) o alinhamento do dipolo do solvente com o fluoróforo excitado diminui a energia a da banda limite simultaneamente ao fenômeno de emissão, criando um processo tempo-dependente onde (c) ocorre a emissão em comprimentos de onda maiores ao longo do tempo.



Adaptado de: (CUSHING *et al.*, 2014)

A partir dos dados de TRF e plotagem dos dados de emissão máxima pelo tempo, é possível se calcular $U_{em}'(t)$ e, a partir desse dado, se obter o tempo de vida da solvatação assumindo-se que $\Theta(t)$ segue uma dinâmica Browniana pela função:

$$c(t) = \frac{U_{em}'(\infty) - U_{em}'(t)}{U_{em}'(\infty) - U_{em}'(0)} = \frac{\lambda_{\infty} - \lambda}{\lambda_{\infty} - \lambda_0} = e^{-t/\tau_{solv}} \quad (\text{Equação 6})$$

Cushing e colaboradores (2014) realizaram medidas de TRF para amostras de oxido de grafeno (*graphene oxide*, GO) funcionalizado com grupos oxigenados ($-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$) em meio aquoso a pH 7. A partir dessas medidas, identificou-se que tempo de vida da fluorescência (τ_{flu}) e o tempo solvatação (τ_{solv}) são similares, permitindo a ocorrência do *red-edge effect* para soluções desses materiais.

A Fluorescência estática (observada e medida sob excitação contínua) é o resultado médio em uma escala de tempo longa para os processos de emissão tempo-dependentes, medidos na TRF. Matematicamente, esse processo pode ser representado como a integral no tempo da TRF

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} f(\omega, t) dt \quad (\text{Equação 7})$$

ou pelo espectro de emissão resolvido no tempo (*time-resolved emission spectrum*, TRES)

$$f(\omega, t) = g(\omega - \omega(t))e^{-t/\tau_{fluor}} \quad (\text{Equação 8})$$

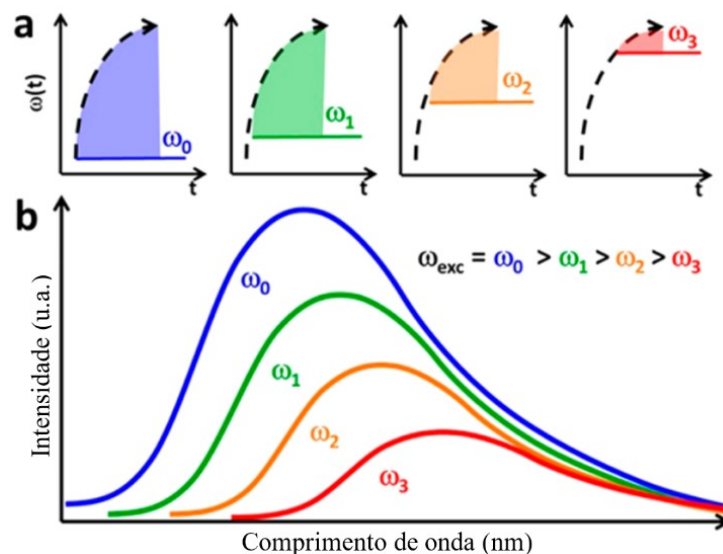
onde se assume que a emissão envolve apenas um decaimento exponencial e que $g(\omega - \omega(t))$ é uma distribuição Gaussiana que representa a forma do espectro de TRF.

A função $g(\omega - \omega(t))$ representa um corte vertical para o tempo, enquanto o decaimento exponencial representa um corte horizontal para a frequência. $F(\omega)$ é a fluorescência medida experimentalmente em um fluorímetro estático, enquanto $f(\omega, t)$ é o que é medida de TRF obtida para cada comprimento de onda. A somatória dos fótons detectados na TRF nos dá a intensidade da fluorescência da medida estática.

Na função $g(\omega - \omega(t))$, $\omega(t)$ está diretamente relacionado à função da Equação 6 e descreve o deslocamento do pico da TRF que resulta do deslocamento da frequência de excitação. Em um solvente apolar, $\omega(t)$ é igual a 0 e a integral da Equação 7 resulta no espectro de emissão estático. Em solvente polar, se $\tau_{fluor} \cong \tau_{sol}$, $\omega(t)$ reflete na integral de F, levando-a a valores de comprimento de onda maiores e criando uma cauda de emissão, que é o *red-edge effect*.

Além de gerar o *red-edge effect*, o termo $\omega(t)$ oferece uma correspondência entre a dinâmica de solvatação e a emissão dependente da excitação, ilustrado na Figura 21.

Figura 21: Efeito da dinâmica de solvatação sobre as medidas de fluorescência estática. (a) Uma mudança na frequência de excitação de ω_0 para ω_1 equivale a mudar o início do tempo da integração da TRF de $\omega(t)$ para $\omega(t')$, o que produz (b) o mesmo espectro de fluorescência estática, reduzido em intensidade e deslocado para comprimentos de onda maiores proporcionalmente a $\omega(t')$.



Adaptado de: (CUSHING *et al.*, 2014)

Consideremos a energia de excitação inicial como $\omega(t=0) = \omega_0$ e que após a excitação inicial a intensidade do pico da TRF varia em função de $\omega(t)$. Essa variação é representada pela seta curva na Figura 21a, que é simplesmente um mapa do pico central do espectro 2D da TRES.

A integral do tempo de $\omega(t)$ é representada pela área sombreada e dá a fluorescência estática pela Equação 7, representada pela curva azul na Figura 21b. Assim, ao se reduzir a energia de excitação, de maneira que ω_1 é menor que ω_0 , a mudança na frequência $\Delta\omega$ é igual a $\omega_0 - \omega_1$, o que é equivalente a fazer

$$\omega(t = 0) = \omega_0 - \Delta\omega = \omega(t') \quad (\text{Equação 9})$$

ou iniciar a integração da Equação 7 em algum instante posterior t' . Contudo que essa variação ocorra dentro do intervalo de correlação linear da TRF, a integração da equação não se altera pelo deslocamento de tempo para t' , uma vez que

$$\begin{aligned} g(\omega - \omega(t')) &= g(\omega - (\omega(t) - \Delta\omega)) \\ &= g(\omega' + \omega(t)) \end{aligned} \quad (\text{Equação 10})$$

que resulta em

$$F(\omega) = \int_{t'}^{\infty} f(\omega, t) dt = \int_0^{\infty} f(\omega', t) dt = F(\omega') \quad (\text{Equação 11})$$

e essa relação não muda para um deslocamento na excitação em (ω') . Isso significa que a integral da Equação 7 resultará na mesma forma espectral para ω' como para ω_0 , mas com intensidade reduzida pela mudança da área sob $\omega(t')$ e deslocada para energias menores por $\Delta\omega$. Dessa forma, a razão $\Delta\lambda_{\text{emissão}}/\Delta\lambda_{\text{excitação}} \cong 1$, resultando em uma relação linear para o *red-edge effect*.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir um catalisador sólido ácido a base de carbono para reações de esterificação a partir da carbonização e sulfonação simultânea da celulose microcristalina (MCC) e da vagem da moringa (VM) e neste processo na fase líquida obter outros subprodutos como açúcares fermentáveis, furfural, hidroximetilfurfural e *carbon dots*.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Determinar as condições reacionais com a melhor eficiência na carbonização e sulfonação simultânea da celulose microcristalina para produção do catalisador ácido através de mudanças da temperatura e tempo de reação;
- ✓ Definir o melhor procedimento para carbonização e sulfonação da MCC e aplicar esta condição para produção dos catalisadores a partir da VM.
- ✓ Caracterizar as propriedades físico-químicas dos materiais produzidos através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e medidas da capacidade de troca iônica (CTI);
- ✓ Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores produzidos em reações de esterificação usando como molécula modelo o ácido oleico em reação com metanol;
- ✓ Investigar o sobrenadante e a água de enxague resultante da separação do catalisador sólido em relação a possíveis subprodutos de elevado valor agregado como açúcares fermentáveis e *carbon dots* com intuito de preparar um fotocatalisador e substâncias para produção de biocombustíveis apontando o potencial uso das frações líquidas e sólidas da reação proposta.
- ✓ Investigar o número de ciclos catalíticos que o SACs pode ser empregado e desenvolver uma metodologia para sua regeneração.
- ✓ Avaliar a conversão dos materiais carbonizados (SACs) por tratamentos físico-químicos para obtenção de CDs, aumentando o número de produtos obtidos pela cadeia de transformação das matérias primas.

CAPÍTULO 2

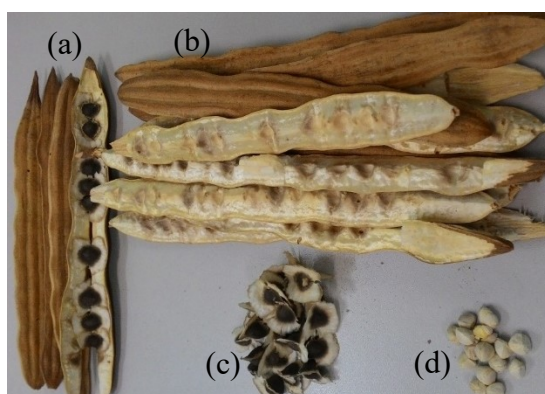
PRODUÇÃO DO CATALISADOR ÁCIDO SÓLIDO

3.1 MATERIAIS

A celulose microcristalina (MCC) utilizada foi da marca Sigma-Aldrich[®], na forma de pó microcristalino com tamanho de partículas de 50 μm .

As Vagens da *Moringa oleifera*, VM, foram provenientes do Laboratório de Energias Renováveis, Materiais e Catálise (LERMAC) como resíduos gerados em pesquisas sobre a produção de biodiesel a partir das suas sementes. Foram utilizadas as vagens maduras após a separação das sementes (Figura 22b). Esse material foi utilizado na forma *in natura*, triturado e separado por peneiras granulométricas com abertura de 270 Mesh (53 μm). Sua composição foi avaliada em trabalhos anteriores do grupo e está apresentada nas Tabelas 3 e 4.

Figura 22: Frutos maduros inteiros da *M. oleifera* (a), Vagens da *M. oleifera* (b), sementes com casca (c) e sementes sem casca (d).



Fonte: O Autor

Tabela 3: Composição química e estrutural da vagem da *Moringa oleifera in natura*

Constituinte	Porcentagem em massa (%)
Umidade	8,4 \pm 0,6
Cinzas	5,9 \pm 0,5
Lignina insolúvel	44,2 \pm 0,8
Hemiceluloses	21 \pm 2
Celulose	34 \pm 2

Fonte: Souza, M.C.G. 2018.

Tabela 4: Porcentagem de extrativos nas vagens da *Moringa oleifera* quantificados com diferentes solventes

Solvente	Porcentagem em massa (%)
Clorofórmio	1,3 ± 0,2
Tolueno:Etanol	4 ± 1
Acetona	2,18 ± 0,06

Fonte: Souza, M.C.G. 2018.

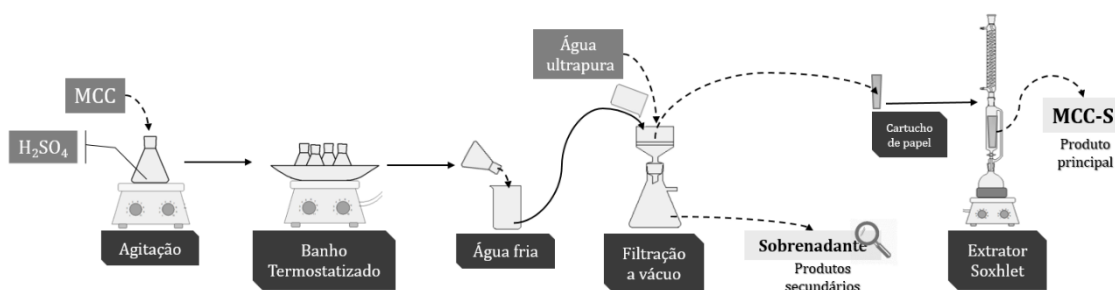
Para os processos de produção e regeneração dos catalisadores foi utilizado ácido sulfúrico concentrado 98% (Êxodo[®]). A quantificação dos sítios ácidos totais foi realizada utilizando soluções de NaCl (Vetec[®]) e NaOH (Dinâmica[®]). Ácido oleico (Dinâmica[®]) e metanol (Vetec[®]) foram utilizados nas reações de esterificação, enquanto heptano (Êxodo[®]) e heptadecanoato de metila (Sigma-Aldrich[®]) foram utilizados na quantificação dos ésteres metílicos nas análises de GC-FID. Etanol e acetona fornecidos pela Dinâmica[®] foram utilizados na recuperação e lavagem do catalisador usado.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Carbonização/Sulfonação da celulose microcristalina

As reações de carbonização/sulfonação foram realizadas inicialmente com a celulose microcristalina (MCC) nas temperaturas de 100, 125, 150 e 175°C, por períodos de 1, 2, 4 e 6 horas, com proporções H₂SO₄:MCC de 20:1 e 10:1 (v:m), seguindo-se o procedimento esquematizado na Figura 22.

Figura 23: Esquema experimental para o processo de carbonização/sulfonação simultâneas da MCC



Os ensaios para produção do catalisador sulfonado a partir da celulose foram realizados em 4 Erlenmeyers de 125 mL aos quais foram adicionadas as quantidades adequadas de H₂SO₄ e submetidos a agitação magnética. Sob o ácido em agitação vigorosa adicionou-se, aos poucos,

a MCC a fim de formar uma suspensão homogênea. As quatro misturas foram levadas simultaneamente para um banho termostático com óleo na temperatura desejada, retirando-se um por vez ao fim dos períodos de 1, 2, 4 e 6 horas.

Após resfriar em bancada por 10 min, cada mistura foi vertida em um béquer contendo 400 mL de água deionizada gelada ($T \approx 8 \text{ }^\circ\text{C}$) sob agitação com bastão de vidro para evitar superaquecimento do material no fundo do béquer. As suspensões foram filtradas a vácuo em funil de Büchner com filtro de papel analítico e lavadas sucessivamente com água deionizada, primeiramente por 3 adições consecutivas de água sobre o material retido no próprio funil, seguindo-se da transferência do material para um béquer com água, agitação com bastão de vidro, e filtração em novo papel de filtro, repetindo-se esse procedimento de três a cinco vezes, até que o filtrado apresentasse o mesmo pH da água deionizada utilizada no enxágue.

Após a última filtração, o sólido foi transferido para uma placa de Petri de massa conhecida, seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h, resfriado em dessecador e pesado para o cálculo do rendimento da produção de catalisador.

Os produtos secos foram submetidos a novas etapas de enxágue, primeiramente por suspensão em água deionizada por 1 h e filtração e, em seguida, por refluxo com água em aparelho Soxhlet. Para isso, os materiais foram transferidos para cartuchos de papel analítico, acomodados dentro do aparelho extrator e lavados por cerca de 6 h (10 ciclos). Esse processo garante a remoção de resíduos de ácido sulfúrico e de grupos sulfônicos fracamente ligados ao material. Ao fim do processo, os cartuchos foram secos em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, resfriados em dessecador sob vácuo e os produtos foram transferidos para frascos de vidro vedados.

Após a determinação das melhores condições reacionais para o processo de carbonização e sulfonação simultânea da MCC, o processo foi repetido sobre o material lignocelulósico *in natura* (vagem da *Moringa oleífera*, VM) para comparação entre as características e propriedades dos materiais obtidos pelo mesmo processo a partir das diferentes matérias primas.

Para os testes catalíticos e demais caracterizações físico-químicas, os catalisadores foram triturados e separados por peneiras granulométricas, sendo utilizada a porção retida entre as peneiras de 170 e 270 Mesh (90-53 μm).

Os efluentes da produção dos catalisadores (sobrenadante e água dos enxágues) foram separados para testes posteriores visando investigar outros subprodutos de interesse como açúcares fermentáveis e *carbon dots*.

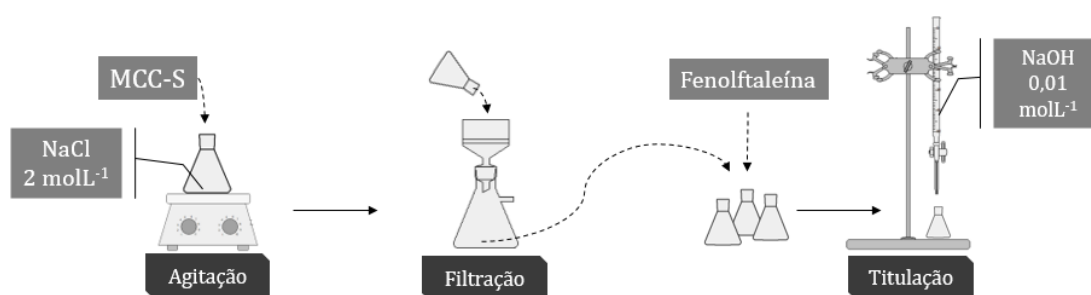
3.2.2 Determinação de Sítios Ácidos Totais (SAT):

Para a determinação da concentração de sítios ácidos nos catalisadores produzidos, foram testadas duas metodologias sugeridas na literatura: a titulação por troca iônica e a titulação de Boehm. Enquanto a primeira metodologia utiliza cloreto de sódio (NaCl) para a remoção dos íons H^+ de todos os sítios ácidos pela sua substituição por íons Na^+ , que são posteriormente quantificados por uma titulação simples com hidróxido de sódio (NaOH), na Titulação de Boehm são utilizadas soluções reagentes de três bases com diferentes graus de basicidade para a neutralização parcial de diferentes sítios ácidos do catalisador, que são quantificados pela retrotitulação das soluções reagentes.

3.2.2.1 Determinação por troca iônica

Para determinação dos SATs por troca iônica seguiu-se o procedimento representado na Figura 23, onde aproximadamente 0,1g de material foi suspenso em 40 mL de NaCl 2 mol L^{-1} , sob agitação por 20 h e filtrado em filtro de papel analítico. Três alíquotas de 10 mL foram tituladas com solução de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em bureta de 10 mL, utilizando fenolftaleína como indicador.

Figura 24: Esquema experimental para determinação de sítios ácidos totais por troca iônica



O cálculo da concentração de SAT foi feito de acordo com a Equação 1:

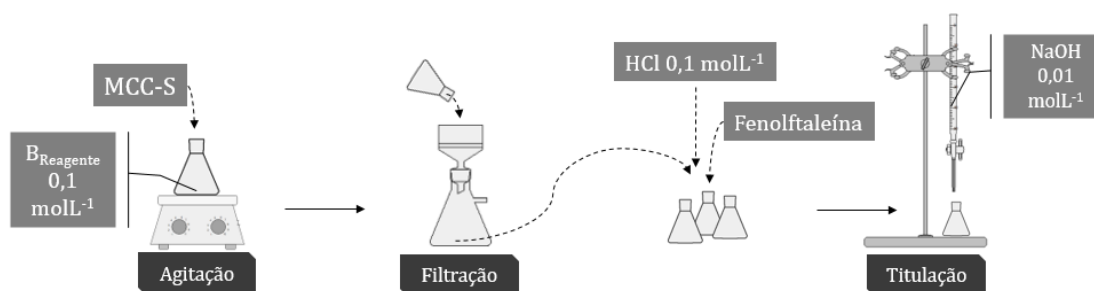
$$[SAT] = \left([B] V_B \frac{V_{Total}}{V_{aliquota}} \right) / m_{amostra} \quad (1)$$

Onde: $[B]$ e V_B são a concentração e volume da base titulante, respectivamente; V_{Total} e $V_{aliquota}$ são o volume total da solução reagente de NaCl e o volume da alíquota titulada; $m_{amostra}$ é a massa de amostra analisada

3.2.2.2 Titulação de Boehm:

Para essa determinação, aproximadamente 0,1 g de material foram transferidos para um Erlenmeyer contendo 40 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (base reagente), mantidos sob leve agitação por 20 h e, em seguida, filtrados com filtro de papel analítico. A solução filtrada foi transferida para um balão de fundo chato de 100 mL e purgada com borbulhamento de argônio (Ar) por 3 h para remoção do CO₂. Aliquotas de 10 mL da solução purgada foram imediatamente transferidas para Erlenmeyers de 125 mL contendo 20 mL de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹ e tituladas em triplicata com solução NaOH 0,1 mol L⁻¹ (também purgada com Ar), utilizando uma bureta de 25 mL e fenolftaleína como indicador. A Figura 24 apresenta um esquema para esse procedimento experimental.

Figura 25: Esquema experimental para a titulação de Boehm, realizada com três diferentes bases reagentes (B_{Reagente} = NaOH, Na₂CO₃ ou NaHCO₃)



A concentração de SAT foi calculada de acordo com a Equação 2:

$$[SAT] = \left(\frac{n_{HCl}}{n_B} [B] V_B - ([HCl] V_{HCl} - [NaOH] V_{NaOH}) \frac{V_B}{V_{aliq}} \right) / m_{amostra} \quad (2)$$

Onde: n_{HCl}/n_B é a razão teórica de neutralização entre o HCl e a base reagente, [B] e V_B correspondem à base reagente, [NaOH] e V_{NaOH} , à base titulante e V_{aliq} corresponde à alíquota reagida com HCl.

Para a determinação parcial dos sítios ácidos fortes e fracos, deve-se repetir o procedimento acima descrito, substituindo-se a base B por carbonato de sódio (Na₂CO₃) e bicarbonato de sódio (NaHCO₃). Como o NaOH consegue neutralizar todos os sítios ácidos, enquanto o Na₂CO₃ neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos e o NaHCO₃ consegue neutralizar apenas os sítios carboxílicos, a partir da diferença dos resultados dessas diferentes titulações pode-se, teoricamente, calcular a concentração de sítios ácidos fortes e fracos no material.

3.2.3 Teste de Catálise: Esterificação de ácidos graxos

Após testes preliminares, determinou-se que as condições ótimas para esterificação utilizando os catalisadores produzidos foram com 6 h de reação e com razão molar metanol:ácido oleico de 20:1. Dessa forma, para a avaliação dos catalisadores, em um balão de fundo redondo, adicionaram-se 5 g de ácido oleico (AO) e 11,34 g de metanol (correspondente à razão molar de 20:1 em relação ao AO). A mistura foi aquecida até 65 °C em refluxo e sob agitação e, após a estabilização da temperatura, 5% em massa de catalisador (em relação à massa de AO, 0,25 g) foram adicionados, iniciando-se a cronometragem do tempo de reação. Ao fim de 6 h de reação a mistura foi filtrada para recuperação do catalisador, separada em evaporador rotativo para recuperação do excesso de metanol e o produto foi seco em estufa a 100 °C por 6 h. Após resfriar, aproximadamente 3-5 mg do produto foram dissolvidas em 450 µL de uma solução 0,500 mg mL⁻¹ de heptadecanoato de metila em n-heptano que foi, em seguida, analisada por Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC-MS) e com Detector por Ionização em Chama (GC-FID) para identificação e quantificação das espécies, respectivamente.

3.2.4 Testes de reuso e regeneração

Ao fim dos testes de esterificação, o catalisador foi recuperado do meio reacional por filtração em funil de placa sinterizada nº 4, enxaguado com água deionizada, etanol e acetona, para remoção dos reagentes e produtos aderidos ao material, e seco em estufa a 80 °C por 12 horas. Após esse processo, cada material foi reutilizado em novas reações de esterificação para análise de sua performance e recuperado novamente seguindo-se os mesmos procedimentos experimentais apresentados.

Após alguns ciclos de reuso, foi testado um processo de regeneração para recuperação da capacidade catalítica dos materiais. Para tal, os catalisadores usados foram misturados em ácido sulfúrico concentrado na proporção 10:1 (v:m) e mantidos sob agitação por 1h. Em seguida, as misturas foram filtradas para recuperação do H₂SO₄ e o material, enxaguado com água em abundância até total remoção do ácido livre e, por fim, enxaguado com uma alíquota de acetona e seco em estufa a 80 °C por 12 horas. Os catalisadores regenerados foram avaliados em mais uma reação de esterificação de ácido oleico de acordo com o procedimento apresentado na seção anterior.

3.2.6 Quantificação de ésteres por CG-FID

Para essa análise, utilizou-se um cromatógrafo a gás da marca Thermo[®], modelo Focus GC, instalado no Laboratório de Ensino de Instrumentação em Química, do Curso de Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP) da UFU, equipado com detector por ionização em chama e coluna capilar com fase estacionária de poli(etilenoglicol), marca Carbowax, 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. As seguintes condições de análise foram empregadas: Temperatura da coluna: 190 °C; volume de injeção: 1 µL; razão *Split*: 1:10; gás de arraste: Hélio; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 250 °C. Tempo de análise: 5 min.

3.2.7 Confirmação da identidade dos ésteres por GC-MS

O equipamento utilizado para esta análise foi um cromatógrafo a gás de marca SHIMADZU modelo GCMS QP2010 SE, com detector espectrométrico de massas e coluna capilar Rtx 05 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano). A análise foi realizada por meio da seguinte programação: Temperatura da coluna: 110 °C - 220 °C (rampa de 8 °C min⁻¹ e isoterma de 6 minutos); volume de injeção: 1 µL; razão *split*: 1:50; gás de arraste: nitrogênio; temperatura do injetor: 220°C; temperatura do detector: 240 °C; temperatura da fonte de ionização 240 °C e energia da fonte de ionização: 70 eV. Tempo de análise: 20 min. O Equipamento está localizado Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

3.2.8 Espectroscopia de Infravermelho – ATR-FTIR

Os espectros de transmissão na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro da marca Agilent Technologies, Modelo Cary 630 FTIR, com módulo ATR, no intervalo de 4000 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

3.2.9 Análise Termogravimétrica – TGA

As estabilidades térmicas dos materiais foram avaliadas em um equipamento da marca TA Instruments, modelo TGA 55. As amostras, com massa de aproximadamente 6 mg, foram colocadas em porta amostras de platina e aquecidas de 25 até 950 °C, sob atmosfera inerte (N₂) e atmosfera oxidante (ar sintético) com fluxo de gás de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

3.2.10 Análise de Difração de Raios-X – DRX

Os difratogramas de Raios-X dos materiais produzidos foram obtidos em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, empregando-se a radiação K α do Cu (1,5406 Å) e filtro de Ni, com 2 θ no intervalo de 5 a 40° e varredura contínua, com velocidade de 2° min⁻¹, operando a uma potência de 40 kV e corrente de 30 mA. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU).

3.2.11 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram adquiridos em um Microscópio Confocal de Raman da marca WITec, modelo Alpha300 R, localizado no Laboratório de Microeletrônica (LME), no Prédio da Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Para execução das medidas, foi utilizando laser verde, em 532 nm, com potência 8 mW e objetiva 50x/ NA 0,7.

3.2.12 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Para a análise de subprodutos da reação foi utilizado um Cromatógrafo Líquido com detecção por arranjo de diodo e índice de refração em série (HPLC/DAD/RID), também localizado no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU. Foi utilizada uma coluna Aminex[®] HPX-87H 300 x 7,8 mm Bio-Rad, como fase móvel, uma solução de H₂SO₄ 5 mmol L⁻¹ com

vazão de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$, temperatura de coluna de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e índice de refração a $35 \text{ }^\circ\text{C}$; no arranjo de diodos foram utilizados dois comprimentos de onda em 210 e 274 nm.

Os compostos monitorados foram o furfural, hidroximetilfurfural (5-HMF), ácido acético, ácido fórmico e os sacarídeos celobiose, glicose, xilose e arabinose, sendo necessária a utilização de curvas analíticas para a quantificação.

Devido as diferentes propriedades químicas dos analitos de interesse foram obtidas curvas com diferentes intervalos para cada um dos analitos. Para os ácidos foi utilizado o intervalo de $0,05 - 1 \text{ g L}^{-1}$ com detecção em 210 nm; para o furfural, o intervalo de $1 - 40 \text{ mg L}^{-1}$ e para o 5HMF, $0,1 - 10 \text{ mg L}^{-1}$, ambos em 274 nm. Os sacarídeos foram determinados pelo índice de refração com intervalo de $0,5 - 10 \text{ g L}^{-1}$.

3.2.13 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fim de se analisar a morfologia e características superficiais dos catalisadores produzidos, foram obtidas imagens em um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo EVO MA10. Amostras dos materiais foram depositadas sobre fita adesiva dupla face de carbono que foi fixada em suporte metálico. A placa metálica foi recoberta com ouro em um *sputter coater* Emitech K500, operando com uma corrente de 5 mA e potência de 50 kV. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU).

3.2.14 Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP)

Para estas medidas foi empregado um analisador de poros e área superficial específica ASAP da Micromeritics, modelo ASAP2020 Plus, localizado no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU. Estas medidas foram obtidas através da adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) a $-195,5 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre amostras dos catalisadores, que foram desgaseificadas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h sob vácuo, previamente à análise.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Testes preliminares para obtenção do catalisador

O primeiro teste foi realizado utilizando uma proporção H₂SO₄:MCC de 10:1 (v:m), e temperatura de 150 °C. Imediatamente após o início do aquecimento, a mistura reacional começou a apresentar coloração preta e evolução de pequena quantidade de gases. Provavelmente devido à razão líquido:sólido relativamente baixa, a liberação dos gases fez com que a mistura formasse uma espécie de espuma, que se expandiu dentro do Erlenmeyer e se tornou sólida até o fim da reação.

Esse comportamento é o mesmo relatado por Dolson e colaboradores (1995) em demonstrações da reação do H₂SO₄ com diferentes amostras de carboidratos, onde se obtiveram “colunas de carbono” (nas palavras dos autores) de diferentes consistências e densidades, a depender do substrato (tipo de carboidrato estudado). Esse fenômeno ocorre pela natureza viscosa da mistura, que dificulta a liberação dos gases e vapores gerados durante reação de desidratação e carbonização. Análises da mistura de gases produzidos indicam o monóxido de carbono (CO) como o produto majoritário, representando até 67% dos gases evoluídos, seguido dos dióxidos de carbono e de enxofre (CO₂ e SO₂), além do vapor de água produzido pela reação exotérmica (DOLSON *et al.*, 1995).

Dessa forma, todas as misturas reacionais de razão 10:1 (v:m) precisaram ser fragmentadas com bastão de vidro para serem transferidas do Erlenmeyer para o béquer com água ao fim do tempo de reação pré-determinado. Após as primeiras lavagens o material, que se apresentava na forma de flocos grandes e macios, foi macerado em almofariz para facilitar a desagregação dos flocos e remoção do ácido. O material macerado apresentava consistência pastosa e foi suspenso em água e filtrado em funil de Büchner com papel analítico repetidas vezes, até obtenção de pH 5. Não se prosseguiu com a lavagem até completa neutralização pois a cada ressuspensão o material se tornava mais fino, dificultando a filtração, e o eluído apresentava coloração mais escura a cada enxágue, indo de amarelo claro a castanho escuro. Por isso optou-se por encerrar essa etapa em pH 5, realizar a secagem do material e enxaguá-lo novamente após a secagem. Não se observaram diferenças visuais nos produtos das reações de 1, 2, 4 ou 6 horas.

Para evitar a formação de espuma e solidificação das misturas reacionais, os ensaios posteriores foram testados com a proporção H₂SO₄:MCC de 20:1 (v:m). Nesse caso as misturas reacionais apresentaram-se viscosas, mas ainda líquidas, ao contrário do observado para as

misturas 10:1 (v:m). Os procedimentos de enxágue do material carbonizado foram repetidos de maneira análoga, com o material final apresentando as mesmas características dos produtos do procedimento anterior.

Os testes com diferentes tempos/temperaturas foram feitos apenas com as misturas na proporção 20:1 (v:m), por produzirem misturas reacionais de manipulação mais fácil. Nesses casos, obteve-se sucesso apenas nas reações realizadas a 125 °C e 150 °C (com os tempos de 1 h, 2 h, 4 h e 6 h de aquecimento), em que as misturas reacionais e os produtos obtidos não apresentaram diferenças visuais entre si.

As misturas reacionais das temperaturas de 125 °C e 150 °C se aglutinaram em flocos macios quando vertidas em água fria, sem conferir qualquer coloração ao sobrenadante da primeira filtração. Mediante os enxágues consecutivos, os flocos se desagregaram produzindo um sólido de granulometria cada vez mais fina, formando uma pasta de aparência argilosa quando drenado, ao passo que o filtrado passou a apresentar coloração amarelada e de intensidade crescente ao longo dos enxágues. Os enxágues também foram encerrados em pH 5 pois, a partir desse ponto, a granulometria do material se tornou fina o suficiente para obstruir os filtros e impossibilitar, também, a separação por centrifugação.

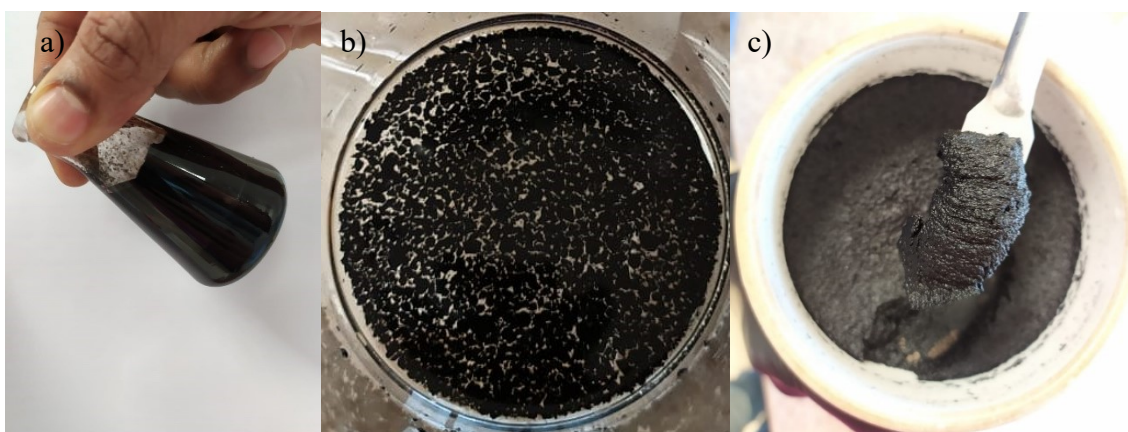
Nas reações realizadas a 100 °C, não se obteve sucesso na produção de sólidos, sendo que as misturas reacionais se apresentaram líquidas e pouco viscosas ao fim dos tempos reacionais e, após a suspensão em água gelada, as soluções não apresentaram qualquer material particulado com granulometria suficiente que possibilitasse a separação por filtração (eluído diretamente por qualquer filtro utilizado, de papel quantitativo ou de placa sinterizada n° 4), ou por centrifugação (a 3500 rpm por 20 min).

