



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



THIAGO ALVES LOPES SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS SULFONADOS
OBTIDOS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA CONVERSÃO DE XILOSE
EM FURFURAL EM MEIO AQUOSO**

Uberlândia- MG

2024

THIAGO ALVES LOPES SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS SULFONADOS
OBTIDOS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA CONVERSÃO DE XILOSE
EM FURFURAL EM MEIO AQUOSO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis UFVJM/UFU, da Universidade Federal de Uberlândia, como exigência para obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos aplicados à conversão de biomassas a biocombustíveis.

Orientador: Prof.º Dr. Daniel Pasquini
Coorientador: Prof.º Dr. Adilson Cândido da Silva

Uberlândia-MG

2024

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 2025	<p>Silva, Thiago Alves Lopes, 1988- Síntese e caracterização de carvões ativados sulfonados obtidos de bagaço de cana-de-açúcar para conversão de xilose em furfural em meio aquoso [recurso eletrônico] / Thiago Alves Lopes Silva. - 2025.</p> <p>Orientador: Daniel Pasquini. Coorientador: Adilson Cândido da Silva Silva. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Biocombustíveis. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.1 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Biocombustível. I. Pasquini, Daniel ,1974-, (Orient.). II. Silva, Adilson Cândido da Silva,1985-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Biocombustíveis. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 662.756</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 027, PPGBIOCOM				
Data:	07 de junho de 2024	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	18:00
Matrícula do Discente:	11713PGB004				
Nome do Discente:	Thiago Alves Lopes Silva				
Título do Trabalho:	Síntese e caracterização de carvões ativados sulfonados obtidos de bagaço de cana-de-açúcar para conversão de xilose em furfural em meio aquoso				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Processos químicos e bioquímicos aplicados à conversão de biomassas a biocombustíveis				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Utilização De Resíduos Lignocelulósicos para Produção de Biocombustíveis e Materiais Poliméricos de Valor Agregado				

Reuniu-se em ambiente virtual, no link meet.google.com/bns-xzws-ehe, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta pelos Professores Doutores: Michel Brienzo, da Universidade Estadual Paulista; Bárbara Nascimento Aud, do Instituto Federal de Goiás; Fábio Augusto do Amaral e Rosana Maria Nascimento de Assunção, da Universidade Federal de Uberlândia; e Daniel Pasquini, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Daniel Pasquini, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), 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 Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 07/06/2024, às 18:13, 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 **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 07/06/2024, às 18:14, 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 **Fabio Augusto do Amaral, Professor(a) do Magistério Superior**, em 07/06/2024, às 18:15, 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 **Bárbara Nascimento Aud, Usuário Externo**, em 07/06/2024, às 18:15, 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 **Michel Brienzo, Usuário Externo**, em 07/06/2024, às 18:15, 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 **5391933** e o código CRC **3BF5B497**.

A vida não é fácil para nenhum de nós, mas isso não importa. O que importa é preservar e, acima de tudo, ter confiança de si mesmo. É preciso sentir confiança para fazer algo e alcançar os objetivos, custe o que custar. O caminho para o progresso não é rápido nem fácil.

Marie Curie.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar minha mais profunda gratidão a Deus. Sua orientação divina e constante presença iluminaram cada passo desta jornada acadêmica, sua infinita sabedoria me guiou, sua graça me fortaleceu nos momentos de dificuldade, e sua bondade me encheu de esperança e coragem.

Aos meus queridos pais, Edmilson e Simone, expresso minha gratidão. Vocês são minha base sólida e minha constante fonte de inspiração. Seu amor incondicional me fortaleceu ao longo desta jornada. Sou eternamente grato por tudo o que fizeram e continuam fazendo por mim.

À minha amada esposa Haienny, quero dedicar palavras de apreço e admiração. Sua presença, apoio, incentivos e compreensão, foram minha fonte de força nessa caminhada. Obrigado por acreditar em mim mesmo nos momentos mais desafiadores, nunca me deixar desistir e sonhar esse sonho junto comigo. Sou verdadeiramente abençoado por ter você ao meu lado.

Aos meus queridos filhos Frederico e Theo, que são minha motivação diária e encorajamento. A presença de vocês traz luz aos meus dias e significado a cada conquista. Espero que este trabalho seja um testemunho do amor e dedicação que tenho por vocês.

A minha querida tia Sandra e ao meu primo Paulo Vitor, manifesto a minha mais profunda gratidão por terem me acolhido em sua casa durante esse período tão importante da minha vida. Sua generosidade e cuidado, ao me oferecer um lar acolhedor e tranquilo, foram essenciais para que eu pudesse me dedicar plenamente a esta etapa. Muito obrigado por todo o apoio, paciência e por sempre me fazerem sentir em casa.

Ao meu orientador, Dr. Daniel Pasquini, expresso minha mais sincera gratidão. Sua orientação experiente, paciência e suporte foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço por suas valiosas sugestões, conselhos e por acreditar em meu potencial. Sua sabedoria e conhecimento foram uma fonte constante de aprendizado e inspiração. Este trabalho é um reflexo do impacto positivo que sua orientação teve em minha trajetória.

Também não posso deixar de agradecer aos membros da banca examinadora, Prof^ª. Dra. Bárbara Nascimento Aud, Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral, Prof. Dr. Michel Brienzo e Prof^ª. Dr^a Rosana, por sua avaliação cuidadosa e valiosos comentários que contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

Por fim, estendo meus agradecimentos a todos os familiares, amigos, colegas de laboratório e colaboradores acadêmicos que compartilharam dessa jornada comigo. Sua ajuda

e amizade foram uma fonte constante de motivação. Em especial, agradeço aos amigos que conquistei durante esses anos de doutorado: Bárbara, Gabriela, Mariana, Natália e Héran. Obrigado pela amizade, ajuda, apoio e por todos os momentos que compartilhamos.

Esta jornada exigiu muito esforço e dedicação, mas acredito firmemente que cada desafio enfrentado e superado valeu a pena. Que este trabalho seja uma prova de que a perseverança e o comprometimento conduzem à realização dos nossos maiores sonhos.

RESUMO

O furfural é um dos compostos que podem ser sintetizados a partir dos monossacarídeos hemicelulósicos, sendo este considerado uma molécula plataforma devido a possibilidade de ser convertido em outros químicos. Diante da busca pelo desenvolvimento de tecnologias e processos que convertam resíduos lignocelulósicos de forma verde e sustentável em biocombustíveis e produtos químicos de valor agregado, o presente trabalho objetivou produzir carvões ativados sulfonados (CA-S) a partir do bagaço de cana-de-açúcar para aplicação como catalisadores heterogêneos na reação de desidratação de xilose para produção de furfural em meio aquoso. Os carvões ativados (CAs) foram produzidos utilizando bagaço de cana-de-açúcar impregnado com solução aquosa $ZnCl_2$, $NiCl_2$ e $CuCl_2$ e carbonizado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h sob fluxo de nitrogênio. O processo de sulfonação foi realizado com ácido sulfúrico (98%), razão massa/volume de 1:10, temperatura reacional na faixa de $103 - 217\text{ }^\circ\text{C}$ e tempo reacional de 70 – 410 minutos. A avaliação da atividade catalítica dos CAs antes e após sulfonação foi realizada com um percentual mássico de catalisador/xilose correspondente a 10%, temperatura variando de 128 a $212\text{ }^\circ\text{C}$ e tempos reacionais entre 11 e 139 minutos. Os catalisadores foram caracterizados por adsorção física de nitrogênio (BET e BJH), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X (EDS), análise elementar, difração de Raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e acidez total (AT). As propriedades texturais determinadas pelos métodos BET e BJH mostraram que os carvões ativados com $ZnCl_2$ são classificados como um material microporoso e apresentam elevadas áreas superficiais ($971\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), enquanto os CA produzidos com $NiCl_2$ e $CuCl_2$ possuem menores S_{BET} e são materiais mesoporosos. Após o processo de sulfonação todos os catalisadores apresentaram um aumento no teor de enxofre devido a incorporação de grupos sulfônicos (SO_3H) na matriz carbônica. A análise de DRX mostrou que os CAs possuem uma estrutura amorfa. As análises MEV-EDS e Raman evidenciaram que o processo de sulfonação não causou alterações estruturais significativas nos CAs. As melhores condições experimentais obtidas no delineamento do composto central rotacional (DCCR) 2^2 para a maximização da acidez total (AT) do CA-S/ $ZnCl_2$ e CA-S/ $CuCl_2$ ocorreram na temperatura de $217\text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de 240 minutos, entretanto para o CA-S/ $NiCl_2$ a melhor AT foi alcançada em $120\text{ }^\circ\text{C}$ e 120 minutos. Já as condições experimentais obtidas no DCCR 2^2 para conversão xilose, rendimento e seletividade ao furfural, para todos os catalisadores sulfonados foram obtidas em $200\text{ }^\circ\text{C}$ e 120 minutos. Dentre os catalisadores ácidos sintetizados o CA-S/ $CuCl_2$ apresentou maior rendimento e seletividade de produção de furfural (57,03% e 62,97%), evidenciando assim que a melhor atividade catalítica desse sólido ácido, provavelmente, está relacionada à associação de uma pequena quantidade de sítios ácidos de Lewis (Cu^0) com os sítios ácidos de Brønsted ($-SO_3H$). Por fim, cabe elucidar que até onde sabemos este trabalho consiste na primeira abordagem relatada na literatura que sintetizou AC-S sem realizar a etapa de lixiviação do agente ativante antes da funcionalização com H_2SO_4 , permitindo assim a obtenção em uma única etapa de catalisadores com sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Os rendimentos e a seletividade obtidos com o CA-S/ $CuCl_2$ são superiores aos de diferentes catalisadores ácidos reportados na literatura, tornando-o uma alternativa promissora para a produção de furfural em meio aquoso.

Palavras-chave: Carvão ativado; Catálise Heterogênea; Sulfonação; Xilose, Furfural

ABSTRACT

Furfural is one of the compounds that can be synthesized from hemicellulosic monosaccharides, and it is considered a platform molecule due to its potential for conversion into other chemicals. In the quest for developing technologies and processes that convert lignocellulosic residues in a green and sustainable manner into biofuels and high-value chemicals, the present study aimed to produce sulfonated activated carbons (AC-S) from sugarcane bagasse for application as heterogeneous catalysts in the dehydration reaction of xylose for furfural production in an aqueous medium. Activated carbons (Acs) were synthesized from sugarcane bagasse impregnated with ZnCl_2 , NiCl_2 , or CuCl_2 and carbonized at 550°C for 3 hours under nitrogen flow. The sulfonation process was carried out with sulfuric acid (98%), a mass/volume ratio of 1:10, a reaction temperature ranging from 103 to 217°C , and a reaction time of 70 to 410 minutes. The catalytic activity of the ACs before and after sulfonation was evaluated with a catalyst/xylose mass percentage of 10%, temperature ranging from 128 to 212°C , and reaction times from 11 to 139 minutes. The catalysts were characterized by nitrogen physical adsorption (BET and BJH), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), elemental analysis, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and total acidity (TA). The textural properties determined by BET and BJH methods showed that the activated carbons with ZnCl_2 are classified as microporous materials with high surface areas ($971\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), while the ACs produced with NiCl_2 and CuCl_2 have lower SBET and are mesoporous materials. After the sulfonation process, all catalysts showed increased sulfur content due to incorporating sulfonic groups (SO_3H) into the carbon matrix. DRX analysis revealed that the ACs possess an amorphous structure. SEM-EDS and Raman's analyses indicated that the sulfonation process did not cause significant structural changes in the ACs. The best experimental conditions determined in the central composite rotational design (CCRD) for maximizing the total acidity (TA) of CA-S/ ZnCl_2 and CA-S/ CuCl_2 occurred at a temperature of 217°C and a time of 240 minutes; however, for CA-S/ NiCl_2 , the best TA was achieved at 120°C and 120 minutes. The experimental conditions obtained in the CCRD for xylose conversion, furfural yield, and selectivity to furfural, for all sulfonated catalysts, were obtained at 200°C and 120 minutes. Among the synthesized acidic catalysts, the CA-S/ CuCl_2 exhibited the highest furfural yield and selectivity (57.03% and 62.97%, respectively), highlighting that the best catalytic activity of this acid solid is likely related to the combination of a small amount of Lewis acid sites (Cu^0) with Brønsted acid sites ($-\text{SO}_3\text{H}$). Finally, it is important to highlight that, to the best of our knowledge, this work represents the first reported approach in the literature to synthesize AC-S without the leaching step of the activating agent before functionalization with H_2SO_4 , thereby enabling the acquisition of catalysts with both Lewis and Brønsted acid sites in a single step. The yields and selectivity obtained with CA-S/ CuCl_2 are higher than those of various acidic catalysts reported in the literature, making it a promising alternative for furfural production in an aqueous medium.

Keywords: Activated carbon; Heterogeneous Catalysis; Sulfonation; Xylose; Furfural.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da biomassa lignocelulósica.....	24
Figura 2 – Proposta de biorrefinaria quimio-catalítica para síntese de biocombustíveis e químicos a partir de resíduos lignocelulósicos.....	25
Figura 3 – Principais constituintes das hemiceluloses.....	26
Figura 4 – Estrutura molecular do furfural.....	27
Figura 5- Esquema reacional simplificado da conversão catalisada por ácido de xilana em furfural.....	28
Figura 6- Estequiometria da conversão de pentosana (hemiceluloses) a furfural.....	29
Figura 7– Formação de furfural a partir da forma acíclica da xilose via 1,2-enediol.....	30
Figura 8- Formação de furfural a partir da forma acíclica da xilose via aldeído insaturado.....	30
Figura 9- Formação de furfural a partir da forma cíclica da xilose.....	30
Figura 10 – Produtos químicos derivados do furfural e suas aplicações.....	31
Figura 11 – Diferentes catalisadores ácidos heterogêneos, com sítios ácido de Bronsted e Lewis.....	32
Figura 12 – Proposta de estrutura do carvão ativado.....	33
Figura 13 – Diferentes tipos de poros presentes no carvão ativado.....	34
Figura 14 – Fluxograma geral da produção de carvão ativado por ativação física e química.....	35
Figura 15 – Classificação das isotermas de adsorção/dessorção.....	37
Figura 16 – Classificação dos loops de histerese.....	39
Figura 17 – Grupos funcionais de superfície presentes no carvão ativado.....	40
Figura 18 – Etapa de produção de carvão ativado sulfonado.....	41
Figura 19- Mecanismo de sulfonação do anel aromático.....	42
Figura 20 – Procedimento de impregnação e ativação utilizado para produção dos CAs.....	44
Figura 21- Representação do processo de sulfonação dos CAs.....	45

Figura 22- Representação do reator utilizado nos testes catalíticos de desidratação da xilose para produção de furfural.....	50
Figura 23 – Representação do aparato experimental utilizando para realização dos testes catalíticos.....	51
Figura 24 – Gráficos de Pareto obtidos a partir dos dados do DCCR 2 ² considerando os efeitos padronizados das variáveis T, t e suas interações em relação a AT do CA-S/ZnCl ₂ (a), CA-S/NiCl ₂ (b) e CA-S/CuCl ₂ (c).....	56
Figura 25 – Gráfico de Superfície de Resposta e de Contorno gerados a partir dos dados do DCCR 2 ² utilizado para síntese do CA-S/ZnCl ₂ (a-b), CA-S/NiCl ₂ (c-d) e CA-S/CuCl ₂ (e-f)	59
Figura 26 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a -196°C dos CA e CA-S	61
Figura 27 – Micrografias eletrônicas de varredura (a), Mapas de composição química individual gerados por EDS (b), Mapa de composição química única gerado por EDS e Espectro de EDS(d) do CA/ZnCl ₂	63
Figura 28 – Micrografias eletrônicas de varredura (a), Mapas de composição química individual gerados por EDS (b), Mapa de composição química única gerado por EDS e Espectro de EDS (d) do CA-S/ZnCl ₂	63
Figura 29 – Micrografias eletrônicas de varredura (a), Mapas de composição química individual gerados por EDS (b), Mapa de composição química única gerado por EDS e Espectro de EDS (d) do CA/NiCl ₂	64
Figura 30 – Micrografias eletrônicas de varredura (a), Mapas de composição química individual gerados por EDS (b), Mapa de composição química única gerado por EDS e Espectro de EDS(d) do CA-S/NiCl ₂	65
Figura 31 – Micrografias eletrônicas de varredura (a), Mapas de composição química individual gerados por EDS (b), Mapa de composição química única gerado por EDS e Espectro de EDS (d) do CA/CuCl ₂	66
Figura 32 – Micrografias eletrônicas de varredura (a), Mapas de composição química individual gerados por EDS (b), Mapa de composição química única gerado por EDS e Espectro de EDS (d) do CA-S/CuCl ₂	66
Figura 33 – Curvas termogravimétricas obtidas para os CA e CA-S.....	67
Figura 34 – Espectro Raman para as amostras de CA e CA-S.....	69
Figura 35- Padrões de DRX para as amostras de CA e CA-S.....	71
Figura 36- Gráficos de Pareto obtidos a partir dos dados do DCCR 2 ² considerando os efeitos padronizados das variáveis T, t e suas interações em relação a conversão de xilose utilizando CA-S/ZnCl ₂ (a), CA-S/NiCl ₂ (b) e CA-S/CuCl ₂ (c).	77

Figura 37 - Gráficos de Pareto obtidos a partir dos dados do DCCR 2 ² considerando os efeitos padronizados das variáveis T, t e suas interações em relação ao rendimento de furfural utilizando CA-S/ZnCl ₂ (a), CA-S/NiCl ₂ (b) e CA-S/CuCl ₂ (c).....	78
Figura 38 - Gráficos de Pareto obtidos a partir dos dados do DCCR 2 ² considerando os efeitos padronizados das variáveis T, t e suas interações em relação a seletividade ao furfural utilizando CA-S/ZnCl ₂ (a), CA-S/NiCl ₂ (b) e CA-S/CuCl ₂ (c).	79
Figura 39 – Gráfico de Superfície de Resposta e de Contorno gerados a partir dos dados do DCCR 2 ² utilizado para avaliação da conversão de xilose (a-b), rendimento (c-d) e seletividade ao furfural (e-f) utilizando como catalisador o CA-S/ZnCl ₂	84
Figura 40 – Gráfico de Superfície de Resposta e de Contorno gerados a partir dos dados do DCCR 2 ² utilizado para avaliação da conversão de xilose (a-b), rendimento (c-d) e seletividade ao furfural (e-f) utilizando como catalisador o CA-S/NiCl ₂	85
Figura 41 – Gráfico de Superfície de Resposta e de Contorno gerados a partir dos dados do DCCR 2 ² utilizado para avaliação da conversão de xilose (a-b), rendimento (c-d) e seletividade ao furfural (e-f) utilizando como catalisador o CA-S/CuCl ₂	86
Figura 42 - Reação de produção de furfural com sítios ácidos de Lewis e Brönsted.....	88
Figura 43 – Conversão, rendimento e seletividade dos CA-S em função do tempo reacional, utilizando um percentual mássico de catalisador/xilose correspondente a 10% e temperatura de 200°C.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físicas do furfural com concentração $\leq 100\%$	27
Tabela 2 - Carvões ativados produzidos com diferentes precursores por ativação física ou química.....	36
Tabela 3 – Condições de impregnação e carbonização do BCA para preparação dos diferentes carvões ativados.....	43
Tabela 4 - Variáveis independente e níveis utilizados no DCCR 2 ² para maximizar a sulfonação dos CAs.....	46
Tabela 5- Matriz do DCCR 2 ² com valores codificados e reais (entre parênteses) aplicada para maximização do processo de sulfonação dos CAs.....	46
Tabela 6- Variáveis independentes e níveis utilizados no DCCR 2 ² para maximizar a conversão de xilose, rendimento e seletividade de furfural.....	52
Tabela 7- Matriz do DCCR 2 ² com valores codificados e reais (entre parênteses) aplicados nos testes catalíticos.....	52
Tabela 8- Condições experimentais utilizadas para determinação de xilose e furfural por HPLC.....	53
Tabela 9– Rendimentos dos processos de carbonização e sulfonação dos diferentes CAs.....	54
Tabela 10- Matriz de experimentos do planejamento DCCR 2 ² com os resultados da AT observados para os CA-S/ZnCl ₂ , CA-S/NiCl ₂ e CA-S/CuCl ₂	55
Tabela 11– ANOVA do DCCR 2 ² aplicado para maximização da AT no CA-S/ZnCl ₂ , CA-S/NiCl ₂ e CA-S/CuCl ₂	57
Tabela 12 – Propriedades texturais dos CAs antes e após sulfonação.....	60
Tabela 13 – Perdas de massa dos CAs e CA-S.....	68
Tabela 14- Posição das bandas D e D e razão I _D /I _G para amostras dos CAs e CA-S.....	70
Tabela 15- Composição química elementar dos CAs e CA-S.....	73
Tabela 16– Fórmulas moleculares mínimas para os CAs e CA-S.....	74
Tabela 17- Concentração de acidez total e teor de grupos sulfônicos para os diferentes CAs e CA-S.....	74
Tabela 18 – Matriz de experimentos do planejamento DCCR 2 ² com os resultados da	

conversão de xilose (C%), rendimento (R%) e seletividade (S%) para o furfural obtidos para o CA-S/ZnCl ₂	75
Tabela 19 – Matriz de experimentos do planejamento DCCR 2 ² com os resultados da conversão de xilose (C%), rendimento (R%) e seletividade (S%) para o furfural obtidos para o CA-S/NiCl ₂	75
Tabela 20 – Matriz de experimentos do planejamento DCCR 2 ² com os resultados da conversão de xilose (C%), rendimento (R%) e seletividade (S%) para o furfural obtidos para o CA-S/CuCl ₂	76
Tabela 21- ANOVA do DCCR 2 ² aplicado para conversão de xilose, rendimento e seletividade ao furfural utilizando como catalisador o CA-S/ZnCl ₂	80
Tabela 22- ANOVA do DCCR 2 ² aplicado para conversão de xilose, rendimento e seletividade ao furfural utilizando como catalisador o CA-S/NiCl ₂	81
Tabela 23- ANOVA do DCCR 2 ² aplicado para conversão de xilose, rendimento e seletividade ao furfural utilizando como catalisador o CA-S/CuCl ₂	82
Tabela 24- Conversão de xilose, rendimento e seletividade de furfural a 200 °C e 120 minutos, utilizando um percentual mássico de catalisador/xilose de 10%.....	87
Tabela 25- Desempenho catalítico de diferentes catalisadores heterogêneos utilizados para conversão de xilose à furfural.....	89
Tabela 26 – Desempenho catalítico dos diferentes CA-S a 200 °C e 10% catalisador em função do tempo reacional.....	90

LISTA DE SIGLAS

AL - Ácido de Lewis

ANOVA – Análise de variância

AT - Acidez total

BCA - Bagaço de cana de açúcar

BA - Ácido de Brønsted

BET - Brunauer-Emmett -Teller

BJH - Barrett-Joyner-Halend

C(%) - Conversão

CA - Carvão ativado

CAs - Carvões ativados

CA-S - Carvão ativado sulfonado

CA/ZnCl₂ - Carvão ativado com cloreto de zinco

CA/NiCl₂ - Carvão ativado com cloreto de níquel

CA/CuCl₂ - Carvão ativado com cloreto de cobre

CA-S/ZnCl₂ - Carvão ativado com cloreto de zinco e sulfonado

CA-S/NiCl₂ - Carvão ativado com cloreto de níquel e sulfonado

CA-S/CuCl₂ - Carvão ativado com cloreto de cobre e sulfonado

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

CuCl₂ - Cloreto de cobre

DCCR - Delineamento do composto central rotacional

DRX - Difração de raios-X

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X

FF - Furfural

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência

H₂SO₄ - Ácido sulfúrico

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

m/v - massa/volume

NiCl₂ - Cloreto de níquel

NREL - Laboratório Nacional de Energia Renovável (*National Renewable Energy Laboratory*)

pH - Potencial hidrogeniônico

R (%) - Rendimento

R_C (%) - Rendimento do processo de carbonização

R_S (%) - Rendimento do processo de sulfonação

S (%) - Seletividade

S_{BET} - Área superficial específica

SO₃H - Grupo sulfônico

TGA - Análise termogravimétrica

ZnCl₂ - Cloreto de zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVOS.....	22
2.1 Objetivo Geral.....	22
2.2 Objetivos Específicos.....	22
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
3.1 Biomassa Lignocelulósica.....	23
3.1.1 Bagaço de cana-de-açúcar.....	24
3.1.2 Hemiceluloses.....	26
3.2 Furfural: características físico-químicas, rendimento, mecanismos reacionais e aplicações.....	27
3.3 Catalisadores ácidos heterogêneos.....	31
3.4 Carvão ativado.....	33
3.4.1 Métodos de preparação do CA: ativação química e física.....	34
3.4.2 Propriedades texturais: área superficial e porosidade.....	37
3.4.3 Grupos de superfície.....	39
3.4.4 Carvões ativados sulfonados.....	41
4 METODOLOGIA.....	43
4.1 Biomassa lignocelulósica	43
4.2 Síntese dos Carvões Ativados (CAs)	43
4.3 Sulfonação dos CAs.....	44
4.3.1 Delineamento do Composto Central Rotacional aplicado para Sulfonação dos CAs.....	45
4.4 Caracterização dos Carvões ativados e Carvões Ativados Sulfonados.....	47
4.4.1 Adsorção Física de Nitrogênio.....	47
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (MEV-EDS)	47
4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	48
4.4.4 Espectroscopia de Raman.....	48
4.4.5 Difração de raios-X (DRX)	48
4.4.6 Análise Composicional	49
4.4.7 Acidez total	49

4.5 Estudo catalítico de aplicação dos CA-S para produção de furfural em meio aquoso.....	50
4.5.1 Delineamento do Composto Central Rotacional aplicado nas reações de produção de furfural em meio aquoso.....	51
4.6 Determinação analítica de Xilose e Furfural.....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1 Rendimentos dos processos de carbonização (R_c) e Sulfonação (R_s).....	54
5.2 Delineamento do Composto Central Rotacional aplicado a Sulfonação dos CAs....	55
5.3 Caracterização dos CAs e CA-S.....	60
5.3.1 Propriedades texturais.....	60
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV)/ Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS).....	62
5.3.2.1 CA/ZnCl ₂ e CA-S/ZnCl ₂	62
5.3.2.2 CA/NiCl ₂ e CA-S/NiCl ₂	64
5.3.2.3 CA/CuCl ₂ e CA-S/CuCl ₂	65
5.3.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	67
5.3.4 Espectroscopia Raman.....	69
5.3.5 Difração de Raios-X.....	71
5.3.6 Análise composicional	72
5.3.7 Acidez total e teor grupos sulfônicos.....	74
5.4 Delineamento do Composto Central Rotacional aplicado na reação de desidratção de xilose para produção de furfural	75
5.5 Reações de Desidratação de Xilose para Produção de Furfural na Melhor Condição Experimental do DCCR 2².....	86
5.6 Avaliação da Influência do Tempo Reacional na Atividade Catalítica dos CA-S	90
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	92
7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a conversão de biomassa lignocelulósica (BLC) em biocombustíveis e moléculas de plataforma tem atraído atenção devido às preocupações com a redução das reservas fósseis e aos impactos ambientais causados pelo uso de combustíveis não renováveis (Lee; Wu, 2021; Wang *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2021). A BLC é composta principalmente de celulose (35–55%), hemiceluloses (20–40%) e lignina (15–25%) (Okolie *et al.*, 2021, Ashokkumar *et al.*, 2022). Para a conversão dos três principais componentes do BLC em combustíveis e moléculas plataforma, é necessária uma etapa de fracionamento para reduzir sua recalcitrância e tornar o processo de conversão catalítica mais eficiente (Perez *et al.*, 2017; Deng *et al.*, 2023).

Geralmente, após a fragmentação da BLC, a fração de açúcar C₆ liberada da celulose é usada principalmente para produzir etanol de segunda geração, enquanto a fração de açúcar C₅ das hemiceluloses é considerada uma matéria-prima muito importante para a síntese de produtos químicos de valor agregado (Perez; Fraga, 2014). Dentre esses produtos químicos sintetizados a partir de monossacarídeos hemicelulósicos (principalmente xilose), um dos mais importantes é o furfural (FF). O FF é uma molécula de plataforma renovável que pode ser convertida em diversos insumos químicos aplicados na indústria de plásticos, incluindo fertilizantes, pesticidas e produtos farmacêuticos. Além disso, é um precursor de diferentes compostos furânicos, como álcool furfurílico, álcool tetra-hidrofurfurílico, 1,5-pentanodiol, tetra-hidrofurano, 2-metil furano, anidrido maleico, ácido furóico e ácido levulínico (Lee; Kwon; Lee, 2019; Sai; De; Satyavathi, 2021; Ye *et al.*, 2021).

A produção industrial de furfural foi iniciada em 1921 pela Quaker Oats Company, utilizando como matéria-prima casca de aveia submetida a vapor de alta pressão na presença de ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Choudhary; Sandler; Vlachos, 2012; Rachamontre *et al.*, 2020). No mercado global de FF, a China é o maior produtor, seguida pela República Dominicana e pela África do Sul. Esses três países representam 90% da capacidade de produção mundial (Mamman *et al.*, 2008; Marsical *et al.*, 2016).

A tecnologia atual utilizada na produção industrial de FF baseia-se na hidrólise de biomassa (espiga de milho, bagaço de cana, casca de aveia, palha de trigo, casca de amendoim, farelo de casca de algodão, talos de milho, etc.) (Ge *et al.*, 2018; Yong *et al.*, 2022), seguida de desidratação de pentoses utilizando um catalisador ácido de Brønsted homogêneo (ácidos minerais) em meio aquoso. O processo de catálise homogênea apresenta desvantagens, como baixo rendimento (apenas ~50% do rendimento teórico de furfural), corrosão dos equipamentos

industriais, alta demanda de energia, dificuldade em separar o catalisador do meio reacional e alto consumo de solventes (por exemplo, água, álcali) para o pré-tratamento dos resíduos sólidos e líquidos gerados no processo de produção do FF (Zhang *et al.*, 2017; Lyu; Botte, 2021). Portanto, para superar os gargalos tecnológicos na produção comercial, é necessário buscar processos catalíticos mais eficientes e sustentáveis, que aumentem a viabilidade econômica da conversão de carboidratos em FF e melhorem sua competição com produtos químicos derivados do petróleo (Gabriel *et al.*, 2020; Liang *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022a).

Nesse cenário, o uso de catalisadores ácidos heterogêneos para a desidratação seletiva de xilose em FF tem ganhado cada vez mais atenção devido à sua alta atividade catalítica, baixa corrosividade, boa termoestabilidade e facilidade de reciclagem e separação do meio reacional (Gong *et al.*, 2022; Zha *et al.*, 2022). Diferentes catalisadores heterogêneos aplicados à produção de FF foram relatados na literatura, incluindo zeólitas, resinas de troca iônica sulfônicas, sílicas mesoporosas modificadas com ácido sulfônico, óxidos metálicos e fosfato de nióbio mesoporoso (Romo *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2021) e, mais recentemente, materiais carbonáceos derivados de BLC (Termvidchakorn *et al.*, 2017; Lin *et al.*, 2017; Tran *et al.*, 2018; Dulie; Woldeyes; Demsash, 2021; Yang *et al.*, 2022), como carvões ativado sulfonados (Lin *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2021; Chung *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022), que possuem alta área superficial e porosidade, baixo custo de produção e facilidade de realizar modificações químicas na superfície. Contudo, a principal limitação na utilização destes sólidos ácidos reside na sua susceptibilidade à desativação em sistemas aquosos e/ou bifásicos. Nessa perspectiva, a utilização de sólidos ácidos, como o carvão ativado sulfonado obtido da BLC, pode ser uma alternativa promissora para tornar o processo produtivo do FF mais sustentável e competitivo.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar diferentes carvões ativado sulfonado obtidos do bagaço de cana-de-açúcar utilizando método de ativação química com cloreto de zinco ($ZnCl_2$), cloreto de cobre ($CuCl_2$) e cloreto de níquel ($NiCl_2$), bem como avaliar a aplicação destes na reação de desidratação da xilose para obtenção de furfural em meio aquoso.

A principal novidade deste estudo consiste na realização do processo de sulfonação de carvão ativado com a presença de metais remanescentes do processo de ativação, o que resulta na síntese em etapa única de catalisadores heterogêneos com sítios ácidos de Lewis (metais) e Brønsted (grupo sulfônico). Até onde sabemos, esta é a primeira abordagem que sintetiza carvões ativado ácidos sem realizar a etapa de lixiviação do agente ativante antes da funcionalização direta com H_2SO_4 . A eliminação desta etapa contribui para reduzir custos e tornar a produção de FF ambientalmente mais amigável, uma vez que seria necessário utilizar

ácido clorídrico (HCl) para remover metais e água para lavar o catalisador até atingir pH neutro. Além disso, os resultados deste estudo podem contribuir para a obtenção de catalisadores mais eficientes e sustentáveis para produção de furfural em meio aquoso, compondo assim o portfólio de possibilidades para produção desta molécula plataforma.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Produzir carvões ativados ácidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar para aplicação como catalisadores heterogêneos na reação de desidratação de xilose para produção de furfural em meio aquoso.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar carvões ativados pelo método de ativação química, utilizando: cloreto de níquel (NiCl_2), cloreto de zinco (ZnCl_2) e cloreto de cobre (CuCl_2);

- Realizar a sulfonação dos carvões ativados utilizando ácido sulfúrico concentrado em diferentes tempos e temperaturas reacionais estabelecidos por meio de um planejamento do composto central (DCCR) 2^2 , contendo 3 pontos centrais e 4 axiais;

- Caracterizar os carvões ativados antes e após o processo de sulfonação quanto a acidez total (AT), composição elementar, adsorção física de nitrogênio (BET e BJH), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X (MEV-EDS), espectroscopia Raman e difração de Raios-X (DRX);

- Avaliar os efeitos do processo de sulfonação nas propriedades físico-químicas dos diferentes CAs;

- Avaliar a atividade catalítica dos CA-S na produção de furfural em meio aquoso em diferentes tempos e temperaturas reacionais, utilizando um planejamento do composto central (DCCR) 2^2 , contendo 3 pontos centrais e 4 axiais;

- Realizar a aplicação dos CA-S na melhor condição reacional de temperatura para produção de furfural, considerando os seguintes tempos reacionais: 15 min., 30 min., 45 min., 60 min., 90 min, 120 min., 150 min e 180 min;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biomassa Lignocelulósica

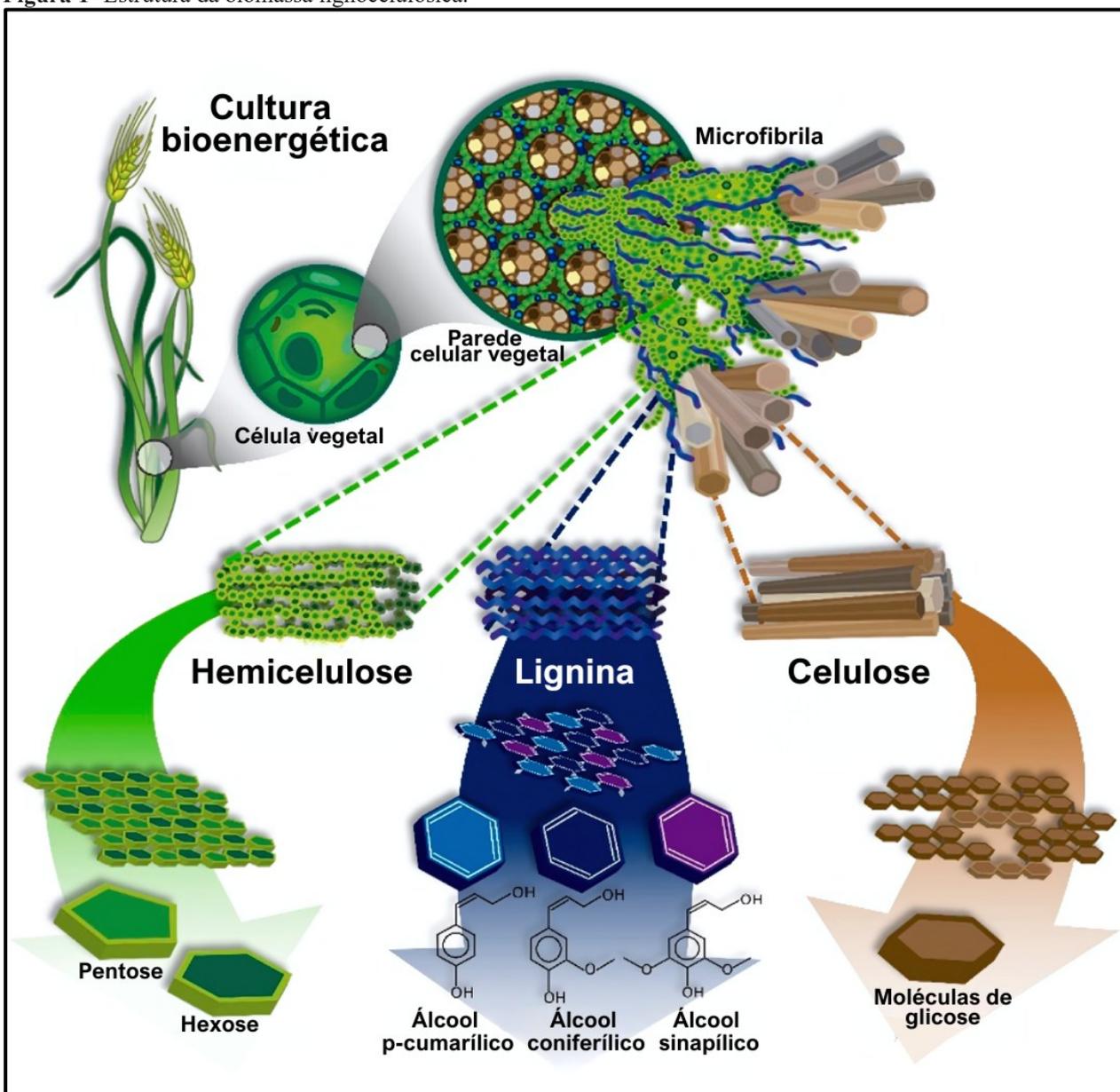
A biomassa lignocelulósica (BLC) apresenta uma produção anual global estimada em 181,5 bilhões de toneladas, das quais apenas 8,2 bilhões de toneladas são aproveitadas em diferentes áreas de aplicação (Singh *et al.*, 2022; Mujtaba *et al.*, 2023). A BLC compreende toda a matéria de origem vegetal não comestível, proveniente de culturas agrícolas e seus resíduos (ex.: bagaço de cana-de-açúcar, cascas de arroz, talos e espigas de milho, cascas de café etc.); cultura energéticas dedicadas (ex.: eucalipto, capim *switchgrass* e do gênero *Miscanthus*, salgueiro, etc.) resíduos florestais (ex.: galho de árvores, cavacos de madeira, serragem etc.), e da indústrias de papel (Diniz, 2008; Nanda *et al.*, 2015, Raj *et al.*, 2022).

Anualmente grandes quantidades de BLC são acumuladas no planeta em decorrência da produção agrícola ou agroflorestal. Muitas vezes a destinação dada a esses materiais é pouco nobre e representa uma perda do potencial de produção energético, além de gerarem problemas de ordem ambiental (Ojo, 2023). Neste contexto, o Brasil assume destaque, ao considerar-se o volume da produção agrícola e agroflorestal do país e a consequente geração destes resíduos lignocelulósicos. Tais biomassas residuais estão disponíveis em uma forma razoavelmente limpa e em grandes quantidades (Bragatto, 2010; Oliveira G. *et al.*, 2019).

A BLC representa uma fonte natural, barata e abundante que pode ser explorada para produção de biocombustíveis e bioprodutos de alto valor agregado de forma mais sustentável (Ning *et al.*, 2021; Borrero-López; Valencia; Franco, 2022), seguindo assim o conceito de biorrefinaria. De acordo com o Laboratório Nacional de Energia Renovável (*National Renewable Energy Laboratory* - NREL) as biorrefinarias são definidas como, instalações que integram equipamentos e processos para conversão de biomassa em combustíveis, energia e produtos químicos (Maity, 2015), contribuindo assim para o exercício de um economia circular e utilização de produtos resultantes de fontes renováveis (Diep *et al.*, 2014). Nesse contexto, a utilização completa de resíduos lignocelulósicos, caracteriza-se como uma biorrefinaria de segunda geração, na qual a produção de bioprodutos e biocombustíveis ocorre de forma integrada e sustentável (Liguori; Faraco, 2016; Ubando; Felix; Chen, 2020).

A BLC destinada a biorrefinaria, com estrutura geral representada na Figura 1, é composta principalmente de celulose (35-55%), hemiceluloses (20-40%) e lignina (15- 25%) (Saravanan *et al.*, 2023; Fan *et al.*, 2024).

Figura 1- Estrutura da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Hernandez-Beltrán *et al.* (2019).

Além de celulose, hemiceluloses e lignina, são encontrados diferentes componentes minoritários, como compostos inorgânicos (cinzas), pectinas, proteínas, carboidratos solúveis, terpenos, alcaloides, pigmentos, resinas e ceras (Mohan; Pittman; Steele, 2006; Resasco *et al.*, 2015; Okolie *et al.*, 2021), no entanto o percentual de cada constituinte na BLC pode variar de acordo com a fonte, a origem, o estágio de crescimento da planta, fatores climáticos, e as condições de plantio, colheita e processamento (Carpita; McCann, 2020).

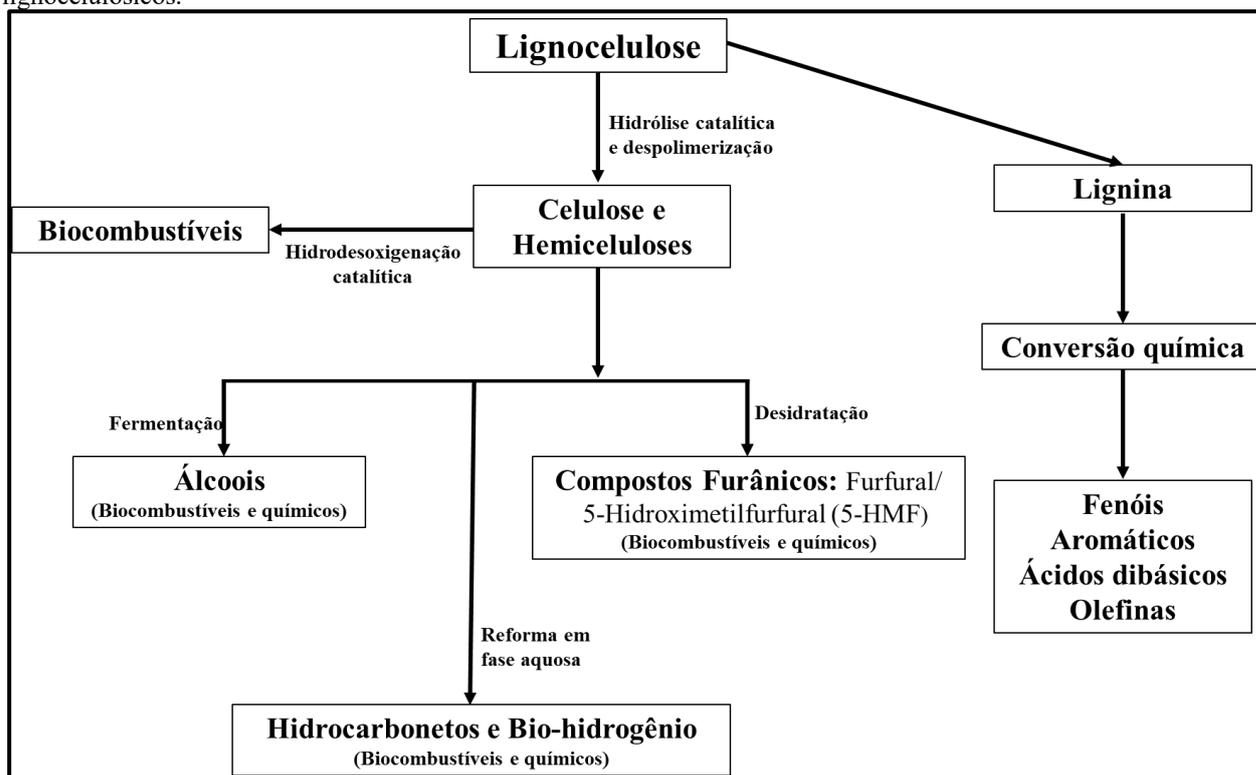
3.1.1 Bagaço de cana de-açúcar

No cenário brasileiro destaca-se o bagaço de cana-de-açúcar (BCA), o qual é um resíduo obtido após o esmagamento da cana-de-açúcar realizado para obtenção do caldo utilizado na produção de açúcar e etanol. Diante da elevada produção brasileira de açúcar e álcool tem-se gerado elevadas quantidades de BCA (Rocha *et al.*, 2012; Hiranobe *et al.*, 2024). Na safra de 2023/2024 foram produzidas 713,20 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (Conab, 2024), e considerando que a cada 1 tonelada de cana-de-açúcar produz-se entre 270-280 kg de bagaço (base úmida) (Clauser *et al.*, 2016) e 140 kg (base seca) (Tomé, 2014), gerou-se um montante de 196,13 milhões toneladas de bagaço com 50% de umidade e 99,95 milhões de toneladas em base seca.

O BCA, assim como outras biomassas lignocelulósicas, é composto principalmente de celulose (40-45%), hemiceluloses (30-35%), lignina (20-30%) e pequenas quantidades de extrativos e cinzas (Bezerra; Ragauskas, 2016; Katakojwala; Mohan, 2020; Shabbirahmed *et al.*, 2022).

Diante da composição química desta BLC, seu processamento em um sistema de biorrefinaria permite a obtenção de biocombustíveis como o etanol de 2ª geração, e químicos considerados plataformas químicas, como o furfural (obtido de açúcares C₅- hemiceluloses) e 5-Hidroximetil furfural (obtido de açúcares C₆ – celulose), entre outros. Na Figura 2 apresenta-se a proposta de uma biorrefinaria quimio-catalítica para obtenção de biocombustíveis e insumos químicos a partir de fontes lignocelulósicas, como o BCA (Kohli; Prajapati; Sharma, 2019).

Figura 2 – Proposta de biorrefinaria quimio-catalítica para síntese de biocombustíveis e químicos a partir de resíduos lignocelulósicos.



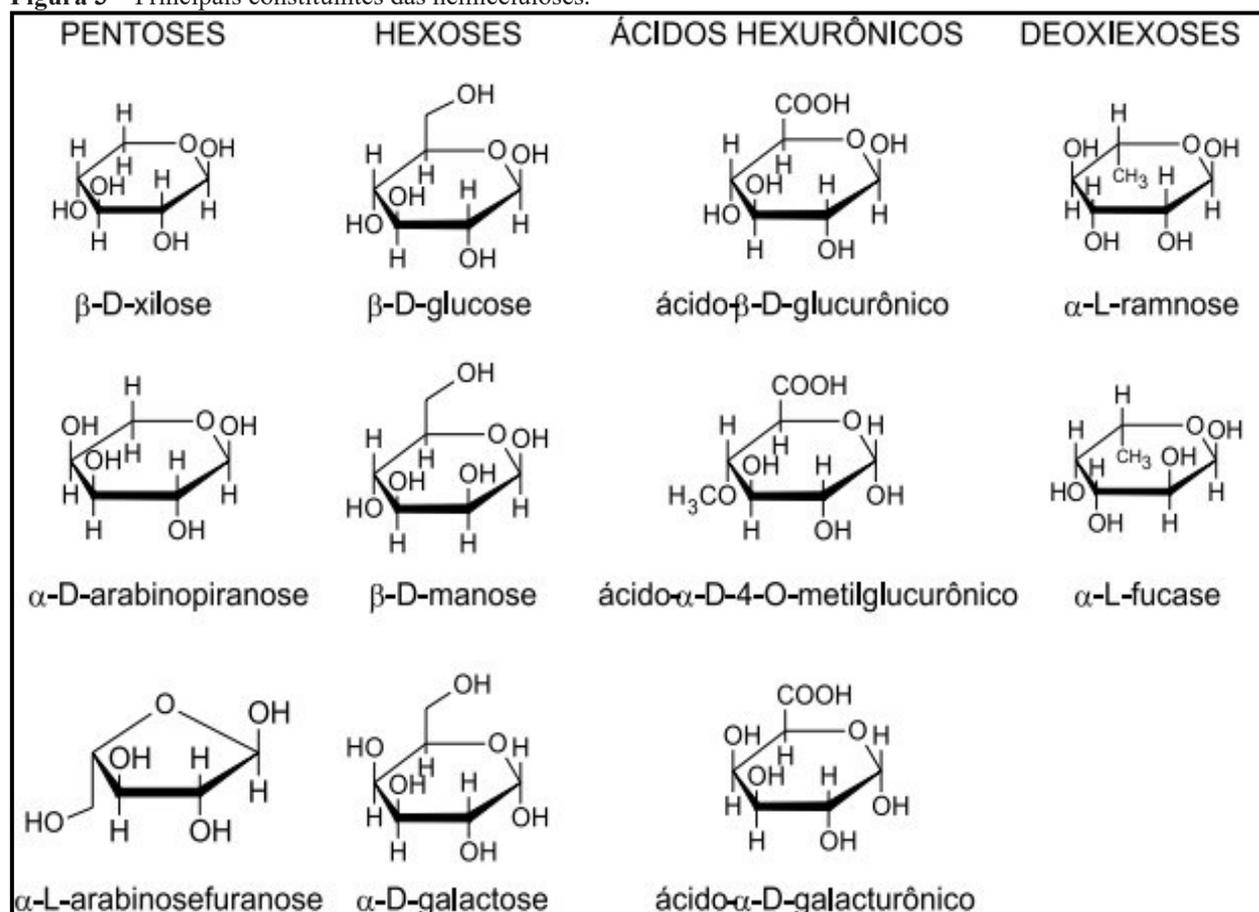
Fonte: Adaptado de Kohli; Prajapati; Sharma (2019).

3.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses representam o segundo componente mais abundante da BLC (Saha, 2003; Zhang; Tu; Paice, 2011; Bajpai, 2016), e são classificadas como macromoléculas heterogêneas constituídas de pentoses (D-xilose, D-arabinose), metil pentoses (L-ramnose), hexoses (D-glucose, D-manose, D-galactose), ácidos carboxílicos (ácido D-glucurônico, ácido D-galacturônico, ácido metilglucurônico) (Figura 3), os quais podem ser direcionados a processos de bioconversão para a produção de etanol e outros produtos de valor agregado (Akhtar *et al.*, 2016, Rodionova *et al.*, 2022).

Este heteropolissacarídeo é classificado de acordo com a composição de açúcares presentes na cadeia polimérica principal, como xilanas (β -1,4- D-xilose), mananas (β -1,4-D-manose), arabinanas (α -1,5-L-arabinose) e galactanas (β -1,3-D-galactose) (Bittencourt, 2019), sendo a xilana a hemicelulose de maior proporção no bagaço de cana-de-açúcar, a qual é composta por unidades de xilose unidas por ligação β -1,4 (Vieira, 2016; Khaleghipour *et al.*, 2021).

Figura 3 – Principais constituintes das hemiceluloses.



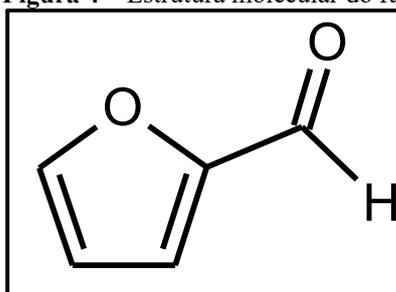
Fonte: Morais; Nascimento; Melo (2005).

As hemiceluloses apresentam uma estrutura ramificada amorfa constituída de cadeias laterais curtas de diferentes açúcares, o que facilita sua hidrólise. A hidrólise das hemiceluloses produz hidrolisados ricos principalmente em açúcares, tais como, xilose, arabinose, glicose e galactose (Zhao *et al.*, 2012; Świątek *et al.*, 2020). Os hidrolisados contendo xilose, advinda do fracionamento das hemiceluloses xilanas presentes na BLC, podem ser utilizados para obtenção de diferentes produtos químicos, como o furfural.

3.2 Furfural: características físico-químicas, rendimento, mecanismos reacionais e aplicações.

O furfural (FF) ($C_5H_4O_2$), também conhecido como, 2-furanocarboxialdeído, furaldeído, 2-furanaldeído, fural e furfuraldeído, é um aldeído heterocíclico aromático constituído por um anel furano com um grupo lateral aldeído (Figura 4). Possui aspecto oleoso incolor com odor de amêndoas que ao entrar em contato com oxigênio adquire coloração amarela a marrom escuro (Mathew *et al.*, 2018). As propriedades físicas do FF estão listadas na Tabela 1.

Figura 4 – Estrutura molecular do furfural.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela1 – Propriedades físicas do furfural com concentração $\leq 100\%$

Características físicas do furfural	
Fórmula molecular	$C_5H_4O_2$
Massa Molar	96,08 g. mol ⁻¹
Ponto de Ebulição	161,7 °C
Ponto de Fusão	-36,5 °C
Densidade a 20°C	1,16 g.cm ⁻³
Solubilidade em água	83,00 g.L ⁻¹
Pressão de vapor	2,0 mmHg (20°C)
Ponto de Fulgor	61,7 °C
Temperatura de autoignição	315 °C

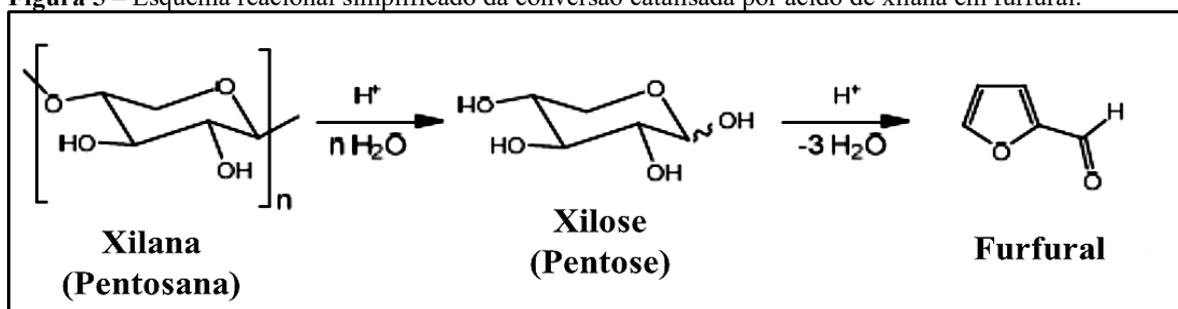
Fonte: Adaptado de Hoydonckx *et al.* 2007; Mathew *et al.* 2018; Tarazanov *et al.* 2020.

A produção industrial de furfural teve início em 1921 pela empresa norte americana Quaker Oats, que utilizava casca de aveia processada com vapores de alta pressão na presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Choudhary; Sandler; Vlachos, 2012; Rachamontree *et al.*, 2020). A China destaca-se como maior produtor deste químico (70% da produção mundial), seguida pela República Dominicana e África do Sul, que juntos são responsáveis por 90% da capacidade produtiva mundial (Win, 2005; Mamman *et al.*, 2008; Mariscal *et al.*, 2016). Na China a principal biomassa lignocelulósica utiliza para síntese de FF é o sabugo de milho (Rachamontree *et al.*, 2020), enquanto na República Dominicana e África do Sul destaca-se o bagaço de cana-de-açúcar (Win, 2005).

O potencial de rendimento de furfural varia de acordo com o material lignocelulósico utilizado, sendo expresso em Kg de furfural por tonelada métrica de biomassa em base seca. O sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, talos de milho, cascas de semente de girassol e madeira, podem gerar um montante de FF de, respectivamente, 220 Kg/t, 170 Kg/t, 160 Kg/t, 160 Kg/t e 150-170 Kg/t (Mamman *et al.*, 2008)

O furfural produzido comercialmente, é obtido por meio da desidratação do açúcar xilose, encontrando em grande quantidade em hemiceluloses xilanas presentes em diferentes biomassas lignocelulósicas (Sancho *et al.*, 2014; Li; Jia; Wang, 2016; Rachamontree *et al.*, 2020). As hemiceluloses inicialmente são hidrolisadas por H_2SO_4 , obtendo-se principalmente xilose, que subsequentemente é desidratada a furfural (Luo *et al.*, 2019), conforme esquema reacional simplificado representado na Figura 5. O processo de obtenção do furfural, utiliza catálise ácida homogênea (ácidos minerais, principalmente o H_2SO_4), a qual apresenta diversas desvantagens, como o baixo rendimento de FF (~ 50% do rendimento teórico) (Choudhary; Sandler; Vlachos, 2012; Mariscal *et al.*, 2016; Lee; Wu, 2021), corrosão dos reatores, dificuldade de separação e purificação do furfural/catalisador ácido e dificuldades no manuseio do ácido mineral (Yan *et al.*, 2014).

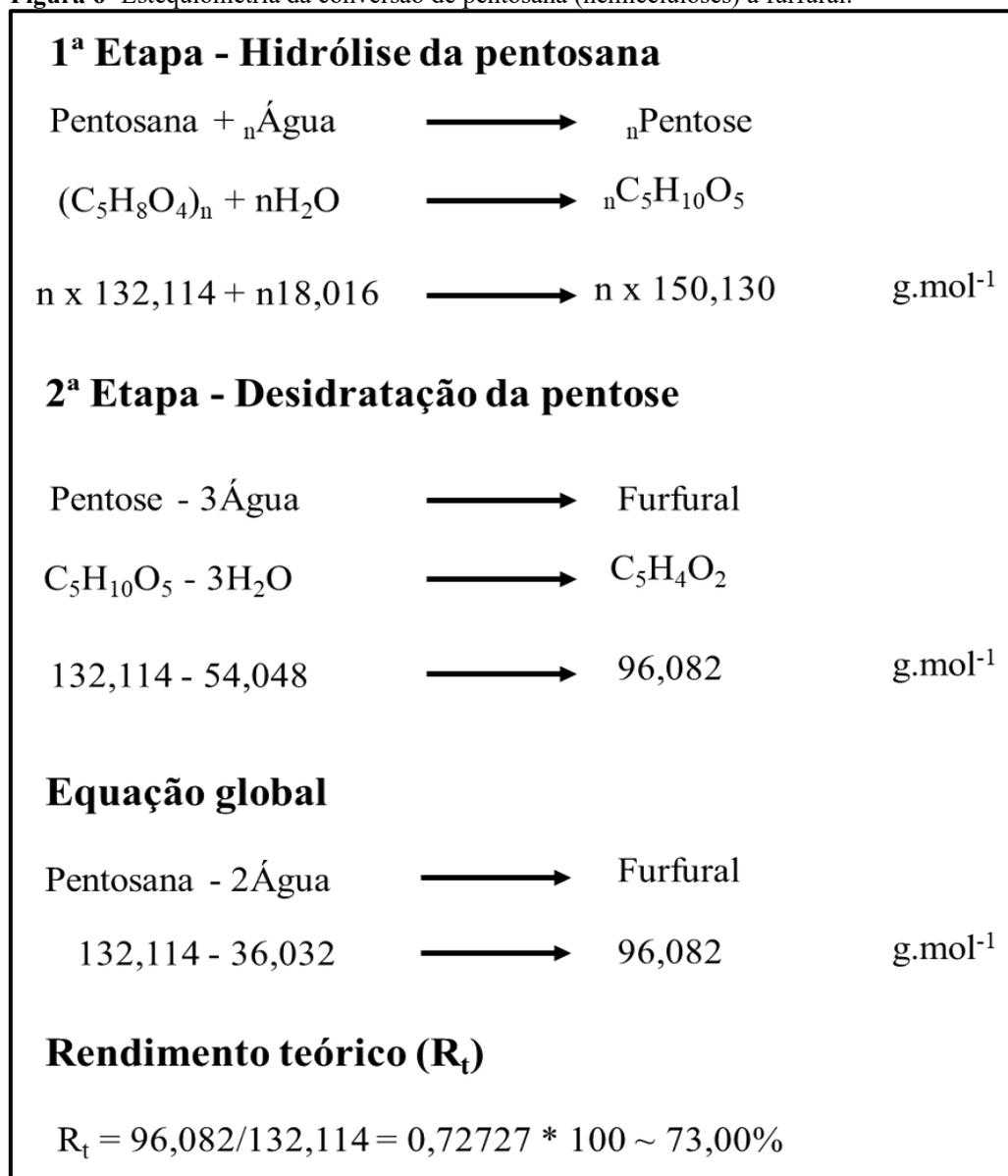
Figura 5 – Esquema reacional simplificado da conversão catalisada por ácido de xilana em furfural.