Nos testes realizados a 175 °C, as misturas reacionais também apresentaram pouca viscosidade, sendo facilmente vertidas do Erlenmeyer para o béquer com água gelada, onde foi constatada a formação de sólidos. Entretanto, nesse caso, o precipitado obtido era de granulometria muito pequena, entupindo tanto os filtros de papel quanto os de placa sinterizada logo nos primeiros segundos da filtração. Ao se remover a solução dos funis, observou-se uma camada fina, lisa e brilhosa de material impregnado sobre os filtros. A separação também foi testada por centrifugação, igualmente sem sucesso.

Acredita-se que o comportamento observado para os materiais sulfonados a 125 °C e 150 °C, ao se verter as misturas reacionais em água, seja resultado da carbonização apropriada da celulose e à presença de grupos sulfônicos impregnados no material, o que não foi alcançado com as demais temperaturas (100 °C e 175 °C).

Os materiais que alcançam carbonização adequada, mesmo com a presença de grupos hidrofílicos como $-OH$ e $-COOH$ inerentes às suas estruturas e os grupamentos $-SO_3H$ adquiridos na sulfonação, apresentaram baixa solubilidade em água sendo prontamente aglutinados em meio aquoso. Segundo TAO e colaboradores (2015) catalisadores ácidos à base de carbono são facilmente obtidos a partir de várias matérias-primas, apresentam fortes grupos ácidos e propriedades hidrofóbicas (TAO *et al.*, 2015). Assim, assume-se que os processos de carbonização e/ou sulfonação nas temperaturas fora do intervalo de 125-150 °C tenham sido inadequadas ou, pelo menos, insuficientes para proporcionar esse efeito de agregação e precipitação em meio aquoso. Na Figura 25 estão apresentadas imagens de algumas das etapas do processo da obtenção do SAC sulfonado a partir da MCC.

Figura 26: Etapas da carbonização/sulfonação da MCC. Mistura reacional de MCC + H_2SO_4 após aquecimento (a); mistura reacional precipitada em água (b), e MCC-S após o enxágue e filtração (c)



Fonte: O Autor

Diversos trabalhos analisaram o efeito das condições de sulfonação de materiais carbonáceos sobre as características do material, sendo um consenso entre os resultados obtidos o fato de que a temperatura tem papel determinante no grau de sulfonação do produto, seja ela realizada em materiais previamente carbonizados, ou pela sulfonação direta de materiais grafiticos, lignocelulósicos ou carboidratos. De maneira geral, dentre os trabalhos apresentados na literatura, a temperatura ideal para sulfonação de materiais de carbono amorfo fica no intervalo de 100-150 °C, sendo que temperaturas muito elevadas são tão prejudiciais ao processo de sulfonação quanto temperaturas abaixo do ideal.

Por sua vez, quanto ao tempo de sulfonação, a maioria dos trabalhos mostra que, inicialmente, a uma determinada temperatura, o aumento do tempo de reação tem uma relação quase linear com o aumento do número de grupos sulfônicos impregnados no produto. Após

um determinado período, no entanto, a quantidade desses grupos funcionais atinge um platô e a concentração desses sítios não se altera mais com o tempo.

Outrossim, assumindo-se que a reação de sulfonação, no contexto desse trabalho, se trata da inserção dos grupos sulfônicos em estruturas grafíticas, é necessário considerar o processo de carbonização e a influência das condições reacionais nesse processo. Como a reação de carbonização nas temperaturas de 125 °C e 150 °C ocorre de forma satisfatória, possivelmente esta condição também favorece a sulfonação do produto carbonizado, de tal modo que o material sólido obtido apresente grupos sulfônicos em sua estrutura.

Pelas características observadas para os produtos das demais reações, pode-se afirmar que a temperatura de 100 °C não foi suficiente para proporcionar a carbonização da celulose nem após 6 h de reação, já que as soluções dessas misturas reacionais passaram sem dificuldade pelos sistemas de filtração, assim como ocorre com suspensões de MCC não modificada. Por sua vez, as reações realizadas a 175 °C, parecem ter proporcionado uma carbonização considerável, produzido um material grafítico finamente dividido que obstruiu todos os filtros utilizados. Pelo fato desse material não ter apresentado floculação em meio aquoso, como as reações a 125 °C e 150 °C, acredita-se que essa temperatura tenha proporcionado um menor grau de sulfonação.

A partir desses resultados foram planejados novos experimentos para produção dos catalisadores empregando as temperaturas de 125 °C e 150 °C utilizando tempos inferiores a 1 h; no entanto, em nenhum desses testes se obteve sucesso. As misturas reacionais mantidas nestas temperaturas por 15 min e 30 min, não produziram qualquer sólido que pudesse ser recuperado nas etapas de enxágue, assim como ocorreu para os testes com temperaturas menores.

Para os casos em que se obteve sucesso na produção de sólido ($T = 125\text{ °C}$ e 150 °C , com t superior a 1 h), ao fim do último enxágue, os materiais apresentaram uma consistência pastosa quando filtrados até remoção total da água. Essa pasta, uma vez seca, diminuiu consideravelmente de volume, formando blocos de material compactos e duros, (*pellets*) de difícil maceração. Para contornar esse problema e produzir um material de menor granulometria e mais homogêneo, tentou-se uma modificação na etapa final da lavagem. Na última filtração, ao invés de se drenar toda a água e levar a pasta resultante para secagem, optou-se por apenas diminuir o volume da mistura, e transferir o material ainda em suspensão líquida para a placa de Petri para secagem. Nesse caso, após a secagem se obteve um material na consistência de flocos menores e quebradiços (Figura 27), que puderam ser facilmente macerados para a produção de um pó fino.

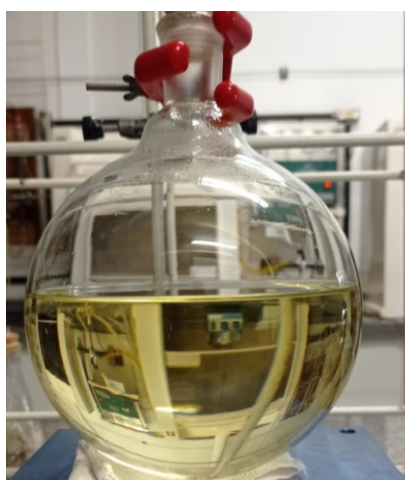
Figura 27: MCC-S seca, em flocos, logo após a produção (a) e macerada (b)



Fonte: O Autor

Todos os sólidos obtidos após a secagem foram lavados conforme o descrito no procedimento experimental. Após a primeira suspensão dos materiais em água deionizada sob agitação por 1 h, a mistura passou a apresentar $\text{pH} \approx 2$. Ao filtrar-se o material e repetir o procedimento mais duas vezes não houve mudança no pH (medido com fitas indicadoras de pH). Os materiais foram então lavados em Soxhlet, onde a água de lavagem passou a apresentar coloração levemente amarelada ao fim do processo, como pode ser observado na Figura 28.

Figura 28: Fase aquosa após o enxágue do catalisador em extrator soxhlet



Fonte: O Autor

A escolha pelo enxágue em aparelho Soxhlet se deu tanto para garantir a remoção total de resíduos de H_2SO_4 dos sólidos, já que não foi possível garantir a neutralização do material durante sua primeira lavagem, quanto para a remoção de sítios sulfônicos fracamente ligados ao material. Como demonstrado em alguns trabalhos, como o de Mendaros e colaboradores (2020), o enxágue em Soxhlet e a remoção desses sítios ácidos fracamente ligados, embora

possa diminuir a capacidade ácida inicial do catalisador, pode garantir um material mais estável e que apresenta menos diferenças de desempenho ao longo dos ciclos de reuso (MENDAROS *et al.*, 2020).

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados para o rendimento mássico da produção de catalisador para os primeiros testes.

Tabela 5: Rendimentos mássicos de catalisador obtidos nos testes iniciais com a MCC

$t_{\text{reação}} \text{ (h)}$	Rendimento (%)		
	150 °C/10:1	150°C/20:1	125°C/20:1
1	54	57	55
2	55	56	61
4	53	51	75
6	54	53	61

Com base nos resultados preliminares de rendimento mássico das reações de carbonização/sulfonação e nos resultados das caracterizações que serão discutidas a seguir, principalmente os referentes à quantificação de sítios ácidos, escolheu-se a temperatura de 125°C para a produção dos materiais a serem utilizados nos testes de catálise e demais ensaios. Dessa forma, realizaram-se produções da MCC-S em replicatas a fim de se analisar a reprodutibilidade no rendimento mássico obtido a cada reação de carbonização/sulfonação. Além disso, utilizando-se das mesmas condições reacionais, realizou-se a produção do catalisador a partir do resíduo de biomassa (vagens de *Moringa oleífera*, VM), denominado VM-S, de maneira a se comparar as propriedades e características dos SACs produzidos a partir de material celulósico e lignocelulósico através da carbonização e sulfonação simultâneas desses materiais.

A Tabela 6 apresenta os dados referentes a média e desvio padrão do rendimento mássico da obtenção da MCC-S e VM-S a 125 °C e com ácido sulfúrico na proporção 20:1 (v:m). Como na maioria dos resultados apresentados a seguir a única variável na obtenção dos produtos é o tempo de reação, os mesmos serão nomeados com a sigla referente ao material (MCC-S ou VM-S) seguida do número que representa o tempo de reação (1, 2, 4 ou 6). Em outros casos, onde forem comparados materiais obtidos em diferentes condições de temperatura e proporção de reagentes, essas condições serão indicadas.

Tabela 6: Média e desvio padrão para os rendimentos da carbonização/sulfonação da MCC e VM realizadas a 125 °C com proporção de H₂SO₄ de 20:1 (v:m) por 1, 2, 4 e 6 h

Replicata	Rendimento (%)					\bar{X}	sd
	1	2	3	4	5		
MCC-S1	64	61	62	62	63	62	± 1
MCC-S2	62	64	65	62	61	61	± 2
MCC-S4	62	61	61	59	60	60	± 1
MCC-S6	63	61	63	64	62	62	± 1
VM-S1	52	55	57	57	56	55	± 2
VM-S2	56	53	56	57	53	55	± 2
VM-S4	55	56	53	54	54	54	± 1
VM-S6	55	57	56	56	57	56	± 1

A partir desses resultados conclui-se que o aumento do tempo de reação de 1 para 6 horas não proporciona diferenças significativas entre as quantidades de catalisador produzido nas condições estudadas e que o desvio entre as replicatas é relativamente pequeno, de até 2%, indicando boa reprodutibilidade do processo. Entretanto, nota-se que os rendimentos de material produzido a partir do material lignocelulósico são menores que os obtidos com a celulose microcristalina, chegando a 10%, se consideradas as médias e desvios padrão. Essa diferença pode ser justificada justamente pelas diferenças de composição das matérias primas, uma vez que enquanto a MCC é composta apenas de sacarídeos, que passam pelo processo de carbonização e são convertidos no material grafítico, enquanto a VM possui outros componentes além da celulose, como extrativos e lipídeos que provavelmente são degradados pelo ácido sulfúrico e não contribuem para a composição final do produto carbonáceo. Porém, tendo em vista que o material lignocelulósico é composto por frações de celulose e hemiceluloses que somam aproximadamente 55 % da sua massa (vide Tabela 3) e que a celulose pura (MCC) resulta em rendimentos de aproximadamente 60 % de material carbonizado, os rendimentos obtidos para a VM indicam que a fração lignínica do material também deve passar por processos de carbonização e contribuir para a composição final do catalisador.

3.3.2 Determinação da concentração de Sítios Ácidos Totais [SAT]

Na titulação de Boehm, a princípio realizada apenas com a MCC-S, foram feitas tentativas iniciais utilizando NaOH 0,01 e 0,02 mol L⁻¹ como soluções de base reagente, mas em ambos os casos ocorreu a neutralização total da solução, até acidificação a pH 5, não restando base para ser retrotitulada, e as soluções passaram a apresentar coloração levemente acinzentada. Dessa forma, optou-se pela solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ para os ensaios, com a qual se obteve a neutralização do catalisador.

No entanto, todas as misturas passaram a apresentar coloração escura ao fim dos períodos de neutralização, indicando dissolução do material. O mesmo ocorreu quando foram utilizadas as soluções de Na_2CO_3 e NaHCO_3 como base reagente.

Entre os materiais suspensos em solução de NaCl 2 mol L^{-1} , nenhum passou a conferir cor à solução reagente ao fim do período de 20 h sob agitação.

Os resultados das titulações estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Concentração de sítios ácidos totais obtidos através da titulação e Boehm e por troca iônica

Amostra	Titulação de Boehm		Titulação por Troca iônica	
	\bar{X} [SAT] (mmol g^{-1})	Sd	\bar{X} [SAT] (mmol g^{-1})	Sd
MCC-S				
20:1/125°C/1h	13,01	0,2	1,31	0,01
20:1/125°C/2h	14,67	0,0	1,29	0,02
20:1/125°C/4h	13,50	0,0	1,21	0,02
20:1/125°C/6h	13,17	0,0	1,24	0,01
10:1/150°C/1h	16,71	0,2	1,18	0,01
10:1/150°C/2h	16,11	0,2	1,18	0,01
10:1/150°C/4h	14,19	0,2	1,14	0,01
10:1/150°C/6h	14,23	0,3	1,14	0,0
20:1/150°C/1h	14,88	0,0	1,07	0,01
20:1/150°C/2h	15,72	0,0	1,16	0,02
20:1/150°C/4h	14,62	0,2	1,15	0,02
20:1/150°C/6h	17,80	0,2	1,14	0,02
VM-S				
20:1/125°C/1h	-	-	1,40	0,01
20:1/125°C/2h	-	-	1,26	0,01
20:1/125°C/4h	-	-	1,29	0,01
20:1/125°C/6h	-	-	1,32	0,01

Analisando os resultados para as amostras de MCC-S, nota-se que a diferença dos resultados obtidos pelas duas metodologias, a titulação de Boehm e a por troca iônica, diferem em um fator de 10 vezes, sendo os maiores aqueles obtidos pela primeira metodologia. Essa diferença se deve provavelmente à dissolução do material na solução reagente de NaOH , que proporcionou a liberação de sítios sulfônicos ácidos que não estariam disponíveis no material sólido. Dessa forma, a titulação por troca iônica pode ser considerada a melhor abordagem para caracterização desses materiais.

Nota-se também que para as amostras de MCC-S as concentrações de sítios ácidos obtidas para todos os materiais pela titulação por troca iônica ficaram entre 1,1 e 1,3 mmol g^{-1} , sendo que os materiais produzidos a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram os maiores valores, todos acima de 1,2 mmol g^{-1} , o que não é uma diferença muito significativa, porém, demonstra que essa temperatura já é suficiente para obtenção de um catalisador com a maior concentração

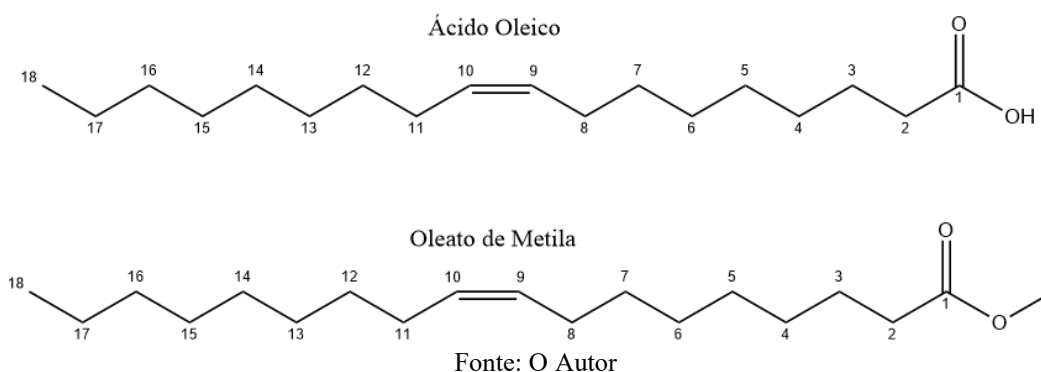
de sítios ácidos possível, dentro das condições estudadas. Quanto aos tempos de produção, também pode-se concluir que o menor tempo de sulfonação (1 hora) já é o suficiente para a obtenção de, pelo menos, a mesma quantidade de sítios ácidos obtidos com o maior tempo de sulfonação (6 horas).

Para as amostras de VM-S foram obtidos resultados similares através da titulação por troca iônica, sendo que a [SAT] para esses materiais são comparáveis às apresentadas para os materiais de MCC-S produzidos nas mesmas condições e a maior acidez também sendo apresentada pelo material produzido com apenas 1 hora de reação. Esses resultados são superiores aos obtidos por Flores e colaboradores para a carbonização e sulfonação simultâneas do bagaço de cana-de-açúcar a 150 °C por 8 h (vide Tabela 1), ou ainda, superiores ou muito próximos aos resultados obtidos para alguns catalisadores produzidos a partir de diferentes materiais celulósicos ou lignocelulósicas pelo método tradicional de carbonização e sulfonação em duas etapas (vide Tabela 2).

3.3.4 Testes de catálise, reuso e regeneração dos catalisadores

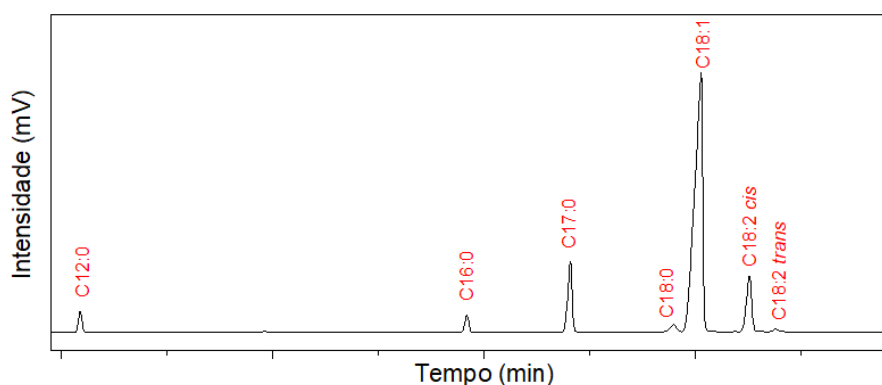
Para os testes de atividade catalítica, realizou-se o procedimento descrito no item 3.2.3 utilizando os catalisadores MCC-S e VM-S produzidos a 125 °C com razão 20:1 (v:m). Cada material foi testado em triplicata e, após o fim da reação, separados do meio reacional, enxaguados com etanol e acetona, secos em estufa a 80 °C e reutilizados em novos ciclos reacionais. Os catalisadores MCC-S foram regenerados com H₂SO₄ concentrado após o terceiro ciclo reacional, enquanto os materiais VM-S, por apresentarem uma queda maior na capacidade catalítica já no primeiro reuso, foram submetidos ao processo de regeneração após o segundo ciclo reacional. A Figura 29 apresenta a molécula modelo utilizada para os testes de catálise, o ácido oleico (C18:1) e o produto esperado, o oleato de metila.

Figura 29: Estruturas químicas do Ácido oleico e do Oleato de metila



A Figura 30 apresenta um exemplo de cromatograma obtido em GC-FID para a análise dos produtos da esterificação, nos quais detectou-se a presença de picos adicionais aos esperados, que seriam os referentes ao oleato de metila, produto da esterificação do AO, e ao heptadecanoato de metila, padrão interno inserido nas amostras para fins de quantificação do produto.

Figura 30: Exemplo de cromatograma obtido na quantificação de ésteres metílicos por análise em GC-FID



Através da análise cromatográfica com detector de massas, os picos adicionais foram identificados como sendo de produtos da esterificação de AG de cadeia carbônica menor que a do ácido oleico (C18:1), como os ácidos dodecanóico (C12:0) e hexadecanóico (C16:0), ou AG com mesmo número de carbonos do produto principal mas com diferença no número de saturações, sendo os produtos da conversão do ácidos esteárico (C18:0), e linoleico (C18:2); no caso dessa última espécie, ainda foram identificados isômeros *cis* e *trans*. Tais substâncias são provenientes do próprio processo de obtenção do ácido oleico, que envolve a hidrólise de óleos vegetais e a destilação a vácuo para separação dos diferentes ácidos graxos. A Tabela 8 apresenta os teores de ésteres totais obtidos ao fim de cada reação utilizando os catalisadores MCC-S, quantificados a partir da análise do produto em GC-FID, utilizando o heptadecanoato de metila como padrão interno. Os mesmos resultados são representados graficamente na Figura 31.

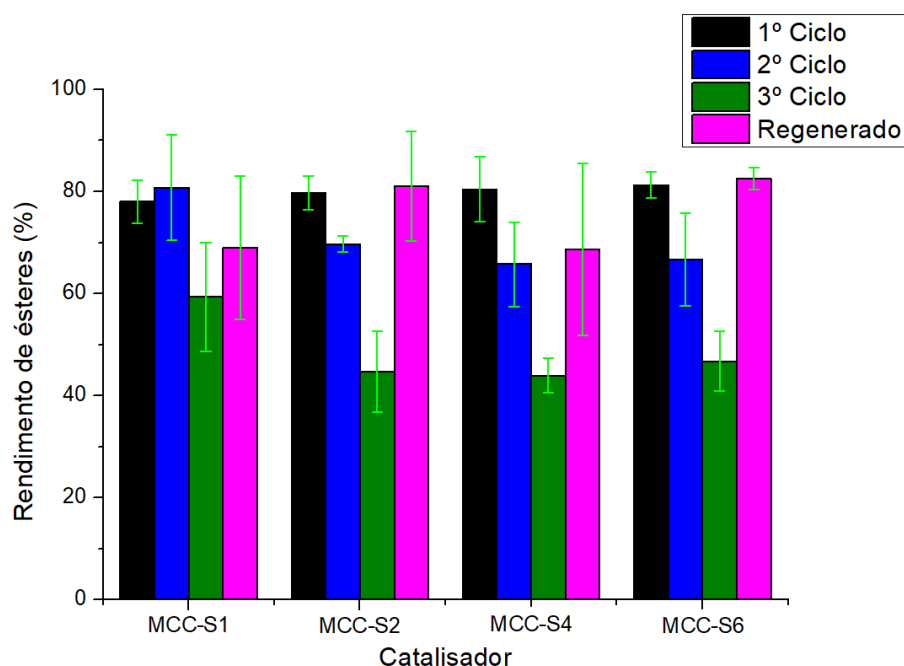
Analisando-se os dados compilados na Figura 31, nota-se que os catalisadores MCC-S obtidos com os diferentes tempos de carbonização/sulfonação apresentam desempenhos iniciais similares, com rendimentos de esterificação variando, em média, de 79 % a 81 %. Com exceção do material MCC-S1, todos os catalisadores apresentam a mesma tendência de queda de capacidade catalítica ao serem reutilizadas em ciclos consecutivos, inclusive apresentando rendimentos reacionais semelhantes, entre 65 % - 68 % no segundo ciclo, entre 44 % - 47 % no

terceiro ciclo, em média. Por sua vez, o catalisador MCC-S1 apresenta um aparente aumento da capacidade catalítica ao ser reutilizado em um segundo ciclo reacional, mas que diminui ao terceiro ciclo seguindo a tendência dos demais materiais, embora o rendimento médio obtido seja ligeiramente maior que apresentado pelos outros catalisadores, superior a 59 %.

Tabela 8: Rendimentos de ésteres totais obtidos empregando os materiais MCC-S produzidos com 1, 2, 4 e 6 horas de reação a 125 °C com proporção H₂SO₄:MCC de 20:1 (v:m). Condições de esterificação: carga de catalisador = 5 %; razão molar metanol:AG = 20:1, T = 65 °C; t = 6h

Catalisador	Replicatas			\bar{X}	sd	
	1	2	3			
1º Ciclo	MCC-S1	83	75	77	78	4
	MCC-S2	84	77	78	80	3
	MCC-S4	87	75	79	80	6
	MCC-S6	84	79	81	81	3
2º Ciclo	MCC-S1	84	89	69	81	10
	MCC-S2	72	69	64	68	4
	MCC-S4	56	71	67	65	8
	MCC-S6	56	72	72	67	9
3º Ciclo	MCC-S1	72	54	52	59	11
	MCC-S2	53	37	45	45	8
	MCC-S4	48	41	43	44	3
	MCC-S6	53	41	46	47	6
Regenerado	MCC-S1	85	62	60	69	14
	MCC-S2	88	69	86	81	11
	MCC-S4	77	49	80	69	17
	MCC-S6	81	85	81	83	2

Figura 31: Rendimentos de ésteres totais obtidos empregando os materiais MCC-S produzidos com 1, 2, 4 e 6 horas de reação a 125 °C com proporção H₂SO₄:MCC de 20:1 (v:m). Condições de esterificação: carga de catalisador = 5 %; razão molar metanol:AG = 20:1, T = 65 °C; t = 6h



Mediante à regeneração do material catalítico, realizada com H₂SO₄ concentrado após o terceiro ciclo reacional, todos os materiais apresentam aumento da sua capacidade catalítica, sendo menores para os catalisadores MCC-S1 e MCC-S4 se avaliadas as médias dos rendimentos das reações de esterificação, mas que se levados em consideração os desvios padrão obtidos para as reações em triplicata, podem ser considerados semelhantes entre si e comparáveis à capacidade catalítica inicial, apresentada pelos materiais no seu primeiro uso.

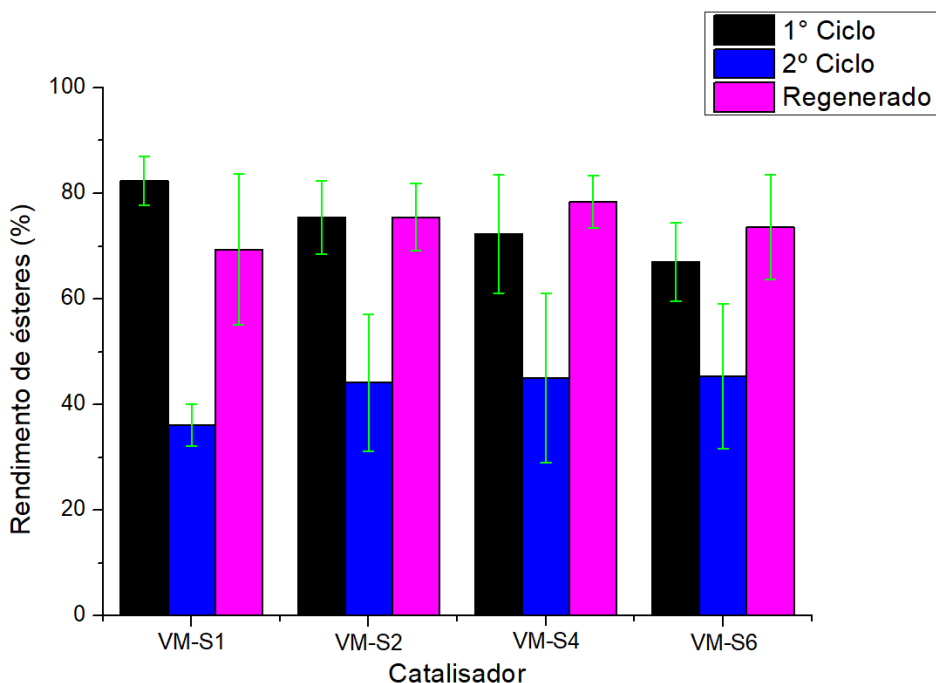
Um pequeno desvio entre os resultados de diferentes experimentos é esperado já que a reação se trata de um equilíbrio químico e muitos fatores podem influenciar a sua evolução, como oscilações de temperatura e do ritmo de agitação, eventual perda de metanol por evaporação ou até a entrada de pequenas quantidades de umidade no sistema reacional. Entretanto, nota-se que o desvio padrão de alguns experimentos é consideravelmente elevado e além disso, a tendência observada é que esses desvios aumentam ao longo das etapas de reuso dos catalisadores, incluindo o uso dos materiais regenerados. Esse comportamento pode indicar que processos de desgaste e desativação dos catalisadores, bem como a sua regeneração, ocorrem de maneira heterogênea nos materiais podendo, inclusive, serem influenciadas pelas mesmas variáveis supramencionadas que afetam os rendimentos das reações.

A Tabela 9 e a Figura 32 apresentam os resultados obtidos para os mesmos experimentos realizados utilizando-se os catalisadores VM-S.

Tabela 9: Rendimentos de ésteres totais obtidos empregando os materiais VM-S produzidos com 1, 2, 4 e 6 horas de reação a 125 °C com proporção H₂SO₄:VM de 20:1 (v:m).
Condições de esterificação: carga de catalisador = 5 %; razão molar metanol:AG = 20:1, T = 65 °

Catalisador	Replicatas			\bar{X}	sd	
	1	2	3			
1º Ciclo	VM-S1	86	84	77	82	5
	VM-S2	81	78	68	75	7
	VM-S4	76	81	60	72	11
	VM-S6	73	70	59	67	7
2º Ciclo	VM-S1	34	41	34	36	4
	VM-S2	45	57	31	44	13
	VM-S4	34	65	37	46	17
	VM-S6	59	46	31	45	14
Regenerado	VM-S1	78	77	53	69	14
	VM-S2	76	82	69	76	6
	VM-S4	82	80	73	78	5
	VM-S6	62	78	80	74	10

Figura 32: Rendimentos de ésteres totais obtidos empregando os materiais VM-S produzidos com 1, 2, 4 e 6 horas de reação a 125 °C com proporção H₂SO₄:VM de 20:1 (v:m). Condições de esterificação: carga de catalisador = 5 %; razão molar metanol:AG = 20:1, T = 65 °C; t = 6h



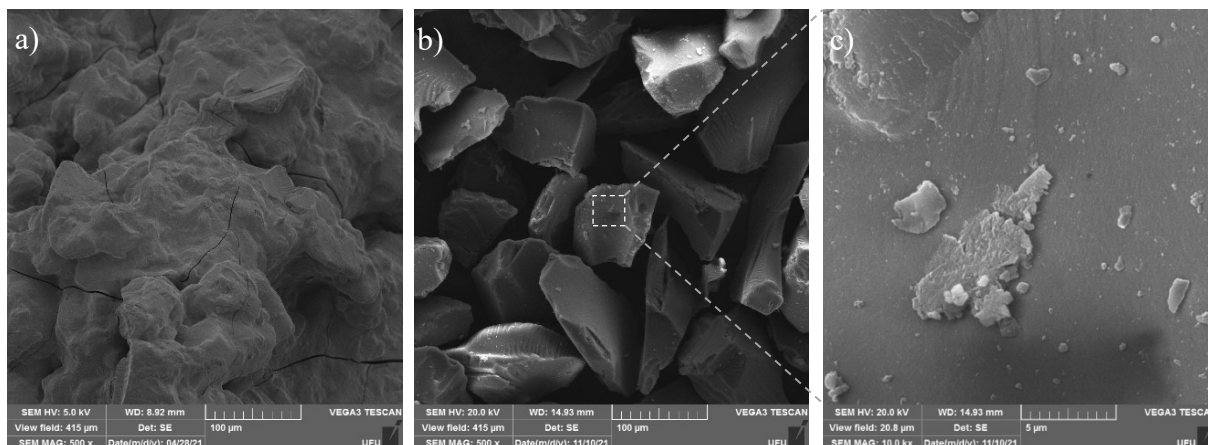
Os dados apresentados na Figura 32 demonstram que, diferentemente do observado para os catalisadores produzidos a partir da celulose microcristalina, o tempo empregado na etapa de carbonização/sulfonação do material lignocelulósico aparentemente influencia na capacidade catalítica inicial do material, sendo que quanto maior o tempo empregado nessa etapa, menor foi a capacidade catalítica observada para o material, com rendimentos médios de reação caindo de 82 %, para o VM-S1, a 67 %, para o VM-S6.

Entretanto, ao serem reutilizados, os todos os materiais apresentam uma queda considerável de capacidade catalítica, apresentando rendimentos médios de reação de no máximo 45 %, sendo que a tendência anterior se inverte e o material VM-S1 passa a apresentar o menor valor de rendimento médio de esterificação. Por isso, efetuou-se o processo de regeneração desses materiais após o segundo ciclo catalítico, a partir do qual todos os materiais apresentaram rendimentos de reação comparáveis aos obtidos durante seu primeiro uso, com exceção do catalisador VM-S1, que apresentou capacidade catalítica um pouco menor que a inicial

3.3.5 Morfologia e Porosidade

As micrografias obtidas para as amostras dos catalisadores (Figura 33) revelam estruturas compactas, de formas irregulares e sem a presença de macroporos ou canais.