Fonte: Adaptado de Mariscal *et al.* (2016).

A estequiometria das reações de hidrólise da pentosana e desidratação da xilose para obtenção de furfural, encontra-se apresentada na Figura 6, e a partir desta é possível determinar que o rendimento teórico do processo é de aproximadamente, 73,00% (Zeitsch, 2000).

Figura 6- Estequiometria da conversão de pentosana (hemiceluloses) a furfural.

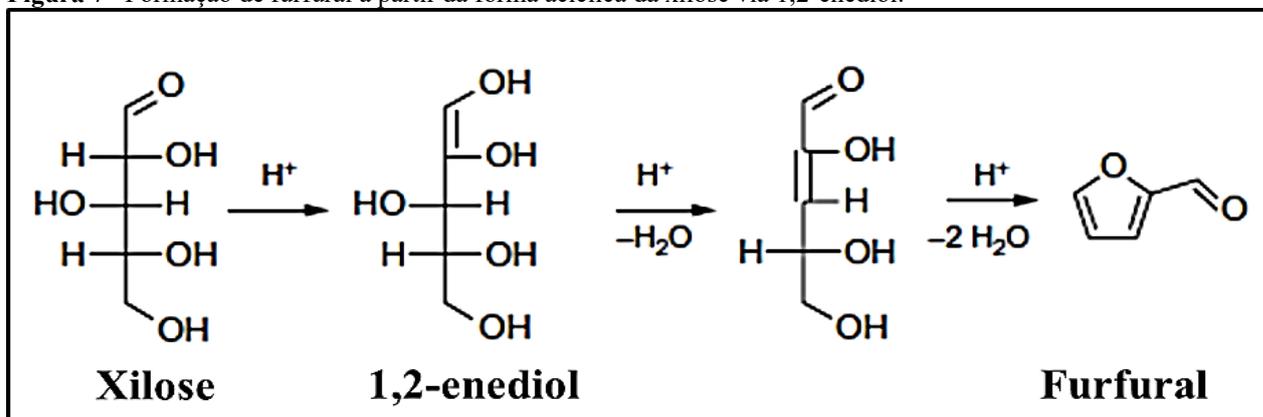


Fonte: Adaptado de Zeitsch (2000).

Sugere-se na literatura dois possíveis mecanismos de conversão da xilose em furfural, sendo o primeiro considerando a forma acíclica da pentose e o segundo a forma cíclica. A formação do furfural a partir da xilose acíclica pode ocorrer pela formação de um intermediário (1,2-enediol) que é desidratado a furfural (Figura 7) (Ahmad *et al.*, 1995) ou pela conversão da xilose diretamente a um aldeído insaturado (2,3- α , β -aldeído), o qual posteriormente desidrata-se em furfural (Figura 8) (Bonner; Roth, 1959). Já na produção do furfural por meio da pentose em sua forma cíclica, o

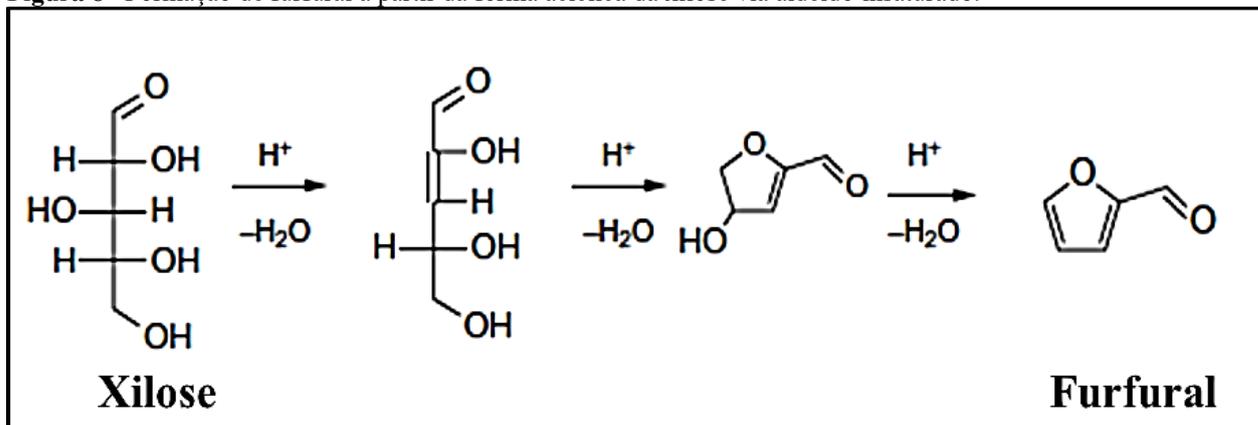
anel de D-xilopiranosose é convertido em 2,5- anidroxilose furanose, pela ação do íon H^+ no O^{-2} do anel de piranosose, e este intermediário é então desidratado em furfural (Figura 9) (Nimlos *et al.*, 2006).

Figura 7– Formação de furfural a partir da forma acíclica da xilose via 1,2-enediol.



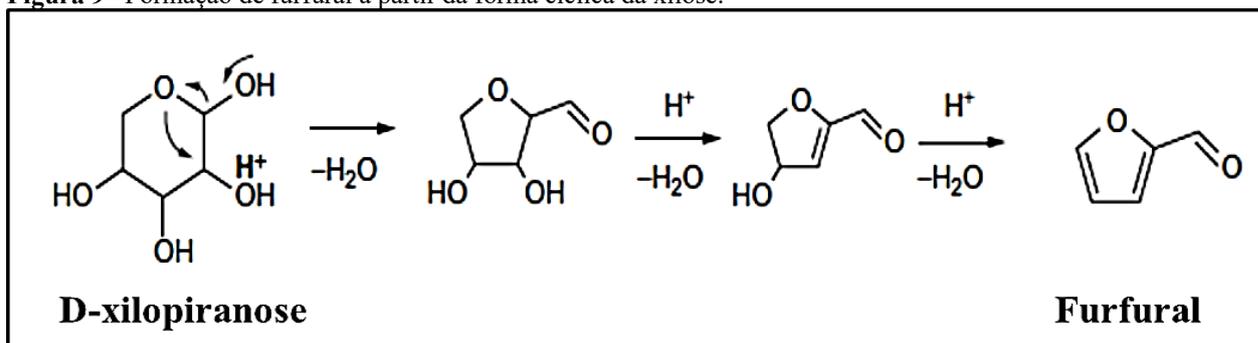
Fonte: Adaptado de Mathew *et al.* (2018).

Figura 8– Formação de furfural a partir da forma acíclica da xilose via aldeído insaturado.



Fonte: Adaptado de Mathew *et al.* (2018).

Figura 9– Formação de furfural a partir da forma cíclica da xilose.

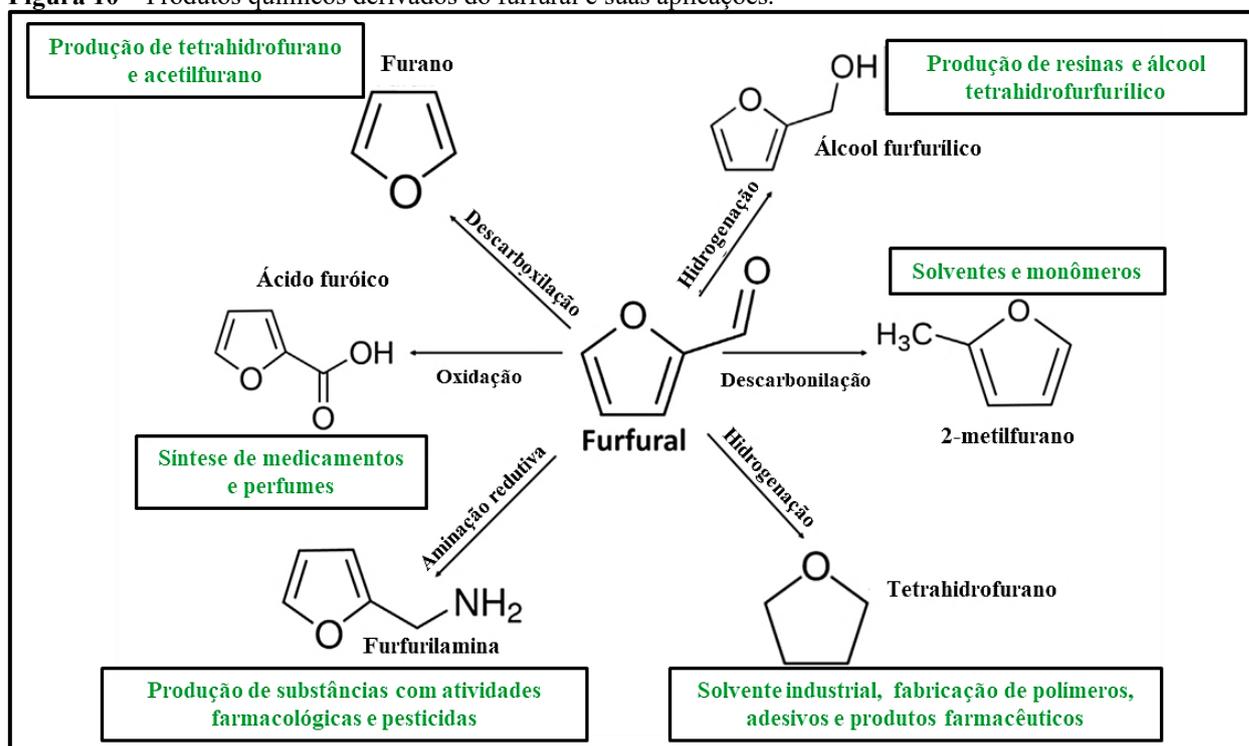


Fonte: Adaptado de Mathew *et al.* (2018).

O FF é considerado uma molécula química plataforma devido sua elevada versatilidade

na obtenção de diversos produtos (Figura 10), sendo esta provocada pela reatividade do grupo aldeído e do sistema conjugado ($C=C-C=O$) presente no anel furano. O grupo aldeído pode sofrer reações de acetalização, acilação, condensação aldol e de Knoevenagel, redução em álcoois, aminação redutora em aminas, oxidação em ácidos carboxílicos, reações de Grignard e descarbonilação. Já no anel furano podem ocorrer reações de hidrogenação, oxidação, alquilação, abertura do anel e nitração (Yan, *et al.*, 2014). No contexto atual, 65% do FF produzido tem sido destinado para obtenção de álcool furfurílico (Li; Jia; Wang, 2016), sendo o restante destinado a obtenção de outros derivados químicos contendo oxigênio na cadeia heterocíclica, como o furano, 2-metilfurano, furfuralamina, ácido furóico e tetrahydrofurano (Mathew *et al.*, 2018) (Figura 10).

Figura 10 – Produtos químicos derivados do furfural e suas aplicações.



Fonte: Adaptado de Mathew *et al.* (2018).

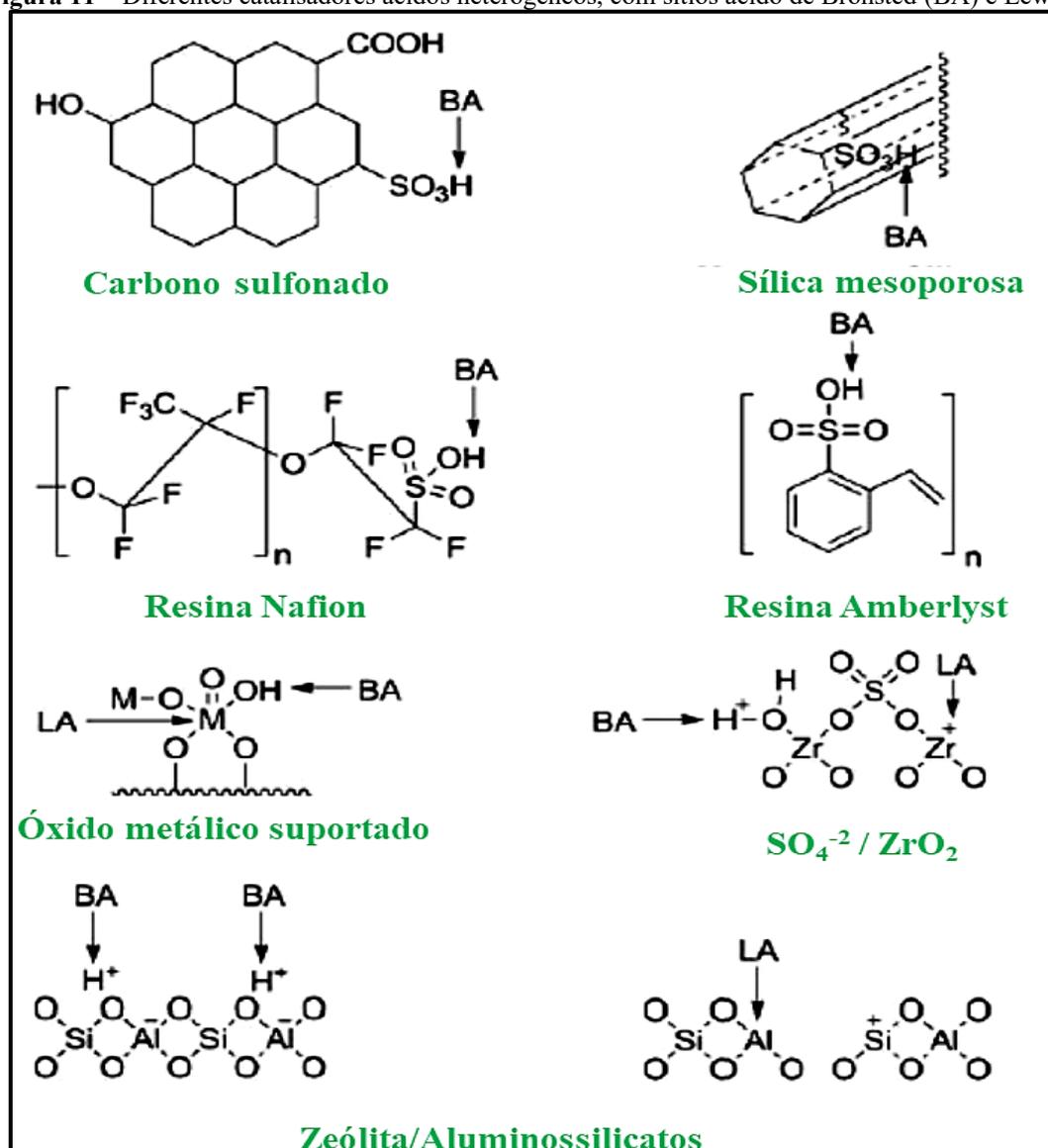
3.3 Catalisadores ácidos heterogêneos

Diante do baixo rendimento obtido para produção de furfural e das dificuldades conhecidas nos processos envolvendo a catálise ácida homogênea, vários estudos têm buscado a produção de catalisadores ácidos heterogêneos, capazes de elevar o rendimento do processo, tornando-o mais economicamente viável e ambientalmente sustentável, no entanto o principal

gargalo na utilização destes sólidos ácidos consiste em sua fácil desativação em sistemas aquosos e/ou bifásico (Luo *et al.*, 2019).

Dentre os sólidos ácidos que vem sendo utilizados na conversão de xilana/xilose em furfural, tem-se as zeólitas, resinas de troca iônica sulfônicas, sílicas mesoporosa modificadas com ácido sulfônico, óxidos metálicos, fosfato de nióbio mesoporoso (Mariscal *et al.*, 2016), materiais carbônicos diversos (Termvidchakorn *et al.*, 2017; Lin *et al.*, 2017; Tran *et al.*, 2018) e, dentre estes, os carvões ativados sulfonados (Daengprasert *et al.*, 2011; Sairanen; Karinen; Lehtonen, 2014; Zhu *et al.*, 2017, Zhang *et al.*, 2022b). Na Figura 11 estão representados alguns sólidos ácidos heterogêneos que vêm sendo utilizados na reação de desidratação da xilose para produção de furfural.

Figura 11 – Diferentes catalisadores ácidos heterogêneos, com sítios ácido de Bronsted (BA) e Lewis (LA).



Fonte: Adaptado de Bhaumik; Dhepe (2016).

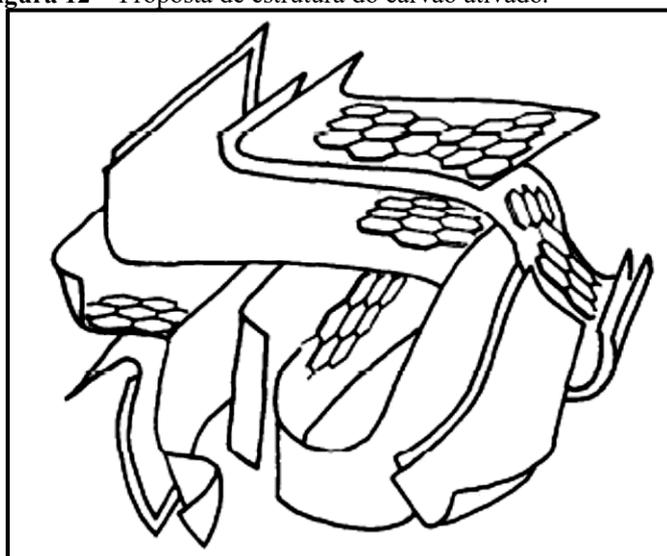
A atividade catalítica dos catalisadores ácidos heterogêneos durante reações de desidratação, pode ser afetada por diversos fatores, como a área superficial, tamanho dos poros, densidade de sítios ácidos e hidrofobicidade (Sairanen; Karinen; Lehtonen, 2014). Nessa perspectiva, destacam-se os carvões ativados (CAs), os quais apresentam elevada área superficial e porosidade, baixo custo de produção e facilidade de modificações superficiais (Fraga, 2013; Jha *et al.*, 2021). A funcionalização da superfície destes materiais carbonáceos para a inserção de grupos ácidos que atuam como sítios ativos na reação de desidratação de xilose a furfural, pode ser realizada por meio de oxidação em fase líquida ou gasosa com ácido sulfúrico ou nítrico (Sairanen; Karinen; Lehtonen, 2014).

3.4 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*) como “um material carbonáceo poroso, um carvão que foi submetido a reações de ativação com gases ou produtos químicos como o cloreto de zinco, antes, durante ou após a carbonização para aumentar suas propriedades adsorptivas” (Fitzer, *et al.*, 1995).

A estrutura do CA (Figura 12) consiste em lâminas distorcidas, formadas por anéis aromáticos de seis átomos de carbono, que estão empilhadas de forma irregular e unidas entre si formando uma rede tridimensional que apresenta separação variável de dimensões moleculares entre as pilhas, as quais são responsáveis pela formação de microporos (Stoeckli, 1990).

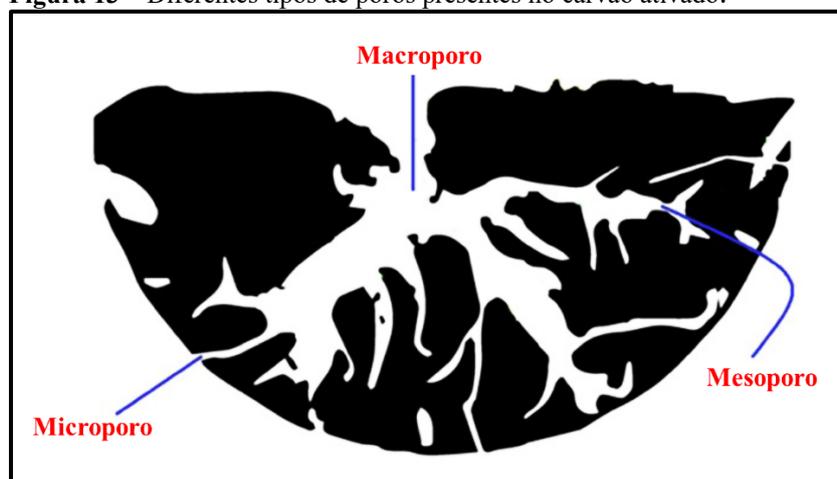
Figura 12 – Proposta de estrutura do carvão ativado.



Fonte: Stoeckli (1990).

A estrutura porosa dos carvões ativados (CAs), representada na Figura 13, é composta por poros de diferentes tamanhos. De acordo com o diâmetro (d) destes poros, a IUPAC classifica-os em: macroporos ($d > 50 \text{ nm}$), mesoporos ($2,0 \text{ nm} < d < 50,0 \text{ nm}$) e microporos ($d < 2,0 \text{ nm}$) (Sing *et al.*, 1985).

Figura 13 – Diferentes tipos de poros presentes no carvão ativado.



Fonte: Adaptado de Baby; Saifullah; Hussein (2019).

Os CAs são materiais que apresentam uma elevada área superficial e porosidade, sendo obtidos a partir da combustão, combustão parcial ou decomposição térmica de diferentes materiais carbonosos (Bansal; Goyal, 2005). Estes materiais carbônicos podem atingir áreas de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a superiores de $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Ansari; Sadegh, 2007; Awoyemi, 2011).

Devido a elevada área superficial e volume de poros, os carbonos porosos têm sido utilizados em diferentes aplicações tecnológicas, principalmente, como adsorventes, catalisadores ou suporte de catalisadores, materiais eletrônicos e como material para armazenamento de energia (Shen; Li; Liu, 2008; Hassan *et al.*, 2020).

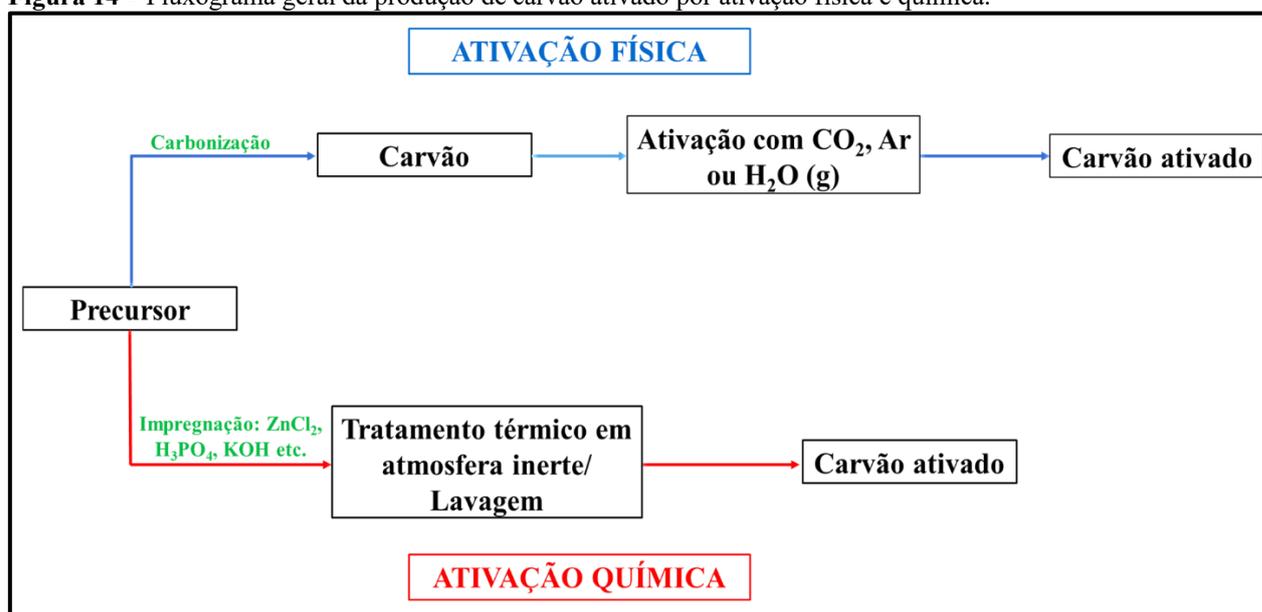
3.4.1 Métodos de preparação do CA: ativação química e física

A produção industrial de CA iniciou-se por volta de 1900, sendo este destinado às indústrias de refino de açúcar. O CA era obtido pela carbonização de uma mistura de materiais de origem vegetal na presença de cloretos metálicos ou por ativação do material carbonizado com vapor d'água ou gás carbônico (CO_2). Durante a 1ª Guerra Mundial o CA teve destaque, pois era usado em máscaras de gás utilizadas para proteção contra gases e vapores tóxicos (Bansal; Goyal, 2005).

A produção de CA a partir de diferentes fontes lignocelulósicas (precursor) envolve duas etapas importantes: a carbonização e ativação (Tay; Ucar; Karagöz, 2009). A carbonização

consiste no tratamento térmico do precursor em atmosfera inerte a temperatura em torno de 400 °C, para remoção de componentes voláteis (CO, H₂, CO₂ e CH₄) e obtenção de um material com alto teor de carbono e relativa macroporosidade (Tetteh; Issahaku.; Tetteh, 2024). A etapa de ativação atua no aumento da área superficial e porosidade do carbono obtido na etapa de carbonização, sendo esta dividida em ativação física e química (Heidarinejad *et al.*, 2020), conforme apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma geral da produção de carvão ativado por ativação física e química.



Fonte: Adaptado de Rodríguez-Reinoso (2002).

A ativação física envolve duas etapas, sendo a primeira a carbonização do precursor isoladamente em atmosfera inerte, seguida de ativação usando agentes oxidantes como vapor d'água, ar, dióxido de carbono ou a combinação deles em temperaturas entre 800 °C a 1000 °C (Rodríguez-Reinoso, 2002; Menéndez-Díaz; Martín-Gullom, 2006; Tetteh; Issahaku.; Tetteh, 2024).

O processo de ativação química geralmente ocorre em uma única etapa, por meio da carbonização do precursor impregnado com agentes ativantes fortemente desidratantes em temperaturas menores que 600 °C. Após o tratamento térmico o CA deve ser lavado exaustivamente (água, soluções ácidas ou básicas) para remoção do ativante que se encontra obstruindo os poros (Rodríguez-Reinoso, 2002). Os agentes ativantes frequentemente utilizados nesse processo são: ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido sulfúrico (H₂SO₄) cloreto de zinco (ZnCl₂), hidróxido de potássio (KOH), carbonato de potássio (K₂CO₃), entre outros (Rashidi; Yusup, 2017; Ng *et al.*, 2024).

O processo de ativação física vai de encontro a uma abordagem “verde” devido a ausência de produtos químicos que podem contribuir para uma maior geração de resíduos, no

entanto as principais desvantagens consiste no tempo prolongado de ativação aliado a dois estágios, alto consumo de energia e baixo rendimento (Rashidi; Yusup, 2017; Heidarinejad1 *et al.*, 2020; Naji; Tye, 2022; Jurgelane; Locs, 2023). Já o processo de ativação química apresenta diversas vantagens quanto ao processo físico, como menor tempo e temperatura de ativação, maior rendimento e, geralmente, maior desenvolvimento de porosidade. As principais desvantagens consistem na necessidade de uma etapa de lavagem e no maior custo dos agentes químicos ativantes quando comparados com CO₂ e H₂O (Lillo-Ródenas; Cazorla-Amorós; Linares-Solano, 2003; Maciá-Agulló *et al.*, 2004; Heidarinejad1 *et al.*, 2020; Naji; Tye, 2022).

Na Tabela 2, apresenta-se alguns estudos de obtenção de carvão ativado a partir diferentes biomassas lignocelulósicas, utilizando ativação física ou química.

Tabela 2 – Carvões ativados produzidos com diferentes precursores por ativação física ou química.

Ativação Física			
Biomassa	Agente Ativante	Área superficial	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	CO ₂	829 m ² g ⁻¹	(Giusto <i>et al.</i> , 2017)
Bagaço de uva	Vapor de H ₂ O	266 m ² g ⁻¹	(Sardella <i>et al.</i> , 2015)
Caroço de azeitona	Vapor de H ₂ O	807 m ² g ⁻¹	(Ghouma <i>et al.</i> , 2015)
Casca de amendoim	Vapor de H ₂ O	757 m ² g ⁻¹	(Wilson <i>et al.</i> , 2006)
Casca de semente de seringueira	Vapor de H ₂ O	948 m ² g ⁻¹	(Sun; Jiang, 2010)
Fibras de palmeira	CO ₂	659 m ² g ⁻¹	(Castro <i>et al.</i> , 2019)
Gramma esparto	CO ₂	1122 m ² g ⁻¹	(Nabais <i>et al.</i> , 2013)
Palha de cevada	CO ₂	789 m ² g ⁻¹	(Pallarés; González-Cencerrado; Arauzo, 2018)
Palha de cevada	Vapor de H ₂ O	789 m ² g ⁻¹	(Pallarés; González-Cencerrado; Arauzo, 2018)
Palha de cana-de-açúcar	CO ₂	260 m ² g ⁻¹	(Giraldo-Gutiérrez; Moreno-Piraján, 2008)
Ativação Química			
Bagaço de cana-de-açúcar	ZnCl ₂	1387 m ² g ⁻¹	(Raut; Thakur; Chaudhari, 2022)
Casca de arroz	ZnCl ₂	750 m ² g ⁻¹	(Raut; Thakur; Chaudhari, 2022)
Casca de arroz	NaOH	2681 m ² g ⁻¹	(Van; Thi, 2014)
Casca de amendoim	KOH	1523 m ² g ⁻¹	(Wang; Nam; Nam, 2020)
Carroço de azeitona	H ₃ PO ₄	1218 m ² g ⁻¹	(Yakout; El-Deen, 2016)
Casca de castanha	H ₃ PO ₄	1413 m ² g ⁻¹	(Duan <i>et al.</i> , 2021)
Casca de maçã madeira	H ₂ SO ₄	1898 m ² g ⁻¹	(Doke; Khan, 2017)
Torta de óleo de soja	K ₂ CO ₃	1353 m ² g ⁻¹	(Tay; Ucar; Karogöz, 2009)
Serragem sapelli	CoCl ₂	619 m ² g ⁻¹	(Thue <i>et al.</i> , 2017)
Serragem sapelli	NiCl ₂	381 m ² g ⁻¹	(Thue <i>et al.</i> , 2017)
Serragem sapelli	CuCl ₂	765 m ² g ⁻¹	(Thue <i>et al.</i> , 2017)
Serragem sapelli	ZnCl ₂	1780 m ² g ⁻¹	(Thue <i>et al.</i> , 2017)

Fonte: Elaboração própria.

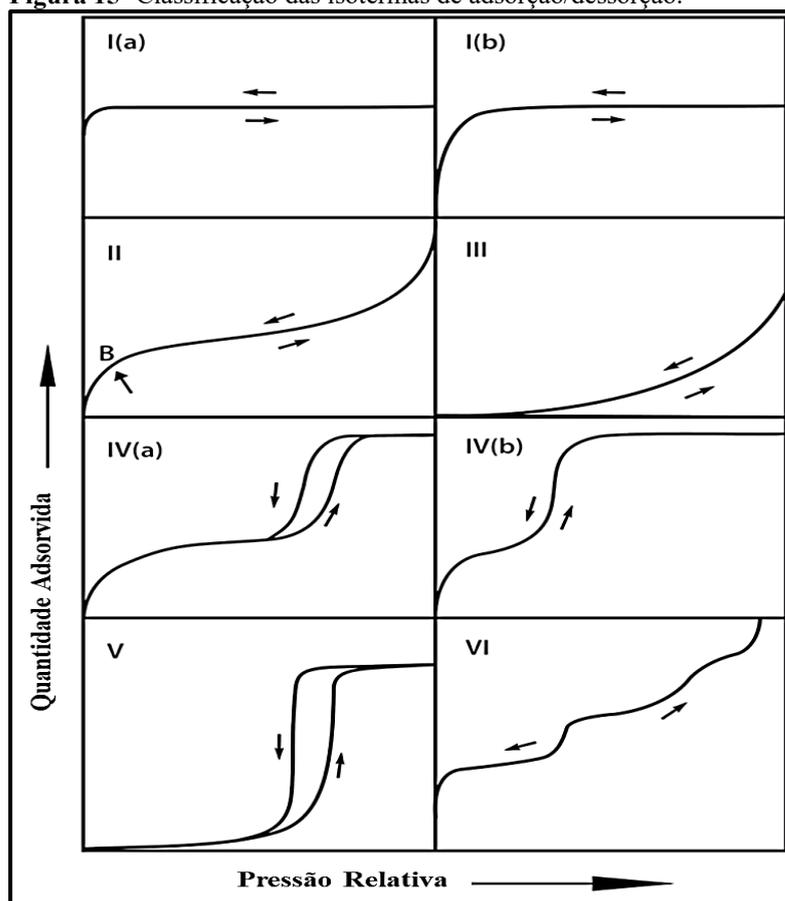
3.4.2 Propriedades texturais: área superficial e porosidade

A obtenção das propriedades texturais (área superficial específica, volume e distribuição de poros) para uma gama de materiais sólidos, como adsorventes industriais, catalisadores, pigmentos, cerâmicas e materiais de construção, pode ser realizada pela medição da área ocupada por uma determinada quantidade de moléculas de gás adsorvidas na superfície do sólido (Sing, *et al.*, 1985).

A relação entre a quantidade de gás adsorvida em uma unidade de massa de sólido e a pressão de equilíbrio em temperatura constante dá origem a uma isoterma de adsorção (Rouquerol; Rouquerol; Sing, 1999), a qual permite obter as propriedades texturais e classificar o material sólido como, não poroso, macroporoso, microporoso e mesoporoso. A técnica usualmente utilizada para obter as isotermas de adsorção/dessorção é denominada de método de adsorção de nitrogênio - BET (Sing *et al.*, 1985).

Segundo a classificação da IUPAC proposta por Thommes *et al.* (2015), existem 8 tipos de isotermas de adsorção/dessorção, conforme ilustrado na Figura 15.

Figura 15- Classificação das isotermas de adsorção/dessorção.



Fonte: Adaptado de Thommes *et al.* (2015).

A isoterma **tipo I** é característica de sólidos microporosos e área superficial externa relativamente baixa, sendo a adsorção limitada pelo volume de microporos. Essa isoterma subdivide-se em **tipo I (a)** que é obtida por materiais microporosos com microporos principalmente estreitos (de largura < 1 nm) e **tipo I (b)** que é encontrada em materiais com distribuições de tamanho de poros em uma faixa mais ampla incluindo microporos mais largos e mesoporos possivelmente estreitos ($< \pm 2,5$ nm). A isoterma **tipo II** é advinda de materiais não porosos ou macroporoso. O ponto B indicado pela seta representa o estágio onde a monocamada é completada e inicia a adsorção multicamada. A isoterma **tipo III** não é muito comum e origina-se de superfícies não porosas ou macroporosas que apresentam interações relativamente fracas entre adsorvente e adsorbato, com isso não ocorre formação identificável da monocamada (Thommes *et al.*, 2015).

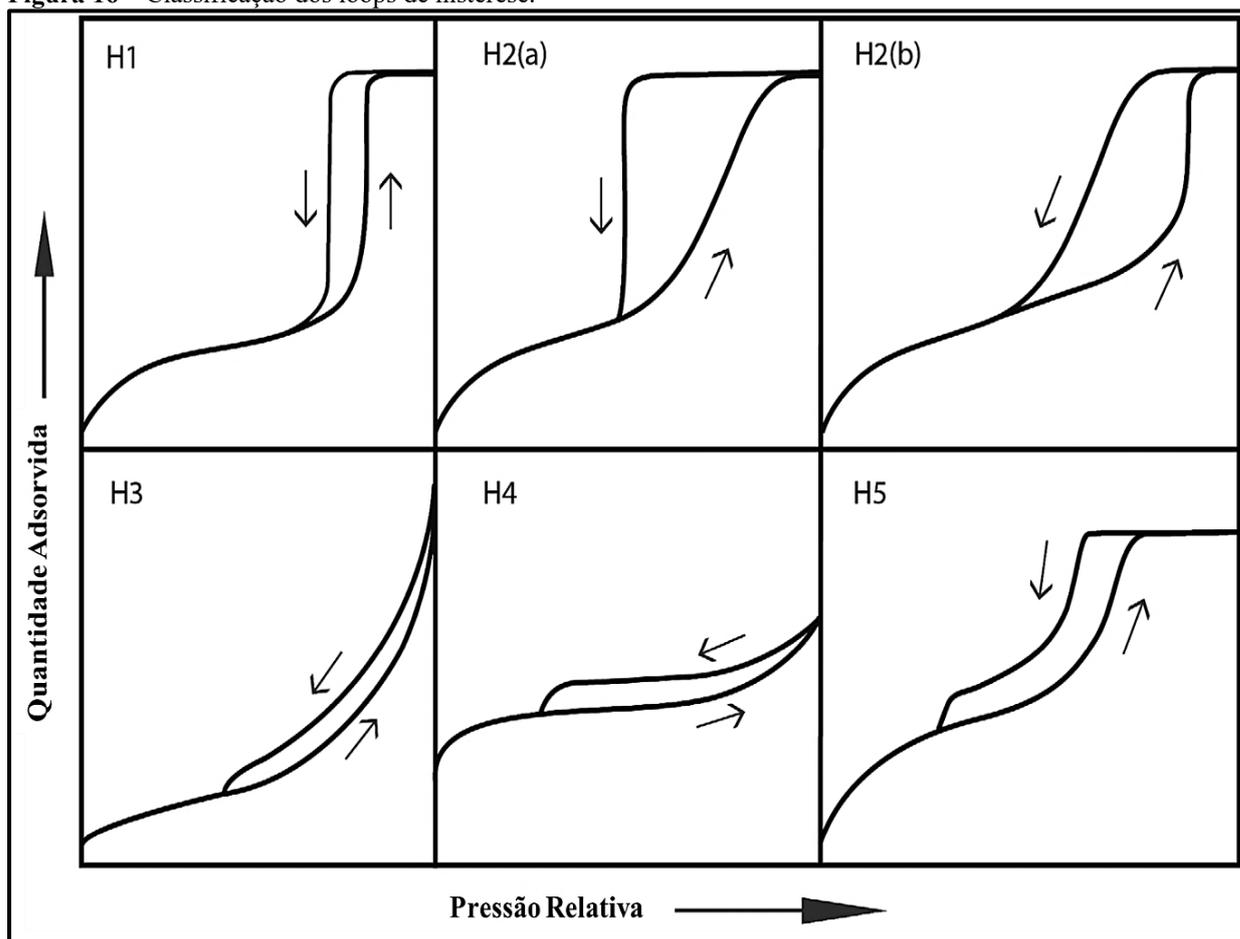
A isoterma **tipo IV** é característica de adsorventes mesoporosos que apresentam adsorção inicial em monocamada para baixas pressões relativas (P/P_0), seguida de adsorção em multicamadas e condensação dos poros em elevados valores de P/P_0 . Uma característica típica em isotermas do tipo IV consiste na formação de um platô de saturação, de comprimento variável podendo ser reduzido a um mero ponto de inflexão. No caso de uma isoterma do **tipo IV (a)**, a condensação capilar é acompanhada de histerese, pois a largura do poro excede uma certa largura crítica, dependente do sistema de adsorção e da temperatura. Já o tipo **IV (b)** é obtido para materiais com mesoporos de largura menor, que assim como os poros da isoterma IV (a) são classificados como mesoporos cônicos e cilíndricos que estão fechados na extremidade cônica (Thommes *et al.*, 2015).

A isoterma **tipo V**, assemelha-se a tipo III e, também, evidencia uma interação fraca entre adsorvente e adsorbato. A isoterma **tipo VI** representa adsorção camada por camada em uma superfície porosa uniforme, sendo a altura do degrau representativa da capacidade da camada adsorvida (Thommes *et al.*, 2015).

O fenômeno de histerese que é observado nas isotermas de adsorção/dessorção aparece na faixa da multicamada ($P/P_0 \geq 0,4$) e, geralmente, está associado a condensação capilar de estruturas mesoporosas (SING *et al.*, 1985). Este fenômeno ocorre quando o mecanismo de adsorção das moléculas de gás na superfície é diferente do mecanismo de dessorção (Bansal; Goyal, 2005). De acordo com o perfil da histerese pode-se prever as características dos mesoporos presentes no material (Sing *et al.*, 1985).

Na Figura 16, estão apresentados os 6 tipos de loops de histerese propostos pela IUPAC (Thommes *et al.*, 2015).

Figura 16 – Classificação dos loops de histerese.



Fonte: Adaptado de Thommes *et al.* (2015).

O perfil de histerese **H1** é encontrado em materiais que apresentam uma faixa estreita de mesoporos cilíndricos uniformes. A histerese **H2** é apresentada por estruturas porosas mais complexas, nas quais os efeitos de rede são importantes. A alça **H2(a)** apresenta ramo de dessorção muito íngreme, sendo este resultado do bloqueio/percolação em uma faixa estreita de poros ou à evaporação induzida por cavitação. O laço **H2(b)** também está associado ao bloqueio dos poros, no entanto observa-se uma maior distribuição de tamanho da largura do pescoço. A histerese **H3** é característica de mesoporos semelhantes a placas que originam poros em forma de fenda, enquanto a alça **H4** representa poros estreitos, também do tipo fenda. Por fim, a histerese **H5** é incomum e representa mesoporos abertos e parcialmente bloqueados. (Sing *et al.*, 1985; Thommes *et al.*, 2015).

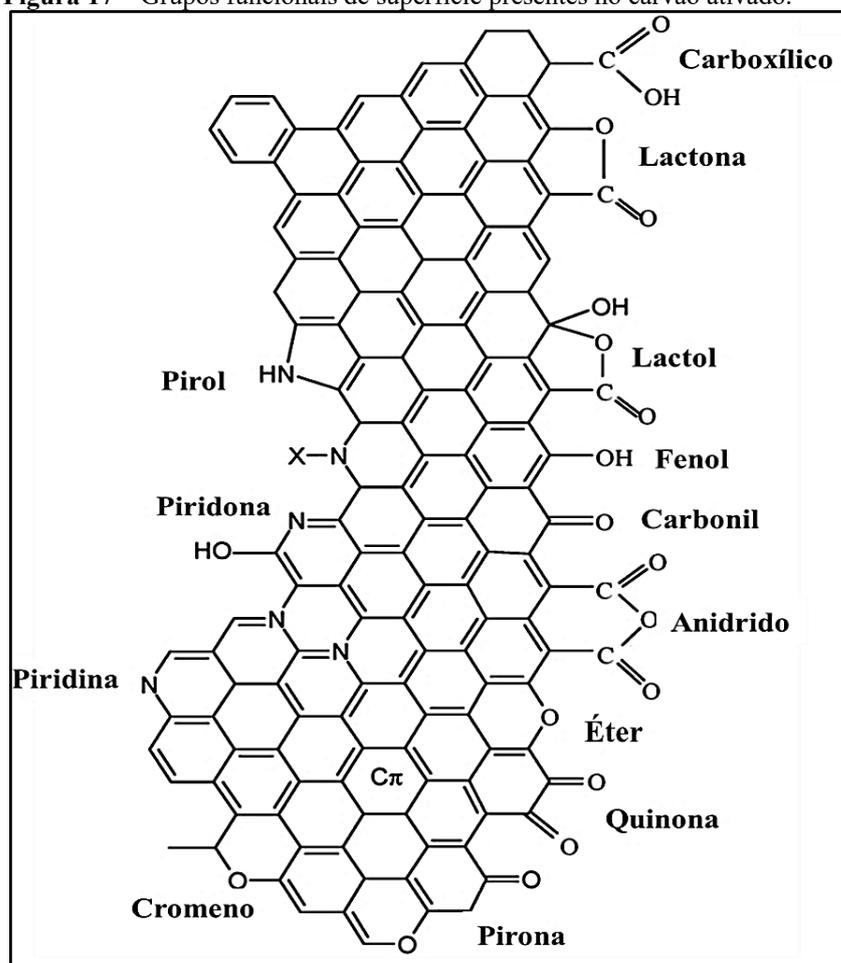
3.4.3 Grupos de superfície

A superfície do carvão ativado possui, principalmente, heteroátomos como oxigênio e hidrogênio quimicamente ligados a estrutura carbonácea, além de compostos inorgânicos,

responsáveis pelas cinzas (Rodríguez-Reinoso; Molina-Sabio, 1998). Os grupos superficiais podem ser originados do material precursor, do processo de ativação ou inseridos por tratamento oxidativos com gases (ozônio, óxido nitroso, dióxido de carbono etc.) ou soluções oxidativas (ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico etc.) (Carabineiro et al., 2012).

Os grupos oxigenados são considerados os mais importantes, pois influenciam as características da superfície, como molhabilidade, polaridade, acidez, reatividade catalítica, elétrica e química desses materiais. (BansaL; Goyal, 2005). Na Figura 17, estão representados os principais grupos de superfície presentes na estrutura do carvão ativado, sendo: carboxílico, lactona, lactol, fenol, carbonil, anidrido, éter, quinona, cromeno, piridina, piridona e pirol.

Figura 17 – Grupos funcionais de superfície presentes no carvão ativado.



Fonte: Adaptado de Figueiredo; Pereira (2010). $\text{C}\pi$ - elétrons no plano basal do carbono.

Diante da química de superfície do CA, este é considerado um material anfótero por possuir tanto grupos ácidos como básicos. Os grupos carboxílicos, anidrido, lactona, lactol e fenol conferem o caráter ácido ao CA, enquanto os grupos quinona, cromeno, pirona, piridina, pirol e piridona garantem sua basicidade, assim como os elétrons π localizados nos planos basais da

estrutura carbônica (Carabineiro *et al.*, 2012; Figueiredo, 2013).

3.4.4 Carvões ativados sulfonados

A preparação de carvões ativados sulfonados para aplicação em reações de hidrólise de biomassa lignocelulósica envolve duas etapas, conforme representado na Figura 18. A primeira etapa consiste na produção da matriz carbônica, e a segunda na inserção de grupos sulfônicos ($\text{-SO}_3\text{H}$), por meio do processo de sulfonação (Fraga, 2013).

Figura 18 – Etapa de produção de carvão ativado sulfonado.



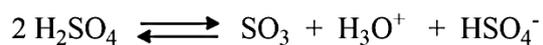
Fonte: Adaptado de Aldana-Pérez *et al.* (2012); Jensen *et al.* (2017).

A introdução dos grupos sulfônicos ocorre pela reação entre o agente sulfonante e os anéis aromáticos que compõe a estrutura do carvão ativado, por um mecanismo de substituição eletrofílica (Aldana-Pérez *et al.*, 2012), representado na Figura 19.

Os agentes sulfonantes mais utilizados para a inserção de grupos $\text{-SO}_3\text{H}$ são representados pelo ácido sulfúrico (H_2SO_4), trióxido de enxofre (SO_3) ou derivados como acil ou alquil sulfatos ($\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4$, por exemplo), ácido clorosulfônico (HClO_3S), ácido sulfídrico (H_2S), dióxido de enxofre (SO_2) e sulfitos (R_2SO_3) (Vlnieska *et al.*, 2021). De acordo com Fraga (2013) o agente sulfonante mais utilizado é o H_2SO_4 em temperaturas que variam de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$, relação mássica de 1:10 (carvão/agente sulfonante) tanto em atmosfera inerte como oxidante.

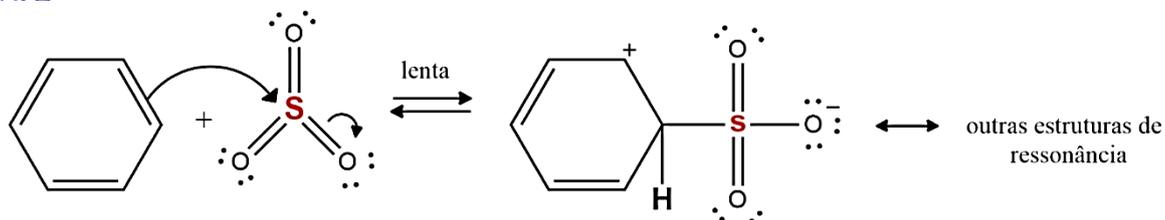
Figura 19- Mecanismo de sulfonação do anel aromático.

Etapa 1



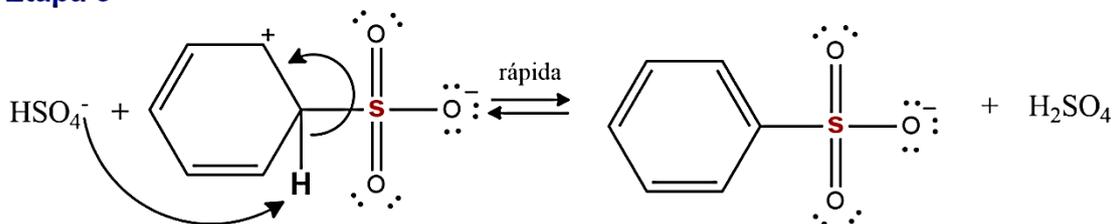
Este equilíbrio produz SO_3 em H_2SO_4 concentrado.

Etapa 2



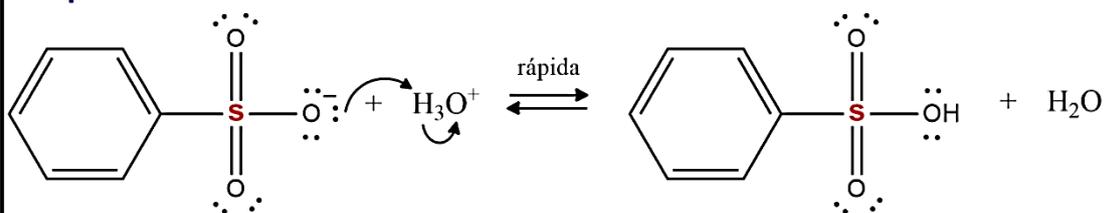
SO_3 é o eletrólito real que reage com benzeno para formar o íon arênio.

Etapa 3



Um próton é removido do íon arênio para formar o íon benzenossulfonato.

Etapa 4



O íon benzenossulfonato aceita um próton para tornar-se ácido benzenossulfônico.

Fonte: Solomons; Fryhle (2002).

4 METODOLOGIA

4.1 Biomassa lignocelulósica

O bagaço de cana-de-açúcar (BCA) *in natura* utilizado como precursor para obtenção do carvão ativado (CA) foi cedido pela Usina Araporã Bioenergia S/A (Araporã, Minas Gerais, Brasil). O BCA foi previamente seco ao sol até umidade inferior a 15% e armazenado em sacos plásticos à temperatura ambiente. O BCA utilizado possuía composição química correspondente a 24,22% de lignina; 27,61% de hemiceluloses; 42,77% de celulose e 2,14 % de cinzas (Silva *et al.*, 2018).

4.2 Síntese dos Carvões Ativados (CAs)

A preparação dos CAs ocorreu pelo método de ativação química conforme as condições experimentais apresentadas na Tabela 3. Primeiramente, 10,0 g (base seca) do material precursor (BCA), com granulometria $\leq 1,00$ mm, foram imersos em 150 mL de solução aquosa contendo diferentes agentes ativantes. Em seguida, a mistura foi disposta na chapa de aquecimento sob agitação para remoção do excesso de água e por fim seca em estufa de circulação de ar a 105 °C por 12h. Após o processo de impregnação e secagem, o material precursor foi carbonizado em forno mufla utilizando um reator de vidro de borossilicato a uma temperatura de 550 °C por 3h, sob fluxo de nitrogênio (Oliveira *et al.*, 2009). O material resultante do processo de carbonização (CA), foi macerado, lavado com água destilada quente para desobstrução dos poros e seco em estufa de circulação de ar a 105 °C por 12h.

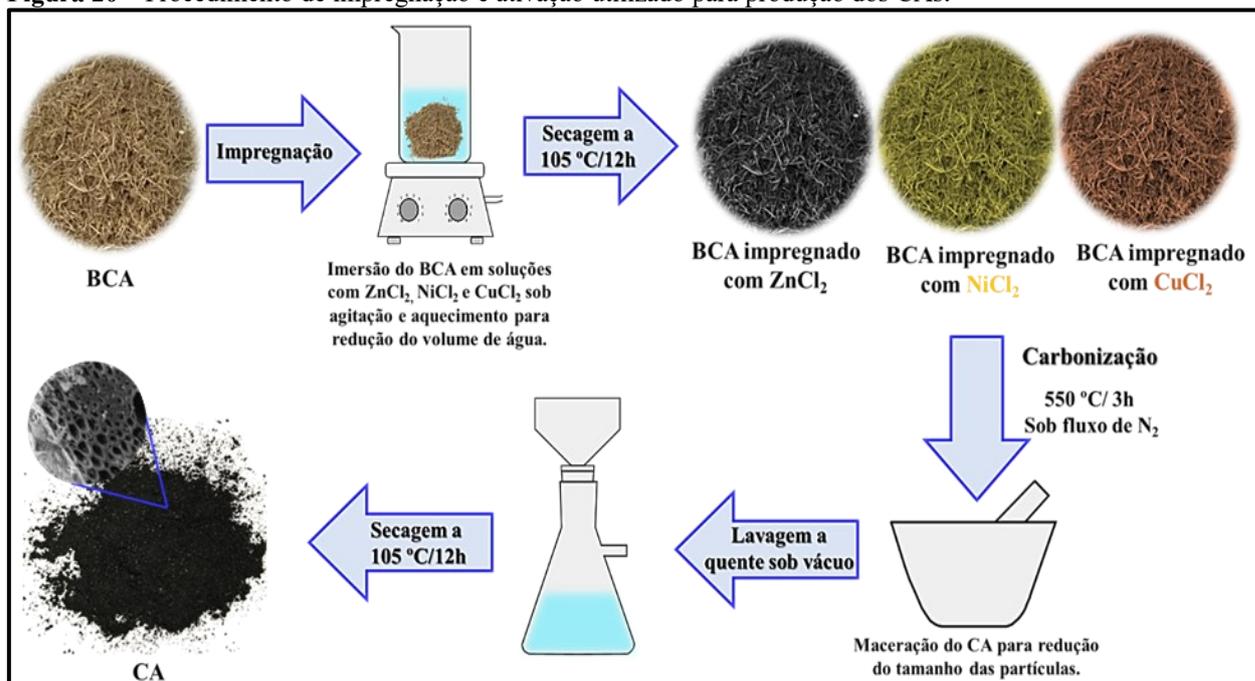
Tabela 3- Condições de impregnação e carbonização do BCA para preparação dos diferentes carvões ativados.

Agente ativante	Razão biomassa/ agente ativante (m:m)	Temperatura de carbonização	Nomenclatura do carvão ativado
ZnCl ₂			CA/ZnCl ₂
NiCl ₂	1:1	550 °C	CA/NiCl ₂
CuCl ₂			CA/CuCl ₂

Fonte: Elaboração própria.

O fluxograma do procedimento utilizado para produção dos diferentes CAs encontra-se ilustrado na Figura 20.

Figura 20 – Procedimento de impregnação e ativação utilizado para produção dos CAs.



Fonte: Elaboração própria.

O rendimento gravimétrico do processo de carbonização do carvão ativado foi calculado pela Equação 1.

$$R_c = \frac{M_{CA}}{M_p} \times 100 \quad (1)$$

Onde R_c representa o rendimento da produção do carvão ativado, M_{CA} a massa (base seca) do carvão ativado após as etapas de lavagem a quente e secagem e M_p a massa (base seca) do material precursor utilizada para carbonização.

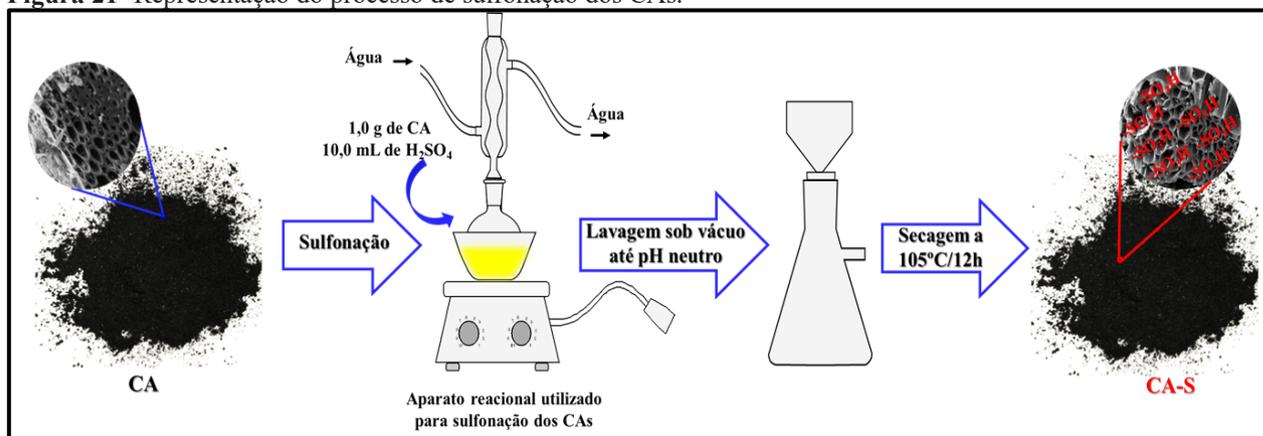
4.3 Sulfonação dos CAs

O processo de sulfonação foi realizado por meio da reação direta do CA com ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄ - 98%, Vetec) em sistema de refluxo e agitação contínua em banho de óleo, considerando uma razão de CA/H₂SO₄ de 1:10 (m/v), temperatura reacional na faixa de 103 - 217 °C e tempo reacional de 70 – 410 min. Após realização da sulfonação dos CA/ZnCl₂, CA/NiCl₂ e CA/CuCl₂ nas diferentes condições experimentais, os mesmos foram lavados com água destilada até pH neutro e secos em estufa de circulação de ar a 105 °C por 12 h, passando a ser nomeados como CA-S/ZnCl₂, CA-S/NiCl₂ e CA-S/CuCl₂.

A fixação da razão (m/v) do CA/agente sulfonante no presente estudo deu-se em virtude da mesma ser reportada na literatura como a mais utilizada para materias de carbono, conforme

evidenciado nos estudos de Ayodele; Dawodu (2014), Chellappan *et al.* (2018), Corrêa *et al.* (2020), Nda-Umar *et al.* (2022), Sangsiri; Laosiripojan; Daorattanachai (2022), Pi *et al.* (2022) e Corrêa *et al.* (2023). O procedimento experimental utilizado para sulfonação dos CAs encontra-se ilustrado na Figura 21.

Figura 21- Representação do processo de sulfonação dos CAs.



Fonte: Elaboração própria.