Figura 33: Micrografias obtidas para amostras de catalisador recém produzido com magnificação de 500x (a) e após a maceração com magnificações de 500x (b) e 10 000x (c)



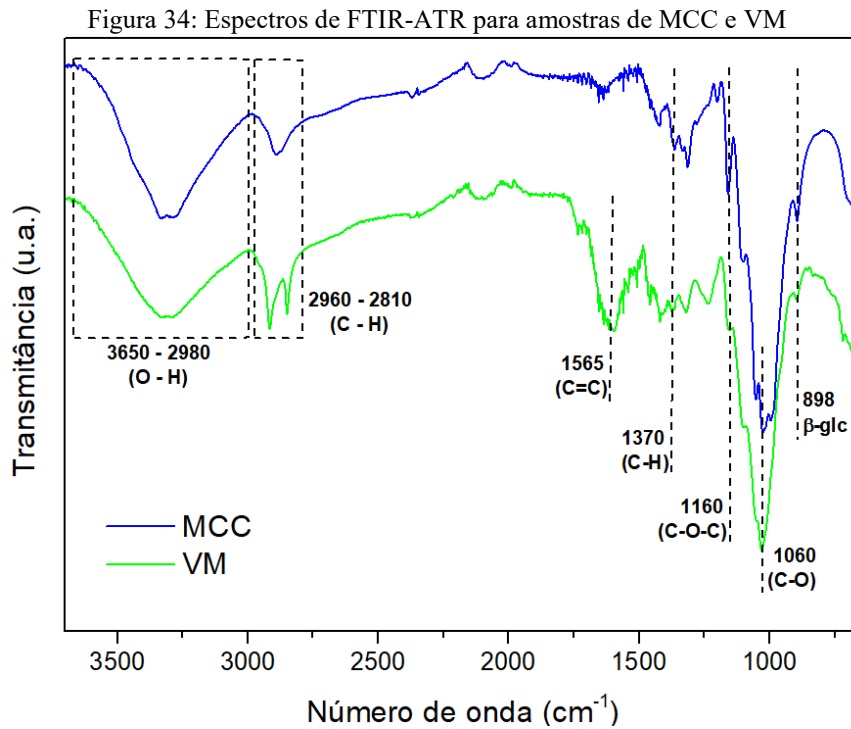
As análises de BET realizadas resultaram em valores negativos para os dados de área superficial e tamanho de poros, o que ocorre pela dificuldade do equipamento em adquirir esses dados quando a quantidade de amostra é pequena e/ou quando a mesma apresenta área superficial pequena. Dessa forma, pelos resultados de micrografia e BET, pode-se assumir que as estruturas formadas não contam com a presença de macroporos ou microporos.

3.3.6 Espectroscopia de Infravermelho

Nas Figuras 33 e 34 estão apresentados os espectros de infravermelho obtidos das matérias primas e dos catalisadores produzidos a partir de cada uma delas.

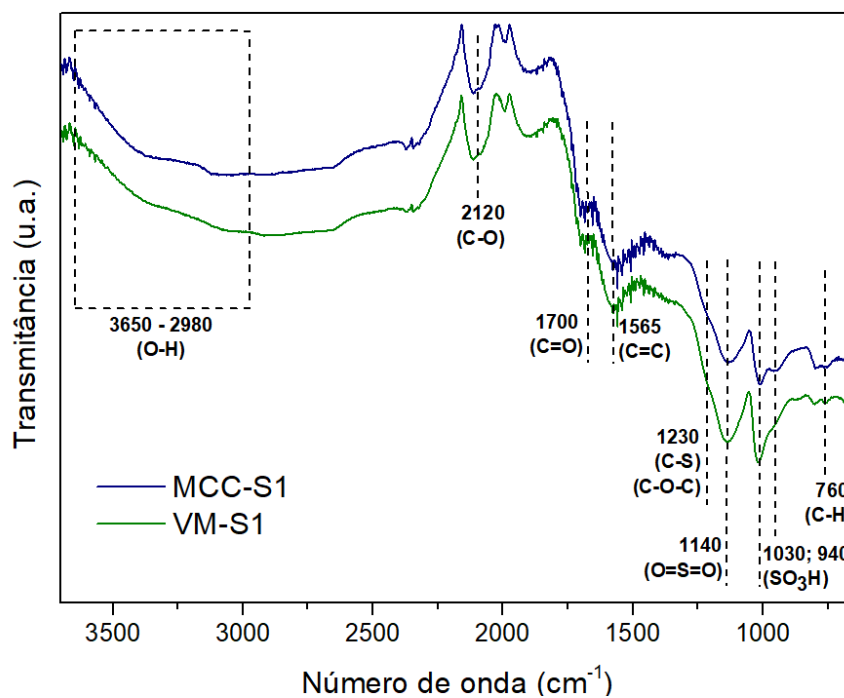
Os espectros das matérias primas (Figura 34) são similares entre si, com um perfil comum para materiais celulósicos, sendo a diferença mais significativa a banda apresentada na região de 1565 cm^{-1} para amostra de VM, associada às vibrações de anéis aromáticos, nesse caso, das frações de lignina do material. Ambos os espectros apresentam uma banda larga na região $3650\text{--}2980\text{ cm}^{-1}$, associada ao estiramento O-H de grupos hidroxila presentes na estrutura dos materiais e, possivelmente, em moléculas de água adsorvida; em 1160 cm^{-1} e 898 cm^{-1} estão presentes bandas associadas, respectivamente, as ligações C-O-C da estrutura dos sacarídeos e das ligações β -glicosídicas da celobiose; e, em 1060 cm^{-1} observa-se uma banda intensa,

associada a ligações C-O de funções éter e álcool secundário, presentes no esqueleto celulósico e também nos componentes da lignina (ADEBAJO; FROST, 2004) (ABDERRAHIM *et al.*, 2015).



Por sua vez, na Figura 35 espectros obtidos para as amostras de catalisador.

Figura 35: Espectros de FTIR-ATR obtidos para amostras de MCC-S e VM-S



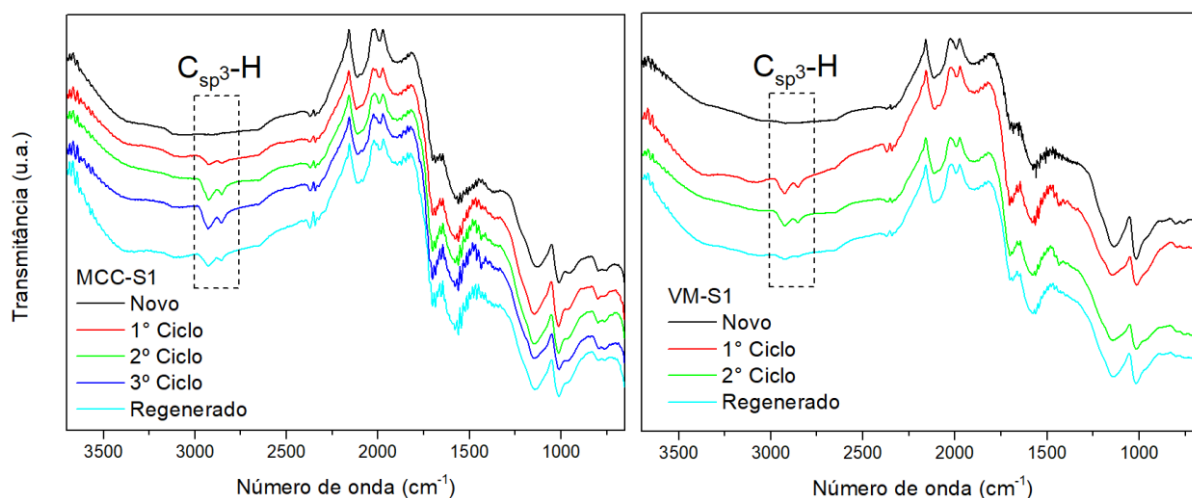
Os espectros dos produtos da carbonização/sulfonação se mostraram similares, independentemente da matéria-prima utilizada e das condições reacionais de produção, apresentando o mesmo perfil reportado em diversos trabalhos da literatura acerca da produção de SAC através da carbonização e sulfonação de sacarídeos ou biomassa.

Nos espectros de FTIR obtidos para os catalisadores observa-se a presença de uma banda na região 1565 cm^{-1} referente ao estiramento C=C de estruturas aromáticas e, em 760 cm^{-1} , uma banda pouco intensa referente à deformação fora do plano de ligações C-H de anéis aromáticos, indicando o sucesso da carbonização dos materiais para produção da estrutura gráfica (ADOLFSSON; HASSANZADEH; HAKKARAINEN, 2015).

É possível identificar, também, a presença de grupos oxigenados pelas bandas nas regiões de $3650\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento –OH; em 2120 cm^{-1} , referente a ligações C-O e, em 1700 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O, que indicam a presença de funções de ácido carboxílicos e álcool na superfície do material. Por volta de 1230 cm^{-1} , percebe-se uma pequena banda, que pode ser associada à ligação C-S, referente aos grupos sulfônicos adicionados à estrutura carbônica ou, então, referente à ligações epóxi C-O-C presente na estrutura original da celulose, nos intermediários da carbonização/sulfonação ou resultado de ligações entre planos gráficos oxidados (ADOLFSSON; HASSANZADEH; HAKKARAINEN, 2015). Por último e não menos importante, todos os espectros apresentam três bandas, por volta de 940 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} e 1140 cm^{-1} , referentes a estiramentos do grupo SO_3H . (LOU *et al.*, 2012).

Na Figura 36 estão apresentados espectros de FTIR obtidos para amostras de catalisador recuperados após o uso nas reações de esterificação, nos quais pode-se observar o surgimento de bandas de transmissão nas regiões de 2925 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , associadas ao estiramento $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$. No caso da MCC-S, essas bandas aumentam de intensidade entre o primeiro e o terceiro ciclo, e se apresentam um pouco menos intensas para o material regenerado; já no caso das amostras de VM, não há diferença de intensidade para as bandas apresentadas após o primeiro e o segundo ciclo, mas se apresentam bem menos intensas para o material regenerado.

Figura 36: Espectros de FTIR-ATR obtidos para amostras dos catalisadores antes do uso, após cada ciclo reacional e após o processo de regeneração.

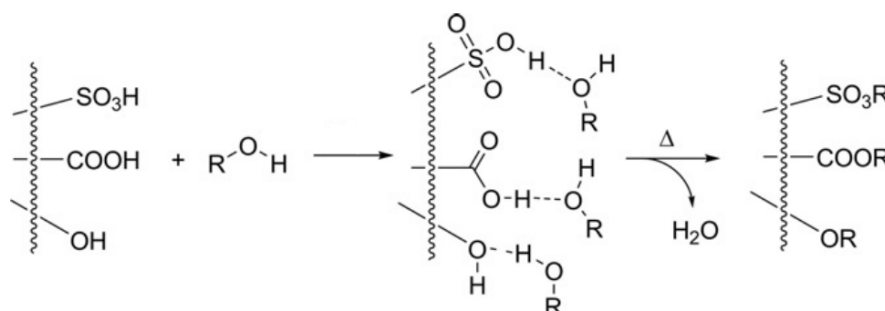


As alterações observadas nos espectros dos catalisadores usados favorecem a hipótese de que a diminuição da capacidade catalítica dos SACs produzidos advém, pelo menos em parte, da desativação reversível dos sítios ativos pela forte adsorção de componentes do meio reacional na superfície dos materiais ou, ainda, pela reação química entre os mesmos, resultando na desativação irreversível dos sítios ácidos (LATHIYA; BHATT; MAHERIA, 2018) (NGAOSUWAN; GOODWIN; PRASERTDHAM, 2016).

Como as alterações nos espectros são observadas mesmo após o material ser ostensivamente enxaguado com água, etanol e acetona, e secos em estufa, pode-se atribuir a desativação dos catalisadores a processos de adsorção irreversíveis na superfície dos materiais ou a alterações químicas irreversíveis dos sítios ácidos. A seguir estão apresentados alguns mecanismos propostos para esses processos.

Uma das possibilidades (Figura 37) envolve, primeiramente, a adsorção do metanol nos sítios próticos distribuídos na superfície do material (ácidos sulfônicos e carboxílicos, grupamentos álcool e fenol) que é reversível e favorecida em temperatura ambiente, mas que, em elevadas temperaturas podem formar ligações covalentes por meio de reações de desidratação, formando ésteres ou éteres alquílicos, o que pode ocorrer principalmente na etapa de secagem do catalisador recuperado (FRAILE; GARCÍA-BORDEJÉ; ROLDÁN, 2012).

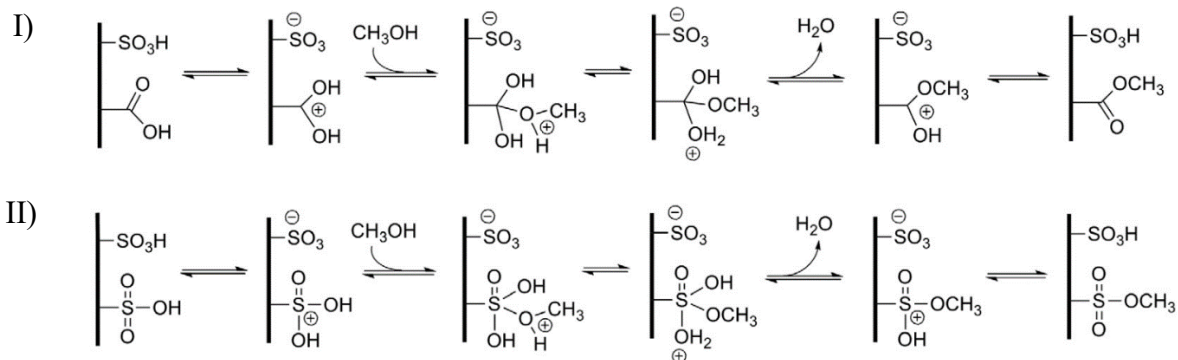
Figura 37: Mecanismo de desativação irreversível de sítios ácidos envolvendo a adsorção de moléculas de álcool nos sítios próticos que, sob aquecimento, resultam na formação de ésteres e éteres alquílicos



Adaptado de (FRAILE; GARCÍA-BORDEJÉ; ROLDÁN, 2012)

Outro mecanismo para desativação, representado na Figura 38, é atribuído a catalisadores com alta densidade de sítios ácidos ou com a ocorrência de sítios ativos próximos entre si o suficiente para que ocorra uma transferência de próton. Nesse caso, durante o uso do catalisador, em um meio rico em metanol, podem ocorrer reações secundárias nas quais um sítio ácido catalisa a esterificação de outro sítio prótico adjacente, também resultando na produção de ésteres ou éteres sulfônicos na superfície do catalisador (FRAILE *et al.*, 2015).

Figura 38: Mecanismo proposto para desativação irreversível de sítios catalíticos por meio da esterificação de grupos próticos da superfície do material catalisada por sítios ácidos adjacentes



Adaptado de (FRAILE *et al.*, 2015)

O uso de H_2SO_4 concentrado como agente para regeneração dos SACs se apresenta como uma boa alternativa para recuperação da capacidade catalítica desses materiais, como pôde-se observar pelos resultados apresentados na sessão anterior. Isso ocorre, pois, além de poder conferir novos sítios sulfônicos em substituição aos eventualmente lixiviados da superfície dos materiais, o ácido sulfúrico também é capaz de reagir com os ésteres e éteres formados sobre o catalisador e hidrolisar esses grupos ao promover as reações apresentadas na Figura 38 no sentido indireto (KANG; CHANG; FAN, 2014)

3.3.7 Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman

As Figuras 38 e 39 apresentam difratogramas obtidos para amostras das matérias primas utilizadas MCC e VM, bem como dos catalisadores produzidos, MCC-S e VM-S a partir dos quais ficam evidentes as transformações da estrutura cristalina proporcionadas pelo processo de carbonização/sulfonação das matérias primas na produção dos SACs que, por sua vez, apresentam estruturas cristalinas semelhantes.

A partir da análise dos difratogramas das matérias primas utilizadas (Figura 39), tem-se que ambos os materiais apresentam estruturas cristalinas típicas de materiais celulósicos, embora com contribuições de diferentes polimorfos, que têm seus picos característicos descritos na Tabela 10.

Figura 39: Deconvolução dos difratogramas de Raios-X obtidos para as amostras de MCC (a) e VM (b)

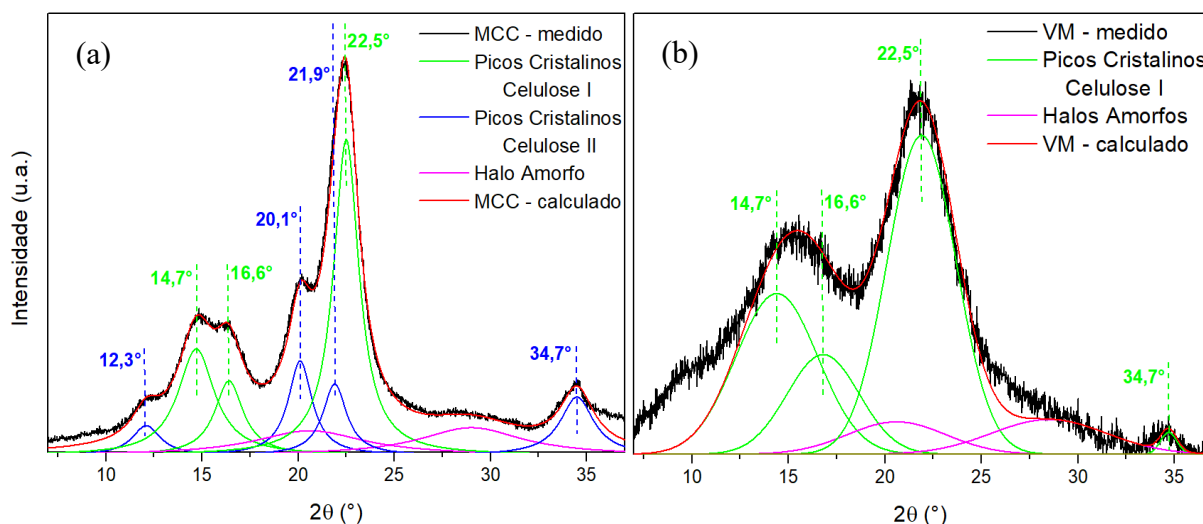


Tabela 10: Planos cristalográficos e ângulos dos polimorfos Celulose I e Celulose II.

Polimorfo	Plano Cristalográfico 2θ(°)				
	101	10 $\bar{1}$	021	002	040
Celulose I	14,7	16,6	20,6	22,5	34,7
Celulose II	12,3	20,1	--	21,9	34,7

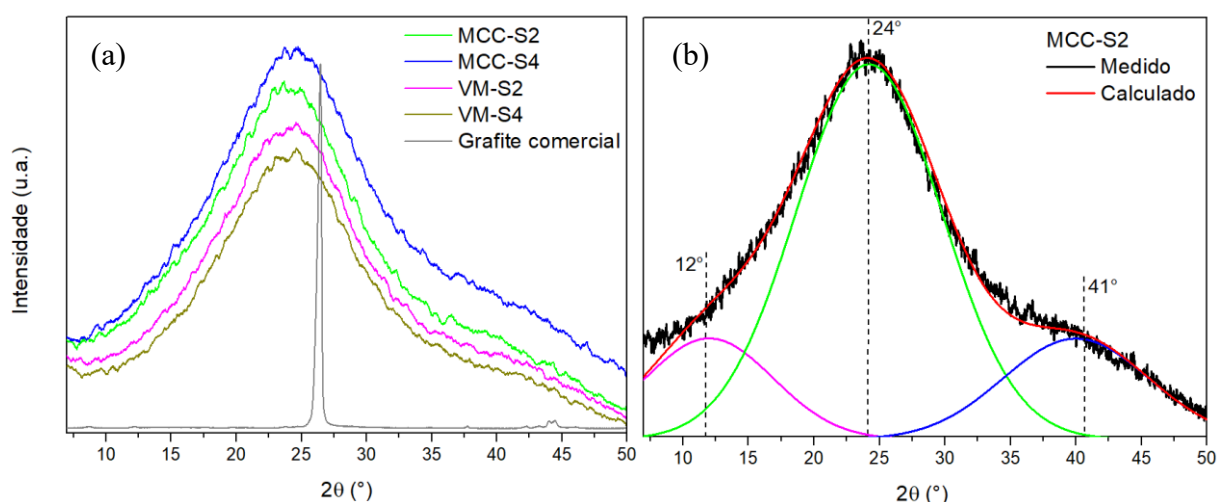
Fonte: (FORD *et al.*, 2010)

O difratograma da amostra VM, Figura 39b, apresenta perfil consistente com amostras de Celulose tipo I β (celulose nativa de origem vegetal), condizente com a natureza lignocelulósica do material, enquanto a amostra de MCC (Figura 39a) apresenta um difratograma com contribuição de picos tanto de Celulose tipo I quanto de Celulose tipo II

(regenerada ou mercerizada), que provavelmente é resultado de rearranjos estruturais provocados nas cadeias cristalinas da celulose ao longo do seu processo de obtenção, que envolve extração ácida e subsequente neutralização para obtenção do material sólido purificado (FIB, 2013) (KATAKOJWALA; MOHAN, 2020).

Por sua vez, a análise de difração de raios-x das amostras de SAC forneceu resultados similares para todas os materiais (Figura 40a). A partir da deconvolução dos difratogramas (Figura 40b) são observados três picos: um mais proeminente centrado em $2\theta = 24^\circ$, referente ao plano 002, associado a planos grafíticos organizados aleatoriamente; um menos intenso, em $2\theta = 41^\circ$, associado ao plano 100 de estruturas policíclicas aromáticas de carbono; e outro, em $2\theta = 12^\circ$, referente ao plano 004 de folhas de grafite com faces oxidadas (MINTZ *et al.*, 2021).

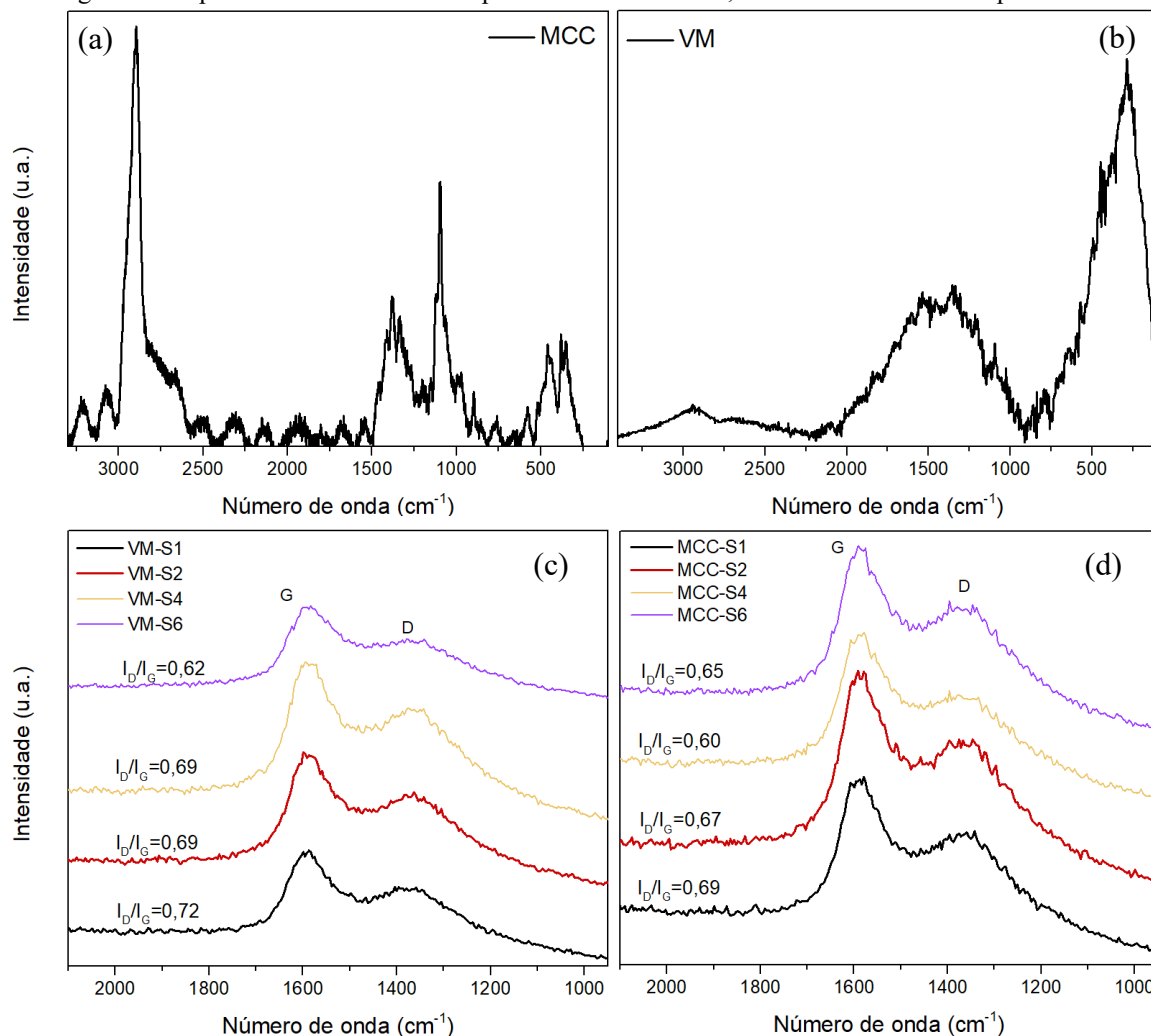
Figura 40: Difratograma obtido para amostra de MCC-S e VM-S, característicos de materiais carbônicos amorfos contendo frações grafíticas organizadas aleatoriamente



Segundo LOU e colaboradores, os perfis obtidos indicam que os materiais são compostos de fragmentos grafíticos dispostos de maneira aleatória em uma matriz de carbono amorfo (LOU; ZONG; DUAN, 2008). Os picos amplos e com elevada largura a meia altura, diferentemente do observados para amostras de grafite comum, por exemplo, são comuns para dispersões nanocristalinas, ou seja, materiais que não possuem um grau de organização de longo alcance, embora sejam compostos de fragmentos cristalinos em escala nanométrica (BATES *et al.*, 2006).

A presença de frações cristalinas no *bulk* dos materiais obtidos é confirmada pelos dados obtidos pela espectroscopia Raman, cujos resultados estão apresentados na Figura 41.

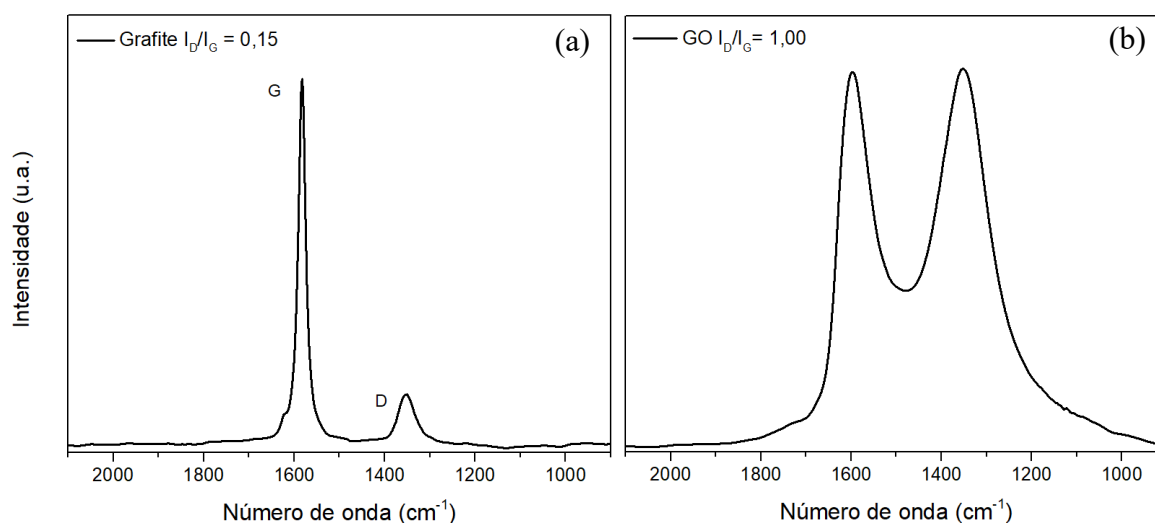
Figura 41: Espectros de Raman obtidos para amostras de MCC, VM e dos catalisadores produzidos



Os produtos do processo de carbonização/sulfonação (Figura 41c e 41d) apresentam resultados semelhantes entre si e bem diferentes dos materiais de partida (Figura 41a e 41 b). Os espectros obtidos apresentam duas bandas intensas e largas por volta de 1360 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , denominadas, respectivamente, de banda D e banda G. Enquanto a banda D é frequentemente associada ao grau de desordem e amorficidade da estrutura, resultando das ligações de carbono sp^3 , de defeitos estruturais ou da desordem de domínios sp^2 , a banda G é associada a estruturas gráficas, resultando da vibração de carbonos sp^2 organizados em configurações planares. (FERRARI, 2007). A razão entre a intensidade ou a área da banda D e da banda G pode ser associada a uma estimativa da grafitação das nanopartículas produzidas. Em média, para as amostras produzidas neste trabalho, a intensidade relativa I_D/I_G obtida está em torno de 0,65.

Para fins de comparação, podemos analisar os espectros de Raman obtidos para amostras de grafite e de óxido de grafeno, apresentados na Figura 42.

Figura 42: Espectros de Raman obtidos para amostras comerciais de grafite e óxido de grafeno



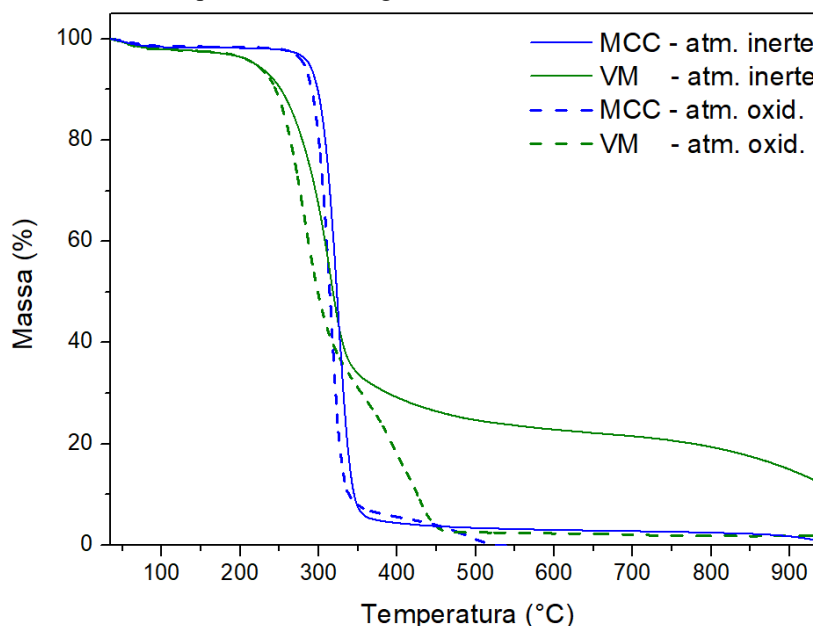
O grafite, com sua estrutura organizada, apresenta as mesmas bandas Raman ativas no espectro (Figura 42a) com intensidades relativas diferentes, sendo a banda D (de desordem) de menor intensidade, e a banda G (atribuída à vibração da rede cristalina) mais intensa, resultado do elevado ordenamento (MOHAN, 2016).

Por sua vez, os espectros obtidos para amostras de GO (Figura 42b) apresentam essas bandas com a mesma intensidade relativa, em um perfil semelhante ao apresentado para as amostras de catalisadores. Esses resultados demonstram que baixos valores de I_D/I_G indicam a existência de uma estrutura gráfitica pouco deformada e com baixo grau de defeitos, enquanto o aumento desta relação pode indicar o aumento da quantidade dos óxidos superficiais que distorcem a rede cristalina e aumentam o grau de desordem das estruturas. A presença desses elementos é esperada nos catalisadores produzidos considerando as matérias primas utilizada e as condições reacionais envolvidas na obtenção dos materiais. Os valores encontrados, entretanto, indicam a presença de poucos defeitos com a presença de grupos superficiais oxigenados e sulfônicos que são também observados nos espectros de FTIR, discutidos anteriormente. Ademais, nota-se que o valor da relação I_D/I_G diminui conforme aumenta o tempo de reação empregado na obtenção dos materiais, o que pode indicar um aumento da grafitização dos materiais carbonáceos submetidos a maiores tempos de reação.

3.3.8 Análises Termogravimétricas

Na Figura 43 estão apresentadas curvas de TG obtidas para os materiais MCC e VM em atmosfera inerte (N_2) e oxidante (ar sintético), sob as quais ocorrem, respectivamente, as reações de pirólise e combustão das amostras.

Figura 43: Curvas de TG para amostras originais MCC e VM em atmosfera inerte e oxidante



Nota-se que as curvas de decomposição da MCC apresentam poucas diferenças entre as duas condições analisadas, apresentando um evento principal de decomposição que se inicia em aproximadamente 285 °C. A decomposição pirolítica da celulose envolve a rápida despolimerização das suas moléculas pela clivagem e decomposição das unidades glicosídicas, resultando na evolução de vapor de água, CO e CO₂, que ocorrem até aproximadamente 330 °C, degradando preferencialmente as regiões amorfas da celulose. A partir dessa temperatura ocorre a degradação das frações celulósicas de maior cristalinidade através reações de transglicosilação e despolimerização, formando açúcares anidros, oligossacarídeos, e variados produtos de desidratação, que se decompõem até 500 °C. Por fim, em temperaturas acima de 500 °C tem-se um resíduo carbonáceo (carvão, ou *char*) que corresponde a aproximadamente 3% em relação à massa inicial da amostra analisada, que se decompõe lentamente ao longo do aquecimento até 950 °C (CHENG; WINTER; STIPANOVIC, 2012) (LEAL *et al.*, 2015)

As reações de combustão da celulose envolvem, a princípio, os mesmos eventos de decomposição envolvidos na pirólise. Entretanto, ao se aquecer a celulose na presença de

oxigênio, tem-se a oxidação dos grupos hidroxila, que resulta no aumento de frações de ácido carboxílico e hidroperóxidos entre os produtos primários de decomposição. Essas substâncias, em especial os hidroperóxidos, que são formados até 170 °C, atuam como autocatalisadores, acelerando o evento principal de decomposição da celulose e favorecendo-o em temperaturas ligeiramente menores. Embora a porcentagem de massa residual ao fim do primeiro evento seja um pouco maior no processo de combustão, dada a natureza mais rica em oxigênio dos produtos de polimerização dessa etapa, não restam resíduos mensuráveis em temperaturas acima de 510 °C, resultado da combustão total dos resíduos de degradação, como geralmente é observado para amostras de celulose pura (CHENG; WINTER; STIPANOVIC, 2012) (WANG *et al.*, 2008)

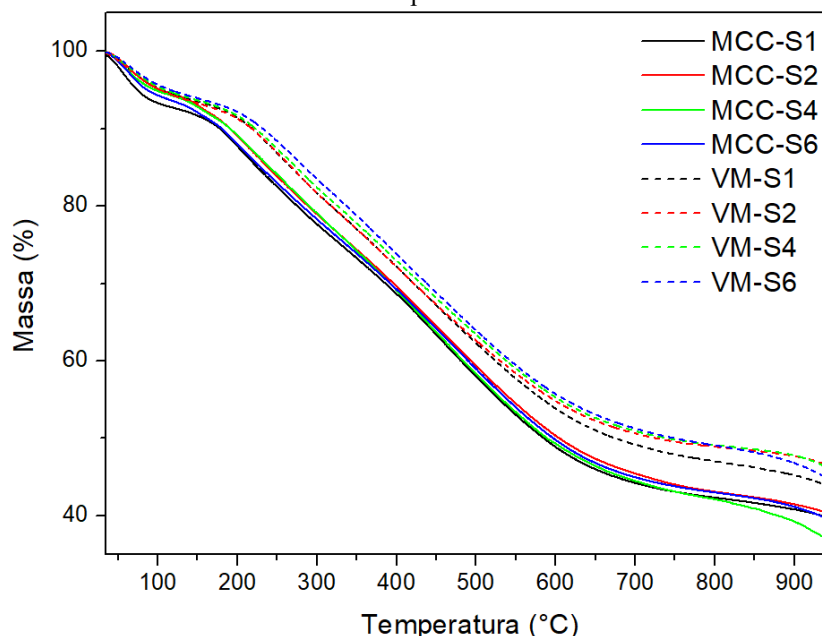
Por sua vez, os termogramas das amostras de VM apresentam um perfil típico de materiais lignocelulósicos. Nota-se que o primeiro evento de decomposição tem início a uma temperatura quase 100 °C inferior à observada para a MCC, o que se deve à fração de hemiceluloses, que possuem uma estrutura aleatoriamente ramificada, irregular e amorfa, o que lhe confere menor estabilidade térmica que a celulose, com uma organização consideravelmente mais cristalina. Analogamente ao observado para a MCC, o evento principal de combustão da VM acontece em temperaturas ligeiramente menores que o respectivo processo de pirólise; o que se deve aos mesmos processos de oxidação e autocatálise envolvidos na decomposição térmica da celulose pura na presença de oxigênio (WANG *et al.*, 2008) (CHENG; WINTER; STIPANOVIC, 2012).

Após o fim do evento principal de degradação pirolítica da VM, na qual ocorre a decomposição da sua fração celulósica, o material apresenta uma perda de massa gradativa até 950 °C, com uma massa residual de aproximadamente 12%, referente à lignina do material. Por apresentar uma composição diversa, constituindo-se de compostos aromáticos, com ramificação e variados pesos moleculares, na ausência de oxigênio a lignina se decompõe ao longo de uma ampla faixa de temperatura, entre 100 °C e 900 °C, produzindo principalmente água, metanol, compostos fenólicos entre outros gases de baixo peso molecular. Entretanto, a presença de oxigênio durante o aquecimento favorece a volatilização e gaseificação dos componentes da lignina e de seus resíduos de degradação, favorecendo a decomposição de parte considerável desses materiais em temperaturas superiores a 300 °C (YANG, H. *et al.*, 2007) (CHENG; WINTER; STIPANOVIC, 2012).

As análises termogravimétricas em atmosfera inerte das amostras de MCC-S e VM-S (Figura 44) apresentaram resultados semelhantes entre si, com perfis de decomposição e porcentagem de resíduo similares aos apresentados por outros trabalhos que tratam da produção

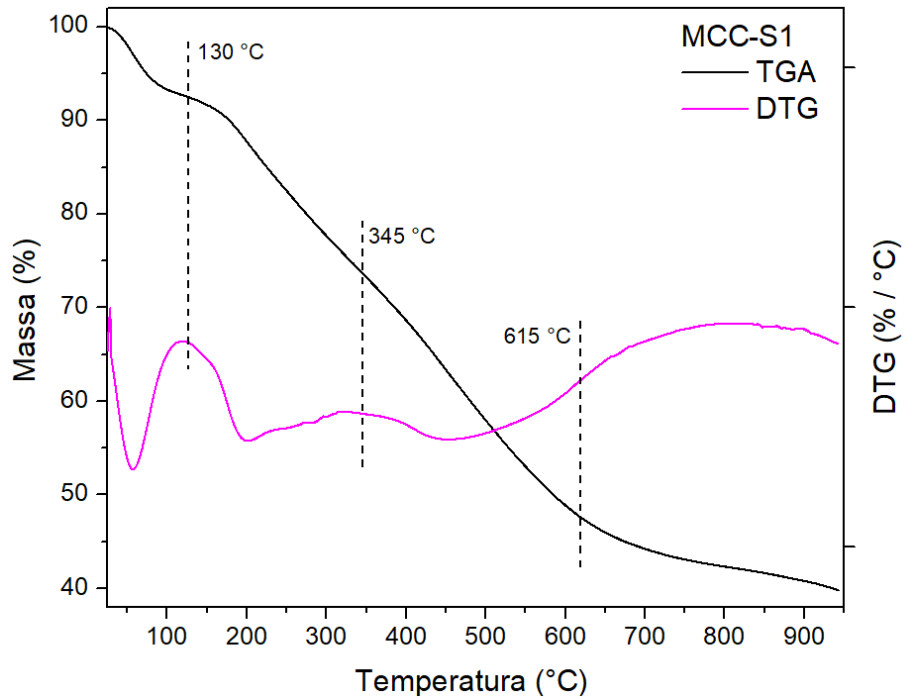
de SAC baseados em carbono sulfonado (FARABI *et al.*, 2019) (DA LUZ CORRÊA *et al.*, 2020).

Figura 44: Curvas de TG em atmosfera inerte para amostras dos catalisadores MCC-S e VM-S



Como pode ser observado na Figura 45, o perfil de decomposição das amostras de MCC-S quando aquecidos até 950 °C em atmosfera inerte pode ser dividido em 4 estágios, sendo o estágio 1 (até 130 °C) referente à evaporação de água adsorvida ou gerada por reações de desidratação do material, responsável por uma perda de massa de aproximadamente 8 %; o segundo estágio (130-345 °C) tem como principal informação a decomposição dos grupos sulfônicos da superfície do catalisador, contribuindo com uma perda de massa de 20 %, sendo seguido por outros processos observados no estágio 3 (345-615 °C) referentes à decomposição dos grupos oxigenados COOH e C=O na superfície do sólido, contribuindo com uma perda de massa de aproximadamente 25%; no estágio 4 (a partir de 615 °C) ocorre uma perda de massa gradativa referente à decomposição das estruturas sp^2 oxidadas no núcleo grafítico; por fim, em 950 °C tem-se um resíduo equivalente a 38 % - 40% da massa inicial da amostra, atribuído às frações não oxidadas das estruturas sp^2 da estrutura do material (MINTZ *et al.*, 2021) (KOSKIN *et al.*, 2020)

Figura 45: Curvas de TG e DTG obtidas em atmosfera inerte para amostra MCC-S1



As amostras de VM-S apresentam o mesmo perfil, com os mesmos processos de decomposição, com aparente aumento das temperaturas que ocorrem os eventos térmicos, particularmente no segundo estágio de decomposição, que ocorre em aproximadamente 145 °C para esses materiais, e pela quantidade de resíduo a 950 °C, entre 44 % e 46 %.

As análises de TGA em atmosfera oxidativa (Figura 46) também apresentaram resultados semelhantes para todos os catalisadores produzidos, com três estágios de decomposição, identificados na Figura 47.

Figura 46: Curvas de TG em atmosfera oxidativa para amostras dos catalisadores MCC-S e VM-S

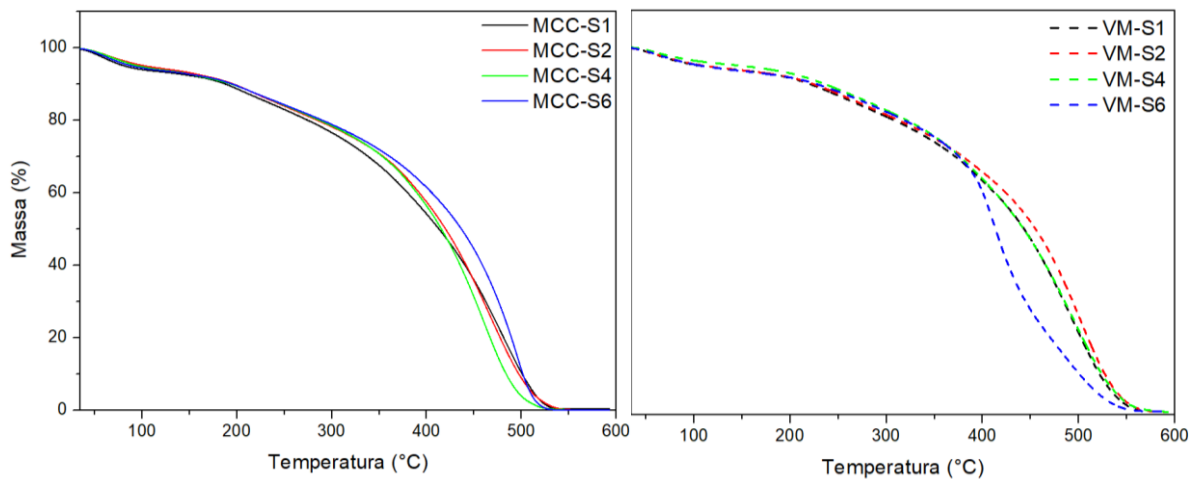
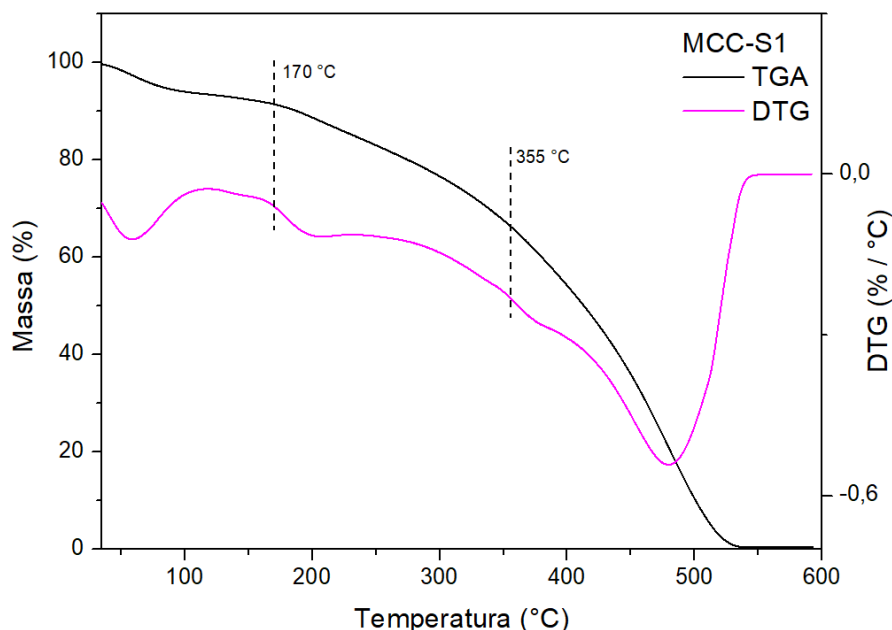


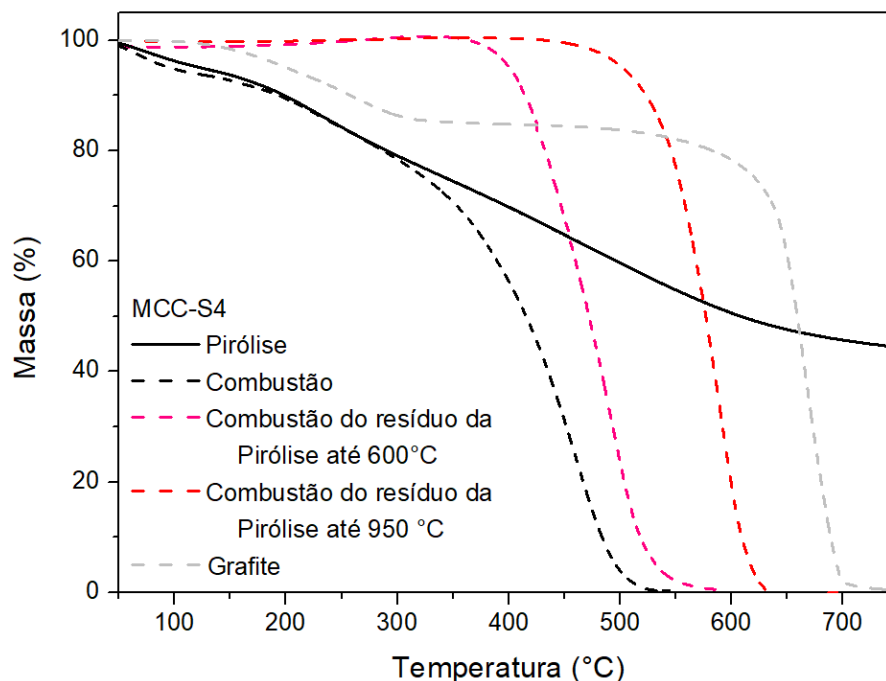
Figura 47: Curvas de TGA e DTG obtida em atmosfera oxidante para amostra MCC-S1



Assim como nos experimentos em atmosfera inerte, primeiramente é observada a perda de água e voláteis adsorvidos no material ou gerados por reações de desidratação, logo acima dos 40 °C, respondendo por uma perda de massa de aproximadamente 5 %. No segundo evento, que se inicia em aproximadamente 170 °C para a MCC-S e 200 °C para a VM-S, ocorre a decomposição dos grupos oxigenados e sulfonados da superfície do material. Por fim, após 355 °C para as amostras de MCC-S, 370 °C para a VM-S, inicia-se a combustão da estrutura carbônica do material, que é consumida totalmente, não havendo formação de resíduos para os catalisadores produzidos da MCC ou da VM, respectivamente, após 540 °C e 570 °C (ADOLFSSON; HASSANZADEH; HAKKARAINEN, 2015).

Ao se combinar os processos de pirólise e combustão na análise de uma mesma amostra, obtêm-se resultados interessantes, como os apresentados na Figura 48. Nesse caso, duas amostras foram submetidas à análise termogravimétrica primeiramente em atmosfera inerte (até 600 °C ou 950 °C) e, em seguida, o resíduo desse processo (pirólise) foi submetido a um novo programa de aquecimento sob atmosfera oxidativa, proporcionando sua combustão. Para fins de comparação, os termogramas de pirólise e de combustão de amostras virgens foram sobrepostos às curvas obtidas nesse ensaio.

Figura 48: Curvas de TG para pirólise e combustão de amostras de MCC-S4 originais, para combustão de amostras pirolisadas até 650 °C e 900 °C e para combustão de amostra de grafite



Comparando-se os termogramas obtidos apenas para a pirólise ou combustão de uma amostra virgem nota-se, também, que a presença de oxigênio não exerce nenhuma influência na degradação inicial do material ou decomposição dos sítios sulfônicos já que as duas curvas apresentam o mesmo perfil até por volta de 350 °C e, como discutido na Figura 45, esses grupamentos se decompõem na faixa de 130-345 °C.

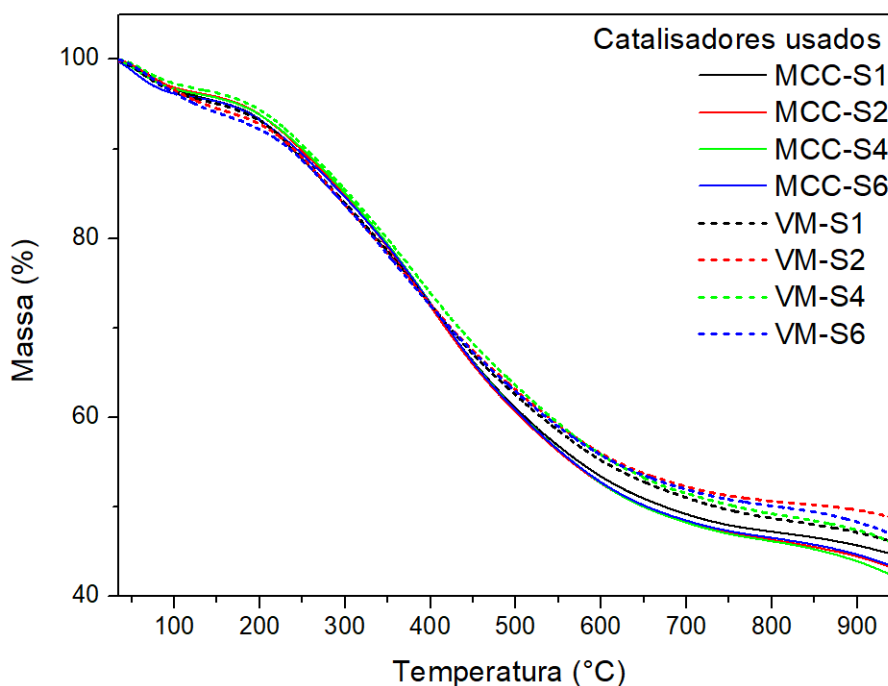
Ao se analisar o termograma de combustão dos resíduos da pirólise, nota-se que os materiais apresentam primeiramente um pequeno ganho de massa, de até 1%, antes de se decomporem totalmente em uma única etapa, sendo que o material pirolizado até 950 °C (R950) inicia sua decomposição oxidativa em uma temperatura 100 °C acima do resíduo da pirólise até 600 °C (R600).

O resíduo R950 inicia sua decomposição em atmosfera oxidante por volta de 500 °C, com uma estabilidade térmica e perfil de decomposição semelhantes à reportada para outras formas cristalinas de carbono na literatura, como o próprio grafite e nanotubos de carbono, e 100 °C abaixo de amostras de grafite analisadas no mesmo equipamento (BOM *et al.*, 2002). Esses resultados são condizentes com as observações feitas anteriormente uma vez que, ao se aquecer o material em atmosfera inerte até 950 °C assume-se que ocorre a decomposição dos grupamentos químicos sulfonados e oxigenados, além de parte das estruturas oxidadas de grafite, restando assim um material grafitizado e com baixos teores de oxigênio.

O resíduo R600 apresenta uma temperatura inicial de decomposição por volta de 375 °C, apenas 20 °C acima do início do evento principal de combustão da amostra virgem, o que pode indicar que o teor mais elevado de oxigênio nesse material contribui para sua combustão e decomposição em temperaturas menores que os apresentados para o material R950.

Para avaliar as condições de reuso do catalisador, as curvas térmicas das amostras utilizadas após o terceiro ciclo foram analisadas, a Figura 49 apresenta o perfil das curvas termogravimétricas. As curvas são semelhantes às aquelas apresentadas pelos materiais originais, antes do estudo de avaliação da atividade catalítica, sendo observados os mesmos eventos térmicos, porém em temperaturas superiores.

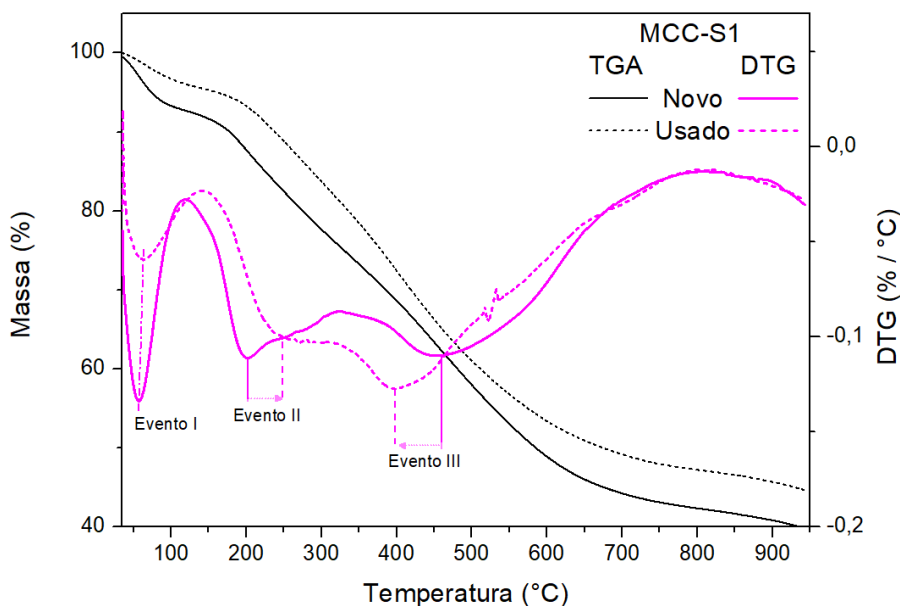
Figura 49: Curvas de TG obtidas para os catalisadores usados MCC-S (após o terceiro ciclo) e VM-S (após o segundo ciclo)



Ao se comparar os resultados de TGA e DTG para uma mesma amostra antes e após o uso, notam-se algumas diferenças, que são mais notáveis para as amostras de MCC-S. A Figura 50, por exemplo, apresenta os resultados obtidos para amostras de MCC-S1 recém produzido e após o uso em 3 ciclos reacionais, na qual se observa que há um deslocamento entre as curvas dos termogramas. A princípio, o deslocamento superior apresentado para a amostra de catalisador usado poderia ser associado a um aumento na estabilidade térmica do material, entretanto, o mais provável é que essa diferença seja resultado de uma menor quantidade de água e voláteis adsorvidos ao mesmo, resultando em uma menor perda de massa nos instantes

iniciais do aquecimento e no deslocamento da curva de decomposição em relação à do catalisador novo.

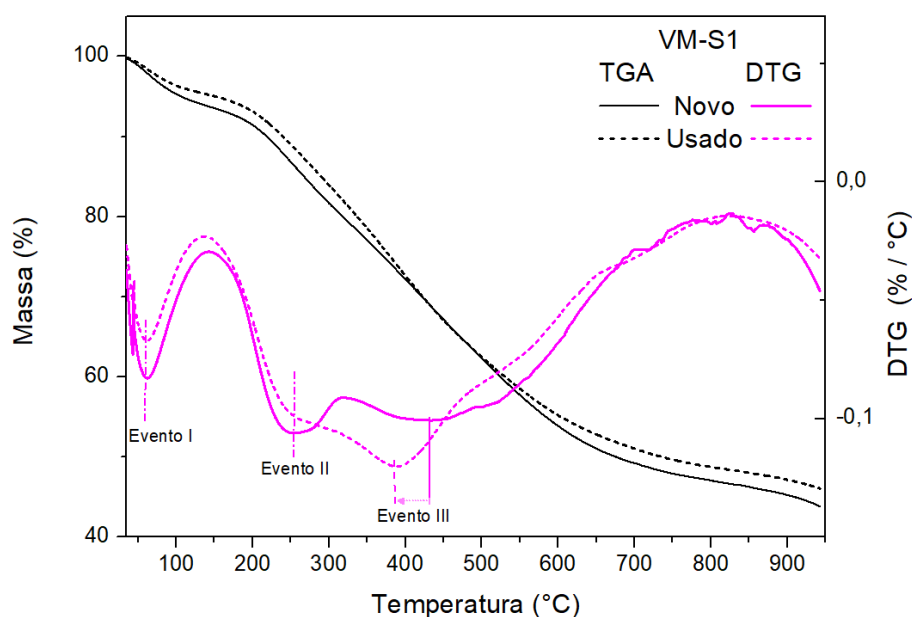
Figura 50: Curvas de TG e DTG em atmosfera inerte para amostras do catalisador MCC-S1 novo e usado



A análise das curvas de DTG apresentam algumas mudanças que podem ser relacionadas à estabilidade do material, principalmente em relação aos picos relacionados à segunda e terceira etapas de decomposição. Nota-se que o pico relacionado à decomposição dos grupos sulfônicos, apresenta um deslocamento de 200 °C para 250 °C entre a amostra nova e a usada, respectivamente, indicando uma maior estabilidade térmica. Uma hipótese que pode explicar esse comportamento é que, ao longo dos ciclos de uso do catalisador tenha ocorrido a degradação e lixiviação dos grupos sulfônicos menos estáveis, de forma que os sítios remanescentes apresentem uma estabilidade maior. Por outro lado, observa-se que o pico de DTG referente ao terceiro evento de decomposição (degradação dos sítios oxigenados, de fenóis e ácidos carboxílicos) se desloca para uma temperatura menor na amostra do catalisador usado, indo aproximadamente de 455 °C para 395 °C, além de aumentar de intensidade. Nesse caso, a degradação de reagentes e produtos das reações de esterificação adsorvidos no material, ou ainda, degradação dos ésteres de superfície, produtos das reações secundárias de esterificação dos sítios ácidos e responsáveis pela desativação do catalisador, podem ser os responsáveis por esse comportamento

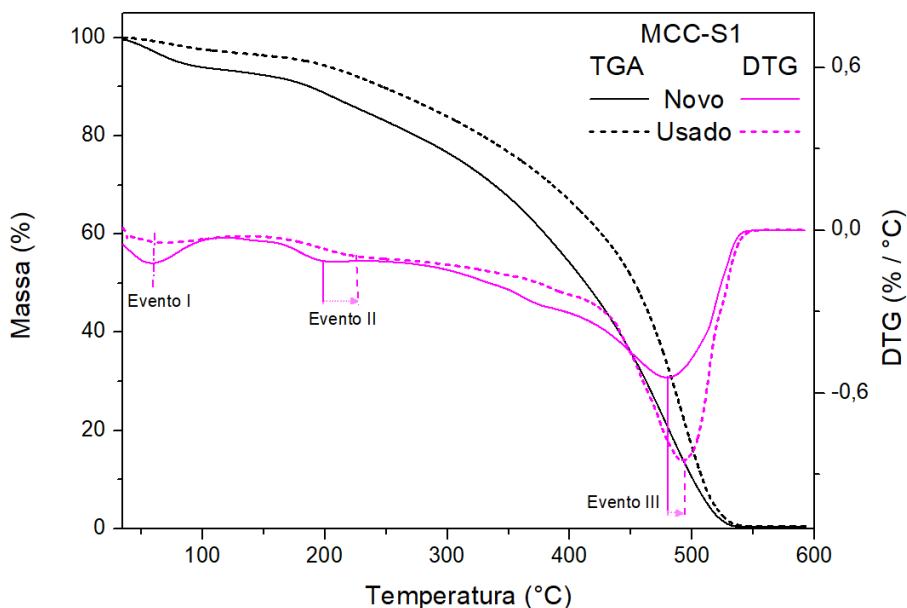
No caso das amostras VM-S, há pouca diferença entre os termogramas em atmosfera inerte para as amostras novas e usadas (Figura 51). Analisando-se as curvas de DTG, nota-se que o deslocamento do pico do segundo evento é menor do que o observado para a MCC-S, e a principal diferença se dá para o terceiro evento de decomposição, que no caso da amostra nova se apresenta como uma banda larga e sem um pico proeminente, mas que para amostra usada passa a apresentar um pico por volta de 390 °C, semelhantemente ao observado para a amostra MCC-S.

Figura 51: Curvas de TG e DTG em atmosfera inerte para amostras do catalisador VM-S1 novo e usado



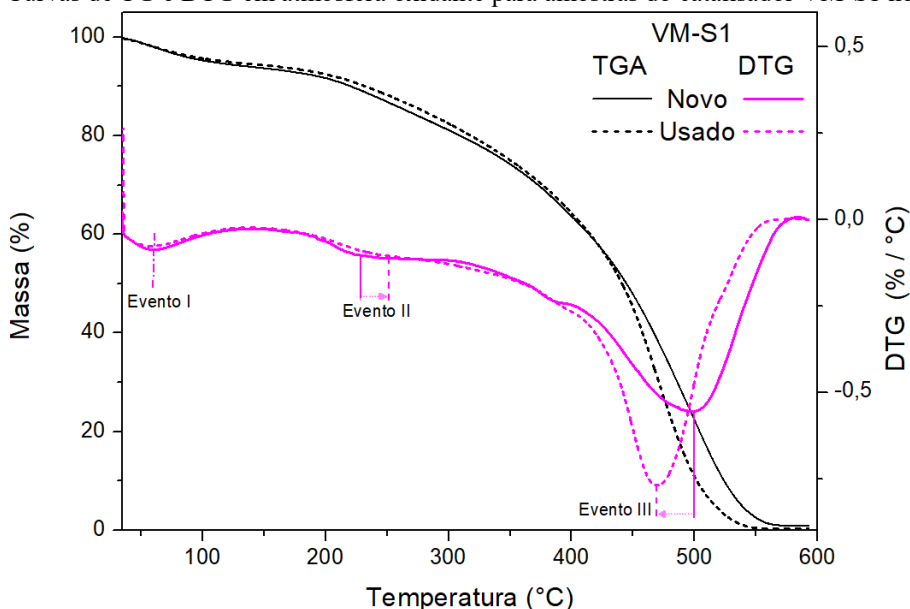
Para as análises feitas em atmosfera oxidativa, também se observam algumas diferenças entre as amostras. Primeiramente, para as amostras de MCC-S (Figura 52) também ocorre um deslocamento entre as curvas de TG que pode ser atribuída à menor quantidade de água adsorvida. Além disso, o pico referente à decomposição dos grupos sulfônicos se apresenta menos intenso e com mínimo deslocado para temperaturas maiores, enquanto o pico relacionado à combustão dos grupos oxigenados e da estrutura carbônica se apresenta mais intenso e deslocado de 480 °C para 495 °C.

Figura 52: Curvas de TG e DTG em atmosfera oxidante para amostras do catalisador MCC-S1 novo e usado



Entre as amostras de VM-S original e usada analisadas em atmosfera oxidativa (Figura 53), a principal diferença observada também é referente ao terceiro evento de decomposição, entretanto, nesse caso, há um deslocamento do pico pra temperaturas menores, mais especificamente, de 500 °C para 470 °C.

Figura 53: Curvas de TG e DTG em atmosfera oxidante para amostras do catalisador VM-S1 novo e usado



A partir das análises termogravimétricas é possível se determinar alguns parâmetros cinéticos das reações de decomposição térmica, entre elas a energia de ativação dos processos

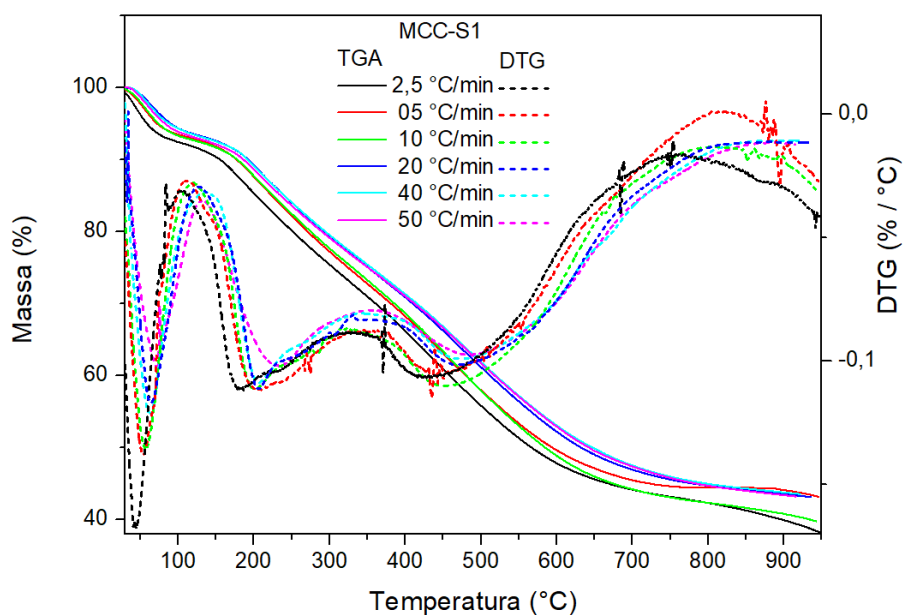
desencadeados. Nesse trabalho, utilizou-se o método de Kissinger para a obtenção da energia de ativação da decomposição dos catalisadores produzidos, a fim de se analisar comparativamente a estabilidade desses produtos pela sua simplicidade e boa acurácia dos resultados (STARINK, 2003; KONGKAEW; PRUKSAKIT; PATUMSAWAD, 2015)

O método de Kissinger deriva a energia de ativação (E_a) a partir dos valores de temperatura nas quais ocorre a maior taxa de reação (temperatura do pico da DTG) sob diferentes taxas de aquecimento. Esse método se baseia no fato de que a taxa de reação (isso é, a quantidade de material que se decompõe em função do tempo) aumenta até um valor máximo conforme se eleva a temperatura (JIANG; NOWAKOWSKI; BRIDGWATER, 2010).

O valor de E é obtido através da plotagem de $\ln(q_m/T_m^2)$ por $1/T_m$, onde q_m é a taxa de aquecimento empregado e T_m é a temperatura, em K, do pico da DTG. O coeficiente angular é igual a $-E_a/R$, onde R é a constante dos gases. Dessa forma, ao se multiplicar o coeficiente angular da reta por R , obtêm-se o valor de E_a (STARINK, 2003).

A determinação dos parâmetros cinéticos, particularmente a Energia de ativação para o processo de degradação térmica dos catalisadores foi realizada em ar sintético, considerando nesta condição a presença de oxigênio, que catalisa as reações, tornando possível mensurar a energia associada ao processo. Em atmosfera inerte, nas mesmas condições experimentais, não é possível observar o mesmo efeito, de forma que os termogramas obtidos em algumas das diferentes taxas de aquecimento não apresentam diferenças entre si, como apresentado na Figura 54.