4.3.1 Delineamento do Composto Central Rotacional aplicado para Sulfonação dos CAs

Conforme descrito nos estudos de Zhang *et al.* (2021) e Yadav; Yadav; Ahmaruzzaman (2023) na sulfonação de catalisadores a base de carbono as variáveis temperatura e tempo reacional apresentam efeitos significativos na inserção de grupos sulfônicos ($-SO_3H$) na matriz carbônica. Nessa perspectiva, para avaliar os efeitos destas variáveis no processo de sulfonação dos diferentes CAs, utilizou-se um planejamento experimental do tipo delineamento do composto central rotacional (DCCR) 2^2 com 4 pontos axiais e triplicata no ponto central, totalizando 11 experimentos. As variáveis independentes e seus níveis estão representados na Tabela 4, enquanto na Tabela 5 encontra-se sistematizada a matriz experimental do DCCR 2^2 com os valores codificados e reais. Os limites inferior e superior das variáveis independentes foram estabelecidos de acordo com Bermejo; Fraga; Sousa-Aguiar (2019) e Zhang *et al.* (2021). Assim como no trabalho de Fonseca *et al.* (2020), a variável resposta estudada foi a acidez total (AT) dos CAs sulfonados (CA-S).

Tabela 4 – Variáveis independentes e níveis utilizados no DCCR 2² para maximizar a sulfonação dos CAs.

Variáveis independentes	Níveis				
	- α (-1,41)	-1	0	+1	+ α (+1,41)
Temperatura (T, °C)	103	120	160	200	217
Tempo reacional (t, min)	70	120	240	360	410

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5 – Matriz do DCCR 2² com valores codificados e reais (entre parênteses) aplicada para maximização do processo de sulfonação dos CAs.

Experimentos	X ₁ (Temperatura)	X ₂ (Tempo)
1	-1 (120 °C)	-1 (120 min)
2	-1 (120 °C)	+1 (360 min)
3	+1 (200 °C)	-1 (120 min)
4	+1 (200 °C)	+1 (360 min)
5	-1,41 (103 °C)	0 (240 min)
6	+1,41 (217 °C)	0 (240 min)
7	0 (160 °C)	-1,41 (70 min)
8	0 (160 °C)	+1,41 (410 min)
9	0 (160 °C)	0 (240 min)
10	0 (160 °C)	0 (240 min)
11	0 (160 °C)	0 (240 min)

Fonte: Elaboração própria.

A análise estatística dos dados obtidos no DCCR e os gráficos de superfície de resposta foram obtidos utilizando software *Statistica® versão 14.0*. Para avaliar a significância das variáveis independentes e suas interações na resposta experimental, utilizou-se a análise de variância (ANOVA) com intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

O rendimento do processo de sulfonação na condição otimizada de maior acidez total foi calculado conforme Equação 2:

$$R_s = \frac{M_{CA-S}}{M_{CA}} \times 100 \quad (2)$$

Sendo R_s o rendimento do processo de sulfonação, M_{CA} a massa do carvão ativado antes da sulfonação (base seca) e M_{CA-S} a massa do carvão ativado após sulfonação.

4.4 Caracterização dos Carvões ativados e Carvões Ativados Sulfonados

A caracterização físico-química dos CA e CA-S na condição otimizada de maior acidez foi realizada utilizando as técnicas de adsorção física de nitrogênio (B.E.T e B.J.H), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, análise elementar e acidez total (AT).

4.4.1 Adsorção Física de Nitrogênio

A área superficial específica, o tamanho e volume médio dos poros dos CA antes e após funcionalização com H₂SO₄ foram determinadas aplicando, respectivamente, os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196°C foram obtidas em um equipamento ASAP da Micromeritics, modelo ASAP2020PLUS, no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP) do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (ICENP/UFU).

O volume total de poros foi determinado pelo método do ponto único através da conversão do volume de nitrogênio adsorvido na p/p_0 (pressões relativas) de 0,995 para o volume do adsorbato líquido. O diâmetro médio dos poros foi calculado a partir dos valores de volume total de poros e da área superficial BET, conforme Equação 3

$$d_p = \frac{4 V_p}{S_{BET}} \quad (3)$$

Em que d_p é o diâmetro médio de poros (nm); V_p o volume de poros (mm³ g⁻¹) e S_{BET} a área superficial específica (m² g⁻¹) obtida pelo método BET.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

A morfologia dos diferentes CAs foi obtida utilizando um microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo VEGA 3 LMU, com ampliações de 500X, 1.00 Kx, 3.00 Kx, 5.00 Kx e 10.00 Kx, e operando com tensão de aceleração de 20 kV. As amostras foram fixadas em suportes

metálicos com fita de carbono dupla face e metalizadas com uma fina camada de ouro utilizando em uma metalizadora modelo Quorum QR 150ES.

A composição de Ni, Zn, Cu e Cl nas amostras antes e após sulfonação foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X (EDS) utilizando um detector da marca Oxford, modelo INCA X-ACT standard. Os ensaios de MEV-EDS foram realizados no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ - UFU).

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As medidas da estabilidade térmica dos CAs antes e após a sulfonação foram realizadas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP) do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (ICENP/UFU) utilizando um Analisador Termogravimétrico, modelo TGA 55 (TA Instruments). Para cada ensaio termogravimétrico, aproximadamente 6 mg das amostras foram acondicionadas em um porta amostra de platina HT e submetidas a uma rampa de aquecimento de 25 a 950 °C em atmosfera de nitrogênio com taxa de fluxo de 60 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.4.4 Espectroscopia de Raman

As medidas de espalhamento Raman para o CA e CA-S foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (MultiINFIS/UFU), a temperatura ambiente em um espectrofotômetro da marca Horiba, modelo Labram HR Evolution equipado com detector CCD (detector de silício, multicanal, e sensível à luz UV, visível e infravermelho próximo). Os espectros Raman foram obtidos na linha de excitação de 532 nm (Damodar *et al.*, 2019; Paula *et al.*, 2019), resolução espectral de 0,01 cm⁻¹, potência de incidência de 0,5 mW, sendo realizadas quatro acumulações com tempo de 20 s para cada espectro na região de 800 a 2200 cm⁻¹. Os defeitos estruturais do CA após o processo de sulfonação foram determinados pela razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) (Koskin *et al.*, 2020).

4.4.5 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos CAs antes e depois da funcionalização com ácido sulfúrico foram obtidos utilizando um Difratorômetro de Raios X, modelo XRD-6000 na faixa de 10–

80° (2θ), velocidade de varredura 2° min⁻¹, potência de 40 kV com corrente elétrica de 30 mA e radiação Cu-Kα (λ = 1,5406 Å). As análises de DRX foram realizadas no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ - UFU).

4.4.6 Análise Composicional

Os conteúdos de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S) das amostras de CA antes e após a sulfonação foram determinados por Análise Elementar (CHNS) em equipamento 2400 Series II CHNS/O (Perkin Elmer), utilizando como padrão a Cistina (%C= 29,88; %H= 4,95; %N=11,53; %S= 26,51). O percentual de Zn, Ni, Cu e Cl foi determinado por EDS, enquanto o teor de Oxigênio (O) foi obtido por diferença, considerando-se o somatório de C, H, S, Cl, Ni, Zn e Cu.

As fórmulas moleculares mínimas dos carvões ativados antes e após sulfonação foram determinadas com base nos percentuais mássicos de C, H, O, S, Ni, Zn, Cu e suas respectivas massas atômicas. Os cálculos foram realizados considerando a fórmula C₆ para os diferentes CAs, visto que a estrutura do carvão ativado pode ser representada por camadas de paredes planas e irregulares formadas por anéis aromáticos de seis átomos de carbono (Stoekli, 1990).

4.4.7 Acidez Total

A acidez total (AT) dos CAs antes e após a sulfonação foi determinada pelo método de titulação ácido-base descrito por González et al. (2017) e Dechakhumwat *et al.* (2020). Para determinação da AT, uma massa entre 0,1 g e 0,2 g de CA foi adicionada à 20 mL de solução de NaCl (1,0 M) e mantida sob agitação por 24 h. Posteriormente, filtrou-se a mistura e o filtrado foi titulado com solução padronizada de NaOH (0,05 mol L⁻¹), utilizando fenolftaleína como indicador. Os ensaios experimentais foram realizados em triplicata e a AT foi calculada pelo número de miliequivalentes (meq) de H⁺ trocados, de acordo com a Equação 4 (Aud *et al.*, 2021).

$$AT \text{ (meq/g)} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}}{m_{\text{CA}}} \quad (4)$$

Onde V_{NaOH} é o volume (mL) de solução de NaOH gasto na neutralização da solução ácida, M_{NaOH} é a molaridade (mol L⁻¹) da solução de NaOH e m_{CA} (g) a massa da amostra de CA em base seca.

A densidade de grupos SO_3H (meq g^{-1}) incorporados nos CAs após o processo de sulfonação foi estimada pela diferença entre a AT do material antes da sulfonação e a AT do CA funcionalizado, conforme Equação 5.

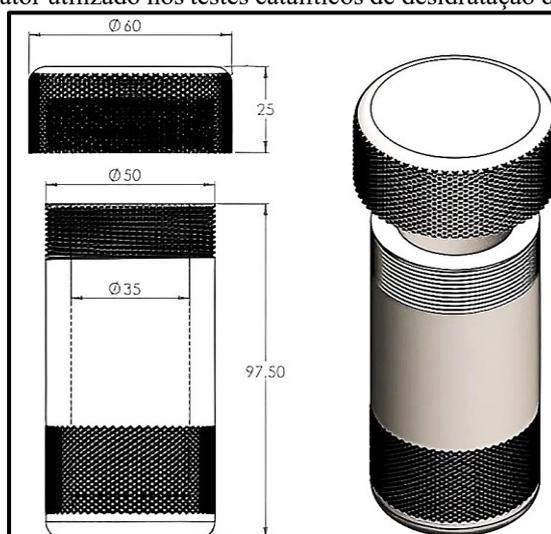
$$\text{SO}_3\text{H} (\text{meq g}^{-1}) = \text{AT}_2 - \text{AT}_1 \quad (5)$$

Sendo AT_1 a acidez total do CA antes da sulfonação e AT_2 a acidez total do CA após a sulfonação.

4.5 Estudo catalítico de aplicação dos CA-S para produção de furfural em meio aquoso

As reações de produção de furfural a partir da desidratação da D-xilose (Sigma-Aldrich) em meio aquoso foram realizadas em reator tubular com tampa rosqueável confeccionado em aço inox 316 L e capacidade máxima de 80 mL (Figura 22). Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando um percentual mássico de catalisador/xilose correspondente a 10% (Wang *et al.*, 2017; Lin *et al.*, 2019).

Figura 22 – Representação do reator utilizado nos testes catalíticos de desidratação da xilose para produção de furfural.

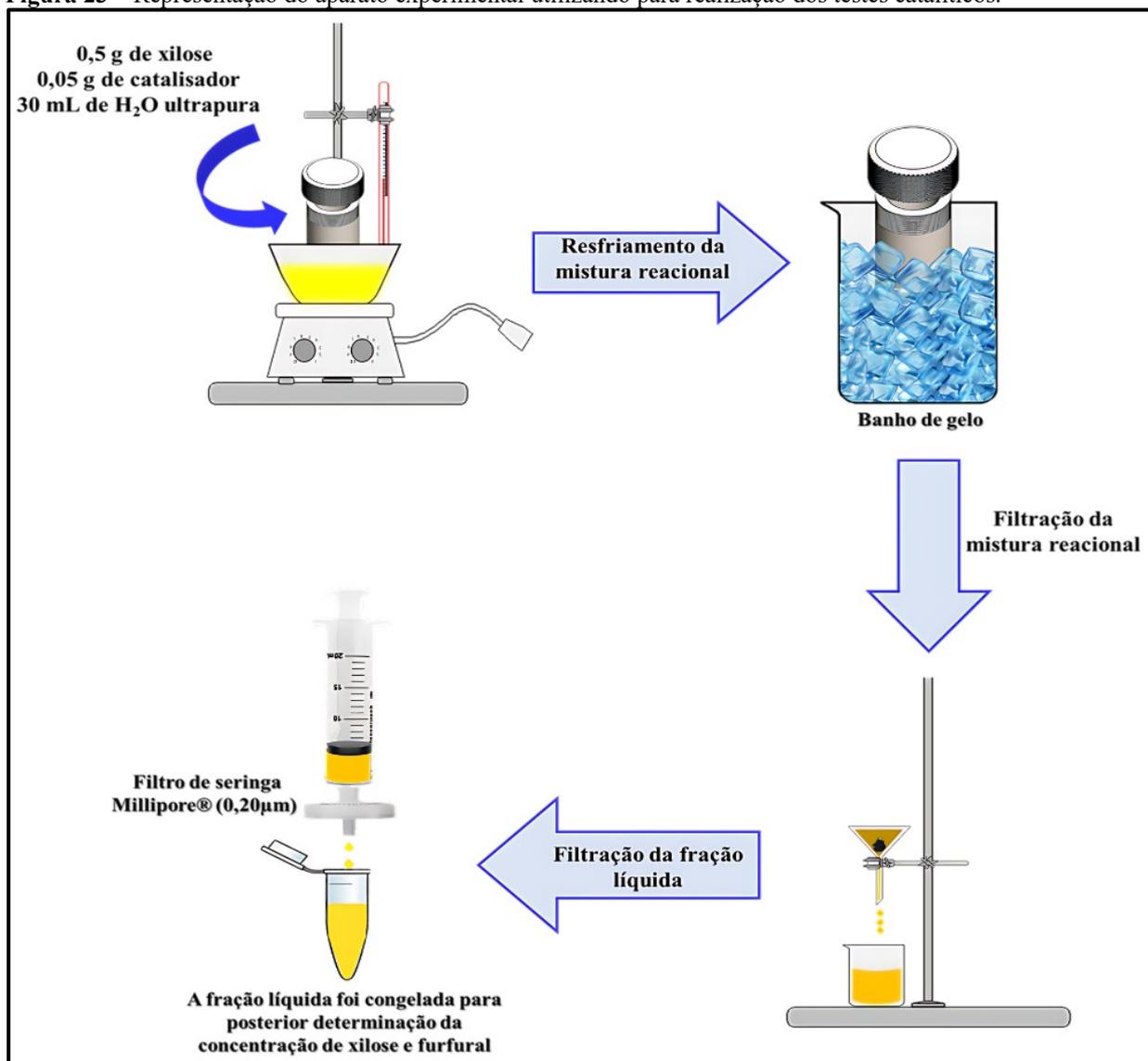


Fonte: Elaboração própria. *Os valores das medidas do reator estão milímetros (mm).

Para avaliação da atividade catalítica dos CAs antes e após sulfonação adicionou-se no reator 0,5 g de xilose, 0,05 g do catalisador e 30 mL de água ultrapura. Posteriormente a mistura reacional foi mantida sob agitação magnética e aquecida em banho de óleo em temperaturas variando de 128 a 212 °C e tempos reacionais ente 11 e 139 minutos (Figura 23). O tempo médio

gasto para atingir as diferentes temperaturas de trabalho foi de 15 min. Após a realização dos testes catalíticos nas diferentes condições experimentais, a mistura reacional foi imediatamente resfriada em banho de gelo e filtrada em papel filtro quantitativo, para separação do catalisador. Posteriormente, a fração líquida passou por uma segunda filtração utilizando filtro Millipore® (0,20µm) e foi congelada para posterior determinação analítica das concentrações de xilose e furfural.

Figura 23 – Representação do aparato experimental utilizado para realização dos testes catalíticos.



Fonte: Elaboração própria.

4.5.1 Delineamento do Composto Central Rotacional aplicado nas reações de produção de furfural em meio aquoso

Como já estabelecido na literatura, a temperatura e o tempo reacional são fatores significativos na reação de desidratação da xilose para produção de furfural (Choudhary; Sandler; Vlachos, 2012; Zhang; Yu; Wang, 2013; Bernal; Bernazzani; Galetti, 2014; Millán *et al.*, 2019; Gabriel *et al.*, 2020, Pawar, 2020). Nessa vertente, os efeitos destas variáveis para maximização da conversão da xilose, rendimento e seletividade de furfural foram estudados por meio de um planejamento experimental do tipo delineamento do composto central rotacional (DCCR) 2^2 com 4 pontos axiais e triplicata no ponto central, totalizando 11 experimentos. As variáveis independentes e seus níveis estão representados na Tabela 6, enquanto na tabela 7 encontra-se sistematizada a matriz experimental do DCCR 2^2 com os valores codificados e reais. As respostas estudadas neste planejamento foram: conversão, rendimento e seletividade na reação desidratação de xilose a furfural.

Tabela 6 – Variáveis independentes e níveis utilizados no DCCR 2^2 para maximizar a conversão de xilose, rendimento e seletividade de furfural.

Variáveis independentes	Níveis				
	$-\alpha$ (-1,41)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1,41)
Temperatura (T, °C)	103	140	170	200	217
Tempo reacional (t, min)	11	30	75	120	139

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 7 – Matriz do DCCR 2^2 com valores codificados e reais (entre parênteses) aplicados nos testes catalíticos.

Experimentos	X ₁ (Temperatura)	X ₂ (Tempo)
1	-1 (140 °C)	-1 (30 min)
2	-1 (140 °C)	+1 (120 min)
3	+1 (200 °C)	-1 (30 min)
4	+1 (200 °C)	+1 (120 min)
5	-1,41 (128 °C)	0 (75 min)
6	+1,41 (212 °C)	0 (75 min)
7	0 (170 °C)	-1,41 (11 min)
8	0 (170 °C)	+1,41 (139 min)
9	0 (170 °C)	0 (75 min)
10	0 (170 °C)	0 (75 min)
11	0 (170 °C)	0 (75 min)

Fonte: Elaboração própria.

4.6 Determinação analítica de Xilose e Furfural

A determinação de xilose e furfural foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando um cromatógrafo Waters modelo Alliance e2695 acoplado a um detector de índice de refração (RID) modelo Waters 2414, detector de arranjo de fotodiodo (PDA) modelo Waters 2998 e coluna Supelcogel C610-H (30 cm x 7,8 mm, Sigma-Aldrich). A quantificação da xilose e do furfural foi realizada conforme condições experimentais descritas na Tabela 8 (Bittencourt *et al.*, 2019).

Tabela 8 – Condições experimentais utilizadas para determinação de xilose e furfural por HPLC.

Analito	Temperatura da coluna	Fase movél	Fluxo da fase móvel	Detector
Xilose	55° C	H ₂ SO ₄ 0,005 mol L ⁻¹	0,6 mL min ⁻¹	RID 2414
Furfural				PDA 2998 operado no comprimento de onda de 274 nm

Fonte: Elaboração própria.

A conversão de xilose, o rendimento e a seletividade de furfural foram determinados pelas Equações 6, 7 e 8, respectivamente (Guenic *et al.*, 2016).

$$\text{Conversão xilose (\%)} = \frac{[\text{Xilose}_i] - [\text{Xilose}_f]}{[\text{Xilose}_i]} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Rendimento Furfural (\%)} = \frac{[\text{Furfural}_f]}{[\text{Xilose}_i]} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{[\text{Rendimento furfural}]}{[\text{Conversão xilose}]} \times 100 \quad (8)$$

Onde **[Xilose_i]** é a concentração inicial de xilose (mol); **[Xilose_f]** representa a concentração final de xilose (mol) e **[Furfural_f]** é a concentração de furfural (mol) no final da reação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimentos dos processos de carbonização (R_c) e Sulfonação (R_s)

Os R_c (%) e R_s (%) dos diferentes CAs obtidos neste estudo, encontram-se apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Rendimentos dos processos de carbonização e sulfonação dos diferentes CAs.

Amostra	R_c (%)	Amostra	R_s (%)
CA/ZnCl ₂	29,23 ± 0,83	CA-S/ZnCl ₂	83,78 ± 0,89
CA/NiCl ₂	24,33 ± 0,33	CA-S/NiCl ₂	61,90 ± 0,86
CA/CuCl ₂	37,90 ± 1,89	CA-S/CuCl ₂	37,52 ± 1,07

Fonte: Elaboração própria. R_c (%) – Rendimento do processo de carbonização; R_s (%) – Rendimento do processo de sulfonação.

Os rendimentos observados do processo de carbonização encontram-se na faixa reportada na literatura para produção de CAs utilizando o método de ativação química com diferentes materiais precursores e agentes ativantes. No trabalho de Zhang *et al.* (2015) produziu-se CAs utilizando resíduo de batata impregnado com ZnCl₂ em temperaturas variando de 400-800 °C com rendimentos de 24,5 a 36,3%. Liew *et al.* (2018) obtiveram rendimento entre 24 - 29% na produção de CA utilizando casca de banana impregnada com NaOH, KOH ou NaOH/KOH em temperaturas de 400-500 °C. No estudo de Benmahdi *et al.* (2021) o rendimento da produção de CA em 500 °C utilizando sementes de *Elaeagnus angustifolia* L. e ZnCl₂ como agente ativante foi de 21,01%. Já no trabalho de Mabarki *et al.* (2022), os rendimentos dos CAs produzidos com fibras do estigma do milho ativadas com ZnCl₂ ou H₃PO₄ a 400 °C foram, respectivamente, de 26,2% e 32,9%.

O maior R_c (%) obtido neste estudo ocorreu com utilização do agente ativante CuCl₂, e assemelha-se ao descrito por Liu *et al.* (2018), os quais produziram CAs utilizando grão de pólem com ZnCl₂ (28,3%), KOH (1,4%) e CuCl₂ (37,5%) a 900 °C. Ainda de acordo com Liu *et al.* (2018), os maiores rendimentos observados para o CuCl₂ e ZnCl₂, provavelmente, estão relacionados com o fato do CuCl₂ e ZnCl₂ fundidos promoverem uma limitação da eliminação de material volátil e a alcatrão, e de reduzirem a perda de heteroátomos presentes no material carbônico.

Já no que concerne ao processo de sulfonação, nota-se (Tabela 9) que o CA-S/CuCl₂ exibiu um R_s (%) 46,26% menor que o CA-S/ZnCl₂ e 24,28% menor que o CA-S/NiCl₂, o que possivelmente ocorreu devido à reação do cobre metálico e H₂SO₄ com os átomos de carbono soltos nos macroporos e mesoporos da estrutura carbônica inicialmente formada. Essa reação pode iniciar uma nova ativação transversal ou radial, formando assim uma nova estrutura microporosa que

promove o aumento da área superficial específica (S_{BET}) do CA (Liu; Gu; Zhou, 2016), conforme evidenciado no tópico “5.3.1 Propriedades texturais”. Além disso, a sulfonação promove a degradação da matriz carbônica e a remoção de uma parte significativa do agente ativante remanescente, resultando em uma redução no rendimento final do CA-S.

5.2 Delineamento do Composto Central Rotacional aplicado a Sulfonação dos CAs

Na Tabela 10 estão sumarizados os experimentos e os resultados da AT do CA-S/ $ZnCl_2$, CA-S/ $NiCl_2$ e CA-S/ $CuCl_2$ obtidos no DCCR 2² utilizando ácido sulfúrico concentrado (98%) na razão de 1:10 (m:v).

Tabela 10 – Matriz de experimentos do planejamento DCCR 2² com os resultados da AT observados para os CA-S/ $ZnCl_2$, CA-S/ $NiCl_2$ e CA-S/ $CuCl_2$.

Experimento	X ₁ (Temperatura)	X ₂ (Tempo)	AT (meq g ⁻¹)		
			AC-S/ $ZnCl_2$	AC-S/ $NiCl_2$	AC-S/ $CuCl_2$
1	-1 (120 °C)	-1 (120 min)	0,1154	0,3406	0,1290
2	-1 (120 °C)	+1 (360 min)	0,1422	0,2821	0,2127
3	+1 (200 °C)	-1 (120 min)	0,4010	0,2124	0,2620
4	+1 (200 °C)	+1 (360 min)	0,5481	0,1860	0,2791
5	-1,41 (103 °C)	0 (240 min)	0,1431	0,3265	0,1421
6	+1,41 (217 °C)	0 (240 min)	0,6076	0,1676	0,3104
7	0 (160 °C)	-1,41 (70 min)	0,2148	0,2332	0,1436
8	0 (160 °C)	+1,41 (410 min)	0,2427	0,1892	0,2382
9	0 (160 °C)	0 (240 min)	0,2372	0,2370	0,1907
10	0 (160 °C)	0 (240 min)	0,2369	0,2354	0,1882
11	0 (160 °C)	0 (240 min)	0,2346	0,2339	0,1883

Fonte: Elaboração própria.

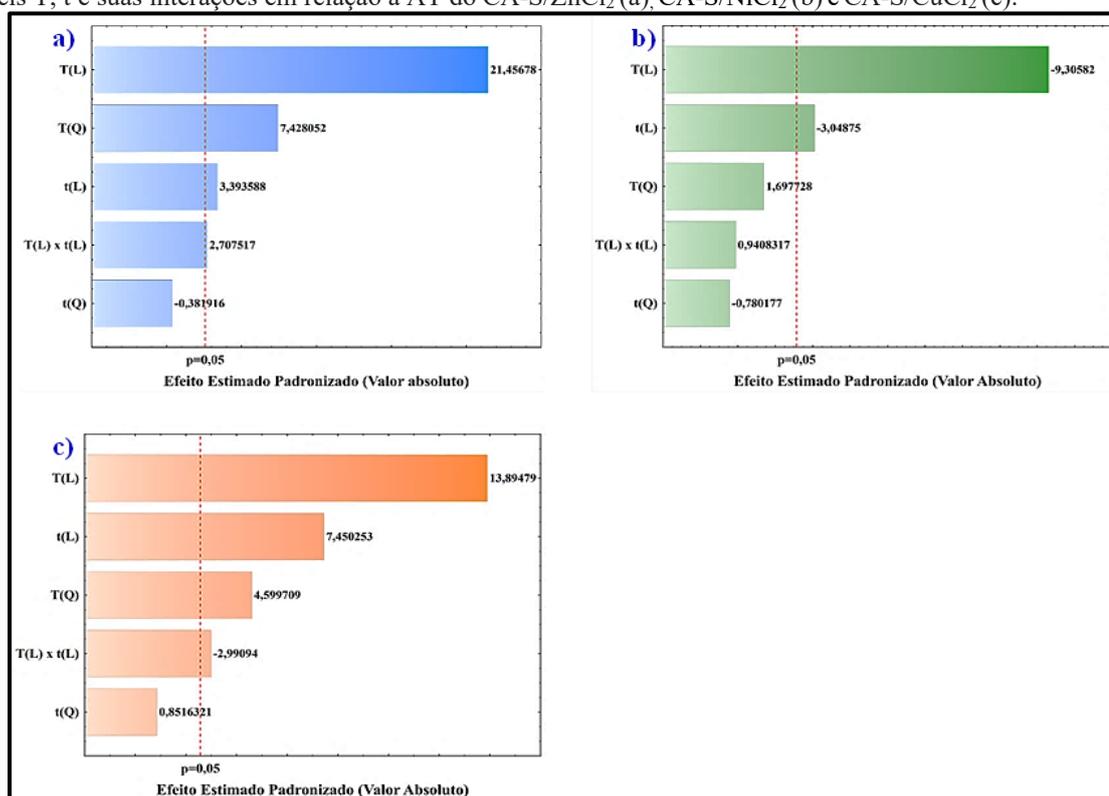
Analisando os resultados da Tabela 10 observa-se que a AT dos CA-S/ $ZnCl_2$ e CA-S/ $CuCl_2$ apresentaram incremento em direção aos maiores níveis de temperatura e tempo de sulfonação, sendo a melhor condição experimental para o CA-S/ $ZnCl_2$ (0,6076 meq g⁻¹) e CA-S/ $CuCl_2$ (0,3104 meq g⁻¹) alcançada no nível axial superior de temperatura (217 °C) e no ponto central do tempo reacional (240 minutos). Este resultado é ratificado pelos valores positivos apresentados por essas variáveis nos gráficos de Pareto (Figura 24(a) e 24(c)), os quais, também, evidenciam que os fatores significativos a 95% de confiança ($p < 0,05$) por ordem de intensidade sobre a variável resposta (AT) para o CA-S/ $ZnCl_2$, foram: temperatura (T) (termo linear (L) e termo quadrático (Q)), seguida do tempo (t) (termo linear(L)) e da interação entre a T(L) e t(L) (Figura 24(a)), enquanto para o CA-S/ $CuCl_2$ foram: T(L), t(L) e T(Q). A interação entre as variáveis T(L) e t(L) para o CA-S/ $CuCl_2$ apresentou efeito significativo negativo (Figura 24(c)), denotando que a

combinação desses dois fatores, considerando as tendências dos efeitos individuais das variáveis principais, resulta na redução da AT. Já o termo quadrático do tempo ($t(Q)$) não apresentou efeito significativo sobre a variável resposta.

A relação entre o aumento da temperatura de sulfonação na melhoria da densidade ácida também foi reportada por Fonseca et al. (2020), no entanto cabe destacar que temperaturas de sulfonação muito elevadas podem atuar negativamente na acidez do catalisador de carbono em virtude da decomposição térmica dos grupos $-SO_3H$ (Rechnia-Gorący; Malaika; Kozłowski, 2018). Esse fenômeno foi relatado no estudo de Liu et al. (2019), no qual ao elevar a temperatura de sulfonação de 200 °C para 300 °C notou-se uma redução da densidade ácida no catalisador de carbono sulfonado, sendo esta atribuída possivelmente ao equilíbrio de adsorção-dessorção dos grupos $-SO_3H$ na superfície do material carbonáceo.

Os efeitos da temperatura e do tempo, bem como suas interações na acidez total (AT) do CA-S/ $NiCl_2$, estão exibidos na Figura 24(b) e evidenciam que apenas os termos lineares dessas variáveis possuem efeito significativo na resposta. Os valores negativos desses fatores indicam que, para maximizar a AT, esses parâmetros devem ser mantidos nos níveis inferiores. A melhor condição de sulfonação para este CA foi obtida experimentalmente a 120 °C e com tempo de reação de 120 minutos.

Figura 24 – Gráficos de Pareto obtidos a partir dos dados do DCCR 2² considerando os efeitos padronizados das variáveis T, t e suas interações em relação a AT do CA-S/ $ZnCl_2$ (a), CA-S/ $NiCl_2$ (b) e CA-S/ $CuCl_2$ (c).