Figura 54: Curvas de TG e DTG obtidas para amostras de MCC-S1 em atmosfera inerte com diferentes taxas de aquecimento



Na Figura 55 estão apresentadas as curvas de TGA e DTG obtidos para a amostra MCC-S1 em atmosfera oxidativa com diferentes taxas de aquecimento, a exemplo dos resultados obtidos para as demais amostras analisadas que podem ser conferidos no Apêndice. Na Tabela 11 encontram-se os dados obtidos para a temperatura dos picos de DTG (T_m) para cada taxa de aquecimento utilizada (q_m). Por fim, na Figura 56, tem-se um exemplo do gráfico de $\ln(q_m/T_m^2)$ por $1/T_m$, cujo valor de inclinação da reta fornecido é utilizado para o cálculo da energia de ativação E .

Figura 55: Curvas de TGA obtidas para amostras de MCC-S1 em atmosfera oxidante com diferentes taxas de aquecimento

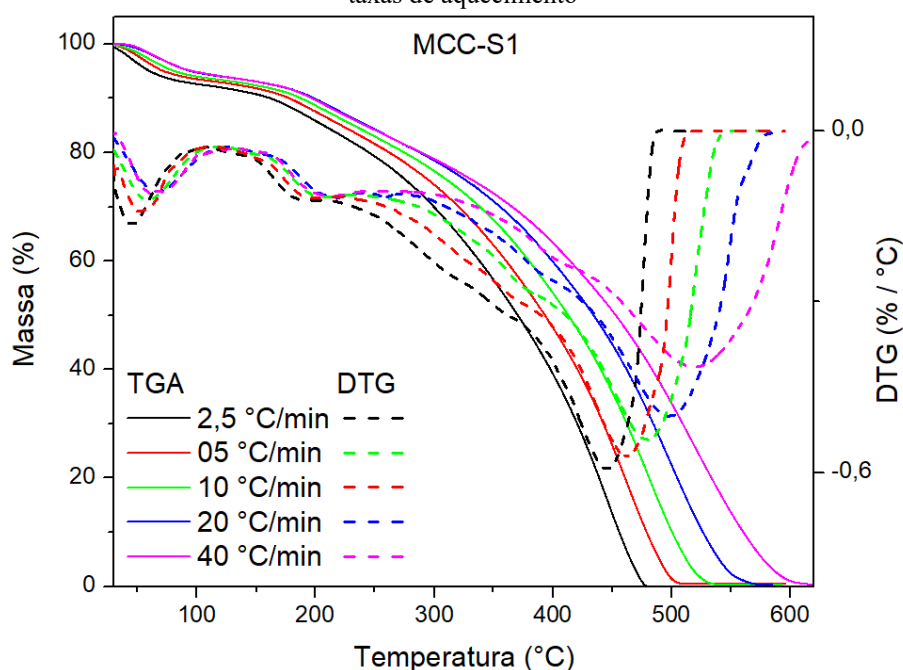
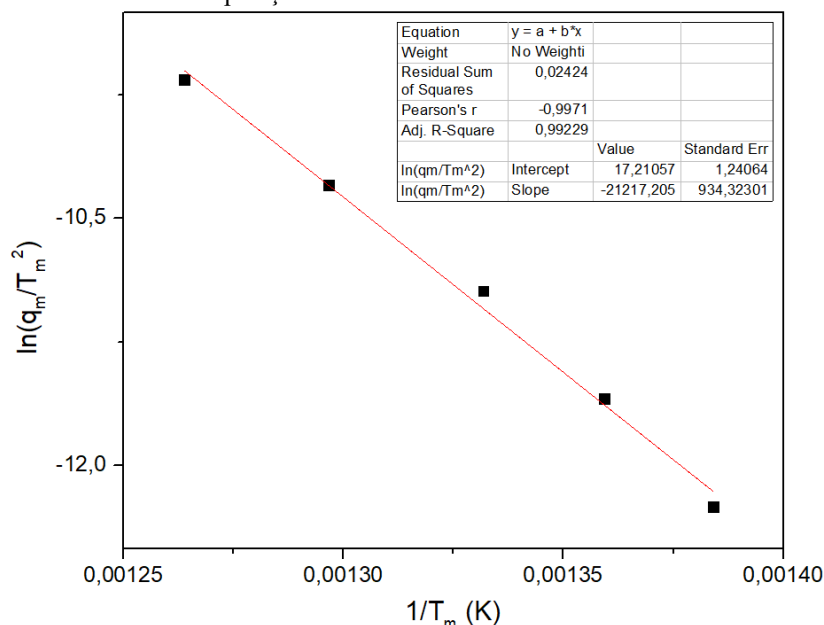


Tabela 11: Dados utilizados no cálculo de E_a da decomposição da amostra MCC-S1 com base nos resultados do termograma da Figura 55, onde T_m é a temperatura do pico de DTG do evento principal de decomposição para as diferentes taxas de aquecimento q_m .

Amostra	q_m ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	$1/T_m$ (K)	T_m^2 (K)	$\ln(q_m/T_m^2)$
MCC-S1	2,5	449,3	0,00138	521934,0025	-12,24901
	5	462,5	0,00136	541180,9225	-11,59207
	10	477,7	0,00133	563775,7225	-10,93983
	20	498,1	0,0013	594826,5625	-10,30029
	40	518,1	0,00126	626076,5625	-9,65835

Figura 56: Gráfico de $\ln(q_m/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ plotado a partir dos dados da Tabela 11 para o cálculo da E_a da decomposição oxidativa do catalisador MCC-S1.



Na Tabela 12 estão apresentados os resultados de Energia de ativação (E_a) para a decomposição dos catalisadores produzidos.

Tabela 12: valores obtidos para o coeficiente angular (*slope*) das retas de $1/T_m$ vs. $\ln(q_m/T_m^2)$, seus respectivos coeficientes de determinação e os valores obtidos para E_a para os catalisadores produzidos

Amostra	<i>slope</i> de $\ln(q_m/T_m^2)$ vs. $1/T_m$	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
MCC-S1	- 21217,20	0,99	176,4
MCC-S2	- 19247,80	0,99	160,0
MCC-S4	- 18771,29	0,99	156,1
MCC-S6	- 17853,79	0,99	148,4
VM-S1	- 13705,55	0,99	113,9
VM-S2	- 12634,50	0,99	105,0
VM-S4	- 15847,77	0,99	131,8
VM-S6	- 20677,68	0,99	171,9

Os resultados obtidos para E_a da decomposição dos catalisadores mostram que o tempo de produção empregado afeta de maneira significativa a estabilidade termo-oxidativa dos produtos. Ou seja, o tempo que a mistura H_2SO_4 e matéria-prima é submetida a aquecimento, onde ocorrem as etapas de carbonização e sulfonação, embora não afete de maneira significativa a maioria das características avaliadas (concentração de sítios ácidos totais, características dos grupamentos químicos de superfície, estrutura cristalina, morfologia e porosidade, por exemplo) claramente afetam a estrutura e estabilidade química do catalisador MCC-S. O catalisador VM-S, apresenta um comportamento distinto para a Energia de Ativação do

processo de decomposição térmica em relação ao observado para a MCC-S. Observou-se que o catalisador VM-S apresenta valores elevados de energia de ativação de degradação para os catalisadores produzido em maiores tempos de reação. A vagem da moringa apresenta composição complexa em comparação com a celulose, esta diferença influencia o processo de carbonização o que pode ter como resultado a mudança no comportamento cinético, o rendimento mássico apresentado na Tabela 6 e Sítios ácidos totais na Tabela 7.

3.3.9 Investigação dos subprodutos do processo de carbonização/sulfonação

As frações de sobrenadante foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) a fim de verificar a presença de açúcares fermentáveis e outros produtos da degradação ácida da celulose. A Tabela 13 apresenta as espécies analisadas e os subprodutos quantificados no sobrenadante.

Tabela 13: Resultado da caracterização por CLAE dos sobrenadantes da produção da MCC-S e VM-S

Material	Subproduto / Concentração							
	Celobiose (g/L)	Glicose (g/L)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	5-HMF (mg/L)	Furfural (mg/L)	Ácido Fórmico (g/L)	Ácido Acético (g/L)
MCC-S1	ND	ND	ND	ND	0,1876	2,2854	0,0356	0,0993
MCC-S6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0602	0,0149
VM-S1	1,6461	0,3190	1,2166	ND	0,2044	13,4563	0,3820	0,3662
VM-S2	ND	0,3238	1,2164	0,1044	0,1694	2,4592	0,2699	1,5206
VM-S4	ND	0,3234	1,2142	ND	ND	1,3999	0,3462	0,2893
VM-S6	ND	ND	ND	ND	ND	1,1897	0,1097	0,2455

Para os sobrenadantes da carbonização/sulfonação da MCC não foram identificados, dentro dos limites de detecção empregados, nenhum dos sacarídeos oriundos da hidrólise da celulose, mas para o catalisador produzido com 1 h de aquecimento (MCC-S1), foram identificados o furfural e hidroximetilfurfural (5-HMF), intermediários do processo de carbonização dos sacarídeos por via ácida, que também não foram identificados no sobrenadante do produto de 6 h de reação (MCC-S6).

A partir desses dados pode-se supor que, dentro da primeira hora de reação, todos os sacarídeos produzidos pela hidrólise ácida da celulose são prontamente convertidos em furfural e hidroximetilfurfural que, então, são gradualmente convertidos ao longo das etapas de desidratação e polimerização em meio ácido para formação do material carbonizado, de forma que os mesmos já não são mais identificados após 6 horas de reação. Nas amostras analisadas

foram identificadas, ainda, frações de ácido acético e ácido fórmico, produtos da hidrólise e degradação dos sacarídeos.

No caso do processo envolvendo o material lignocelulósico, foram encontradas quantidades significativas de sacarídeos no sobrenadante do produto de 1 h de reação (VM-S1) mais especificamente a celobiose, unidade monomérica da celulose, glicose, monossacarídeo que compõe a celulose e hemiceluloses, e a xilose, oriunda da hidrólise ácida das hemiceluloses, além da presença de furfural e 5-HMF. Por sua vez, no sobrenadante do produto de 6 h (VM-S6), foram encontradas quantidades menores de furfural. Nesse caso, pode-se assumir que a presença de outros componentes além da celulose, como no caso da MCC, pode retardar a conversão dos sacarídeos nos produtos de desidratação furfural e 5-HMF, de maneira que após uma hora de reação esses sacarídeos ainda podem ser encontrados no meio reacional. Entretanto, seguindo a mesma tendência observada para a MCC, com tempos maiores de reação essas substâncias são convertidas, assim como o 5-HMF, restando apenas uma pequena quantidade de furfural detectável. Nessas soluções também foram identificadas pequenas quantidades dos ácidos fórmico e acético.

Prosseguindo na análise de subprodutos do processo de produção da MCC-S, a partir da fração líquida resultante da separação do sólido produzido foi feita uma investigação para identificar a presença de *carbon dots*, inicialmente a partir de propriedades como a fotoluminescência. As amostras foram iluminadas com luz de comprimento de onda na região do UV (350 nm) resultado em luminescência de coloração azul-esverdeada conforme apresentado na Figura 57. Como já foi reportado, o emprego de ácidos fortes para degradação térmica e carbonização da celulose pode dar origem a nano esferas de carbono (ADOLFSSON; HASSANZADEH; HAKKARAINEN, 2015).

No capítulo seguinte estão os resultados da exploração dos CDs encontrados nessas soluções, assim como a avaliação da produção desses nanomateriais a partir da conversão dos SACs produzidos e avaliados nessa seção.

Figura 57: Sobrenadante da produção da MCC-S (direita) e água ultrapura (esquerda) sob luz ultravioleta



CAPÍTULO 3

OBTENÇÃO DOS *CARBON DOTS*

4.1 MATERIAIS

Primeiramente, foram analisadas as soluções provenientes do enxágue do catalisador após a identificação da emissão de fluorescência. Para isso, foram separadas alíquotas do primeiro e último enxágue dos materiais produzidos com 1 h e 6 h de aquecimento.

Para a avaliação da produção de *carbon dots* a partir da conversão integral dos materiais carbonizados, foram utilizadas amostras dos catalisadores MCC-S1, MCC-S6, VM-S1 e VM-S6. Para esse processo foi utilizado ácido nítrico, HNO₃, da marca Carlo Erba Reagentes.

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

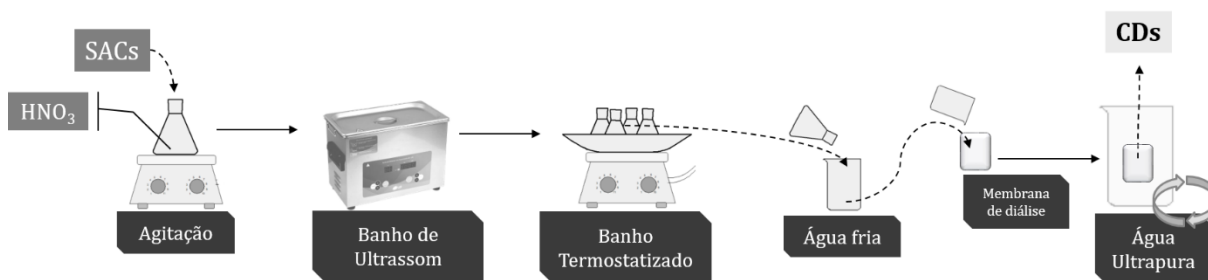
4.2.1 Análise dos *Carbon dots* como subprodutos da carbonização/sulfonação

Para o estudo desses materiais, foram separadas duas amostras do sobrenadante dos produtos da carbonização da MCC e VM, sendo a primeira fração recolhida do sobrenadante do primeiro enxágue dos catalisadores, gerado na etapa de precipitação da mistura reacional em água fria ao fim da etapa de aquecimento, apresentando pH 0, e a segunda, separada do eluído produzido no último enxágue dos materiais, apresentando pH 5.

4.2.2 Produção de *Carbon dots* a partir do material carbonizado

Para a produção dos CDs como produto final, seguiram-se os procedimentos descritos por Adolfsson e colaboradores (2015), representados na Figura 58.

Figura 58: Esquema experimental para obtenção de CDs através do tratamento químico dos SACs



Amostras do material carbonizado (MCC-S e VM-S) foram misturadas com ácido nítrico (HNO_3) na proporção 1:100 (m:m) e levadas a um banho ultrassônico a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos para desintegração e dissolução do material macroscópico em nanoesferas de carbono (*carbon nanospheres*, CN).

Das soluções resultantes do tratamento com ultrassom, uma foi reservada enquanto outras três foram levadas a um banho termostatizado por tempos de 30, 60 e 120 minutos, para promoção da clivagem e oxidação das CN e formação de partículas gráficas menores, possivelmente com as características típicas associadas aos CD. Decorrido o tempo determinado, as soluções foram vertidas em água gelada e transferidas para cartuchos de membrana semipermeável para diálise em água ultrapura a fim de remoção do ácido e impurezas. Uma vez neutralizadas, as soluções foram acondicionadas em frascos de vidro, levadas a estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para redução do volume e, em seguida, congeladas e liofilizadas.

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho – ATR-FTIR

Os espectros de transmissão na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro da marca Agilent Technologies, Modelo Cary 630 FTIR, com cristal de ATR, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} . O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

4.2.4 Análise Termogravimétrica – TGA

As estabilidades térmicas dos materiais foram avaliadas em um equipamento da marca TA Instruments, modelo TGA 55. As amostras, com massa de aproximadamente 6 mg, foram colocadas em porta amostras de platina e aquecidas de 25 até $950\text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera inerte (N_2)

ou oxidante (ar sintético) com fluxo de gás de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

4.2.5 Análise de Difração de Raios-X – DRX

Os difratogramas de Raios-X dos materiais produzidos foram obtidos em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, empregando-se a radiação K α do Cu (1,5406 Å) e filtro de Ni, com 2 θ no intervalo de 5 a 40° e varredura contínua, com velocidade de 2° min⁻¹, operando a uma potência de 40 kV e corrente de 30 mA. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU).

4.2.6 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram adquiridos em um Microscópio Confocal de Raman da marca WITec, modelo Alpha300 R, localizado no Laboratório de Microeletrônica (LME), no Prédio da Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Para execução das medidas, foi utilizando laser verde, em 532 nm, com potência 8 mW e objetiva 50x/ NA 0,7.

4.2.7 Espectroscopia de Ultravioleta – UV-Vis

Os espectros de absorção na região do UV/Vis foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro da marca Agilent Technologies, de modelo UV-Vis-NIR Cary Series, pertencente ao Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

As amostras foram submetidas à varredura espectrofotométrica de 800 a 200 nm, utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1,000 cm de caminho óptico.

4.2.8 Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de fluorescência foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro da marca Agilent Technologies, de modelo Cary Eclipse, localizado no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

As amostras foram excitadas em diferentes comprimentos de onda entre 230 e 490 nm, e submetidas à varredura espectrofotométrica até 800 nm, com janelas de excitação e emissão de 5 e 10 nm, respectivamente, utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1,000 cm de caminho óptico.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

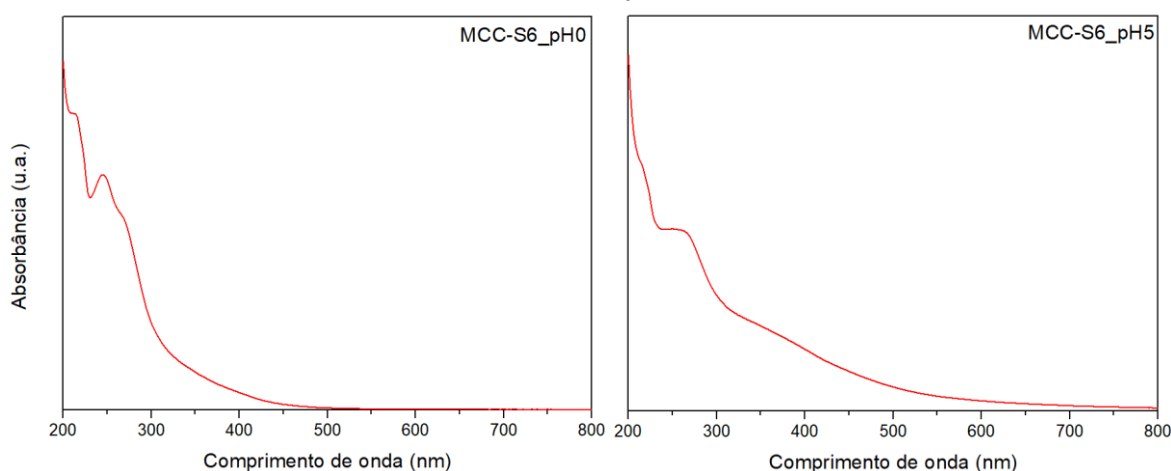
4.3.1 Análise dos CDs obtidos como subproduto da produção dos catalisadores

4.3.1.1 Espectroscopia UV-Vis

Para o estudo da produção de *carbon dots* concomitante ao processo de obtenção do catalisador ácido sólido, foram recolhidas alíquotas de diferentes efluentes produzidos durante o enxágue do material sulfonado e as mesmas foram analisadas por espectroscopia UV-vis e fluorimetria. Para avaliar os possíveis efeitos do tempo de reação sobre os nanomateriais, foram recolhidas amostras do enxágue dos catalisadores produzidos com 1 h e 6 h de sulfonação a 125 °C, sendo essas alíquotas retiradas do primeiro enxágue, que apresentava pH 0, e do último enxágue, com pH 5. Essas soluções foram intituladas conforme o material e as condições em que foram obtidas no formato *w-Sx_pHy*, sendo *w* a matéria-prima (MCC ou VM), *x*, referente ao tempo de reação em horas (1 ou 6) e *y*, referente ao pH da solução (0 ou 5).

Os espectros de UV-vis apresentaram perfis semelhantes para todas as soluções analisadas, a exemplo do apresentado na Figura 59. Os picos observados em 210, 245 e 270 nm são referentes às transições $\pi-\pi^*$ das ligações C=C nas estruturas policíclicas aromáticas. Por volta de 350 nm se apresenta um pico referente a transições $n-\pi^*$ atribuídas aos grupamentos C=O e C=S (NGUYEN *et al.*, 2019; MINTZ *et al.*, 2021).

Figura 59: Espectros de UV-Vis das soluções obtidas primeiro (pH 0) e último (pH 5) enxágue do material MCC-S6



Entre os espectros adquiridos para soluções de pH diferente observa-se que o pico referente às transições $n-\pi^*$ é proeminente para as soluções de pH 5, enquanto nas soluções de pH 0 este se encontra suprimido. Por sua vez, os picos referentes às transições $\pi-\pi^*$ são mais largos e menos definidos nas soluções de pH maior. Essas diferenças podem ser atribuídas ao fato de que, nas soluções de pH 0, os grupamentos oxigenados se encontram protonados, de forma que os pares de elétrons não ligantes do oxigênio da carbonila, que participariam das transições $n-\pi^*$, se tornam indisponíveis nesse caso, ao passo que em pH menos ácido, a protonação desses grupos diminui e as transições $n-\pi^*$ têm maior probabilidade de acontecer. Essas transições, ao mesmo tempo que intensificam a banda de absorção em 350 nm, também tornam as bandas referentes às transições $\pi-\pi^*$ mais largas e menos intensas.

Nos espectros de absorção para as soluções de pH 5 notam-se, também, uma alta absorbância para $\lambda > 400$ nm, que indica alta absorvidade de luz visível por parte das nanopartículas nesse meio, além da presença de uma “cauda de absorção” até 800 nm, que pode ser atribuído ao espalhamento de luz provocado pelo formato e/ou tamanho das nano estruturas em solução ou, também, à absorção de radiação em comprimentos de onda na região do visível (AHN *et al.*, 2020).

Sabe-se que oxidantes fortes, particularmente o H_2SO_4 , podem se intercalar entre as camadas de carbono e oxidar as extremidades das estruturas, criando radicais altamente reativos e originando ligações C-O-C entre planos (MINTZ; ZHOU; LEBLANC, 2019). Dessa maneira acredita-se que, durante o processo de carbonização/sulfonação da MCC, estruturas de variados tamanhos possam ser formadas pela ligação de múltiplas camadas gráficas que, ao longo do enxague do material, se desprendem dos aglomerados e eluem pelos filtros, sendo que a cada enxágue, conforme o pH aumenta e interação hidrofóbica do sólido diminui, partículas maiores são liberadas. Isso explicaria o fato da cauda de absorção ser observada apenas nos espectros UV-Vis das soluções de pH 5, último enxágue, mas não para as soluções de pH 0, primeiro enxágue.

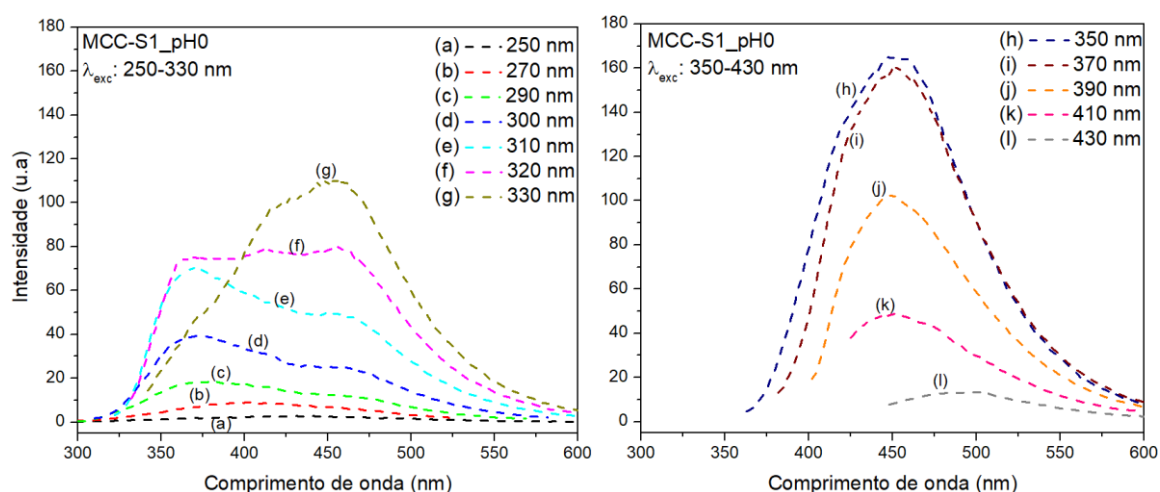
4.3.1.2 Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de fluorescência das soluções coletadas de MCC-S estão apresentados a seguir (Figuras 59-61). Os resultados mostram os perfis de fotoluminescência (PL, *Photoluminescence*) de acordo com o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) e o pH do meio. De maneira geral, todas as soluções apresentaram PL multimodal ao serem excitadas com determinados comprimentos de onda (entre 270 nm e 330 nm), o que pode ser atribuído à

presença de diferentes grupos emissores, sendo eles a estrutura dos CDs e os grupos funcionais em sua superfície.

A solução MCC-S1_pH0 apresentou espectro de PL (Figura 60) com até três picos de emissão: um por volta de 360-370 nm, que tem um aumento de intensidade quando λ_{exc} varia de 270 nm a 320 nm; um por volta de 410 – 415 nm, que também aumenta de intensidade com o aumento de λ_{exc} entre 300 e 330 nm; e um terceiro, localizado por volta de 450 – 460 nm, que apresenta um pequeno deslocamento para o vermelho (*redshift*) enquanto aumenta de intensidade quando λ_{exc} varia entre 270 e 350 nm, diminuindo para λ_{exc} maiores.

Figura 60: Espectros de fluorescência da solução MCC-S1_pH0 excitadas com diferentes intervalos de λ_{exc}

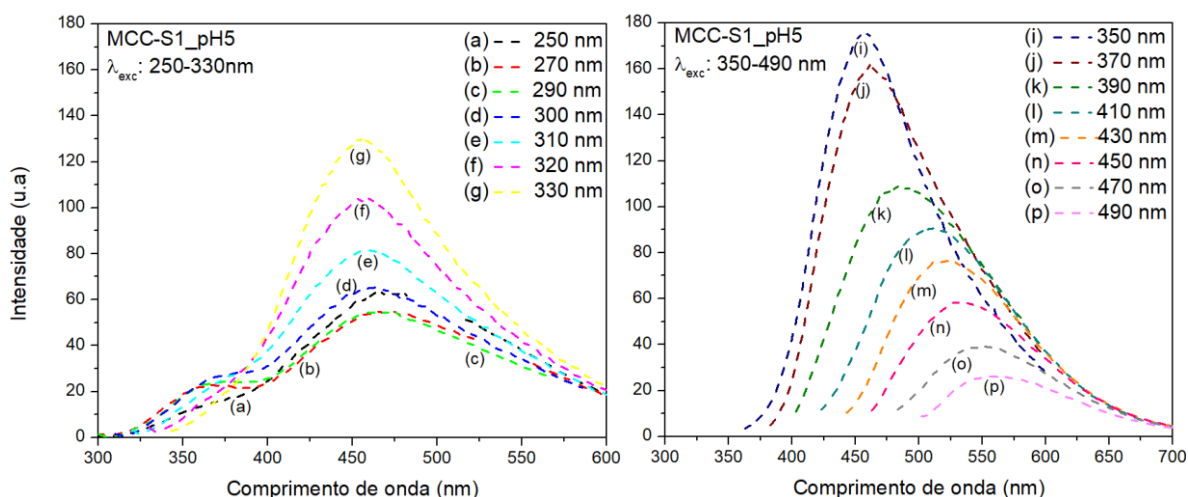


O comportamento de PL observado, com λ_{em} dependente do λ_{exc} , indica claramente a participação de múltiplos agentes na geração da fotoluminescência dessas partículas. Embora a presença de núcleos gráficos de tamanhos variados possa ser associada à emissão em diferentes comprimentos de onda, pesquisas recentes mostram que os principais responsáveis pelo comportamento de fluorescência dependente do comprimento de onda de excitação são os fenômenos de fronteira e de superfície, associados à presença de defeitos e heteroátomos na estrutura gráfica e de grupamentos químicos na superfície das partículas, em especial funções oxigenadas. Ademais, a presença de grandes quantidades de grupamentos oxigenados na superfície dos CDs torna suas propriedades de fluorescência igualmente dependente do pH, além do λ_{exc} , o que também foi identificado para esses materiais, como pode ser observado na Figura 61 em comparação com a figura anterior.

Em pH 5, nota-se que as emissões por volta de 360 – 370 nm são consideravelmente menos intensas do que as observadas em pH 0 e também só se fazem presentes para λ_{exc} de até 330 nm, enquanto as emissões por volta de 410 – 415 nm não são observadas. As emissões

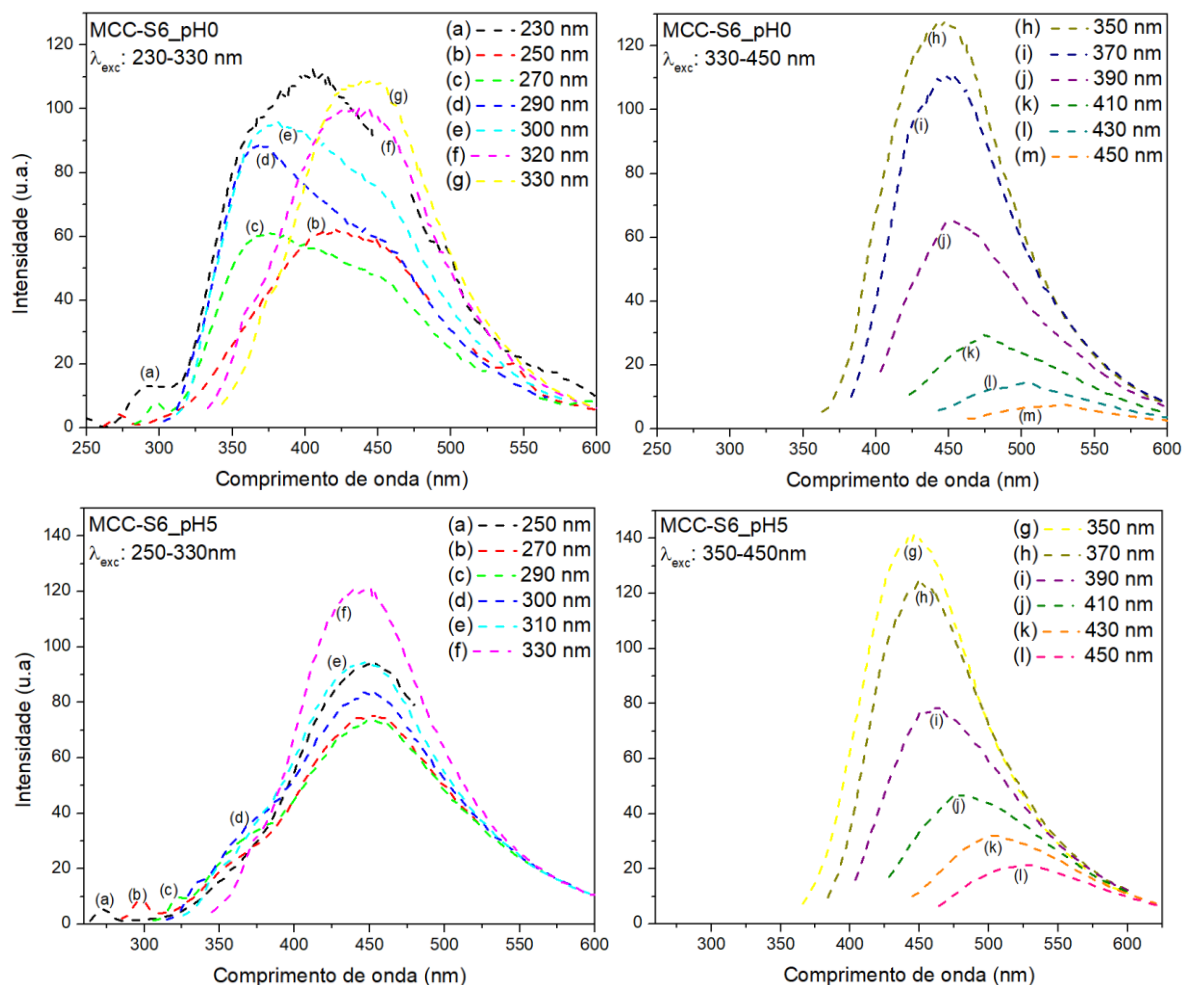
centralizadas por volta de 460 nm são as mais intensas e, de maneira interessante, apresentam nesse caso um leve *blueshift* quando λ_{exc} varia inicialmente entre 270 e 350 nm e sua intensidade aumenta. Para λ_{exc} maiores que 350 nm, os picos de emissão passam a diminuir de intensidade, acompanhados de um *redshift* para o λ_{em} máxima; entretanto, diferentemente do comportamento da solução MCC-S1_pH0, com o aumento do λ_{exc} a PL tem uma diminuição de intensidade mais gradativa, ainda possuindo uma intensidade considerável para $\lambda_{exc} = 490$ nm, enquanto no primeiro caso a PL é quase extinta para $\lambda_{exc} = 430$ nm. Assim, nota-se que, enquanto as nanopartículas em pH 5 apresentam uma quantidade menor de estados de fluorescência que as nanopartículas de pH 0 para λ_{exc} menor que 350 nm, as mesmas apresentam uma quantidade maior de estados para λ_{exc} maiores.

Figura 61: Espectros de fluorescência da solução MCC-S1_pH5 excitadas com diferentes intervalos de λ_{exc}



Um comportamento semelhante é observado para as soluções de CDs da síntese MCC-S6 (Figura 62). A solução de MCC-S6_pH0 também apresenta múltiplos picos de emissão para $\lambda_{exc} \leq 330$ nm, aproximadamente nas mesmas regiões observadas para as soluções MCC-S1, além de emissões de menor intensidade em comprimentos de onda inferiores a 300 nm. Por sua vez, os picos de emissão na região de 460 nm aumentam de intensidade quando λ_{exc} varia de 250 a 330 nm, e diminuem frente a λ_{exc} maiores, apresentando *redshift*. Analogamente ao observado para as soluções MCC-S1, na solução de MCC-S6_pH5 os picos de emissão na região de 250-375 nm apresentam intensidade consideravelmente menor em comparação à solução MCC-S6_pH0, enquanto os picos de emissão em 460 nm aumentam de intensidade para λ_{exc} entre 270 e 350 nm, apresentando *blueshift*, e diminuem de intensidade com λ_{exc} maiores enquanto apresentam *redshift*.