Fonte: Elaboração própria.

A análise de variância (ANOVA) realizada para os dados experimentais do planejamento DCCR 2², encontra-se apresentada na Tabela 11, com os fatores significativos ($p < 0,05$) destacados em negrito.

Tabela 11- ANOVA do DCCR 2² aplicado para maximização da AT no CA-S/ZnCl₂, CA-S/NiCl₂ e CA-S/CuCl₂.

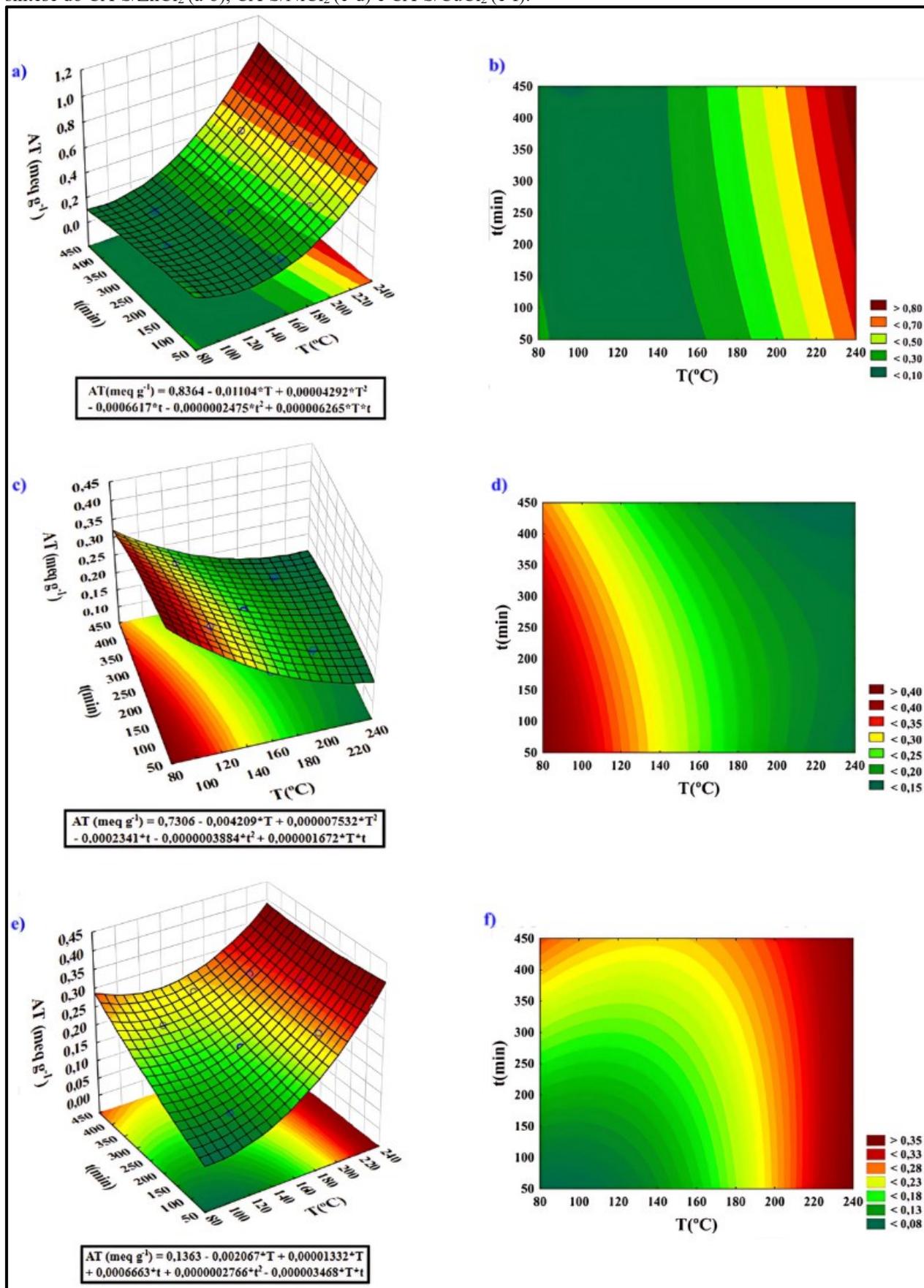
CA-S/ZnCl₂					
R² = 0,9910					
Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
T (°C)(L)	0,227226	1	0,227226	460,3933	0,000004
T (°C)(Q)	0,027232	1	0,027232	55,1760	0,000697
t (min)(L)	0,005684	1	0,005684	11,5164	0,019386
t (min)(Q)	0,000072	1	0,000072	0,1459	0,718216
T (°C)(L) x t (min)(L)	0,003618	1	0,003618	7,3306	0,042402
Regressão	0,232910	2	0,116455	25,1970	0,000352
Resíduo	0,036974	8	0,004622		
Erro	0,002468	5	0,000494		
Total	0,269884	10			
CA-S/NiCl₂					
R² = 0,9530					
Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
T (°C)(L)	0,025202	1	0,025202	86,59827	0,000241
T (°C)(Q)	0,000839	1	0,000839	2,88228	0,150316
t (min)(L)	0,002705	1	0,002705	9,29486	0,028465
t (min)(Q)	0,000177	1	0,000177	0,60868	0,470588
T (°C)(L) x t (min)(L)	0,000258	1	0,000258	0,88516	0,389987
Regressão	0,027907	2	0,013954	36,23847	0,000098
Resíduo	0,003080	8	0,000385		
Erro	0,001455	5	0,000291		
Total	0,030987	10			
CA-S/CuCl₂					
R² = 0,9824					
Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
T (°C)(L)	0,023932	1	0,023932	193,0653	0,000035
T (°C)(Q)	0,002623	1	0,002623	21,1573	0,005842
t (min)(L)	0,006880	1	0,006880	55,5063	0,000687
t (min)(Q)	0,000090	1	0,000090	0,7253	0,433303
T (°C)(L) x t (min)(L)	0,001109	1	0,001109	8,9457	0,030414
Regressão	0,030812	2	0,015406	28,08674	0,000242
Resíduo	0,004388	8	0,000549		
Erro	0,000620	5	0,000124		
Total	0,035200	10			

Fonte: Elaboração própria. **SQ:** soma quadrática; **GL:** graus de liberdade; **MQ:** média quadrática, **F:** estatística de Fisher-Snedecor; **p:** probabilidade de significância.

Os resultados da ANOVA apresentados na Tabela 11 confirmam as observações realizadas anteriormente nos gráficos de Pareto e o teste F de Fisher-Snedecor mostrou que os modelos obtidos para sulfonação dos difentes CAs são estatisticamente significativos e preditos no intervalo de confiança de 95% para a faixa estudada, tendo em vista que os valores do $F_{\text{calculado}}$, para todas as amostras, é maior que o $F_{0,05;2,8}$ tabelado (4,459), e que a razão entre $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ para o CA-S/ ZnCl_2 , CA-S/ NiCl_2 e CA-S/ CuCl_2 foi de 5,650, 8,127 e 6,298, respectivamente. De acordo com Myers; Montgomery; Anderson-Cook (2016) para que um modelo de regressão seja útil para fins preditivos o valor de F calculado deve ser pelo menos quatro ou cinco vezes o valor de F tabelado. O coeficiente de determinação (R^2) dos modelos de regressão do CA-S/ ZnCl_2 ($R^2 = 0,9910$), CA-S/ NiCl_2 ($R^2 = 0,9530$) e CA-S/ CuCl_2 ($R^2 = 0,9824$), indicam que os mesmos são capazes de explicar 99,09%, 95,30% e 98,24% de variabilidade nos dados da resposta.

Os gráficos de superfície de resposta e de contorno gerados para o processo de sulfonação dos diferentes CAs indicando a tendência dos resultados preditos por meio dos modelos (equações completas inseridas abaixo dos gráficos de superfície de resposta) são mostrados na Figura 25. Nota-se para o CA-S/ ZnCl_2 (Figura 25(a) e 25(b)), que quando a sulfonação é realizada em temperaturas baixas (80 a 120 °C) e tempos curtos (50 a 150 min.) a AT do material é baixa, conforme indicado pela cor verde. Quando a funcionalização ocorre em temperaturas elevadas (> 200 °C) e tempo prolongado (> 400 min) o valor da AT tende em direção ao máximo, indicado pela cor vermelha. Já a sulfonação do CA sintetizado com NiCl_2 (Figura 25(c) e 25(d)) apresenta comportamento antagônico ao apresentado pelos outros dois CA-S, um vez que a AT é aumentada em temperaturas baixas (80 a 120 °C) e menores tempos (50 a 150 min). O CA-S/ CuCl_2 (Figura 25(e) e 25(f)) apresenta comportamento semelhante ao CA-S/ ZnCl_2 , tendo sua AT aumentada e próxima do máximo quando este é sulfonado em temperatura e tempo maiores que 200 °C e 400 min.

Figura 25 – Gráfico de Superfície de Resposta e de Contorno gerados a partir dos dados do DCCR 2² utilizado para síntese do CA-S/ZnCl₂ (a-b), CA-S/NiCl₂ (c-d) e CA-S/CuCl₂ (e-f).



Fonte: Elaboração própria.

5.3 Caracterização dos CAs e CA-S

5.3.1 Propriedades texturais

Os resultados das propriedades texturais dos CAs e CA-S encontram-se sistematizados na Tabela 12.

Tabela 12- Propriedades texturais dos CAs antes e após sulfonação.

Amostras	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$S_{microporo}$ ($m^2 g^{-1}$)	$S_{externa}$ ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	d_p (nm)
CA/ZnCl ₂	971,30	613,73	357,57	0,58	2,41
CA-S/ZnCl ₂	843,94	531,83	312,11	0,51	2,44
CA/NiCl ₂	269,98	173,98	95,99	0,23	3,40
CA-S/NiCl ₂	357,10	229,16	127,94	0,29	3,28
CA/CuCl ₂	238,08	199,67	38,41	0,17	2,84
CA-S/CuCl ₂	605,43	501,99	103,44	0,42	2,80

Fonte: Elaboração própria. S_{BET} – área superficial específica; $S_{microporo}$ - área superficial do microporo; $S_{externa}$ - área superficial externa; V_p = volume total do poro; d_p = diâmetro médio do poro.

O CA utilizando ZnCl₂ como ativante, apresentou a maior S_{BET} , enquanto os ativados com NiCl₂ e CuCl₂ tiveram S_{BET} 3,6 e 4 vezes menores, respectivamente. A obtenção de CAs com elevadas S_{BET} utilizando ZnCl₂ pode ser atribuída a sua maior capacidade de desidratação e intumescimento dos componentes da biomassa, principalmente da celulose e hemiceluloses, quando comparado com os NiCl₂ e CuCl₂. De acordo com Saka (2012) e Heidarinejad et al. (2020) o ZnCl₂ provoca um inchaço na estrutura molecular da celulose levando a quebra de suas moléculas e o aumento de diferentes cavidades intra e inter-revestidas, o que leva a obtenção de CA com maiores áreas superficiais.

Os resultados das propriedades texturais do CA/ZnCl₂ estão próximos dos reportados nos estudos de Thue *et al.* (2017), Cai *et al.* (2019), Abdel-Aziz *et al.* (2021) e Piriya *et al.* (2021). O CA ativado com NiCl₂, apresenta características texturais semelhantes as descritas no trabalho de Thue *et al.* (2017), os quais utilizaram serragem sapelli com NiCl₂ (1:1 m/m) utilizando radiação de microondas e produziram um CA com $S_{BET} = 297 m^2 g^{-1}$; $V_p = 0,22 cm^3 g^{-1}$ e $d_p = 2,9 nm$. Contudo o CA que sintetizaram com CuCl₂, apresentou parâmetros texturais ($S_{BET} = 648 m^2 g^{-1}$, $V_p = 0,36 cm^3 g^{-1}$ e $d_p = 2,2 nm$) diferentes do obtidos nesse estudo, possivelmente, devido as diferença do processo de carbonização e das características físico-químicas dos precursores utilizados.

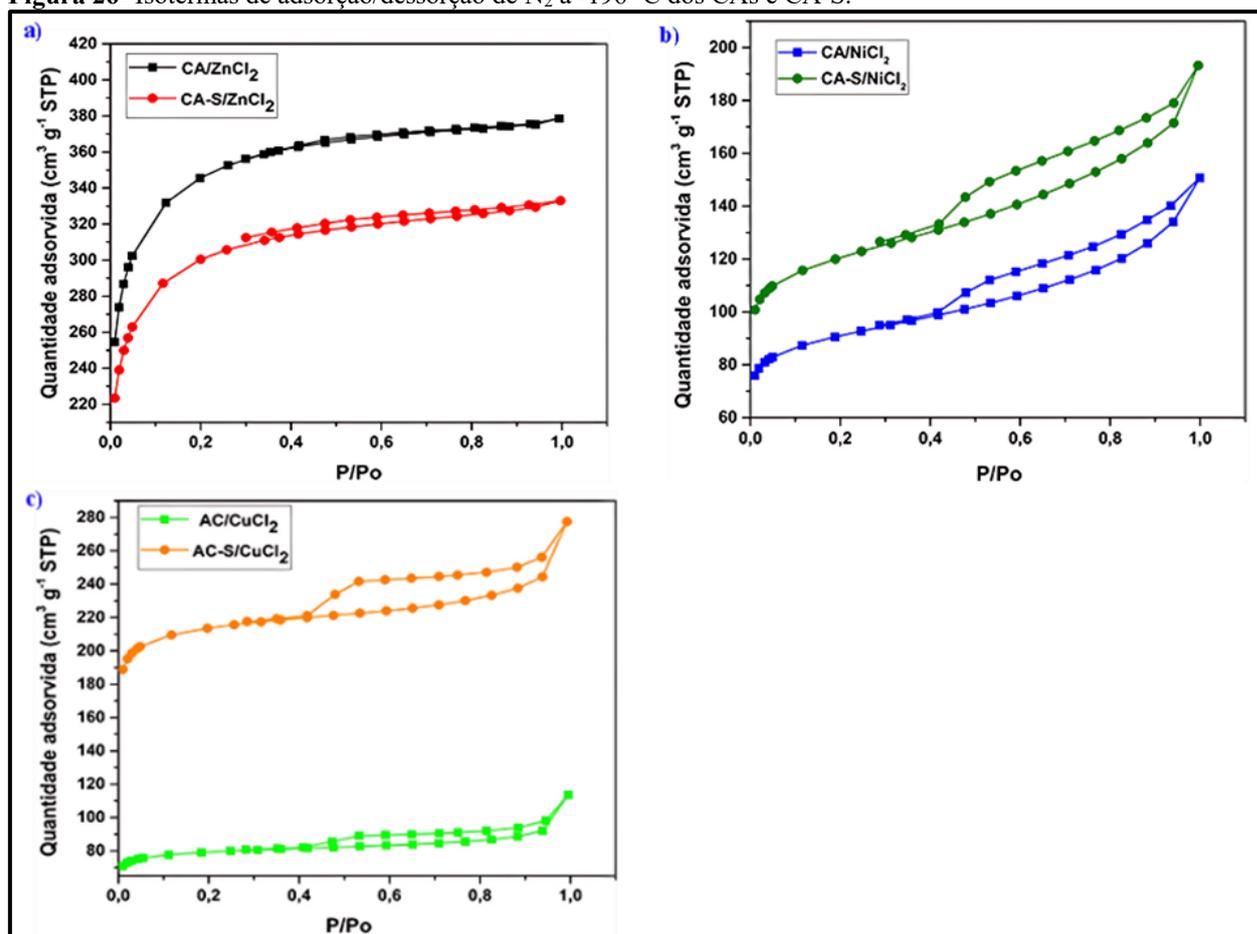
Observa-se na Tabela 12 que o processo de sulfonação direta com H₂SO₄ provocou um decréscimo de 13% na S_{BET} e de 12% V_p do CA-S/ZnCl₂, sendo estas reduções ocasionadas pela

degradação da estrutura carbônica e inserção de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) tanto na superfície quanto no interior dos poros do CA. A redução da S_{BET} após a sulfonação de materiais carbonáceos, também foi reportada por Niu *et al.* (2018), Kolar; Sharifian; Kaghazchi (2019), Ferreira *et al.* (2020), Higai *et al.* (2021) e Zhang *et al.* (2022b), os quais relacionaram este fenômeno à fixação dos grupos sulfônicos na superfície e a degradação da matriz carbônica promovida pelo H_2SO_4 . Zhu *et al.* (2017) elucida que uma pequena redução na área superficial indica que a sulfonação não provoca grande colapso ou desconstrução da estrutura dos poros.

O CA-S/ NiCl_2 após a funcionalização apresentou incremento da S_{BET} e V_p de 32,21% e 26%, os quais podem ser associados a remoção de, aproximadamente, 51% do níquel que estava presente na superfície e nos poros do CA, conforme determinação por EDS. Contudo o CA-S/ CuCl_2 apresentou um aumento de 154% na S_{BET} e de 147% no V_p , podendo estes serem atribuídos a uma nova ativação de CA promovida pela reação do cobre metálico e H_2SO_4 em alta temperatura, conforme descrito anteriormente no tópico 5.1.

Na Figura 26, estão representadas as isotermas de adsorção/dessorção obtidas para os diferentes CAs e CA-S.

Figura 26- Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196°C dos CAs e CA-S.



Fonte: Elaboração própria.

De acordo com a classificação proposta pela IUPAC, as isotermas dos CA/ZnCl₂ e CA-S/ZnCl₂ (Figura 26a) são classificadas como do tipo I (b), o que os caracteriza como materiais microporosos que apresentam uma distribuição mais ampla do tamanho dos poros, incluindo microporos mais largos e mesoporos, possivelmente estreitos ($< \pm 2,5$ nm). Observa-se a ocorrência de histerese H4 indicando a formação de mesoporosidade e poros em forma de fenda (Sing *et al.* 1995; Thommes *et al.*, 2015).

As curvas de isotermas apresentadas para os CA/NiCl₂ e CA-S/NiCl₂ (Figura 26b), CA/CuCl₂ e CA-S/CuCl₂ (Figura 26c) são classificadas como tipo IV(a), sendo características de materiais mesoporosos. A mesoporosidade do CA ativado com NiCl₂ antes e após sulfonação confirma-se pela apresentação do loop de histerese H3 típico de poros em forma de fenda, enquanto o CA ativado com CuCl₂ antes e após funcionalização com H₂SO₄ apresenta um loop de histerese H4, evidenciando a presença de poros estreitos em forma de fenda (Sing *et al.* 1995; Thommes *et al.*, 2015).

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV)/ Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS)

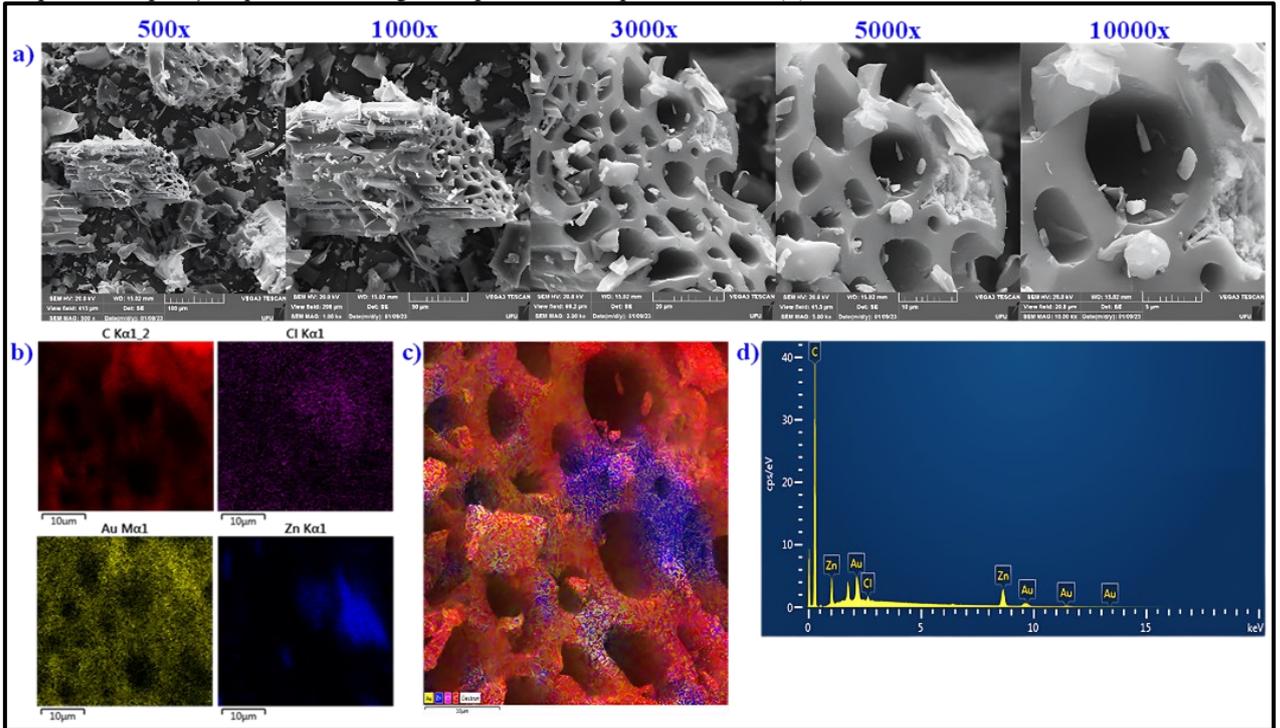
A estrutura porosa dos diferentes CAs sintetizados neste trabalho, assemelha-se a outros carvões ativados produzidos com diferentes fontes de carbono (Schultz *et al.*, 2020, El Nemer *et al.*, 2021, Ahuya *et al.*, 2022, Jamnogkan *et al.*, 2022).

5.3.2.1 CA/ZnCl₂ e CA-S/ZnCl₂

As Figuras 27(a) e 28(a) apresentam as micrografias do CA/ZnCl₂ e CA-S/ZnCl₂, evidenciando que após o processo de sulfonação não ocorreram mudanças notáveis na estrutura dos poros.

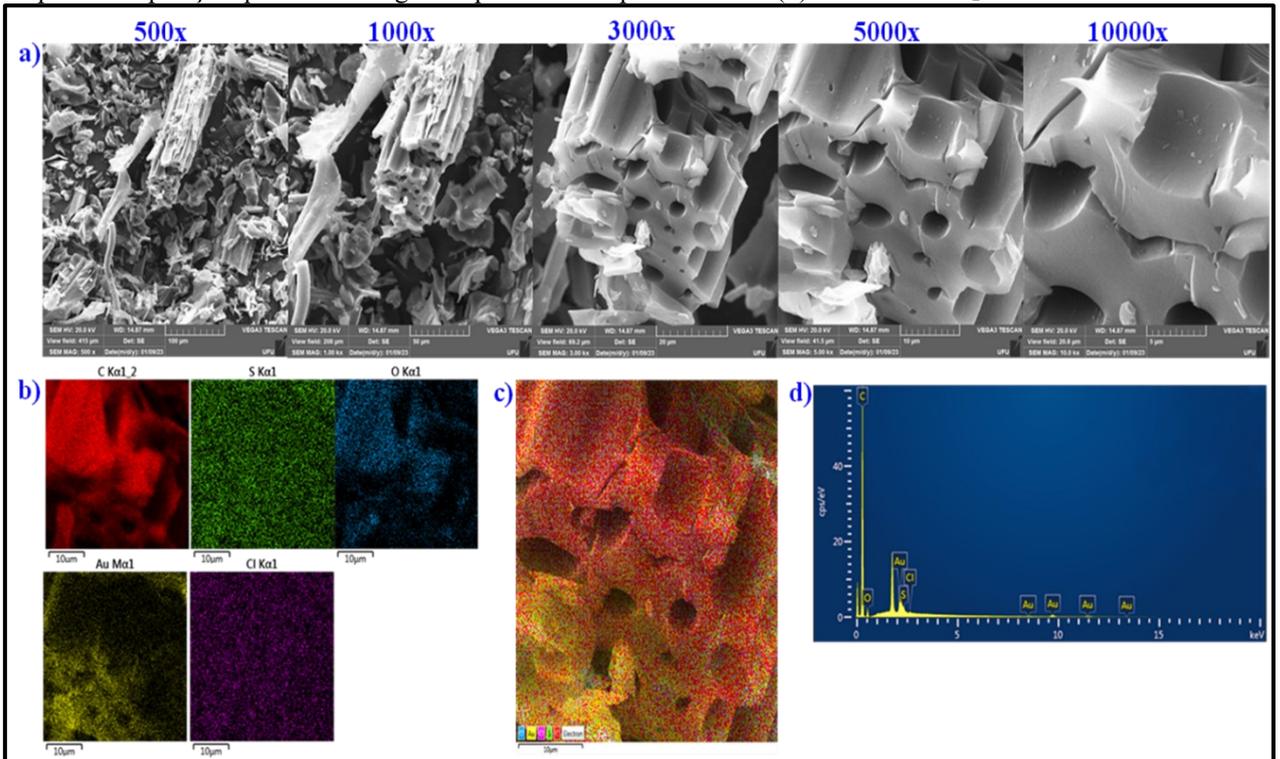
Analisando os mapas de composição (Figura 27b e 27c) e o espectro de EDS (Figura 27d), nota-se a presença de (Zn) e cloro (Cl) na superfície e no interior dos poros do CA/ZnCl₂, sendo estes remanescentes do processo de ativação. Contudo, de acordo com mapas composicionais (Figura 28b e 28c) e do espectro de EDS (Figura 28d) do CA-S/ZnCl₂, observa-se que as partículas de zinco presentes anteriormente foram totalmente removidas e que ocorreu incorporação homogênea do elemento S (Figura 28c) no CA, sendo esta indicativa da inserção de grupos ácidos -SO₃H na matriz carbônica.

Figura 27 – Micrografias eletrônicas de varredura (a), Mapas de composição química individual gerados por EDS (b), Mapa de composição química única gerado por EDS e Espectro de EDS(d) do CA/ZnCl₂.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 28 – Micrografias eletrônicas de varredura (a), Mapas de composição química individual gerados por EDS (b), Mapa de composição química única gerado por EDS e Espectro de EDS(d) do CA-S/ZnCl₂.



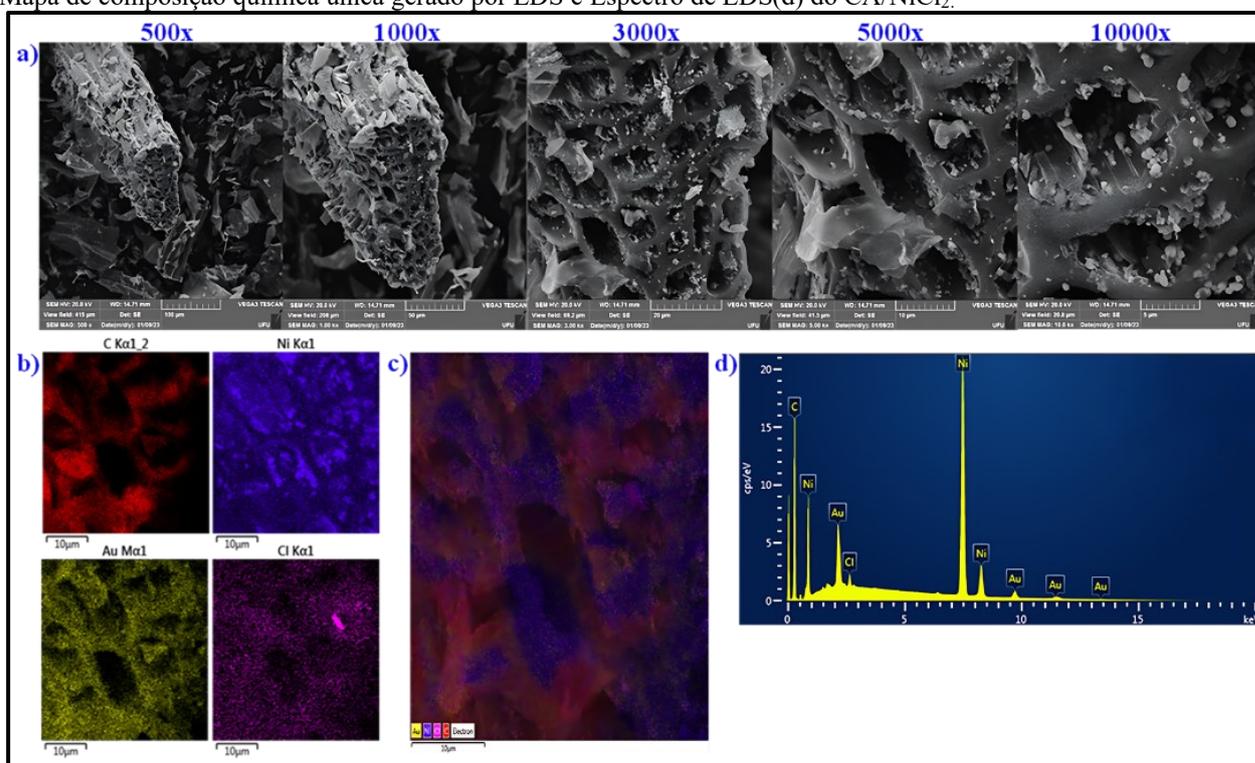
Fonte: Elaboração própria.

5.3.2.2 CA/NiCl₂ e CA-S/NiCl₂

Analisando as micrografias do CA/NiCl₂ (Figura 29a) e CA-S/NiCl₂ (Figura 30a), observa-se a presença de uma estrutura porosa, a qual após a reação com H₂SO₄ apresentou fissuras e descamação da camada interna dos poros (indicadas por setas verdes inseridas na Figura 30a na ampliação de 10000x), sendo estas ocasionadas pela degradação parcial da estrutura carbônica.