Figura 62: Espectros de fluorescência para as soluções MCC-S6 de pH 0 e pH 5 excitadas com diferentes λ_{exc}



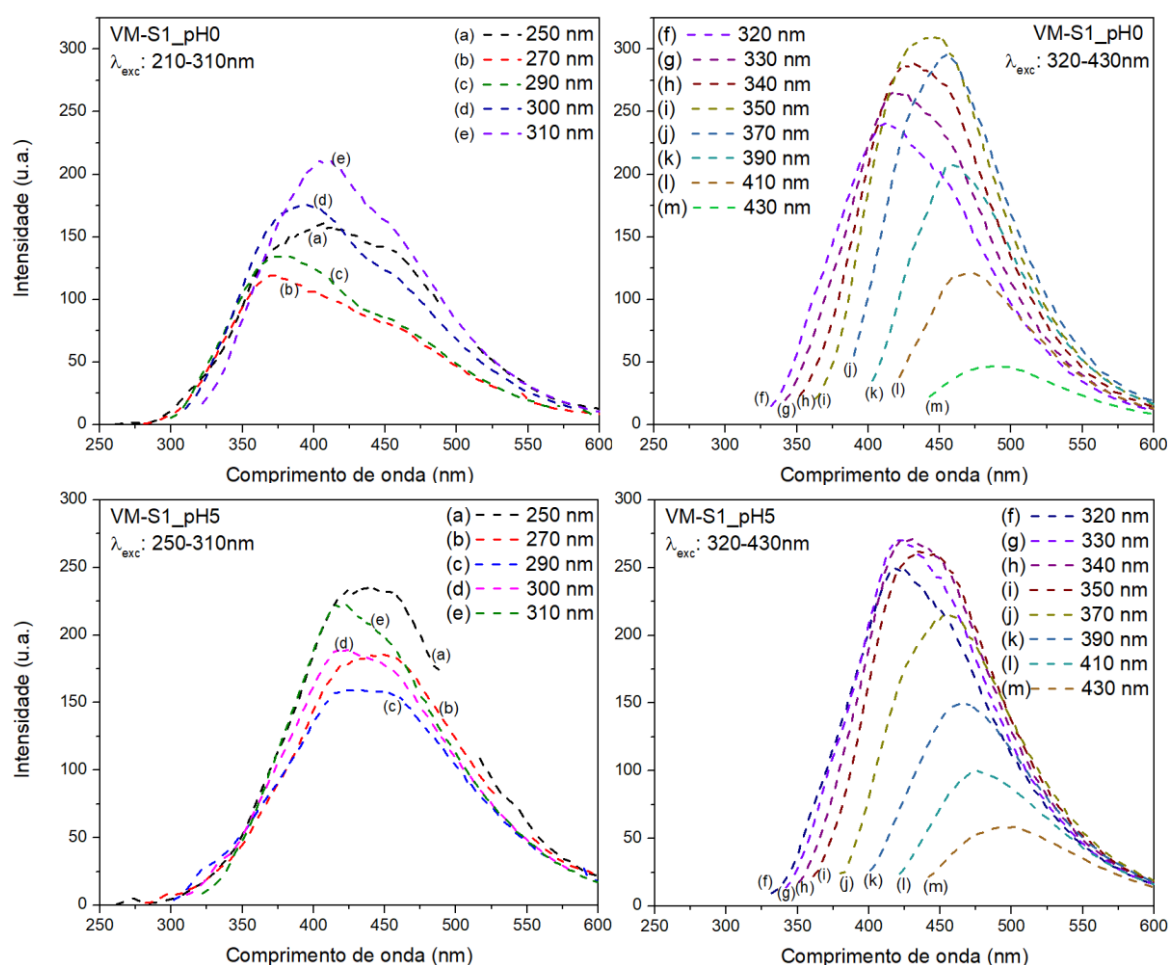
Vale notar que, pelo fato das soluções serem oriundas de enxágues diferentes, os CDs presentes em cada uma podem apresentar diferenças estruturais, de modo que as mudanças no comportamento da PL poderiam ser atribuídas também a esse fato, além da diferença de pH do meio. Em uma estrutura gráfica de multicamadas, λ_{exc} diferentes poderiam excitar de maneira desigual as diferentes camadas de uma mesma estrutura, de maneira que o comportamento da PL estaria associada a essas camadas individuais, e não ao tamanho/raio do CD. Isso explicaria o *blueshift* observado para o pico de emissão máxima das soluções de pH 5 (LANGER *et al.*, 2021; ZHU *et al.*, 2015).

As soluções de CDs obtidas para os materiais VM-S apresentaram a mesma característica de PL multimodal e com λ_{em} dependente do λ_{exc} exibida pelas soluções de MCC-S, entretanto, com algumas diferenças quanto aos padrões de emissão. A principal diferença observada é que, ao contrário do observado para todas as soluções de CDs da MCC que apresentam pelo menos um pico de emissão em comprimento de onda fixo ($\lambda_{em} \approx 460$ nm) cuja

intensidade varia dentro para uma ampla faixa de λ_{exc} (λ_{exc} entre 270 e 370 nm), os sobrenadantes de VM-S não apresentam um centro de emissão “dominante”.

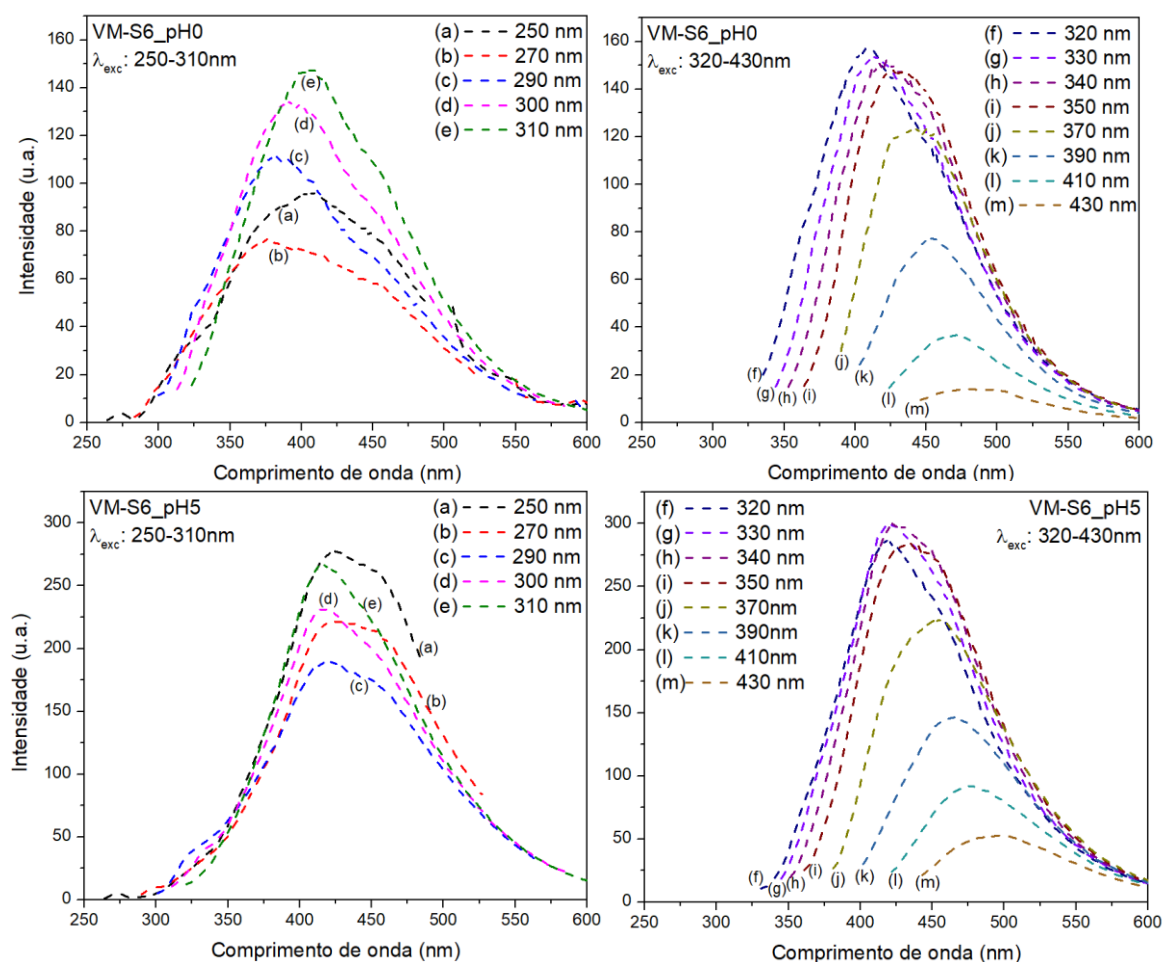
Embora a solução VM-S1_pH0 (Figura 63) apresente um pico de emissão por volta 460 nm, com intensidade crescente conforme λ_{exc} aumenta de 270 a 310 nm, e mantenha sua contribuição para os espectros de emissão para λ_{exc} até 350 nm, o mesmo sempre se apresenta menos intenso que as emissões em comprimentos de onda menor. Para o $\lambda_{exc} = 270$ nm, o pico de emissão de maior intensidade aparece por volta de 370 nm e, conforme o λ_{exc} aumenta, o pico de emissão máxima se desloca para comprimentos de onda maiores com o mesmo incremento, ou seja, para um λ_{exc} maior em 10 nm, o λ_{em} se desloca para um valor 10 nm maior. Esse comportamento se mantém até $\lambda_{exc} = 350$ nm, que resulta em um pico de emissão com localizado em $\lambda_{em} = 450$ nm, que é também a emissão máxima apresentada pela solução; a partir desse ponto, a excitação com comprimentos de onda maior, produzem espectros de emissão menos intensos e que também deslocam para λ_{em} , mas sem o fator de proporcionalidade observado até então.

Figura 63: Espectros de fluorescência para as soluções VM-S1 de pH 0 e pH 5 excitadas com diferentes λ_{exc}



Para as soluções VM-S6_pH0 e VM-S6_pH5 (Figura 64) são observados basicamente os mesmos comportamentos discutidos para as soluções análogas do material VM-S1, com exceção do deslocamento do λ_{em} proporcional à do λ_{exc} e ao λ_{em} máxima de cada solução. Enquanto as soluções VM-S1_pH0 e VM-S1_pH5 apresentam λ_{em} máxima em 450 nm e 430 nm, originadas dos λ_{exc} em 350 nm e 340 nm, respectivamente, as soluções VM-S6_pH0 e VM-S6_pH5 apresentam λ_{em} máxima em 410 nm e 420 nm, resultantes do λ_{exc} de 320 nm e 330 nm, respectivamente. Em contraponto, todas as soluções de MCC-S, independentemente do tempo de produção e pH, apresentam λ_{em} centralizadas em 460 nm, resultantes da excitação com $\lambda_{exc} = 350$ nm.

Figura 64: Espectros de fluorescência para as soluções VM-S6 de pH 0 e pH 5 excitadas com diferentes λ_{exc}



O comportamento apresentado pela PL das soluções VM-S sugere que os CDs produzidos como subproduto da carbonização/sulfonação do material lignocelulósico devem apresentar características mais diversas quanto às suas estruturas e composições em relação aos obtidos a partir da celulose microcristalina pelo mesmo processo, indicando que a variação do

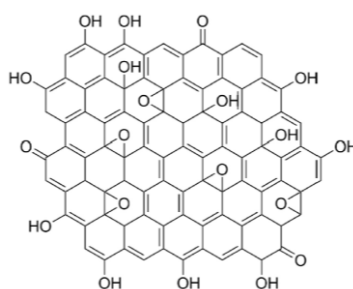
tempo de produção acarreta, nesse caso, em mudanças consideráveis nos produtos obtidos. Evidentemente, essas diferenças se devem às composições das matérias primas que, no caso da VM, é mais complexa e proporciona uma variedade maior de espécies orgânicas (lignina, extrativos, proteínas e lipídios, por exemplo) que podem afetar a velocidade e evolução da formação dos CDs participarem das reações com o H_2SO_4 , além de vários elementos químicos associados à biomassa (como Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Ti, O) que podem interferir no percurso das reações químicas envolvidas no processo e, até mesmo, integrar a constituição final das nanopartículas.

As soluções de CD, estocadas sob refrigeração ($\sim 8^\circ\text{C}$) em abrigo de luz e foram analisadas novamente em espectrofotômetro UV-vis e Fluorímetro dois meses após sua obtenção. Os materiais não apresentaram mudanças nos perfis de absorbância e fluorescência, indicando estabilidade dessas nanopartículas em solução.

Pelas características observadas de boa estabilidade e PL dependente do λ_{exc} , os *carbon dots* obtidos podem ser considerados nanomateriais promissores para aplicação como sensores químicos, bioimageamento e outras aplicações biomédicas (BORUAH *et al.*, 2020) (CHAI, X. *et al.*, 2019). Além disso, as características de absorção de comprimentos de onda na região do visível, indicam que esses materiais também podem encontrar usos potenciais como fotocatalisadores, empregando inclusive a luz do sol como fonte de energia para os processos catalíticos.

Os resultados aqui apresentados confirmam a obtenção de *carbon dots* como subproduto do processo de produção dos catalisadores ácidos a base de carbono. Esses materiais também foram caracterizados por espectroscopia Raman para melhor avaliar suas propriedades quanto à estrutura gráfica formada e o grau de desordem que está relacionado à presença dos grupos funcionais (TIAN *et al.*, 2016) (MOHAN *et al.*, 2016). A Figura 65 apresenta uma proposta de estrutura modificada com átomos de oxigênio para *carbon dots* (*graphene oxide dots*).

Figura 65: Estrutura química dos materiais gráficos produzidos a partir da celulose e fontes lignocelulósicas (presença de átomos de oxigênio, devido à natureza dos materiais precursores e das reações químicas).

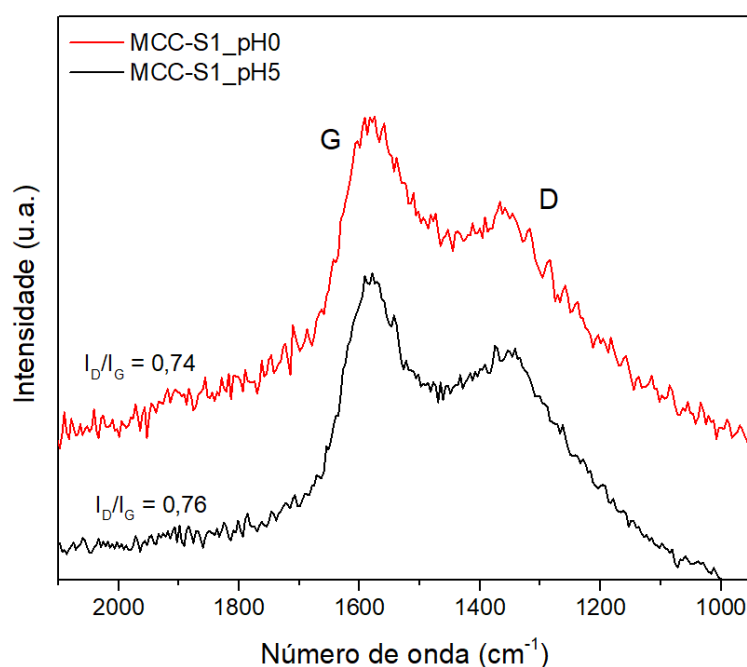


Adaptado de TIAN *et al.*, 2016

4.3.1.3 Espectroscopia Raman

A Figura 66 apresenta o espectro Raman para amostras de *carbon dots* obtidas da fração líquida resultante da preparação do catalisador, que após a obtenção foram concentradas e liofilizadas. Os espectros obtidos possuem um perfil semelhante ao observado para os SAC produzidos, com as bandas G mais intensas que as bandas D, indicando uma estrutura com considerável grau de organização.

Figura 66: Espectro Raman dos *carbon dots* isolados do sobrenadante da etapa de carbonização/sulfonação da MCC para produção do SAC



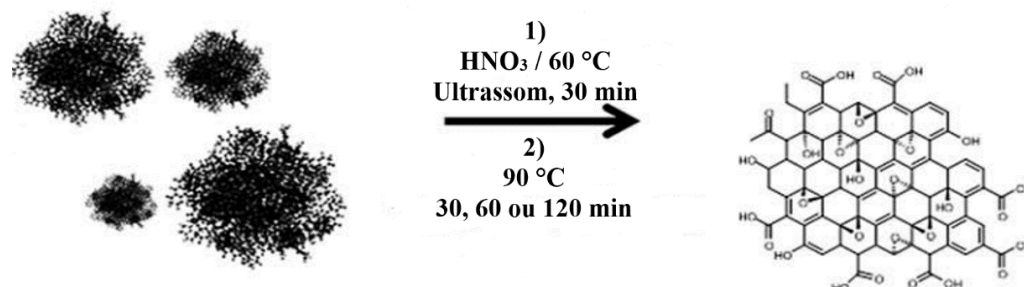
4.3.2 Análise dos CDs produzidos a partir da clivagem dos catalisadores

Uma vez identificada a presença de pontos quânticos de carbono como subproduto do processo de carbonização/sulfonação da celulose microcristalina (presentes em pequenas concentrações no sobrenadante do enxágue da SAC) e com base em dados da literatura sobre a produção de CDs a partir de materiais celulósicos, foram efetuados tratamentos posteriores sobre amostras de MCC-S e VM-S a fim de se produzir CDs em quantidades suficientes para viabilização de estudos mais aprofundados do material e de possíveis aplicações.

Assumindo-se que através da carbonização/sulfonação da MCC e VM são obtidos materiais compostos de frações gráficas aglomeradas aleatoriamente para formar os catalisadores ácidos sólidos, o tratamento desse material com HNO₃ e ultrassom pode

proporcionar a clivagem e oxidação do material macroscópico, convertendo-o em fragmentos gráficos de escala nanométrica, os CDs. A Figura 67 representa o processo adotado.

Figura 67: Representação do processo de conversão do material carbonizado em *carbon dots*



Adaptado de (ADOLFSSON; HASSANZADEH; HAKKARAINEN, 2015)

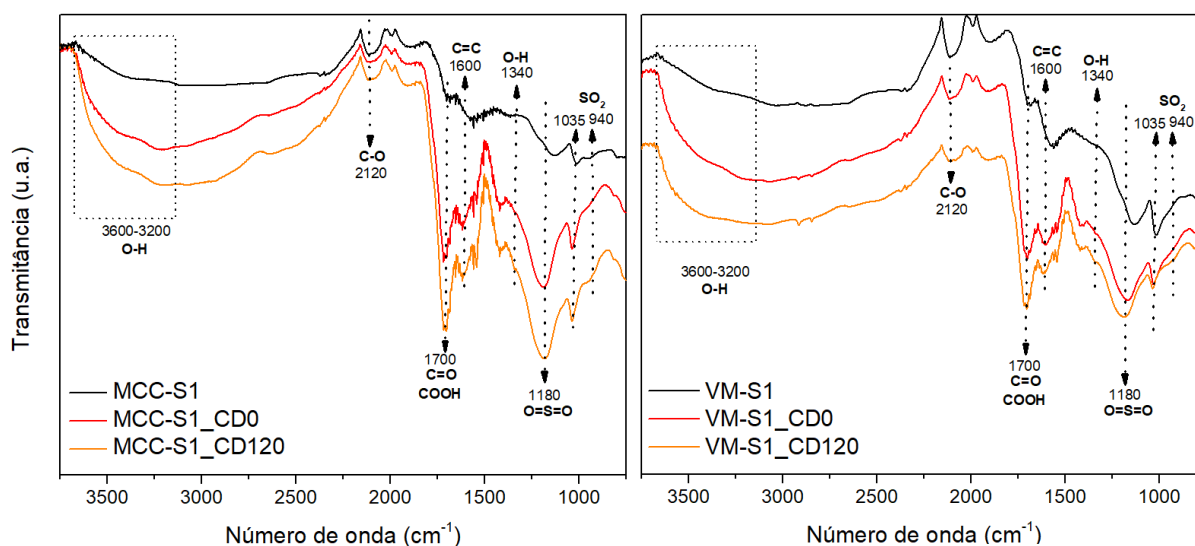
Para produção dos CD foram utilizadas amostras dos materiais carbonizados a 125 °C por 1 h e 6 h. Após a reação com HNO₃ em ultrassom, todos os materiais produziram soluções translúcidas de coloração vermelho escuro e sem resíduos sólidos aparentes. Após o período de incubação em banho termostatizado a 80 °C, as soluções apresentaram coloração alaranjada, adquirindo tonalidades progressivamente mais claras com o aumento do tempo de reação. Após a liofilização, os produtos apresentaram colorações entre marrom e creme, sendo denominados de acordo com o material precursor e o tempo de aquecimento, no formato *w-Sx_CDy*, sendo *w* o material carbonizado utilizado (MCC ou VM), *x*, o tempo de carbonização em horas (1 ou 6) e *y*, o tempo de encubação após o tratamento de ultrassom em minutos (0, 30, 60 ou 120).

4.3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho (Figura 68) indicam que os tratamentos de ultrassom e aquecimento proporcionaram mudanças significativas na composição e estrutura química dos materiais. Primeiramente, vale notar que a intensidade dos sinais é maior para os CDs do que para os materiais carbonizados, o que se deve, provavelmente às diferenças morfológicas entre as amostras, mais especificamente, à cor e granulometria. Uma vez que o material carbonizado se encontra na forma de um pó preto com partículas na escala de micrômetros, refletindo menos da radiação incidente sob o cristal do ATR e apresenta menos grupamentos químicos sobre sua superfície se comparado aos *carbon dots*, que além da coloração mais clara e mais reflexiva,

apresentam maior área superficial e mais grupos funcionais passíveis de detecção sobre sua superfície.

Figura 68: Espectros de infravermelho dos SACs e dos CDs obtidos a partir deles em diferentes condições: Apenas pelo tratamento em ultrassom (CD0), e com aquecimento por 120 minutos (CD120)



Tanto os espectros dos materiais carbonizados quanto dos CDs produzidos a partir desses precursores apresentam sinais em comum, mais notadamente a banda referente à ligação C=C da estrutura grafitica, por volta de 1600 cm^{-1} , os sinais referentes aos grupamentos SO_2 em 1035 cm^{-1} e 940 cm^{-1} , e à ligação S=O, em 1340 cm^{-1} . (ADOLFSSON; HASSANZADEH; HAKKARAINEN, 2015; GUO, D. *et al.*, 2021).

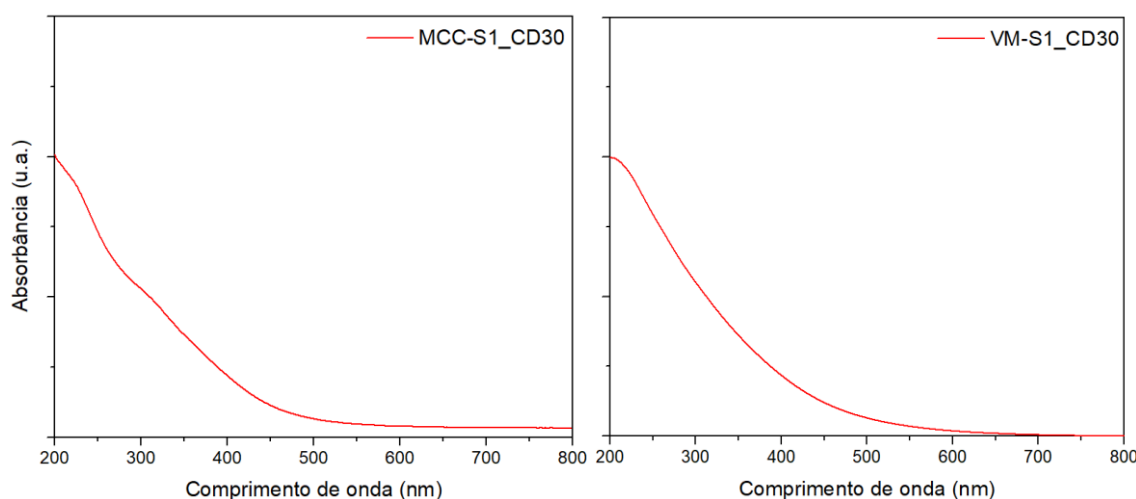
Os espectros obtidos para os CDs apresentam os estiramentos referentes à ligação C=O, por volta de 1700 cm^{-1} mais intensos que os materiais carbonizados, além da banda proeminente por volta de 1180 cm^{-1} , referente à ligação O=S=O. Ocorre também, para as amostras de CDs um aumento de intensidade da banda referente ao estiramento O-H no intervalo de $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ indicando, provavelmente, um maior grau de oxidação para essas estruturas, resultado do tratamento ácido; (LOPES; FASCIO, 2004).

4.3.2.2 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de UV-Vis obtidos para as soluções dos CDs estão apresentados na Figura 69. As amostras produzidas a partir da MCC-S e VM-S apresentaram o mesmo perfil entre si, independentemente do tempo de carbonização com H_2SO_4 ou do tempo de encubação com HNO_3 . Os espectros das amostras produzidas a partir da MCC-S apresentam duas bandas

largas de absorção por volta de 220 nm e 350 nm, referentes, respectivamente, às transições π - π^* das ligações C=C e às transições n - π^* atribuídas aos grupamentos C=O, C=S e C=N. Por sua vez, os materiais oriundos da VM-S apresentam o mesmo perfil de absorbância, embora não seja possível a identificação de bandas bem definidas. Todos os produtos apresentam absorbância considerável para comprimentos de onda acima de 400 nm, indicando absorção de luz no espectro do visível, o que é uma característica interessante e indica a possibilidade do uso desses nanomateriais em processos fotoquímicos. Já a cauda de absorção observada para os produtos da MCC-S pode ser atribuída ao espalhamento de luz pelas nanopartículas (AHN *et al.*, 2020).

Figura 69: Espectro de UV-Vis obtido para uma solução aquosa de CDs produzidos a partir da MCC-S com HNO₃, ultrassom e aquecimento



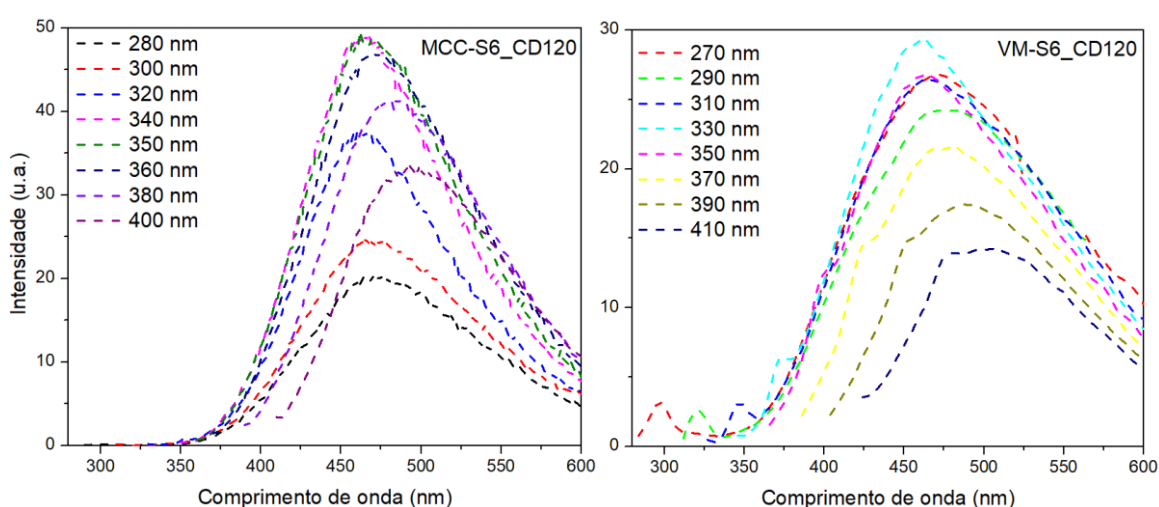
4.3.2.3 Espectroscopia de Fluorescência

Para a análise de fluorescência dos CDs produzidos, foram preparadas soluções de 0,1 mg mL⁻¹ em água ultrapura.

Assim como foi observado para os resultados das medidas de absorção UV-Vis, todos os materiais produzidos a partir da mesma matéria-prima (MCC ou VM) apresentaram o mesmo perfil de PL entre si, independentemente do tempo de carbonização/sulfonação com H₂SO₄, sendo observado apenas o efeito do tempo de encubação com HNO₃ sobre a intensidade da fluorescência. Entretanto, algumas diferenças são observadas ao se comparar os produtos das diferentes fontes de carbono, principalmente no que se refere ao perfil dos espectros de fluorescência.

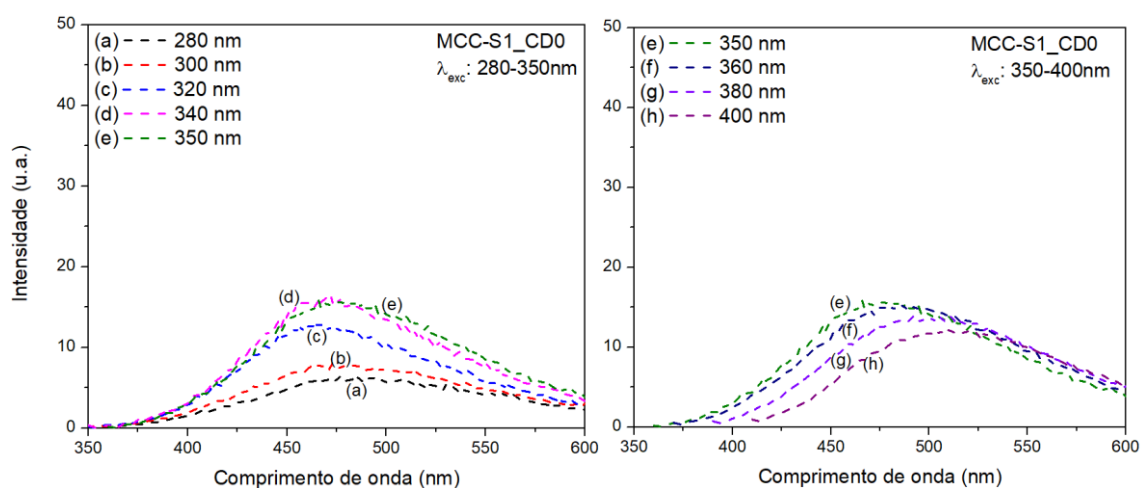
Na Figura 70 estão apresentados os espectros de fluorescência para os CDs produzidos a partir da MCC e VM carbonizadas por 6 h e encubadas com HNO_3 por 120 min após o tratamento por ultrassom. Nota-se que, enquanto os CDs da MCC apresentam fluorescência espectros de fluorescência com formato de bandas largas, com apenas um pico principal aparente e que se iniciam apenas a partir de 350 nm, os produtos da VM apresentam espectros de fluorescência com mais de um pico e com emissão em comprimentos de onda inferiores a 300 nm.

Figura 70: Espectros de Fluorescência para λ_{exc} obtidos para soluções aquosas de CDs produzidos a partir da MCC-S com e VM-S com HNO_3 , ultrassom e aquecimento.



Na Figura 71 estão apresentados os espectros de PL para soluções de CDs produzidos a partir da MCC-S1 apenas com tratamento em ultrassom.

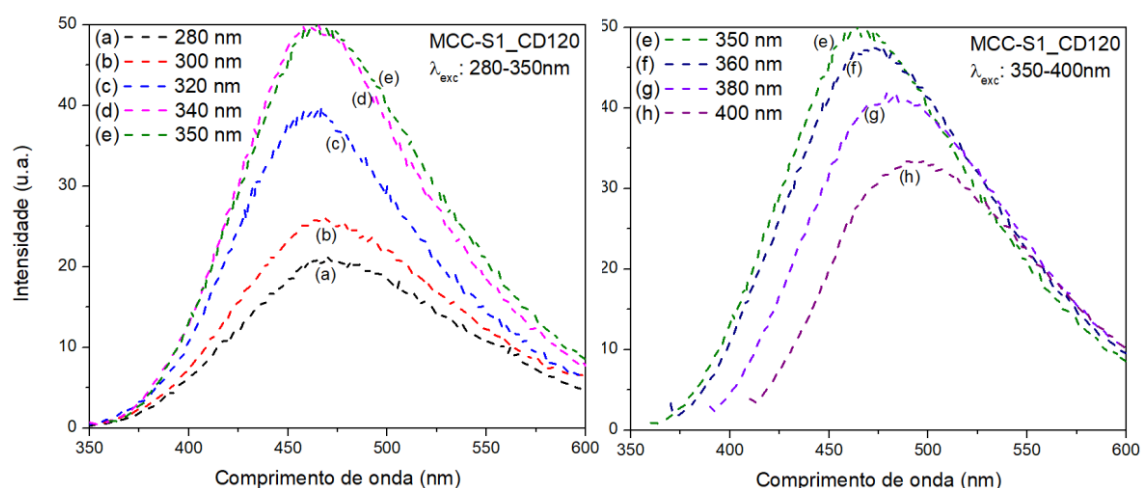
Figura 71: Espectros de fluorescência obtidos a partir de diferentes λ_{exc} para solução aquosa de CDs produzidos a partir da MCC-S apenas com tratamento em ultrassom



Nota-se um aumento na intensidade da PL quando o λ_{exc} varia de 280 nm para 340 nm, acompanhado de um *blueshift* no λ_{em} máximo, que vai de aproximadamente 475 nm para os menores λ_{exc} para 460 nm quando $\lambda_{exc} = 340$ nm. Para os λ_{exc} superiores a 350 nm, a intensidade da fluorescência diminui apresentando *redshift*, comportamento comumente observado para soluções de pontos quânticos de carbono com grupamentos químicos ligados à sua superfície, principalmente funções com oxigênio e nitrogênio.

Ao se analisar os espectros de fluorescência da Figura 72, obtidos para os CDs produzidos a partir do mesmo material, mas com aquecimento adicional de 120 min após o tratamento ultrassônico, nota-se que um as emissões de fluorescência se tornam consideravelmente mais intensas, embora o perfil das bandas de emissão e a sua dependência com o λ_{exc} sejam os mesmos. O mesmo comportamento foi observado para os CDs produzidos a partir da MCC-S6. A partir desse comportamento pode-se assumir que os nanomateriais obtidos a partir dos produtos de carbonização da celulose apresentam certa homogeneidade no que se refere à estrutura e composição química, com PL governada principalmente por estados moleculares e efeitos de superfície, e que o tratamento com HNO_3 , ultrassom e aquecimento é eficiente em proporcionar a clivagem das estruturas gráficas, gerando as estruturas em escala nanométrica com propriedades de fluorescência.

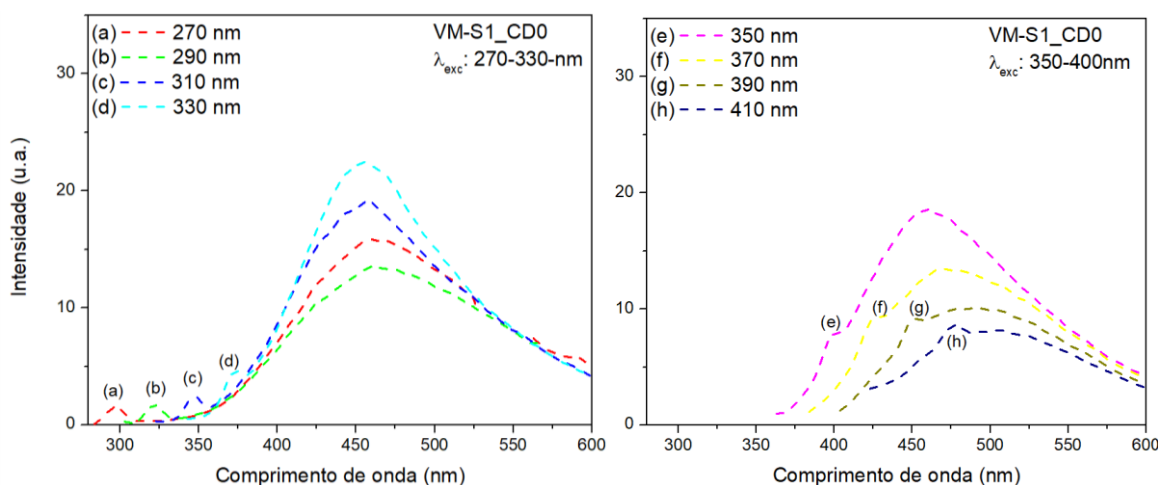
Figura 72: Espectros de fluorescência obtidos a partir de diferentes λ_{exc} para solução aquosa de CDs produzidos a partir da MCC-S com tratamento em ultrassom e aquecimento por 120 minutos



Por sua vez CDs produzidos a partir da VM-S apresentam dois pelo menos dois picos de emissão, como pode ser observado na Figura 73. O pico principal, de maior intensidade, se apresenta centralizado em aproximadamente 455-465 nm, aumentando de apresentando aumento de intensidade e blueshift para λ_{exc} entre 270-330 nm. Para λ_{exc} a partir de 350 nm, a

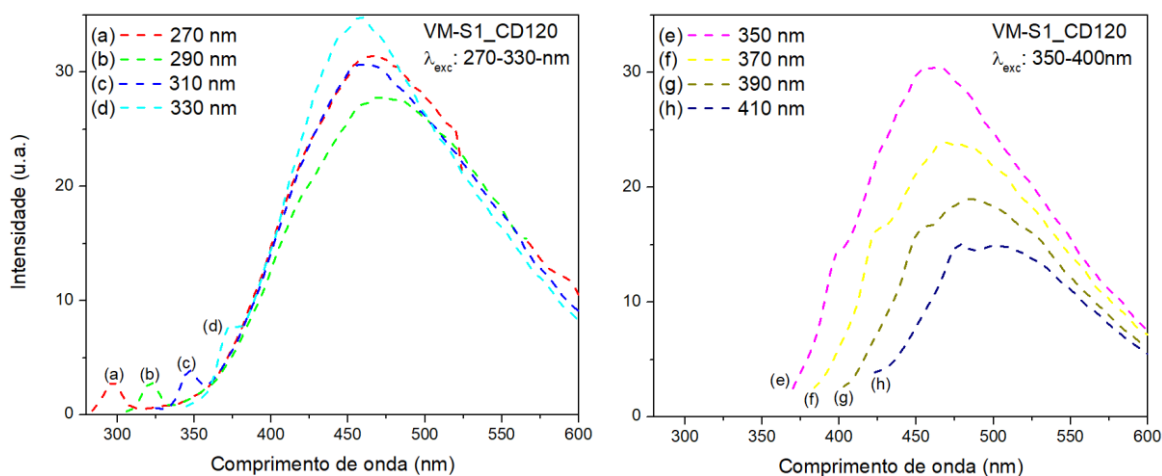
intensidade da fluorescência diminui ao passo que o pico de λ_{em} máximo se apresenta redshift. O segundo pico, de menor intensidade, se apresenta em cada espectro de excitação inicialmente com um λ_{em} aproximadamente 25-30nm superior ao λ_{exc} e, portanto, separado do pico de emissão principal. Para λ_{exc} superiores a 350 nm, entretanto, esse pico passa a ocorrer convoluto ao pico de emissão principal e centralizado em λ_{em} máxima aproximadamente 60 nm superior ao λ_{exc} que o gerou.

Figura 73: Espectros de fluorescência obtidos a partir de diferentes λ_{exc} para solução aquosa de CDs produzidos a partir da VM-S apenas com tratamento em ultrassom



Analogamente ao observado para os diferentes CDs da MCC-S, o aquecimento após o tratamento ultrassônico nos produtos da VM-S tem apenas o efeito de aumentar a intensidade da fluorescência, uma vez que os perfis e tendências dos espectros de emissão são os mesmos, como pode ser constatado na Figura 74.

Figura 74: Espectros de fluorescência obtidos a partir de diferentes λ_{exc} para solução aquosa de CDs produzidos a partir da VM-S com tratamento em ultrassom e aquecimento por 120 minutos

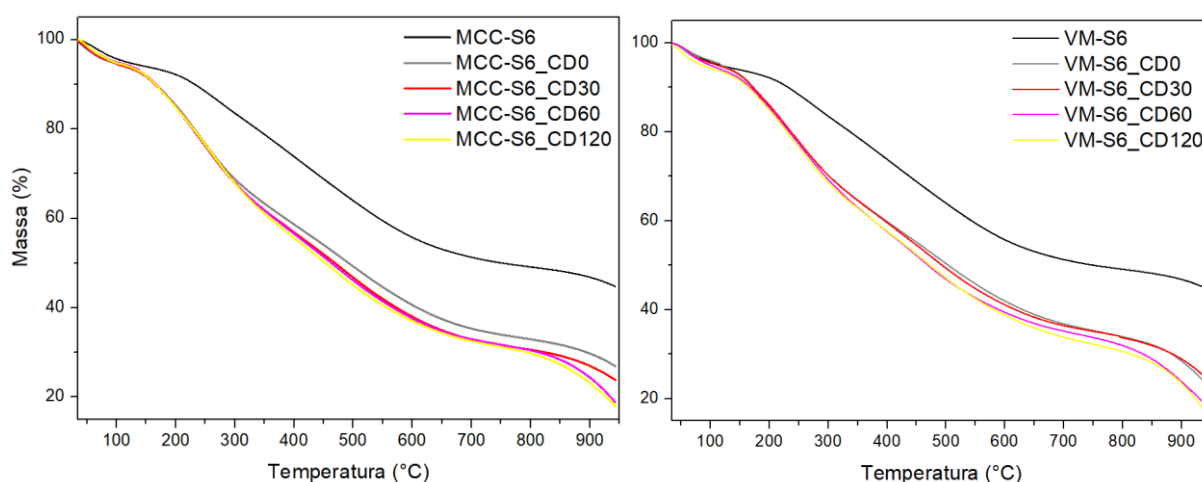


O comportamento geral observado para esses materiais também indica uma certa homogeneidade composicional entre os materiais tratados apenas com ácido nítrico e ultrassom e aqueles submetidos a aquecimento subsequente, já que apresentam os mesmos centros de emissão; sendo o aumento da intensidade da emissão atribuída ao aumento na concentração de espécies fluorescentes (CDs) que resultam do processo de clivagem das nanoesferas de carbono (CNs) ao longo da etapa de aquecimento.

4.3.2.4 Análise Termogravimétrica

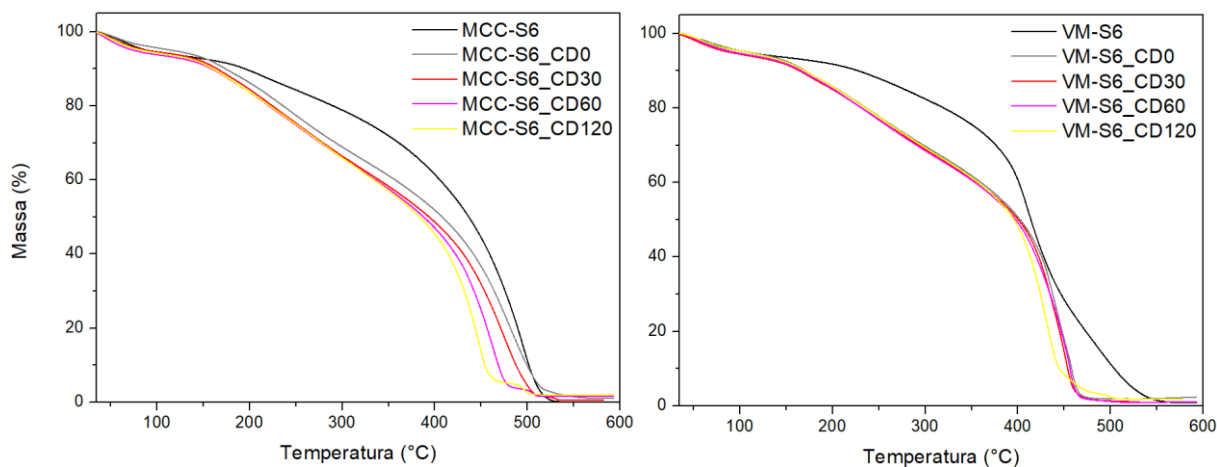
A Figura 75 apresenta as curvas de TGA obtidas em atmosfera inerte para as amostras de CDs e seus precursores. Esses resultados mostram que o tratamento ultrassônico tem grande impacto na estabilidade térmica dos materiais, ao passo que o aquecimento posterior tem menor influência sobre esse aspecto.

Figura 75: Curvas de TG obtidas em atmosfera inerte para amostras de SACs e de CDs produzidos a partir desses materiais



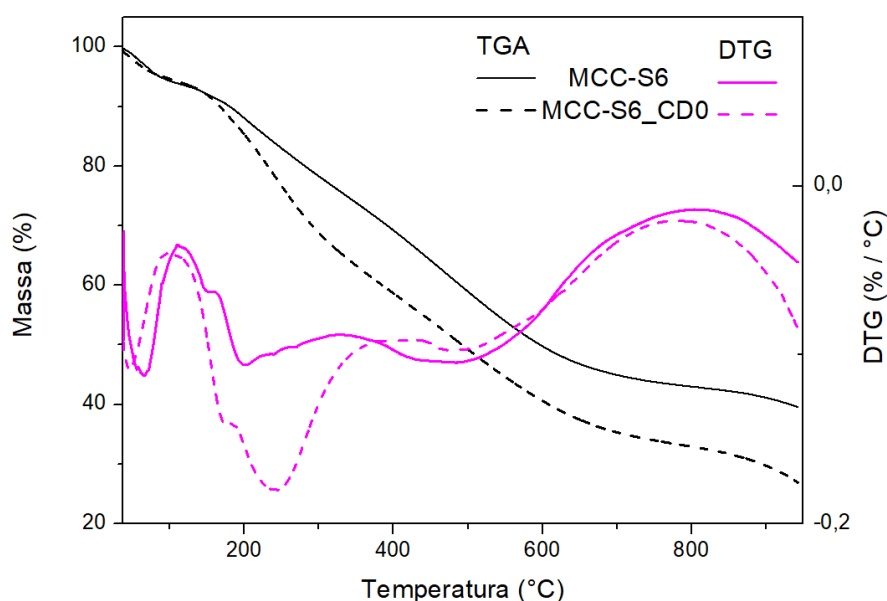
Nota-se que todos os produtos do tratamento ultrassônico possuem o mesmo perfil de decomposição em atmosfera inerte, com curvas de perda de massa sobreponíveis até 300 °C e se diferenciando principalmente pela quantidade de resíduo ao fim do aquecimento, que é ligeiramente menor para os materiais que encubados em aquecimento após o tratamento de ultrassom. Uma tendência semelhante é observada para a decomposição desses materiais em atmosfera oxidante (Figura 76).

Figura 76: Curvas de TG obtidas em atmosfera oxidante para amostras de SACs e de CDs produzidos a partir desses materiais



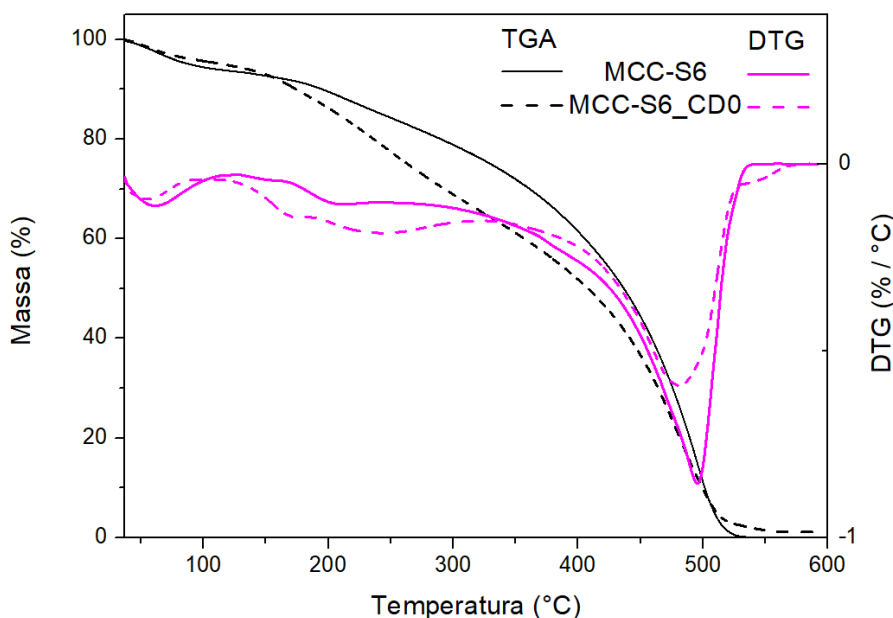
A estabilidade termo-oxidativa dos materiais também é afetada em maior extensão pelo tratamento ultrassônico, em especial os produtos da VM-S, que apresentam curvas de decomposição idênticas para todas as amostras, exceto aquela produzida com maior tempo de aquecimento (VM-S6_CD120). Para os produtos da MCC-S, o período de encubação tem efeito sobre a estabilidade dos produtos em atmosfera oxidante apenas em temperaturas superiores a 400 °C. As análises de DTG evidenciam que a principal diferença entre os processos de decomposição térmica dos materiais carbonizados e dos CDs produzidos a partir do tratamento em ultrassom está na etapa atribuída à degradação dos grupamentos sulfônicos (Figura 77).

Figura 77: Curvas de TG e DTG obtidas em atmosfera inerte para amostras de MCC-S6 e de CDs produzidos a partir do tratamento com HNO₃



Esse fato se deve, provavelmente, à fragmentação das estruturas carbonizadas pelos processos de clivagem, que resulta na exposição de grupamentos químicos que antes estariam oclusos no bulk dos materiais macroscópicos e menos suscetíveis aos processos de decomposição e volatilização que os grupamentos superficiais. O mesmo é observado para os dados de DTG em atmosfera oxidante (Figura 78), nos quais os picos relacionados à decomposição dos grupamentos superficiais se apresentam mais intensos para os CDs produzidos após tratamento ultrassônicos, enquanto pico relacionado à decomposição da estrutura carbônica se desloca em apenas 15 °C para temperaturas menores, indicando pouca perda de estabilidade para a estrutura grafítica.

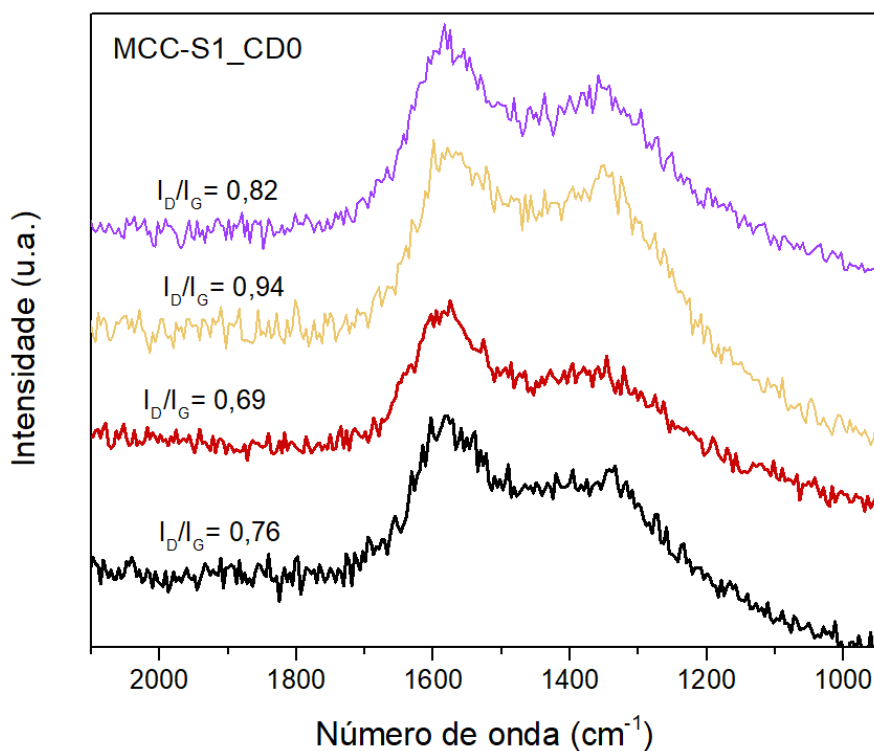
Figura 78: Curvas de TG e DTG obtidas em atmosfera oxidante para amostras de MCC-S6 e de CDs produzidos a partir do tratamento com HNO_3



4.3.2.5 Espectroscopia Raman

Após a liofilização os CDs assumem a consistência de um pó fino e leve, o que gerou uma certa dificuldade para aquisição dos espectros de Raman dessas amostras. Sob a incidência do laser para realização das medidas, os materiais muitas vezes eram queimados pelo feixe luminoso, e se a potência do mesmo era diminuída para evitar esse problema, a potência se tornava insuficiente para a aquisição dos dados ou o sinal de resposta apresentava baixa intensidade. Apesar disso, conseguiu-se realizar essas medidas para uma amostra, cujos resultados estão apresentados na Figura 79 juntamente com o cálculo da razão I_D/I_G .

Figura 79: Espectros de Raman obtidos para amostras de CDs produzidos a partir da MCC-S1 por tratamento com HNO_3 e ultrassom



Devido à baixa intensidade do sinal de resposta, a relação sinal-ruído se torna muito alta, o que dificulta a obtenção de resultados precisos e confiáveis; apesar disso, os resultados obtidos para diferentes medidas dessa amostra mostra que a mesma apresenta um grau de cristalinidade igual ou superior ao apresentado pelas amostras do material carbonizado.

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que o método proposto de carbonização e sulfonação simultâneas tem grande potencial para aplicação em larga escala por apresentar algumas vantagens frente aos métodos tradicionais de obtenção de catalisadores ácidos sólidos sulfonados, além de possibilitar também a obtenção de pontos quânticos de carbono.

Enquanto os métodos tradicionais de obtenção de SACs envolvem duas etapas, se baseando na carbonização de fontes de carbono (por pirólise em atmosfera inerte, em fornos com altas temperaturas e por longos períodos de tempo, ou tratamento hidrotermal, envolvendo o uso de reatores pressurizados e elevadas temperaturas), e na subsequente sulfonação do material carbonizado (empregando diferentes agentes sulfonantes, reagentes coadjuvantes, altas temperaturas e longos tempos de reação), o método de carbonização/sulfonação simultâneas, utilizado no presente trabalho e em publicações recentes na literatura, possibilita a obtenção de produtos com características semelhantes utilizando-se de temperaturas mais baixas e tempos de reação mais curtos, o que se traduz em uma considerável economia energética e de tempo.

A partir dos testes de produção, caracterização e utilização do catalisador produzido, conclui-se que, empregando-se o ácido sulfúrico em temperaturas a partir de 125 °C e apenas 1 hora de reação, é possível realizar a conversão da celulose, ou da biomassa, em fragmentos grafiticos, que se aglomeram aleatoriamente, formando um *bulk* de material sólido (*char*) com acidez considerável e boa capacidade catalítica. Apesar de não apresentarem uma estrutura porosa e contar com baixa área superficial, os materiais produzidos foram capazes de proporcionar conversões superiores a 80% do ácido oleico em oleato de metila, em reações a 65 °C, com razão metanol:AG de 20:1 e carga de catalisador de 5% em relação à massa de AG, resultado comparável ao obtidos SACs produzidos em outros trabalhos publicados, tanto pelos métodos tradicionais, quanto pelo método de carbonização/sulfonação simultâneas.

A possibilidade de obtenção de *carbon dots* ao longo do processo de carbonização/sulfonação, em baixas quantidades, ou a partir do tratamento posterior do material carbonizado, se mostra de grande interesse, pois abre a possibilidade do uso da celulose e do método apresentado para produção de diferentes materiais com diversas possibilidades de aplicação, em especial, processos catalíticos e de produção de biocombustíveis.

Apesar da necessidade de dados complementares para aprofundar a compreensão da estrutura e propriedades do SAC e dos CDs produzidos, principalmente no que se refere à estabilidade e aplicações desses materiais, os resultados obtidos aqui sugerem que tanto os processos empregados quanto os produtos obtidos são promissores.

6. BIBLIOGRAFIA

ABBASZAADEH, Ahmad *et al.* Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 63, p. 138–148, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>

ABDERRAHIM, Benarbia *et al.* Kinetic Thermal Degradation of Cellulose, Polybutylene Succinate and a Green Composite: Comparative Study. **World Journal of Environmental Engineering**, Vol. 3, 2015, Pages 95-110, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 95–110, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.12691/WJEE-3-4-1>

ABDULLAH, Sharifah Hanis Yasmin Sayid *et al.* **A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production.** [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008>

ADEBAJO, Moses O.; FROST, Ray L. Infrared and ¹³C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 60, n. 1–2, p. 449–453, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00249-X](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00249-X)

ADOLFSSON, Karin H.; HASSANZADEH, Salman; HAKKARAINEN, Minna. Valorization of cellulose and waste paper to graphene oxide quantum dots. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 34, p. 26550–26558, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ra01805f>

AHN, Jungbin *et al.* In-situ Synthesis of Carbon Dot at Cellulose Nanofiber for Durable Water Treatment Membrane with High Selectivity. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], n. August, p. 117387, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117387>

ARANSIOLA, E. F. *et al.* A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 61, p. 276–297, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>

ATKINS, Peter *et al.* Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry. [s. l.], p. 864, 2009. Disponível em: <http://www.amazon.co.uk/Shriver-Atkins-Inorganic-Chemistry-Peter/dp/0199236178>

ATKINS, Peter; PAULA, J De. **Físico-Química - Volume 2.** [S. l.: s. n.], 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed056pA260.1>

BATES, Simon *et al.* Analysis of amorphous and nanocrystalline solids from their X-ray diffraction patterns. **Pharmaceutical Research**, [s. l.], v. 23, n. 10, p. 2333–2349, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11095-006-9086-2>

BOM, David *et al.* **Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry.** [S. l.: s. n.], 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl020297u>

BORUAH, Anusuya *et al.* Journal of Photochemistry & Photobiology , B : Biology Blue-emitting fluorescent carbon quantum dots from waste biomass sources and their application in fluoride ion detection in water. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, [s. l.], v. 209, n. April, p. 111940, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111940>

CHAI, Ming *et al.* Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 125, p. 106–113, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.025>

CHAI, Xinyu *et al.* A hydrothermal-carbonization process for simultaneously production of sugars , graphene quantum dots , and porous carbon from sugarcane bagasse. [s. l.], v. 282, n. February, p. 142–147, 2019.

CHENG, Kun; WINTER, William T.; STIPANOVIC, Arthur J. A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 97, n. 9, p. 1606–1615, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.027>

CHOUHAN, A. P.Singh; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>

CORDEIRO, Claudiney Soares *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quimica Nova**, [s. l.], v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300021>

CUSHING, Scott K. *et al.* Origin of strong excitation wavelength dependent fluorescence of graphene oxide. **ACS Nano**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1002–1013, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn405843d>

DA LUZ CORRÊA, Ana Paula *et al.* Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 34, p. 20245–20256, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0ra03217d>

DA SILVA SOUZA, Débora Rosa *et al.* Luminescent carbon dots obtained from cellulose. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 203, p. 148–155, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.001>

DE SOUZA, Lorena Mendes; MENDES, Pietro; ARANDA, Donato. Assessing the current scenario of the Brazilian biojet market. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 98, n. April, p. 426–438, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.039>

DEMCHENKO, Alexander P. Introduction to fluorescence sensing. **Introduction to Fluorescence Sensing**, [s. l.], p. 1–586, 2009. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>

DING, Zheyuan; WEN, Jia-long; XILUAN, Wang. Gram-scale synthesis of single-crystalline graphene quantum dots derived from lignin biomass. [s. l.], n. February, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7GC03218H>

DOLSON, David A. *et al.* Carbohydrate dehydration demonstrations. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 72, n. 10, p. 927–929, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed072p927>

DOURADO, L.Y.O. Preparação , caracterização e aplicação de polissulfona sulfonada como catalisador heterogêneo na reação de esterificação do ácido oleico com metanol. 2019. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia.

FARABI, M. S.Ahmad *et al.* Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 181, n. December 2018, p. 562–570, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.033>

FERRARI, Andrea C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>

FIB. A celulose microcristalina na indústria alimentícia. **Foods Ingredients Brasil**, [s. l.], p. 38–42, 2013.

FLORES, Ken P. *et al.* Simultaneously carbonized and sulfonated sugarcane bagasse as solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 130, p. 510–523, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.093>

FRAILE, José M. *et al.* Catalytic performance and deactivation of sulfonated hydrothermal carbon in the esterification of fatty acids: Comparison with sulfonic solids of different nature. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 324, p. 107–118, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.032>

FRAILE, José M; GARCÍA-BORDEJÉ, Enrique; ROLDÁN, Laura. Deactivation of sulfonated hydrothermal carbons in the presence of alcohols : Evidences for sulfonic esters formation. [s. l.], v. 289, p. 73–79, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.017>

GUO, Dandan *et al.* Synthesis, solution and solid-state fluorescence of nitrogen self-doped carbon dots derived from *Chlorella pyrenoidosa*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 631, n. August, p. 127741, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127741>

HARA, Michikazu. *et al.* Biodiesel made with sugar catalyst. **Nature**, [s. l.], p. 0, 2005. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/438178a>

HARA, Michikazu. Biodiesel Production by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH and Phenolic OH Groups , a Solid Brønsted Acid Catalyst. [s. l.], p. 805–810, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9458-z>

HU, Bo *et al.* Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 22, n. 7, p. 813–828, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.200902812>

JIANG, Guozhan; NOWAKOWSKI, Daniel J.; BRIDGWATER, Anthony V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 498, n. 1–2, p. 61–66, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.10.003>

JOHNSON FORD, Ericka N. *et al.* X-ray diffraction of cotton treated with neutralized

vegetable oil-based macromolecular crosslinkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 10–20, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/155892501000500102>

KANG, Shimin; CHANG, Jie; FAN, Juan. One step preparation of Sulfonated solid catalyst and its effect in esterification reaction. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 392–397, 2014. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(14\)60058-6](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(14)60058-6)

KANG, Shimin; YE, Jun; CHANG, Jie. Recent Advances in Carbon-Based Sulfonated Catalyst: Preparation and Application. **International Review of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 133–144, 2013.

KATAKOJWALA, Ranaprathap; MOHAN, S. Venkata. Microcrystalline cellulose production from sugarcane bagasse: Sustainable process development and life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 249, p. 119342, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119342>

KEFAS, Haruna Mavakumba *et al.* Modified sulfonation method for converting carbonized glucose into solid acid catalyst for the esterification of palm fatty acid distillate. **Fuel**, [s. l.], v. 229, n. November 2017, p. 68–78, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.014>

KHAN, Tanveer Ahmed *et al.* Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 130, n. August, p. 105384, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>

KHAN, T. M. Yunus *et al.* Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 37, p. 840–851, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.064>

KOCHEPKA, Débora M. *et al.* Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Waste Cooking Oil Using Novozym 435 in a Solvent-Free System. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 29, n. 12, p. 8074–8081, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02116>

KONGKAEW, Nithitorn; PRUKSAKIT, Witchaya; PATUMSAWAD, Suthum. **Thermogravimetric Kinetic Analysis of the Pyrolysis of Rice Straw**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2015. ISSN 18766102.v. 79 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.552>

KOSKIN, Anton P. *et al.* Synthesis and characterization of carbon nanomaterials functionalized by direct treatment with sulfonating agents. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 299, p. 110130, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110130>

KUCERA, F.; JANCAR, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review. **Polymer Engineering and science**, [s. l.], v. 3, n. 5, p. 783–792, 1998.

LANGER, Michal *et al.* Progress and challenges in understanding of photoluminescence properties of carbon dots based on theoretical computations. **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 22, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100924>

LATHIYA, Dharmesh R.; BHATT, Dhananjay V.; MAHERIA, Kalpana C. Synthesis

of sulfonated carbon catalyst from waste orange peel for cost effective biodiesel production. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 2, p. 69–76, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.04.007>

LEAL, Glauco F. *et al.* A thermogravimetric analysis (TGA) method to determine the catalytic conversion of cellulose from carbon-supported hydrogenolysis process. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 616, p. 9–13, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.07.017>

LI, Haitao *et al.* Carbon quantum dots with photo-generated proton property as efficient visible light controlled acid catalyst. **Nanoscale**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 867–873, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3nr03996j>

LI, Yi; ZENG, Danlin. Synthesis and characterization of flower-like carbon spheres solid acid from glucose for esterification. [s. l.], v. 193, p. 172–175, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.071>

LIU, Xiguang *et al.* One-step preparation of sulfonated carbon-based solid acid from distillers' grain for esterification. **Research on Chemical Intermediates**, [s. l.], v. 43, n. 10, p. 5917–5932, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11164-017-2971-y>

LOKMAN, Ibrahim M.; RASHID, Umer; TAUFIQ-YAP, Yun Hin. Meso- and macroporous sulfonated starch solid acid catalyst for esterification of palm fatty acid distillate. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 179–189, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.034>

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. Flow chart for infrared spectra interpretation of organic compounds. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422004000400025>

LOU, Wen Yong *et al.* **A highly active bagasse-derived solid acid catalyst with properties suitable for production of biodiesel**. [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.201100811>

LOU, Wen Yong; ZONG, Min Hua; DUAN, Zhang Qun. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 99, n. 18, p. 8752–8758, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.038>

MALINS, Kristaps *et al.* Esterification of rapeseed oil using a carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from cellulose. **“Applied Catalysis A, General”**, [s. l.], 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.03.020>

MATEO, Wendy *et al.* One-step synthesis of biomass-based sulfonated carbon catalyst by direct carbonization-sulfonation for organosolv delignification. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 319, n. September 2020, p. 124194, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124194>

MENDAROS, Czarina M. *et al.* **Direct sulfonation of cacao shell to synthesize a solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol**. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.01.066>

MINTZ, Keenan J. *et al.* A deep investigation into the structure of carbon dots. **Carbon**, [s. l.], v. 173, p. 433–447, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.017>

MINTZ, Keenan J.; ZHOU, Yiqun; LEBLANC, Roger M. Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure. **Nanoscale**, [s. l.], v. 11, n. 11, p. 4634–4652, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8nr10059d>

MOHAN, Velram Balaji *et al.* Improvements in electronic structure and properties of graphene derivatives. **Advanced Materials Letters**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 421–429, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5185/amlett.2016.6123>

NGAOSUWAN, Kanokwan; GOODWIN, James G.; PRASERTDHAM, Piyasan. A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 86, p. 262–269, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.08.010>

NGUYEN, Van Can *et al.* Photocatalytic reforming of sugar and glucose into H₂ over functionalized graphene dots. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 7, n. 14, p. 8384–8393, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ta12123k>

NING, Yilin; NIU, Shengli. Preparation and catalytic performance in esterification of a bamboo-based heterogeneous acid catalyst with microwave assistance. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 153, n. September, p. 446–454, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.025>

PARENTE, Expedito José de Sá. Biodiesel: uma aventura num país engraçado. [s. l.], p. 66, 2003. Disponível em: <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>

RAMOS, Luiz P *et al.* 2011Tecnologias de Produção de Biodiesel.pdf. [s. l.], v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

RIGGS, Jason E *et al.* Strong Luminescence of Solubilized Carbon Nanotubes Advanced Engineering Fibers and Films significant scientific attention . 2 , 3 Many potential applications of carbon nanotubes require an understanding of their photoexcited-state properties , but the. [s. l.], n. 14, p. 5879–5880, 2000.