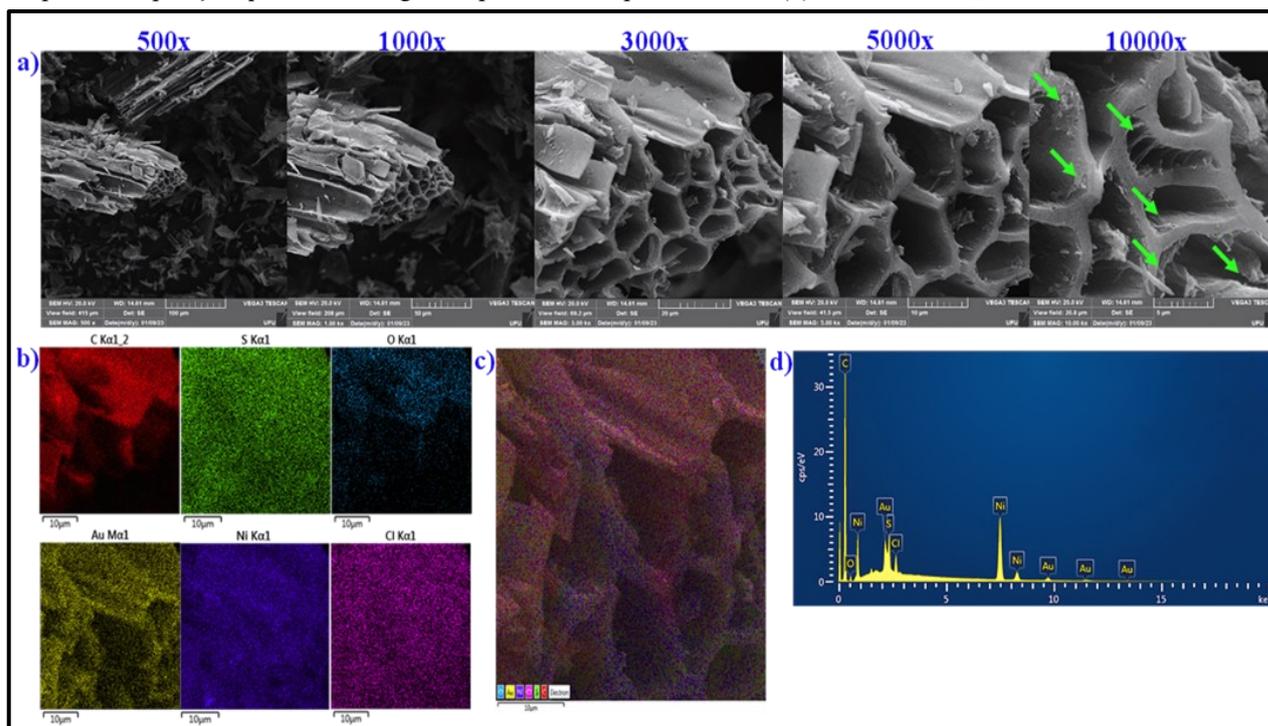
Os mapas de composição (Figura 29b) e os espectros de EDS (Figura 29d) evidenciam a presença de partículas aglomeradas de níquel (Ni) na superfície e dentro dos poros, porém após sulfonação (Figura 30a) nota-se que estes aglomerados foram removidos e o Ni encontra-se disperso mais homogêneamente na superfície da amostra (Figura 30b e 30c). A remoção de Ni após sulfonação correspondeu a 51%. O elemento enxofre (S) após sulfonação é observado no mapa de EDS, o que sugere a inserção de grupos -SOH₃ na estrutura do CA.

Figura 29 – Micrografias eletrônicas de varredura (a), Mapas de composição química individual gerados por EDS (b), Mapa de composição química única gerado por EDS e Espectro de EDS(d) do CA/NiCl₂.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 30 – Micrografias eletrônicas de varredura (a), Mapas de composição química individual gerados por EDS (b), Mapa de composição química única gerado por EDS e Espectro de EDS(d) do CA-S/NiCl₂.



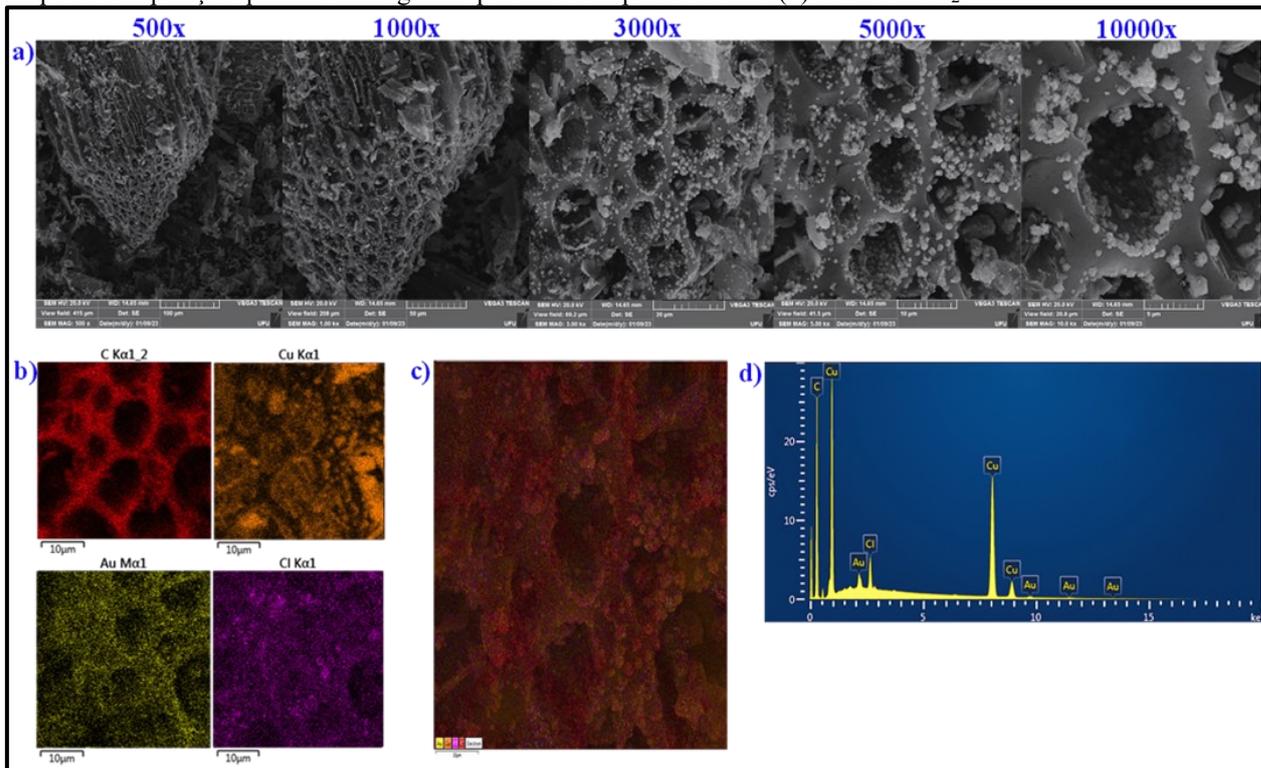
Fonte: Elaboração própria.

5.3.2.3 CA/CuCl₂ e CA-S/CuCl₂

As micrografias do CA/CuCl₂ (Figura 31a) e CA-S/CuCl₂ (Figura 32a) evidenciam que o processo de sulfonação promoveu a descamação da matriz carbônica e formação de uma estrutura esponjosa no interior de alguns poros (indicadas por setas laranja inseridas na Figura 32a nas ampliações de 3000x, 5000x e 10000x), podendo essa modificação ter provocado a elevação da área superficial específica conforme relatado no tópico 5.3.1.

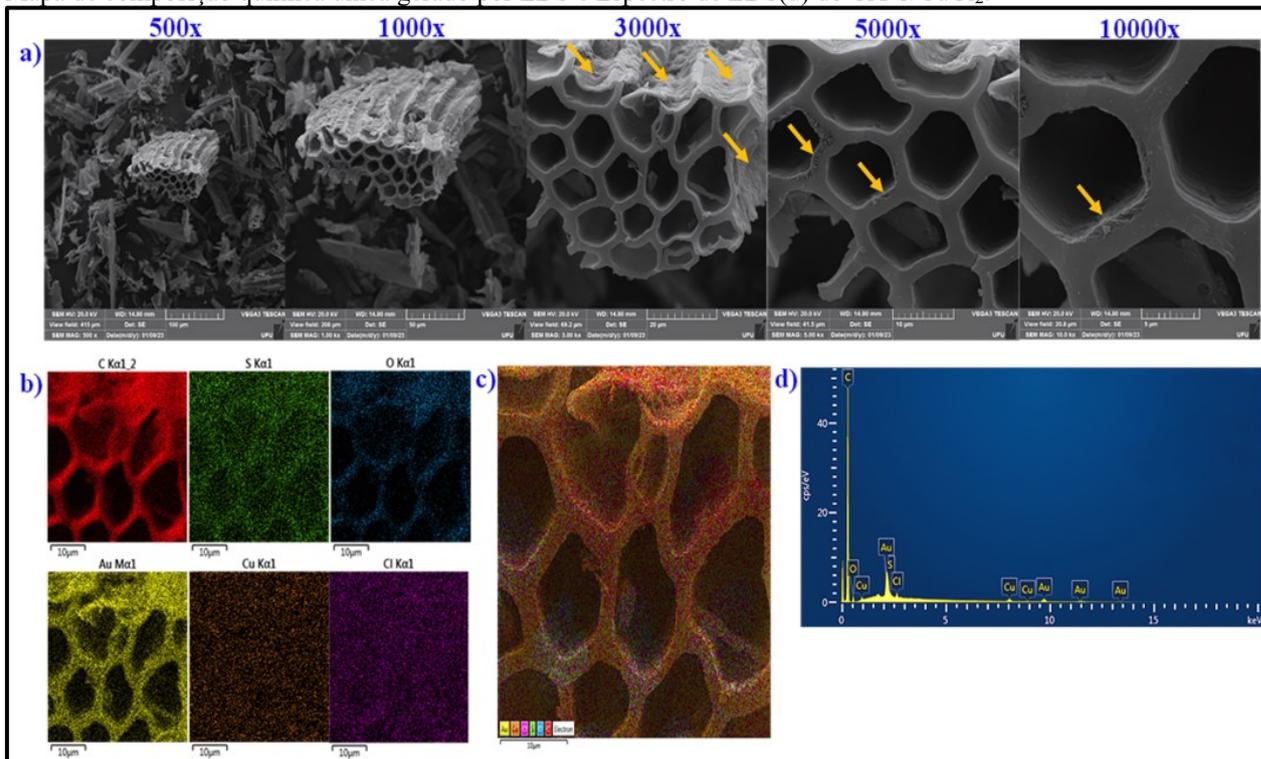
Os mapas e espectro de EDS (Figura 32b, 32c e 32d) revelam uma elevada remoção do cobre (97%), que estava localizado majoritariamente, na superfície e interior dos poros (Figura 31b e 31c) e, também, observa-se a incorporação de S na estrutura do CA em razão da inserção do grupo SO₃H na matriz de carbono.

Figura 31 – Micrografias eletrônicas de varredura (a), Mapas de composição química individual gerados por EDS (b), Mapa de composição química única gerado por EDS e Espectro de EDS(d) do CA/CuCl₂.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 32 – Micrografias eletrônicas de varredura (a), Mapas de composição química individual gerados por EDS (b), Mapa de composição química única gerado por EDS e Espectro de EDS(d) do CA-S/CuCl₂.

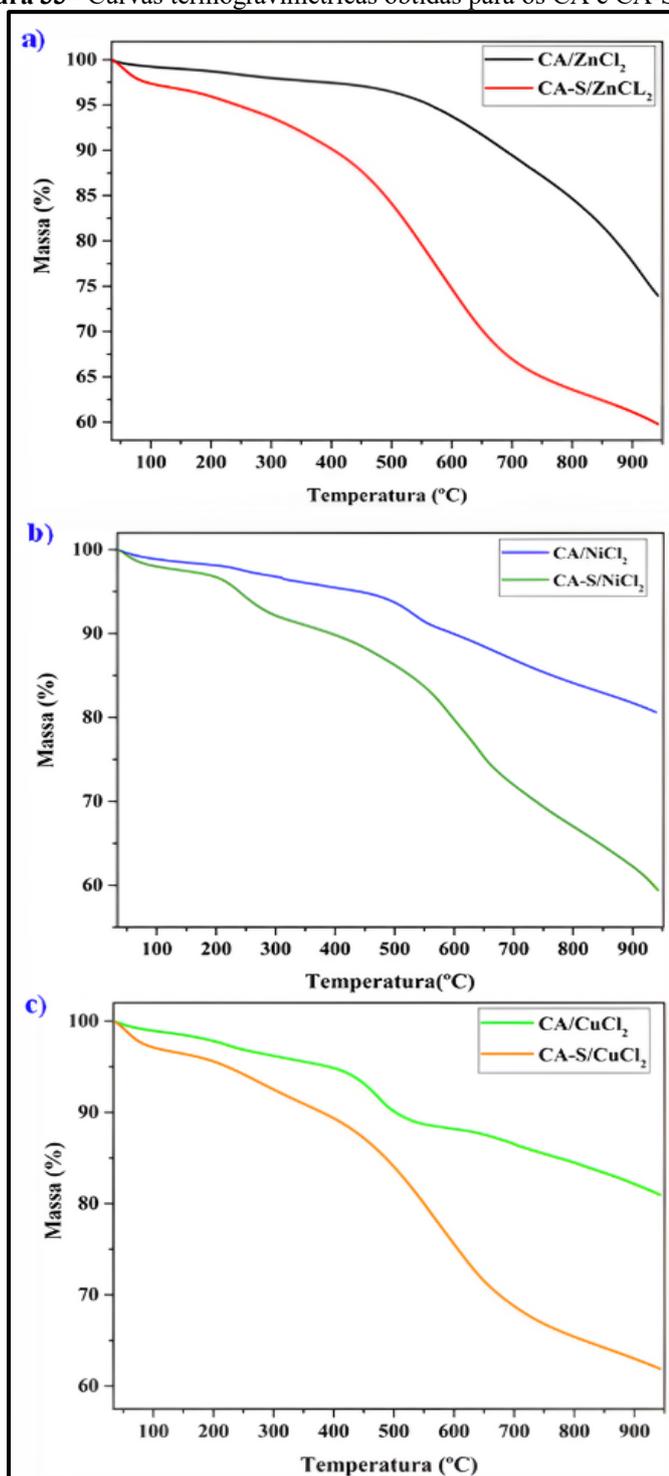


Fonte: Elaboração própria.

5.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte e utilizadas para estudar a estabilidade térmica dos diferentes carvões ativados antes e após o processo de sulfonação com H_2SO_4 , estão exibidas na Figura 33.

Figura 33– Curvas termogravimétricas obtidas para os CA e CA-S.



Fonte: Elaboração própria.

Analisando os termogramas (Figura 33), observa-se que os CAs antes e após o processo de sulfonação apresentam elevada estabilidade térmica até, aproximadamente 230 °C, sendo esta superior a temperatura utilizada para realização das reações de desidratação xilose com estes materiais. Contudo, cabe elucidar que após a sulfonação todos os catalisadores tiveram sua estabilidade térmica reduzida e uma maior perda de massa entre 25 °C e 100 °C, indicando que estes materiais apresentam uma maior quantidade de água adsorvida, conforme os dados apresentados na Tabela 13.

A redução da estabilidade térmica observada após sulfonação, pode ser ocasionada pelo enfraquecimento da estrutura carbônica resultante da formação de ligações cruzadas, que são mais propensas a degradação térmica (Xiong *et al.*, 2018). O aumento do percentual de água adsorvida é resultante da inserção de grupos -SO₃H, os quais elevam a hidrofiliabilidade do CA (Rocha; Oliveira; Franca, 2019).

Tabela 13 – Perdas de massa dos CAs e CA-S.

Amostras	Perda de massa (%)			Perda de massa Total (%)
	25 °C- 100 °C	100 °C – 350 °C	350 °C – 950 °C	
CA/ZnCl ₂	0,77	1,53	23,75	26,05
CA-S/ZnCl ₂	2,63	37,69		40,32
CA/NiCl ₂	1,14	2,81	15,45	19,40
CA-S/NiCl ₂	2,00	7,00	31,61	40,61
CA/CuCl ₂	1,06	3,40	14,71	19,17
CA-S/CuCl ₂	2,90	6,17	29,15	38,22

Fonte: Elaboração própria..

Analisando as curvas termogravimétricas, nota-se que o CA-S/NiCl₂ (Figura 33b), CA-S/CuCl₂ (Figura 33c) apresentam três principais eventos de decomposição térmica (1º evento- 25 °C a 100 °C; 2º evento- 100 °C a 450 °C e 3º evento- 450 °C a 950 °C). O primeiro evento de decomposição térmica que ocorre de 25 °C a 100 °C pode ser atribuído a eliminação de água que estava adsorvida fisicamente na superfície do CA. O segundo evento térmico remete-se a decomposição dos grupos de superfície presentes no carvão, como os grupos sulfônicos, carboxílicos e lactonas e, por fim, o último evento pode ser relacionado a decomposição da estrutura carbônica do material. Já no termograma do CA-S/ZnCl₂ (Figura 33a) observa-se apenas dois eventos principais (1º evento- 25 °C a 100 °C e 2º evento- 100 °C a 950 °C) não sendo possível observar o processo de dessulfonação.

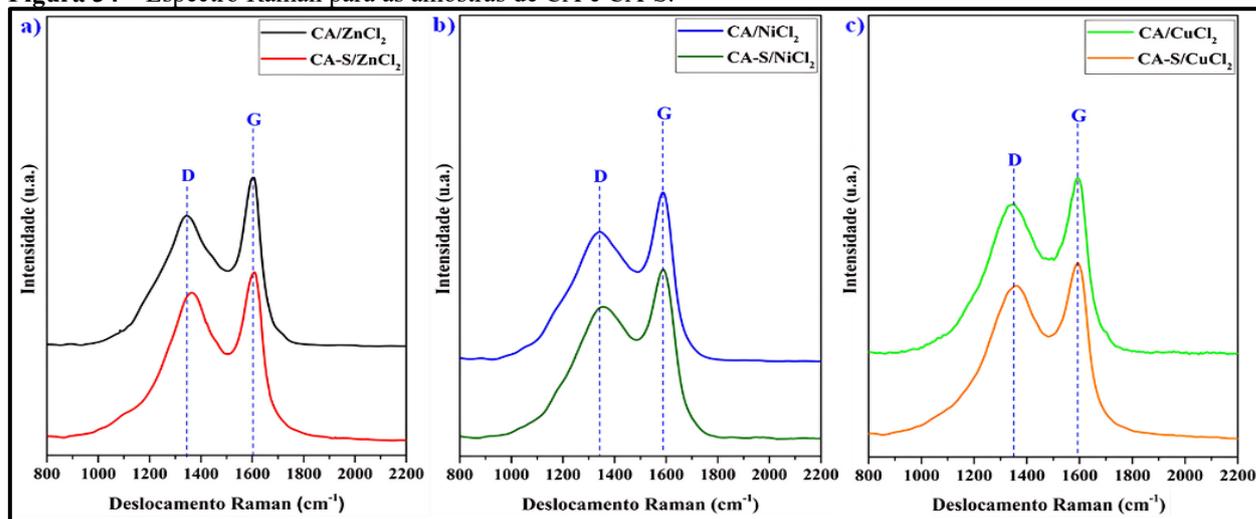
Corroborando com a descrição dos eventos térmicos acima, no trabalho de Rocha;

Oliveira; Franca (2019) atribui-se a perda de massa de 25 °C a 100 °C a remoção de água que estava adsorvida fisicamente na superfície do carvão ativado, enquanto Van; Thu (2019) evidenciaram que em temperaturas de 100 °C a 250 °C, e 200 °C a 400 °C, ocorre, respectivamente, a decomposição de grupos de superfície carboxílicos e lactônicos presentes no carvão ativado de casca de arroz. No estudo de Lokman; Rashid; Taufiq-Yap (2016) relatou-se que a decomposição de grupos sulfônicos, presentes em um catalisador sólido sulfonado obtido a partir de amido carbonizado incompletamente, ocorreu entre 200 e 450 °C. Ayodele; Dawodu (2014) reportaram que o início da decomposição dos grupos sulfônicos em um catalisador a base de carbono (celulose) ocorreu em 223 °C, enquanto Lokman *et al.* (2015) relataram a decomposição destes grupos em temperaturas de 132 °C a 285 °C.

5.3.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos CAs e CA-S estão representados na Figura 34.

Figura 34 – Espectro Raman para as amostras de CA e CA-S.



Fonte: Elaboração própria.

Analisando os espectros Raman, nota-se a presença de duas bandas na região de 1000 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} , as quais são características de materiais carbonáceos. A banda em torno de 1590 cm^{-1} (banda-G) é atribuída à presença de carbono organizado, como o grafite, enquanto a banda em aproximadamente 1350 cm^{-1} (banda-D) está associada a desordem da estrutura carbônica (Ferrari, 2007; Sergiienko *et al.*, 2009; Lu *et al.*, 2011; Orlando *et al.*, 2021). A banda G está relacionada com a vibração entre átomos de carbono em cadeia ou anel com hibridização sp^2 , formando os planos gráfiticos do material. Já a banda D é resultante de vibrações de átomos de carbono com

hibridização sp^3 , resultantes da quebra das ligações duplas entre os átomos de carbono, ou devido a existência de carbono amorfo no material (Sánchez-Olmos *et al.*, 2017; Silva, 2017).

A relação entre a intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) indica qualitativamente o grau de desorganização da estrutura carbônica (Khan *et al.*, 2014). Os valores de $I_D/I_G > 1$ representam interrupção da hibridização sp^2 resultado da grande quantidade de defeitos na estrutura, e valores de $I_D/I_G < 1$ são característicos de materiais que apresentam menor quantidade de defeitos estruturais, e logo, a formação de uma melhor rede grafitica (Oliveira A. *et al.*, 2019).

Na Tabela 14 estão descritos a posição e relação entre as bandas D e G para as amostras dos diferentes CAs e CA-S.

Tabela 14- Posição das bandas D e G e razão I_D/I_G para amostras dos CAs e CA-S.

Amostras	Banda-D (cm^{-1})	Banda-G (cm^{-1})	I_D/I_G
CA/ZnCl ₂	1345,88	1603,60	0,77
CA-S/ZnCl ₂	1364,61	1608,22	0,88
CA/NiCl ₂	1343,95	1588,11	0,77
CA-S/NiCl ₂	1353,48	1588,11	0,78
CA/CuCl ₂	1350,30	1592,75	0,85
CA-S/CuCl ₂	1361,41	1592,75	0,87

Fonte: Elaboração própria.

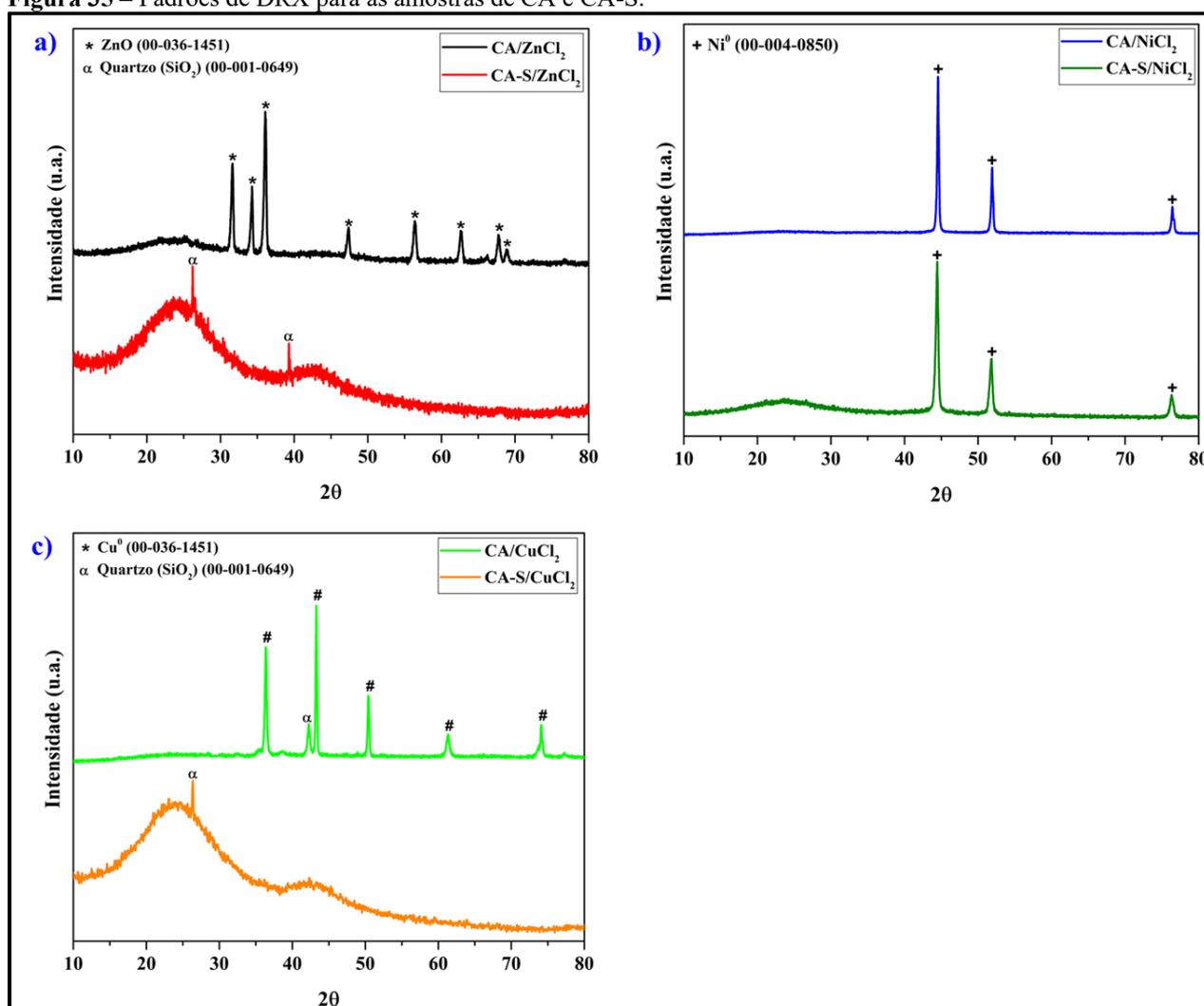
Observa-se na Tabela 14, que os CAs após funcionalização tiveram um pequeno acréscimo na relação I_D/I_G , sendo este provocado pelo formação de novos defeitos na estrutura carbônica devido a inserção de grupo SO_3H , no entanto pode-se afirmar que as melhores condições do processo de sulfonação para cada CA obtidas no DCCR 2², não resultaram na quebra considerável da simetria da cadeia carbônica ou na formação de vários defeitos na estrutura do CA (Nahavandi *et al.*, 2019).

O baixo incremento na relação I_D/I_G após sulfonação dos CAs obtido nesse trabalho também foi reportado por Li et al. (2019), os quais após sulfonar carvão ativado de pinheiro relataram um aumento de I_D/I_G de 0,75 para 0,78. No estudo de Li et al. (2020) sulfonou-se carvão ativado produzido com lignina, e após a funcionalização não se observou mudanças na relação I_D/I_G , o que sugere que o processo de sulfonação teve um pequeno efeito no grau de grafitização destes materiais.

5.3.5 Difração de Raios-X

A Figura 35 mostra os padrões de DRX dos CA e CA-S. Os difratogramas do CA/ZnCl₂ (Figura 35a), CA/NiCl₂ (Figura 35b) e CA/CuCl₂ (Figura 35c), apresentam, respectivamente, picos característicos de óxido de zinco (ZnO, cartão ICCD 00-036-1451) em $2\theta \approx 31,77^\circ$ (100), $34,42^\circ$ (002), $36,25^\circ$ (101), $47,54^\circ$ (102), $56,60^\circ$ (110), $62,86^\circ$ (103), $66,38^\circ$ (200) e $69,10^\circ$ (201), níquel metálico (Ni⁰, cartão ICCD 00-004-0850) em $2\theta \approx 44,50^\circ$ (111), $51,84^\circ$ (200) e $76,36^\circ$ (220) e cobre metálico (Cu⁰, cartão ICCD 00-004-0836) em $2\theta \approx 43,29^\circ$ (111), $50,4^\circ$ (200) e $74,13^\circ$ (220).

Figura 35 – Padrões de DRX para as amostras de CA e CA-S.



Fonte: Elaboração própria.

De acordo com Thue *et al.* (2020), a formação de Ni⁰, ZnO e Cu⁰ possivelmente está associada à ocorrência de três etapas principais durante a produção do CA, sendo a primeira ocorrida na impregnação do agente ativante na biomassa, que promove a complexação do cátion metálico com os grupos de superfície da celulose, hemiceluloses (-OH, -COOH) e lignina (Ph-OH). A

segunda consiste na decomposição da biomassa durante o processo de carbonização, na qual são liberados gases como H_2 , CO_2 , CO e CH_4 . Por fim, na terceira etapa, os gases redutores reagem com cátions metálicos em altas temperaturas, promovendo a redução de Ni^{2+} e Cu^{2+} a partículas de Ni^0 e Cu^0 , enquanto o Zn^{2+} forma partículas de ZnO . A presença de ZnO observada nos difratogramas está de acordo com os resultados relatados por Ngaosuwan; Goodmin Jr; Prasertdham (2016) e Yusuff; Thompson-Yusuff; Porwal (2022), enquanto a identificação de Ni^0 foi relatada por Lima *et al.* (2021) em amostras de CA produzidas com serragem de sapelli mesmo após aplicação de métodos para lixiviação do agente ativador.