SAIFUDDIN, N.; SAMIUDDIN, A.; KUMARAN, P. **A Review on Processing Technology for Biodiesel Production**. [S. l.: s. n.], 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3923/tasr.2015.1.37>

SAVALIYA, Mehulkumar L.; DHOLAKIYA, Bharatkumar Z. A simpler and highly efficient protocol for the preparation of biodiesel from soap stock oil using a BBSA catalyst. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 91, p. 74416–74424, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ra13422f>

SHANG, Y.; JIANG, Y.; GAO, J. One-step synthesis of peanut shell-derived solid acid for biodiesel production. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, [s. l.], v. 37, n. 10, p. 1039–1045, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.603026>

SINGH, Harpreet *et al.* One-pot hydrothermal synthesis and characterization of carbon

quantum dots (CQDs). **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 28, p. 1891–1894, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.297>

SMITH, Michael B.; MARCH, Jerry. Aromatic Substitution, Electrophilic. **March's Advanced Organic Chemistry**, [s. l.], v. 13, p. 657–751, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9780470084960.ch11>

SOBREIRA, H.A. Preparação de catalisadores para reações de esterificação do ácido oleico baseados em matrizes poliméricas sulfonadas poli(-fenileno) (PS) e poli(1-cloroetileno) (PVC). 2016. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia.

Souza, M.C.G. Obtenção e caracterização de ésteres metílicos e etílicos, celulose e celulose regenerada a partir dos frutos da Moringa oleifera (2018). Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química). Universidade Federal de Uberlândia

STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 404, n. 1–2, p. 163–176, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00144-8)

SUAREZ, Paulo A.Z.; PLENTZ MENEGHETTI, Simoni M. 70o aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800046>

SUGANUMA, Satoshi *et al.* Synthesis and acid catalysis of cellulose-derived carbon-based solid acid. **Solid State Sciences**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 1029–1034, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.02.038>

TALEBIAN-KIAKALAEH, Amin; AMIN, Nor Aishah Saidina; MAZAHARI, Hossein. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, [s. l.], v. 104, p. 683–710, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.061>

TANG, Xincheng; NIU, Shengli. Preparation of carbon-based solid acid with large surface area to catalyze esterification for biodiesel production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 69, p. 187–195, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.016>

TAO, Mei Lin *et al.* Fabrication of sulfonated carbon catalyst from biomass waste and its use for glycerol esterification. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 138, p. 355–360, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.021>

TEIXEIRA, Evilácio Luz. Produção de Biodiesel através da Hidroesterificação do Óleo de Andiroba (*Carapa guianensis* , Aubl .) via Catálise Heterogênea Ácida. [s. l.], p. 88, 2011. Disponível em: http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/3362/1/Dissertacao_ProducaoBiodieselHidroesterificacao.pdf

THANH, Le Tu *et al.* Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: A review. **Catalysts**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 191–222, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal2010191>

TIAN, Renbing *et al.* Solvothermal method to prepare graphene quantum dots by hydrogen peroxide. **Optical Materials**, [s. l.], v. 60, p. 204–208, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.07.032>

VARÃO, L.H.R. Síntese de biodiesel metílico via esterificação utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas com lignina sulfonada como catalisadores heterogêneos. 2017. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia.

VIEIRA, Sara Silveira. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. **Dissertação de Mestrado**, [s. l.], p. 118, 2011.

VLNIESKA, VITOR. POLÍMEROS SULFONADOS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEOS E GORDURAS ÁCIDAS. [s. l.], 2013.

WANG, Gang *et al.* TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. **Fuel**, [s. l.], v. 87, n. 4–5, p. 552–558, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.032>

WEI, Hongjian *et al.* Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. **Fuel**, [s. l.], v. 254, n. January, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.06.007>

XIAO, Huiquan *et al.* One-step synthesis of novel biacidic carbon via hydrothermal carbonization. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 183, n. 7, p. 1721–1725, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.05.020>

XU, Qiong *et al.* Synthesis of chalcones catalyzed by a novel solid sulfonic acid from bamboo. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 9, n. 7, p. 1579–1582, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.01.007>

XU, Xiaoyou *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja040082h>

YANG, Haiping *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, [s. l.], v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

YANG, Ya-ting *et al.* Alcohothermal carbonization of biomass to prepare novel solid catalysts for oleic acid esterification. **Fuel**, [s. l.], v. 219, n. September 2017, p. 166–175, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.072>

YOGALAKSHMI, K N *et al.* Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 286, n. P2, p. 131824, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>

YUAN, Yun Huan *et al.* Synthesis of nitrogen-doping carbon dots with different photoluminescence properties by controlling the surface states. **Nanoscale**, [s. l.], v. 8, n. 12, p. 6770–6776, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6NR00402D>

ZAILAN, Zarifah *et al.* A review of sulfonic group bearing porous carbon catalyst for

biodiesel production. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 175, p. 430–452, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.030>

ZHANG, Baohua *et al.* Novel sulfonated carbonaceous materials from p-toluenesulfonic acid/glucose as a high-performance solid-acid catalyst. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 629–632, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.01.010>

ZHU, Shoujun *et al.* The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. **Nano Research**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 355–381, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>

APÊNDICE

Figura A1: Curvas de TGA e DTG obtidas para amostras de MCC-S2 em atmosfera oxidante com diferentes taxas de aquecimento

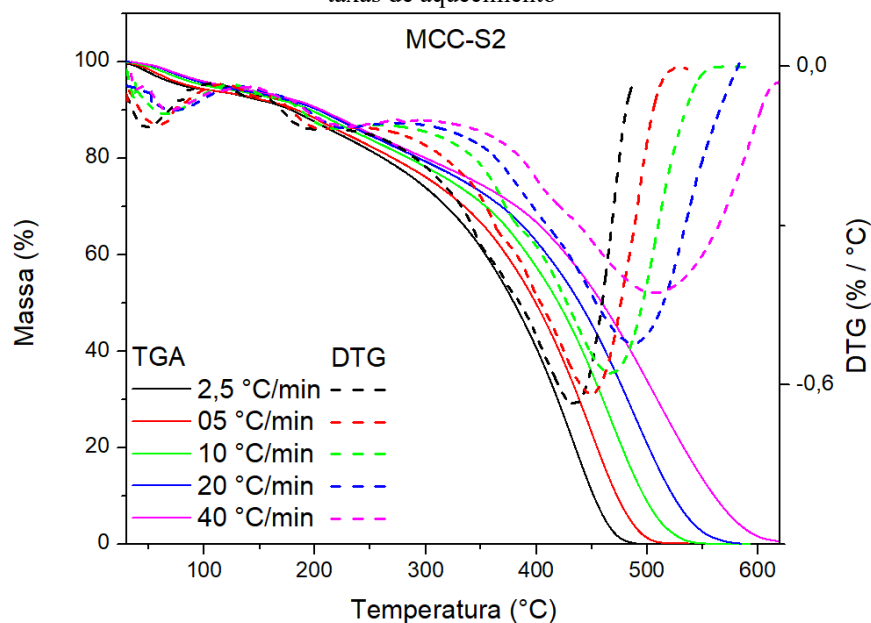


Tabela A1: Dados utilizados no cálculo de E_a da decomposição da amostra MCC-S2 com base nos resultados do termograma da Figura A1

Amostra	q_m	T_m (°C)	$1/T_m$	T_m^2 (K)	$\ln(q_m/T_m^2)$
MCC-S2	2,5	434,64	0,00141	500966,6841	-12,208
	5	449,62	0,00138	522396,4729	-11,55674
	10	468,76	0,00135	550430,4481	-10,91587
	20	489,6	0,00131	581787,5625	-10,27813
	40	506,72	0,00128	608197,2169	-9,62938

Figura A2: Gráfico de $\ln(q_m/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ plotado a partir dos dados da Tabela A1 para o cálculo da E_a da decomposição oxidativa do catalisador MCC-S2

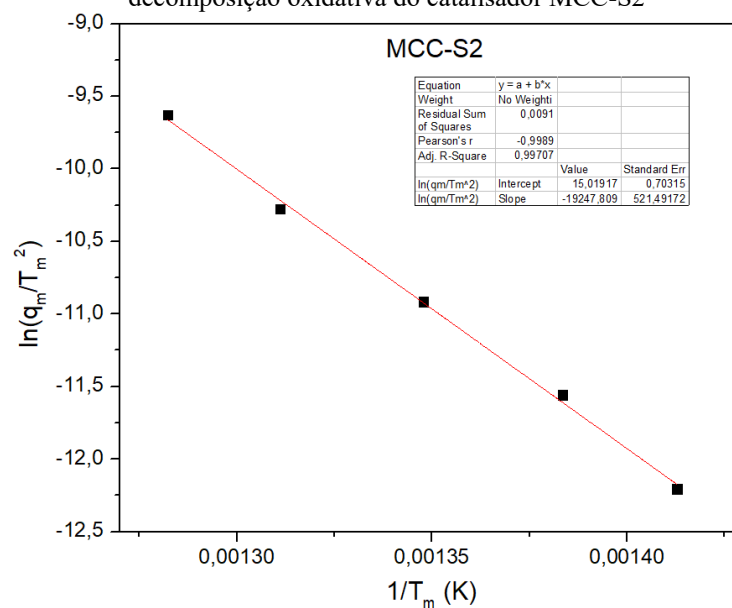


Figura A3: Curvas de TGA e DTG obtidas para amostras de MCC-S4 em atmosfera oxidante com diferentes taxas de aquecimento

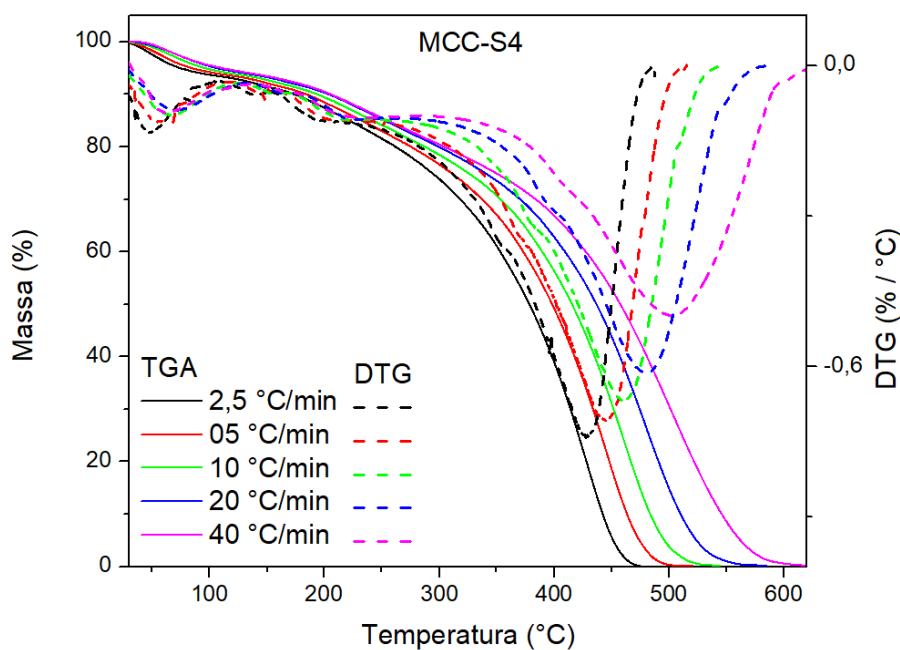


Tabela A2: Dados utilizados no cálculo de E_a da decomposição da amostra MCC-S4 com base nos resultados do termograma da Figura A3

Amostra	q_m	T_m , (°C)	$1/T_m$	T_m^2 (K)	$\ln(q_m/T_m^2)$
MCC-S4	2,5	428,48	0,00143	492284,6569	-12,19052
	5	445,04	0,00139	515796,8761	-11,54403
	10	461,71	0,00136	540019,2196	-10,89677
	20	481,11	0,00133	568908,1476	-10,25574
	40	503,48	0,00129	603154,1569	-9,62105

Figura A4: Gráfico de $\ln(q_m/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ plotado a partir dos dados da Tabela A2 para o cálculo da E_a da decomposição oxidativa do catalisador MCC-S4

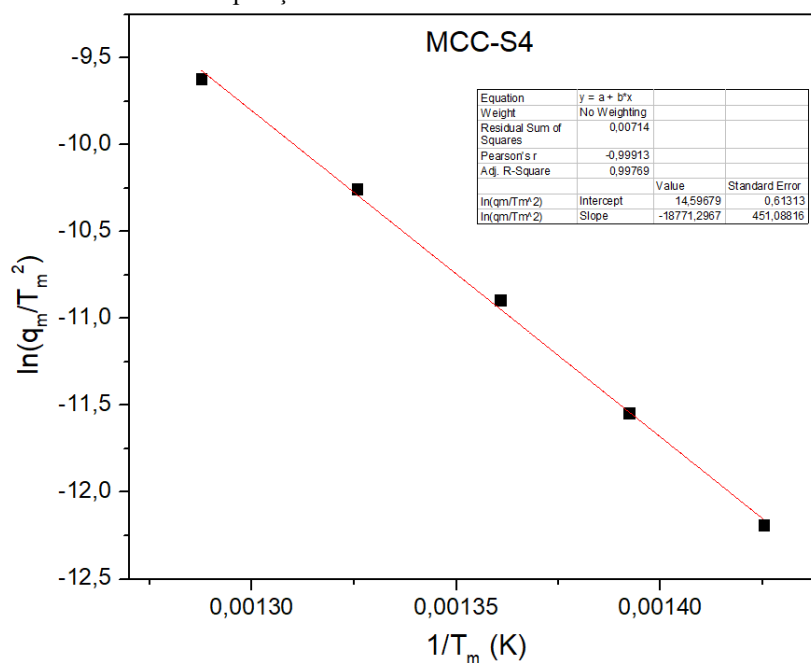


Figura A5: Curvas de TGA e DTG obtidas para amostras de MCC-S6 em atmosfera oxidante com diferentes taxas de aquecimento

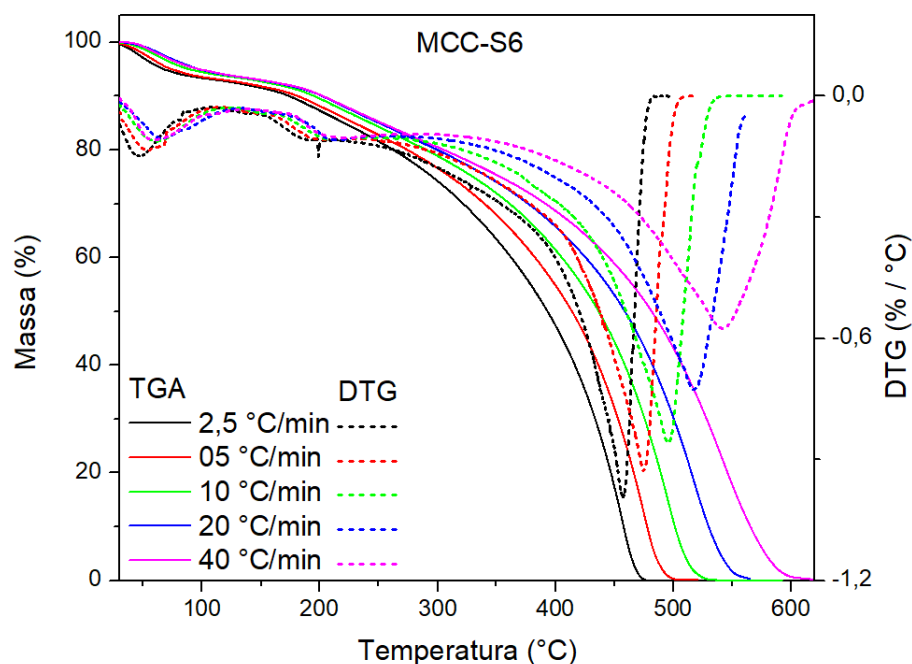


Tabela A3: Dados utilizados no cálculo de E_a da decomposição da amostra MCC-S6 com base nos resultados do termograma da Figura A5

Amostra	q_m	T_m , (°C)	$1/T_m$	T_m^2 (K)	$\ln(q_m/T_m^2)$
MCC-S6	2,5	457,35	0,00137	533630,25	-12,27117
	5	475,35	0,00134	560252,25	-11,6267
	10	495,91	0,0013	591453,2836	-10,98775
	20	518	0,00126	625918,3225	-10,35124
	40	542,27	0,00123	664909,7764	-9,71853

Figura A6: Gráfico de $\ln(q_m/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ plotado a partir dos dados da Tabela A3 para o cálculo da E_a da decomposição oxidativa do catalisador MCC-S6

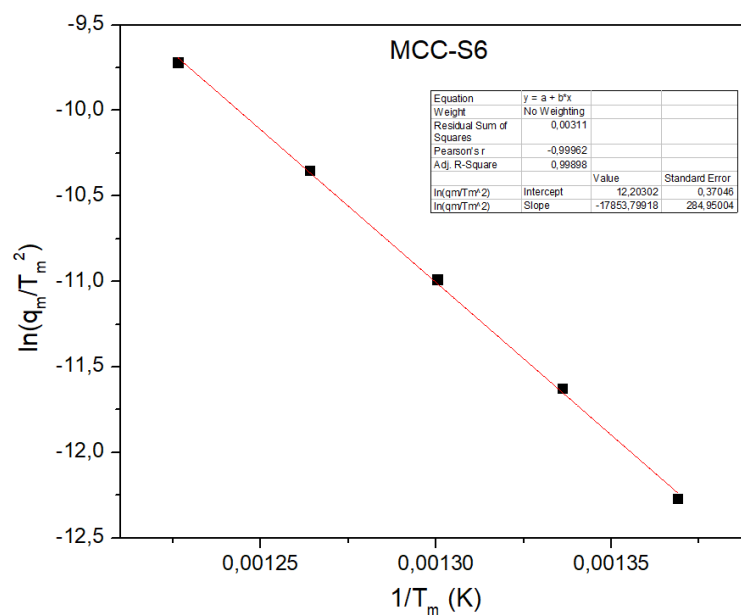


Figura A7: Curvas de TGA e DTG obtidas para amostras de VM-S1 em atmosfera oxidante com diferentes taxas de aquecimento

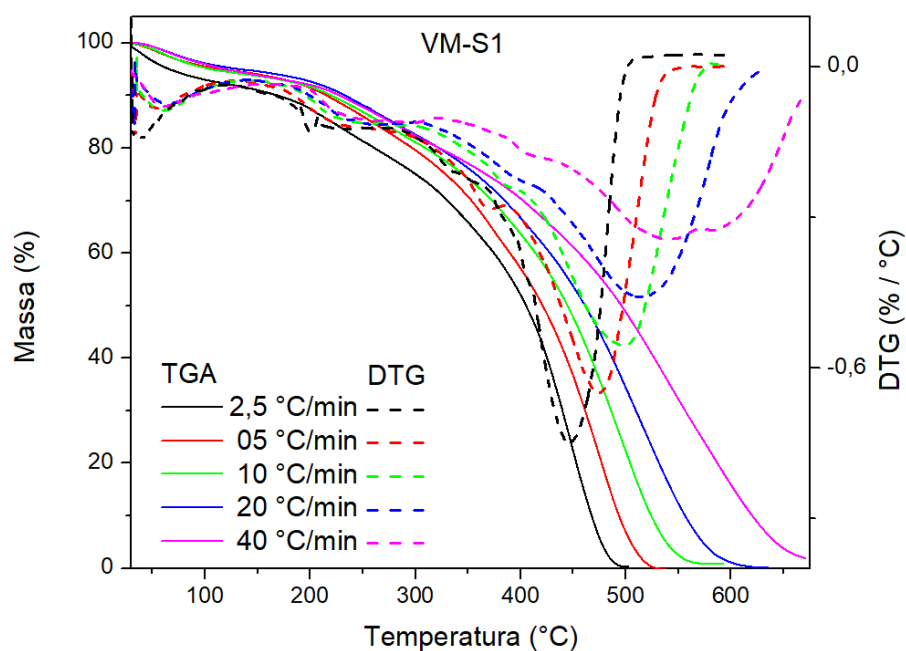


Tabela A4: Dados utilizados no cálculo de E_a da decomposição da amostra VM-S1 com base nos resultados do termograma da Figura A7

Amostra	q_m	T_m , (°C)	$1/T_m$	T_m^2 (K)	$\ln(q_m/T_m^2)$
VM-S1	2,5	446,21	0,00139	517478,8096	-12,24043
	5	474,74	0,00134	559339,4521	-11,62507
	10	500,41	0,00129	598395,0736	-10,99942
	20	524,4	0,00125	636086,0025	-10,36736
	40	532,82	0,00124	649587,6409	-9,69521

Figura A8: Gráfico de $\ln(q_m/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ plotado a partir dos dados da Tabela A4 para o cálculo da E_a da decomposição oxidativa do catalisador VM-S1

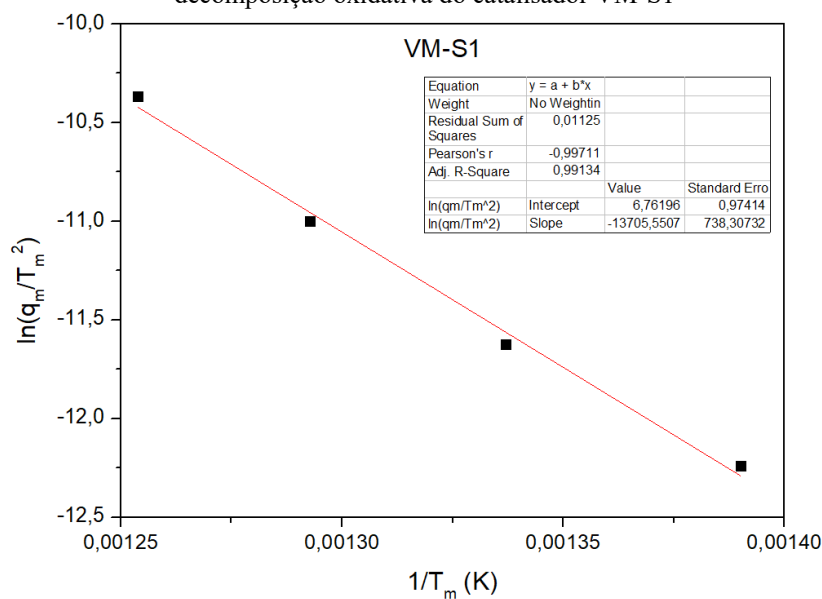


Figura A9: Curvas de TGA e DTG obtidas para amostras de VM-S2 em atmosfera oxidante com diferentes taxas de aquecimento

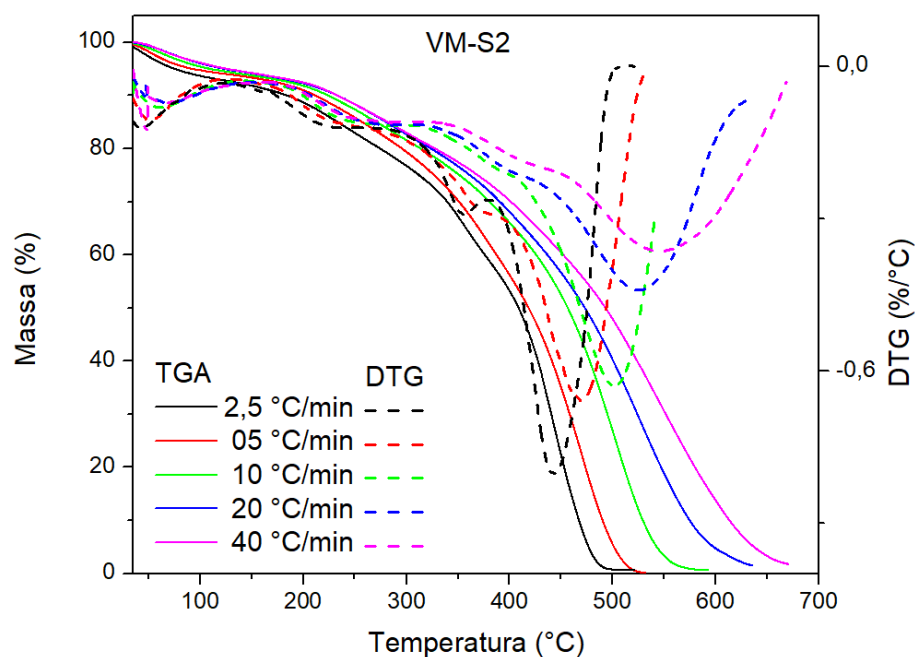


Tabela A5: Dados utilizados no cálculo de E_a da decomposição da amostra VM-S2 com base nos resultados do termograma da Figura A9

Amostra	q_m	T_m (°C)	$1/T_m$	T_m^2 (K)	$\ln(q_m/T_m^2)$
VM-S2	2,5	444,44	0,00139	514935,4081	-12,23551
	5	470,41	0,00134	552881,4736	-11,61346
	10	503,16	0,00129	602657,2161	-11,00652
	20	523,92	0,00125	635320,5849	-10,36615
	40	547,54	0,00122	673532,0761	-9,73141

Figura A10: Gráfico de $\ln(q_m/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ plotado a partir dos dados da Tabela A5 para o cálculo da E_a da decomposição oxidativa do catalisador VM-S2

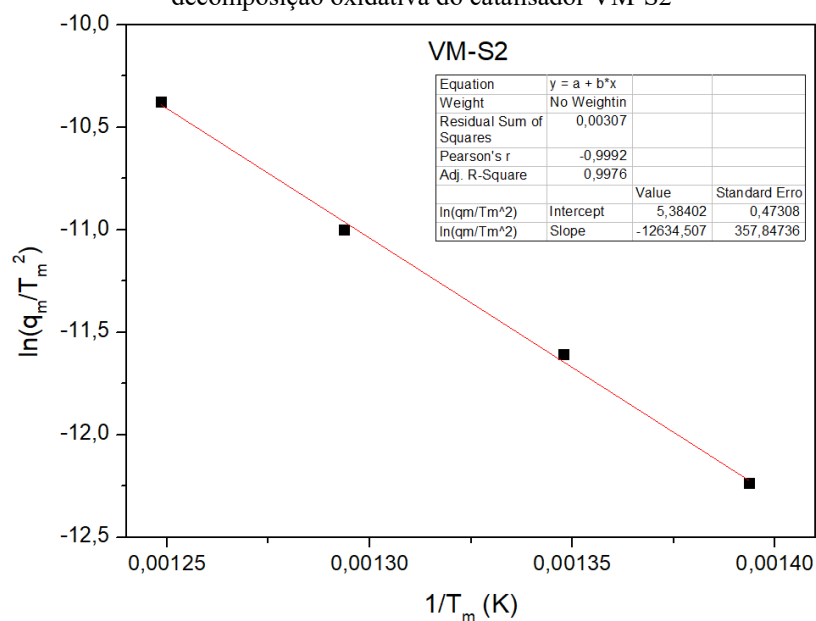


Figura A11: Curvas de TGA e DTG obtidas para amostras de VM-S4 em atmosfera oxidante com diferentes taxas de aquecimento

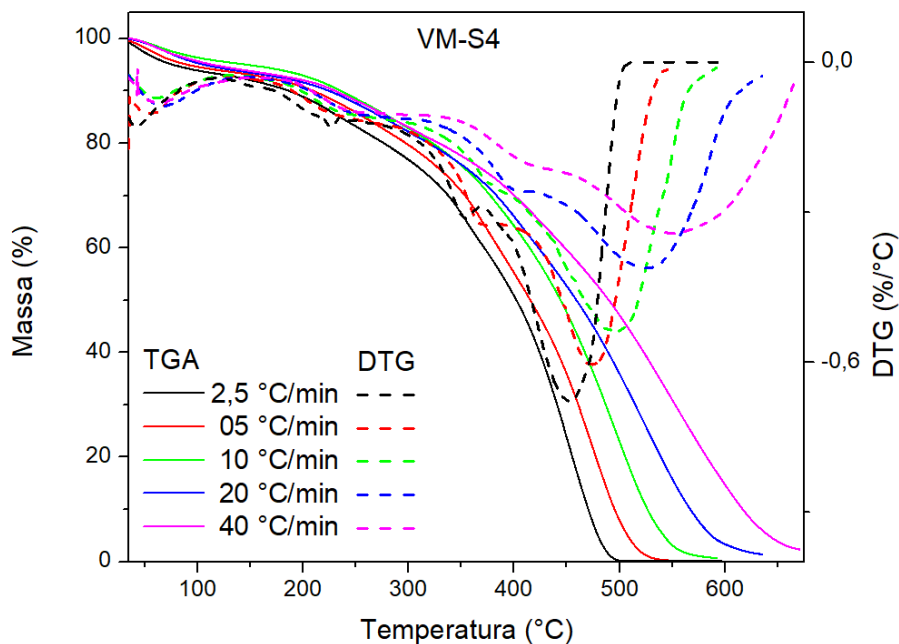


Tabela A6: Dados utilizados no cálculo de E_a da decomposição da amostra VM-S4 com base nos resultados do termograma da Figura A11

Amostra	q_m	$T_m, (^{\circ}\text{C})$	$1/T_m$	T_m^2 (K)	$\ln(q_m/T_m^2)$
VM-S4	2,5	453,04	0,00138	527351,9161	-12,25933
	5	473,84	0,00134	557994,0601	-11,62267
	10	495,36	0,0013	590607,6201	-10,98632
	20	522,57	0,00126	633170,3184	-10,36276
	40	552,34	0,00121	681433,7401	-9,74307

Figura A12: Gráfico de $\ln(q_m/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ plotado a partir dos dados da Tabela A6 para o cálculo da E_a da decomposição oxidativa do catalisador VM-S4

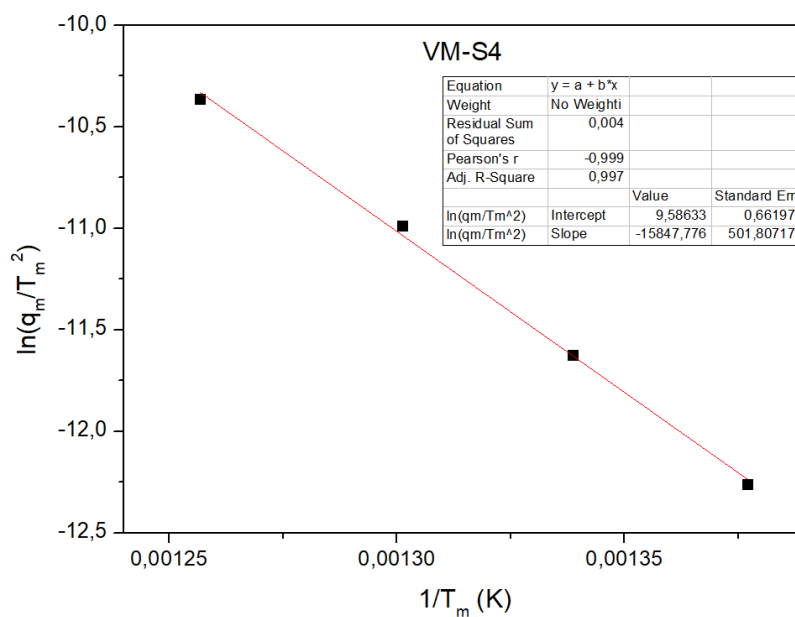


Figura A13: Curvas de TGA e DTG obtidas para amostras de VM-S6 em atmosfera oxidante com diferentes taxas de aquecimento

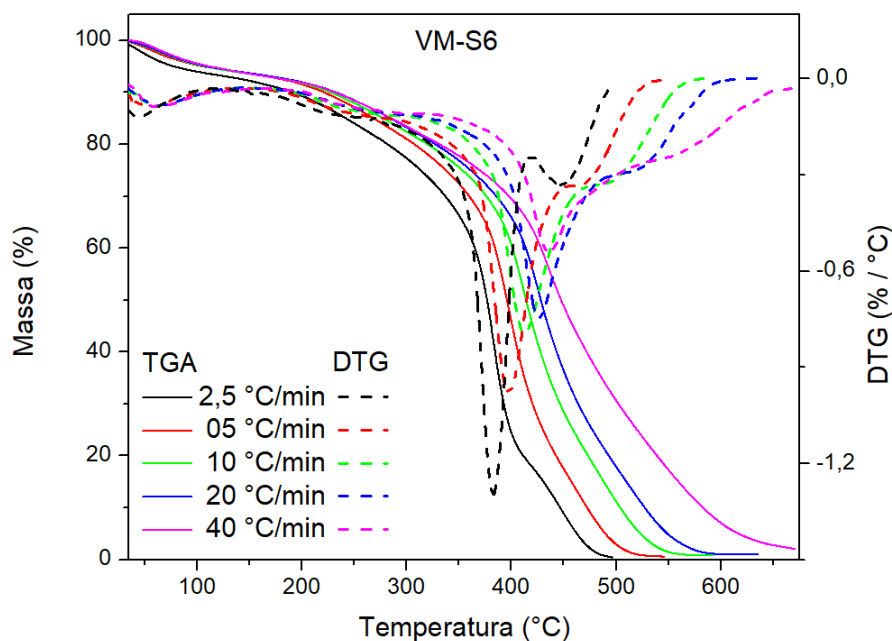


Tabela A7: Dados utilizados no cálculo de E_a da decomposição da amostra VM-S6 com base nos resultados do termograma da Figura A13

Amostra	q_m	T_m , (°C)	$1/T_m$	T_m^2 (K)	$\ln(q_m/T_m^2)$
VM-S6	2,5	383,15	0,00152	430729,69	-12,05695
	5	397,31	0,00149	449516,6116	-11,40649
	10	411,11	0,00146	468211,7476	-10,75409
	20	426,7	0,00143	489790,0225	-10,106
	40	436,78	0,00141	504000,6049	-9,44145

Figura A14: Gráfico de $\ln(q_m/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ plotado a partir dos dados da Tabela A7 para o cálculo da E_a da decomposição oxidativa do catalisador VM-S6