Após a sulfonação nota-se nos difratogramas do CA-S/ $ZnCl_2$ (Figura 34a) e CA-S/ $CuCl_2$ dois picos de difração em $2\theta \approx 20-25^\circ$ e $2\theta \approx 40-45^\circ$ correspondentes aos planos de reflexão de Braggs de (002) e (100), respectivamente. O plano (002) é atribuído à ordem aleatória das folhas de carbono aromático e o plano (100) ao carbono amorfo (Bonoukta *et al.*, 2021, Zhu *et al.*, 2021). Os picos característicos do ZnO não são observados no difratograma do CA-S/ $ZnCl_2$ (Figura 35a), indicando que o H_2SO_4 promoveu sua completa lixiviação, o que também é ratificado pela ausência do mapa de EDS do zinco conforme discutido no tópico 5.3.2.1.

No difratograma do CA-S/ $NiCl_2$ (Figura 35b) fica evidente apenas uma redução na intensidade dos picos de difração característicos do Ni^0 , o que sugere uma lixiviação parcial desse metal durante a sulfonação. Já no padrão de difração do CA-S/ $CuCl_2$ (Figura 35c) não são observados os picos de difração do Cu^0 , possivelmente devido à baixa presença desse metal na amostra, visto que lixiviação do cobre foi de 97%, conforme os resultados da análise composicional por EDS apresentados no tópico 5.3.6. Ainda é possível observar, nos padrões de difração de raios-X do CA-S/ $ZnCl_2$ e CA-S/ $CuCl_2$, picos característicos de quartzo (SiO_2 , cartão ICDD 00-001-0649) em $2\theta = 26,22^\circ$ e $39,28^\circ$, e em $2\theta = 26,36^\circ$ e $42,24^\circ$, respectivamente. O quartzo presente em ambas as amostras pode ser proveniente da biomassa (Lima *et al.*, 2021) ou do desgaste do frasco de vidro utilizado na sulfonação do CA.

5.3.6 Análise Composicional

Na Tabela 15 estão descritos os resultados da composição química elementar para as amostras de carvão ativado antes e após o processo de sulfonação.

Tabela 15- Composição química elementar dos CAs e CA-S.

Amostras	%C	%H	%N	%S	%O	%Cl*	%Ni*	%Zn*	%Cu*
CA/ZnCl ₂	71,13	1,25	0,21	0,34	20,14	0,35	-	6,58	-
CA-S/ZnCl ₂	63,40	3,54	0,06	0,99	31,83	0,18	-	-	-
CA/NiCl ₂	41,07	1,04	0,21	0,25	2,59	0,12	54,72	-	-
CA-S/NiCl ₂	57,67	1,38	0,34	2,77	9,67	0,35	26,82	-	-
CA/CuCl ₂	32,02	0,69	0,22	0,08	19,34	1,69	-	-	45,96
CA-S/CuCl ₂	63,50	2,67	0,48	0,64	30,57	0,71	-	-	1,43

Fonte: O autor. *Determinação por EDS.

Os teores de enxofre e hidrogênio em todas as amostras sulfonadas foram incrementados, indicando a incorporação de grupos sulfônicos na estrutura dos CAs. A relação entre o aumento do teor de S após a sulfonação e a inserção de grupos -SO₃H observada neste estudo é extensivamente relatada em diversos trabalhos sobre a síntese e caracterização de catalisadores ácidos de carbono (Lin *et al.*, 2019; Wang; Fang; Zhang, 2019; Xincheng; Shengli, 2019; Dulie; Woldeyes; Demsash, 2021; Kong *et al.*, 2021; Lesseing *et al.*, 2022; Yusuff; Thompson-Yusuff; Porwal, 2022; Sangsiri; Laosiripojana; Daorattanachai, 2022). Estes estudos destacam que os átomos de enxofre adicionados à matriz de carbono do catalisador após a sulfonação estão provavelmente contidos em grupos -SO₃H e ligados covalentemente por hibridização sp² na rede de carbono policíclico.

Observa-se, também, que para todas as amostras de CA-S, o conteúdo de oxigênio aumentou, contudo este aumento em catalisadores carbonáceos, não necessariamente é advindo apenas dos grupos sulfônicos adicionados a cadeia carbônica, pois segundo Zhang *et al.* (2010) o processo de sulfonação com ácido sulfúrico além de introduzir grupos -SO₃H, também promove a formação de grupos ácidos carboxílicos (-COOH) por meio da oxidação de grupos alifáticos CH₃/CH₂.

Com base na análise composicional das amostras de CAs antes e após o processo de funcionalização com ácido sulfúrico, determinou-se as fórmulas moleculares mínimas, as quais encontram-se sumarizadas na Tabela 16.

Tabela 16– Fórmulas moleculares mínimas para os CAs e CA-S.

Amostras	Fórmula mínima
CA/ZnCl ₂	C ₆ H _{1,27} N _{0,02} S _{0,01} O _{1,27} Zn _{0,1} Cl _{0,01}
CA-S/ZnCl ₂	C ₆ H _{4,02} S _{0,04} O _{2,26} Cl _{0,01}
CA/NiCl ₂	C ₆ H _{1,82} N _{0,03} S _{0,01} O _{0,28} Ni _{1,63} Cl _{0,006}
CA-S/NiCl ₂	C ₆ H _{1,72} N _{0,03} S _{0,11} O _{0,75} Ni _{0,57} Cl _{0,05}
CA/CuCl ₂	C ₆ H _{1,55} N _{0,04} S _{0,006} O _{2,72} Cu _{1,63} Cl _{0,11}
CA-S/CuCl ₂	C ₆ H _{3,03} N _{0,04} S _{0,02} O _{2,17} Cu _{0,03} Cl _{0,02}

Fonte: Elaboração própria.

5.3.7 Acidez total e teor de grupos sulfônicos

A concentração estimada de grupos sulfônicos e a acidez total do diferentes CAs e dos CA-S produzidos na melhor condição de sulfonação do DCCR 2² que maximizava a AT, encontram-se apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17- Concentração de acidez total e teor de grupos sulfônicos para os diferentes CAs e CA-S.

Amostras	Acidez Total (meq g⁻¹)	SO₃H (meq g⁻¹)
CA/ZnCl ₂	0,0249 ± 0,000	-
CA-S/ZnCl ₂	0,6016 ± 0,002	0,5767 ± 0,001
CA/NiCl ₂	0,0238 ± 0,000	-
CA-S/NiCl ₂	0,3406 ± 0,000	0,3168 ± 0,000
CA/CuCl ₂	N.D.	-
CA-S/CuCl ₂	0,3104 ± 0,001	0,3104 ± 0,001

Fonte: Elaboração própria. N.D.- não detectado.

Comparando-se os diferentes CAs, observa-se que o CA-S/ZnCl₂ apresentou maior concentração estimada de grupos SO₃H, seguido do CA-S/NiCl₂– S e CA-S/CuCl₂. Comparado os dados com os teores de enxofre obtidos por análise elementar e apresentados na tabela 15 do tópico 5.3.6, esperava-se que a maior acidez fosse obtida para o CA-S/NiCl₂, visto que este apresentou maior conteúdo de S após funcionalização. Nessa perspectiva, acredita-se que possivelmente os grupos sulfônicos neste material não estavam disponíveis para reação de troca iônica por algum impedimento estérico provocado pelo Ni⁰ disperso na superfície do CA. Outra possível justificativa seria o conteúdo de S não condizer apenas com a inserção de grupos -SO₃H, mas também como a formação de outros grupos, como o tiol. No trabalho de Gomes *et al.* (2011), após sulfonação de carvão ativado comercial com ácido sulfúrico observou-se que o enxofre estava presente predominantemente na forma grupos tiol (-SH) quando comparado com o conteúdo de grupos sulfônicos.

5.4 Delineamento do Composto Central Rotacional aplicado na Reação de Desidratação de Xilose para Produção de Furfural

Nas Tabelas 18, 19 e 20 estão sumarizados os experimentos e os resultados experimentais obtidos no DCCR 2² para conversão de xilose, rendimento e seletividade do CA-S/ZnCl₂, CA-S/NiCl₂ e CA-S/CuCl₂ na produção de furfural utilizando um percentual mássico de catalisador/xilose correspondente a 10%.

Tabela 18 – Matriz de experimentos do planejamento DCCR 2² com os resultados da conversão de xilose (C%), rendimento (R%) e seletividade (S%) para o furfural obtidos para o CA-S/ZnCl₂.

Experimentos	X ₁ (Temperatura)	X ₂ (Tempo)	CA-S/ZnCl ₂		
			C (%)	R (%)	S (%)
1	-1 (140 °C)	-1 (30 min)	7,42	0,11	1,46
2	-1 (140 °C)	+1 (120 min)	11,44	0,82	7,18
3	+1 (200 °C)	-1 (30 min)	51,04	24,38	47,77
4	+1 (200 °C)	+1 (120 min)	94,30	47,44	50,31
5	-1,41 (128 °C)	0 (75 min)	7,54	0,04	0,53
6	+1,41 (212 °C)	0 (75 min)	99,27	29,30	29,52
7	0 (170 °C)	-1,41 (11 min)	8,32	0,91	10,97
8	0 (170 °C)	+1,41(139 min)	36,91	16,34	44,27
9	0 (170 °C)	0 (75 min)	21,36	7,52	35,22
10	0 (170 °C)	0 (75 min)	19,01	7,24	38,10
11	0 (170 °C)	0 (75 min)	20,18	7,38	36,58

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 19 – Matriz de experimentos do planejamento DCCR 2² com os resultados da conversão de xilose (C%), rendimento (R%) e seletividade (%) para o furfural obtidos para o CA-S/NiCl₂.

Experimentos	X ₁ (Temperatura)	X ₂ (Tempo)	CA-S/NiCl ₂		
			C (%)	R (%)	S (%)
1	-1 (140 °C)	-1 (30 min)	4,78	0,04	0,93
2	-1 (140 °C)	+1 (120 min)	5,68	0,77	13,49
3	+1 (200 °C)	-1 (30 min)	74,58	23,15	31,04
4	+1 (200 °C)	+1 (120 min)	97,54	53,28	54,62
5	-1,41 (128 °C)	0 (75 min)	3,94	0,05	1,14
6	+1,41 (212 °C)	0 (75 min)	98,41	40,11	40,75
7	0 (170 °C)	-1,41 (11 min)	9,15	0,84	9,17
8	0 (170 °C)	+1,41(139 min)	40,89	19,24	47,05
9	0 (170 °C)	0 (75 min)	24,00	7,62	31,75
10	0 (170 °C)	0 (75 min)	21,82	7,61	34,87
11	0 (170 °C)	0 (75 min)	19,64	7,39	37,62

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 20 – Matriz de experimentos do planejamento DCCR 2² com os resultados da conversão de xilose (C%), rendimento (R%) e seletividade (%) para o furfural obtidos para o CA-S/CuCl₂.

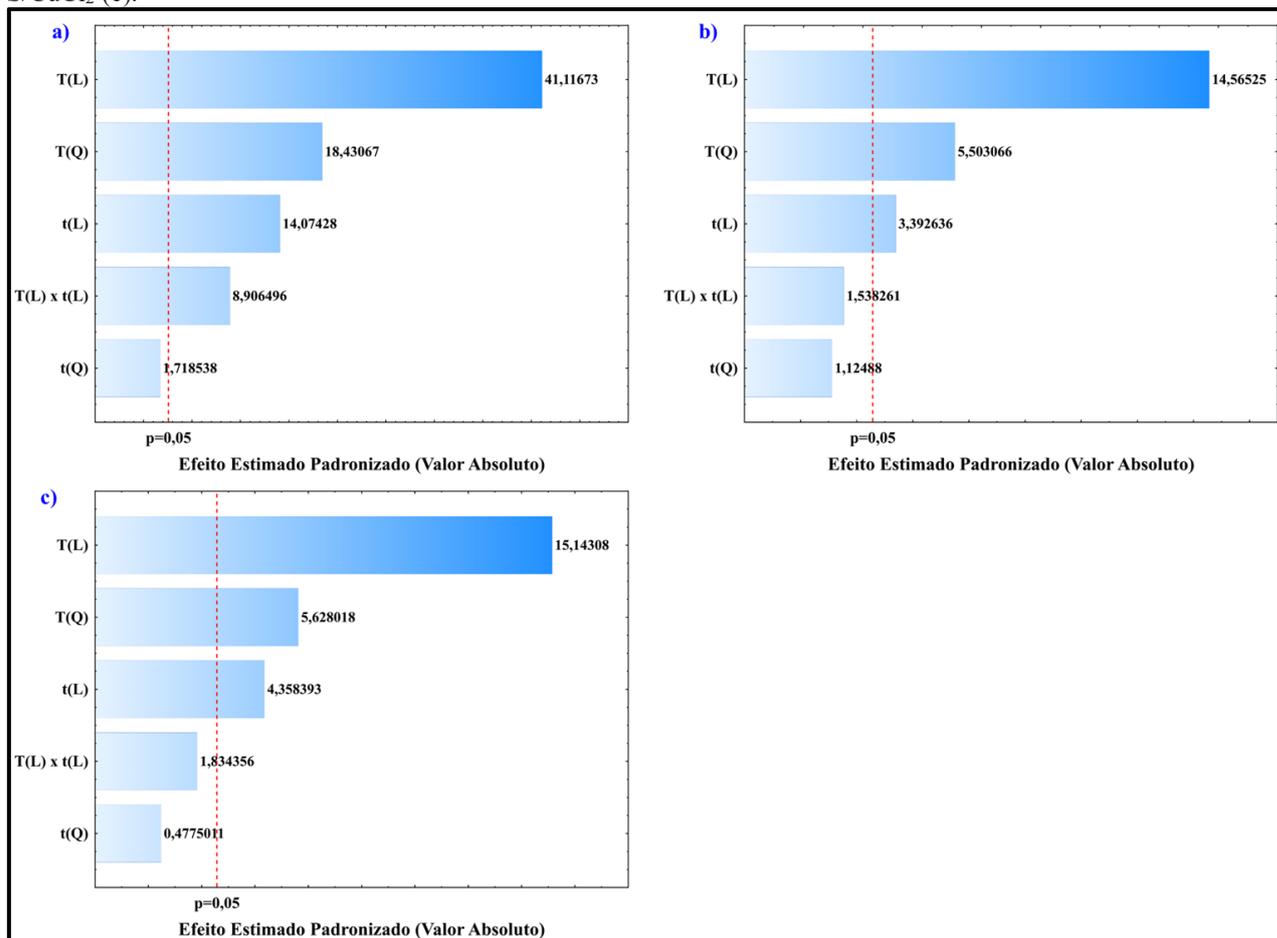
Experimento:	X ₁ (Temperatura)	X ₂ (Tempo)	CA-S/CuCl ₂		
			C(%)	R(%)	S(%)
1	-1 (140 °C)	-1 (30 min)	8,38	0,03	0,32
2	-1 (140 °C)	+1 (120 min)	10,06	0,83	8,21
3	+1 (200 °C)	-1 (30 min)	66,60	28,68	43,06
4	+1 (200 °C)	+1 (120 min)	90,29	56,60	62,70
5	-1,41 (128 °C)	0 (75 min)	8,86	0,03	0,30
6	+1,41 (212 °C)	0 (75 min)	92,59	44,06	47,59
7	0 (170 °C)	-1,41 (11 min)	7,78	0,72	9,20
8	0 (170 °C)	+1,41 (139 min)	42,09	11,45	27,20
9	0 (170 °C)	0 (75 min)	23,84	6,59	27,62
10	0 (170 °C)	0 (75 min)	26,89	6,71	24,95
11	0 (170 °C)	0 (75 min)	25,36	6,46	25,48

Fonte: Elaboração própria.

Analisando os resultados das Tabelas 18, 19 e 20 nota-se que a melhor conversão de xilose obtida para todos os CA-S ocorreu na temperatura de 212 °C e tempo reacional de 75 minutos. Já os melhores rendimentos e seletividades foram obtidos na temperatura de 200 °C e tempo de 120 minutos. Estes resultados são confirmados pelos valores positivos apresentados por essas variáveis nos gráficos de Pareto apresentados nas Figuras 36(a), 36(b) e 36(c), os quais indicam que a conversão da xilose é favorecida quando a temperatura e o tempo reacional são mantidos em nível alto.

De acordo com o gráfico de Pareto obtido para a conversão de xilose utilizando o CA-S/ZnCl₂ (Figura 36a) observa-se que os fatores significativos a 95% de confiança ($p < 0,05$) por ordem de intensidade sobre a resposta foram: temperatura (T) (termo linear (L) e termo quadrático (Q)), seguida do tempo (t) (termo linear (L)) e da interação entre a T(L) e t(L), enquanto para os CA-S/NiCl₂ (Figura 36(b)) e CA-S/CuCl₂ (Figura 36c) foram: T(L), T(Q) e t(L). Já o fator t(Q) não apresentou significância para resposta em nenhum dos três sistemas catalíticos estudados, e a interação entre a T(L) e t(L) não foi significativa para os CA-S/NiCl₂ e CA-S/CuCl₂.

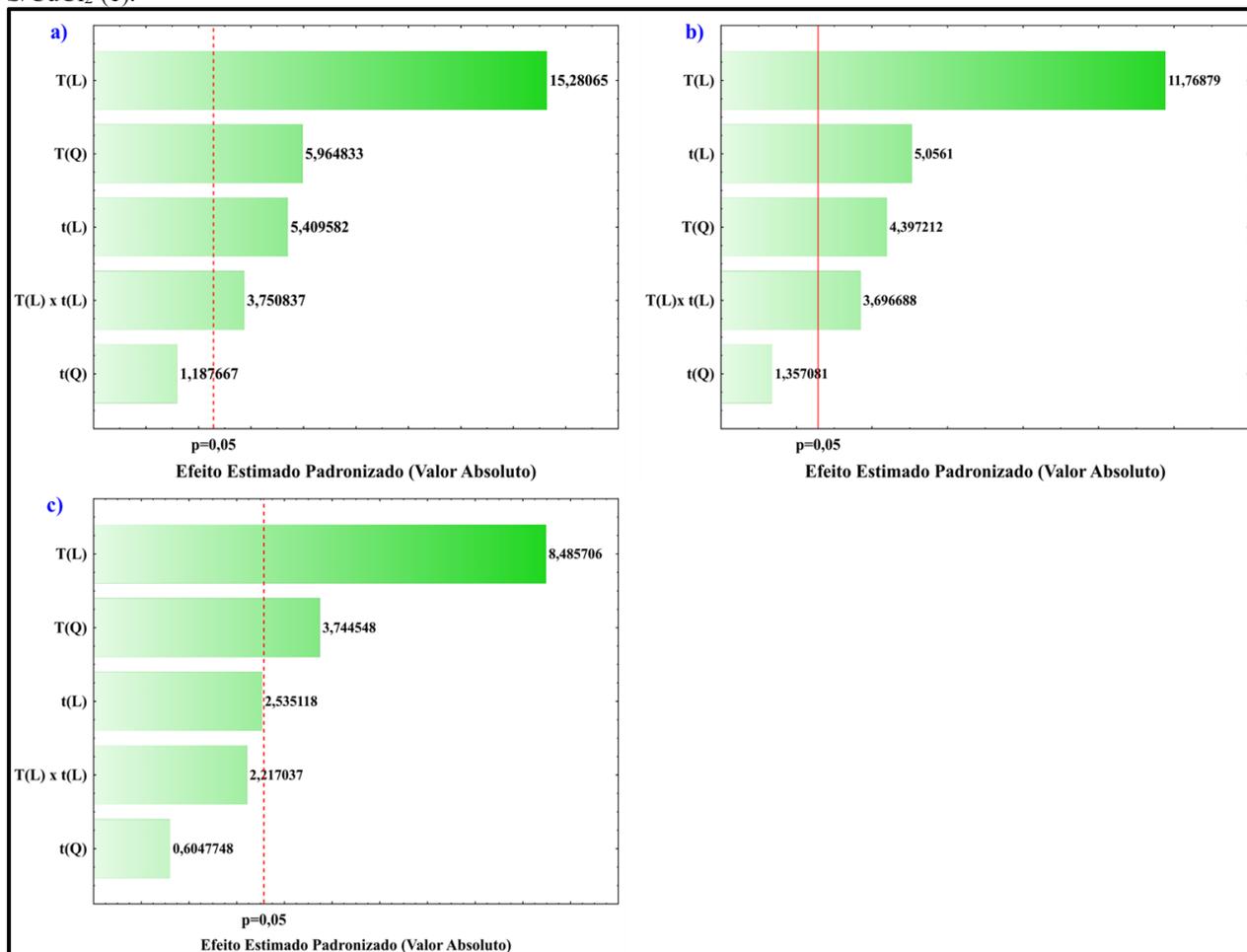
Figura 36- Gráficos de Pareto obtidos a partir dos dados do DCCR 2² considerando os efeitos padronizados das variáveis T, t e suas interações em relação a conversão de xilose utilizando CA-S/ZnCl₂ (a), CA-S/NiCl₂ (b) e CA-S/CuCl₂ (c).



Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 37 (a) está representado o gráfico de Pareto obtido para os efeitos dos fatores T e t e sua interação sobre o rendimento de furfural utilizando o CA-S/ZnCl₂. Nota-se que as variáveis que apresentaram efeito significativo (95% de confiança, $p < 0,05$) seguindo uma ordem decrescente de intensidade sobre a resposta são: T(L), T(Q), t(L) e a interação entre a T(L) e t(L). Para o CA-S/NiCl₂ (Figura 37b) as variáveis significativas estatisticamente a 95% de confiança ($p < 0,05$) e que apresentam sequencialmente a maior influência sobre o rendimento foram: T(L), t(L), T(Q), e a interação entre T(L) e t(L). Já o rendimento de furfural para o catalisador CA-S/ZnCl₂ (Figura 37c) foi influenciado significativamente ($p < 0,05$) apenas pela temperatura (T) (termo linear (L) e termo quadrático (Q)), sendo T(L) o fator que apresenta maior intensidade sobre a resposta. Com base na análise dos gráficos de Pareto obtidos para os três catalisadores (Figuras 37a, 37b e 37c) observa-se que as variáveis temperatura e tempo exercem um efeito significativo positivo no rendimento de furfural, indicando que melhores rendimentos são obtidos quando estes fatores são mantidos nos níveis superiores.

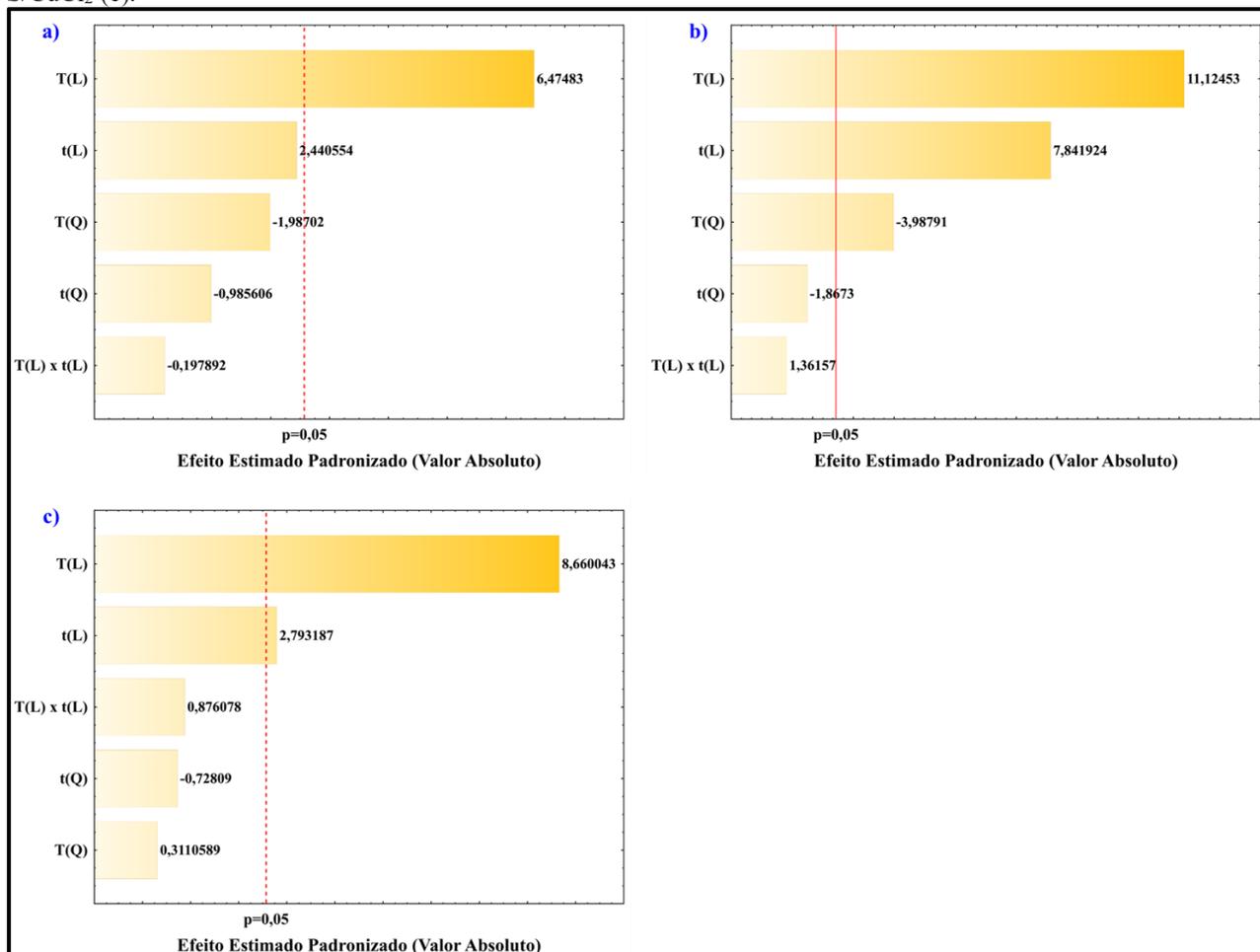
Figura 37- Gráficos de Pareto obtidos a partir dos dados do DCCR 2² considerando os efeitos padronizados das variáveis T, t e suas interações em relação ao rendimento de furfural utilizando CA-S/ZnCl₂ (a), CA-S/NiCl₂ (b) e CA-S/CuCl₂ (c).



Fonte: Elaboração própria.

Nas Figuras 38(a), Figura 38(b) e Figura 38(c) estão representados os gráficos de Pareto obtidos para os efeitos dos fatores T e t e sua interação sobre a seletividade ao furfural para o CA-S/ZnCl₂, CA-S/NiCl₂ e CA-S/CuCl₂, respectivamente. Observa-se que a seletividade ao furfural para o CA-S/ZnCl₂ é afetada de forma significativa e positiva apenas pelo termo linear da temperatura (T(L)). Para o CA-S/NiCl₂ as variáveis com significância estatística a 95% de confiança ($p < 0,05$) sobre a seletividade ao furfural, são: T(L), t(L) e T(Q). Os parâmetros T(L), t(L) apresentam efeito positivo sobre a resposta, o que indica que devem ser mantidos nos níveis superiores, porém o termo quadrático da temperatura (T(Q)) apresenta efeito negativo sobre a resposta, o que significa que esta variável, considerando as tendências dos efeitos da T(L) e t(L), resulta na redução da seletividade.

Figura 38- Gráficos de Pareto obtidos a partir dos dados do DCCR 2² considerando os efeitos padronizados das variáveis T, t e suas interações em relação a seletividade ao furfural utilizando CA-S/ZnCl₂ (a), CA-S/NiCl₂ (b) e CA-S/CuCl₂ (c).



Fonte: Elaboração própria.

A análise de variância (ANOVA) realizada para os dados experimentais do planejamento DCCR 2² com os fatores significativos ($p < 0,05$) (em negrito) para conversão de xilose, rendimento e seletividade do CA-S/ZnCl₂, CA-S/NiCl₂ e CA-S/CuCl₂ na produção de furfural utilizando um percentual mássico de catalisador/xilose correspondente a 10%, segue apresentada nas Tabelas 21, 22 e 23, respectivamente.

Tabela 21- ANOVA do DCCR 2² aplicado para conversão de xilose, rendimento e seletividade ao furfural utilizando como catalisador o CA-S/ZnCl₂.

Conversão (%)					
Fator	R² = 0,9980				
	SQ	GL	MQ	F	p
T (°C)(L)	8203,92	1	8203,918	1690,585	0,0000002
T (°C)(Q)	1648,41	1	1648,414	339,689	0,000009
t (min)(L)	961,25	1	961,251	198,085	0,000033
t (min)(Q)	14,33	1	14,332	2,953	0,146338
T (°C)(L) x t (min)(L)	384,94	1	384,944	79,326	0,000297
Regressão	9165,17	2	4582,584	17,22063	0,001262
Resíduo	2128,88	8	266,110		
Erro	24,26	5	4,853		
Total	11294,05	10			
Rendimento (%)					
Fator	R² = 0,9842				
	SQ	GL	MQ	F	p
T (°C)(L)	2072,632	1	2072,632	233,4982	0,000022
T (°C)(Q)	315,817	1	315,817	35,5792	0,001895
t (min)(L)	259,756	1	259,756	29,2636	0,002920
t (min)(Q)	12,521	1	12,521	1,4106	0,288303
T (°C)(L) x t (min)(L)	124,881	1	124,881	14,0688	0,013282
Regressão	2332,388	2	1166,194	19,11541	0,000897
Resíduo	488,065	8	61,008		
Erro	44,382	5	8,876		
Total	2820,453	10			
Seletividade (%)					
Fator	R² = 0,9123				
	SQ	GL	MQ	F	p
T (°C)(L)	2706,404	1	2706,404	41,92343	0,001310
T (°C)(Q)	254,883	1	254,883	3,94825	0,103644
t (min)(L)	384,514	1	384,514	5,95630	0,058614
t (min)(Q)	62,711	1	62,711	0,97142	0,369587
T (°C)(L) x t (min)(L)	2,528	1	2,528	0,03916	0,850923
Regressão	3090,918	2	1545,459	20,89238	0,000667
Resíduo	591,779	8	73,972		
Erro	322,779	5	64,556		
Total	3682,697	10			

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 22- ANOVA do DCCR 2² aplicado para conversão de xilose, rendimento e seletividade ao furfural utilizando como catalisador o CA-S/NiCl₂.

Conversão (%)					
Fator	R² = 0,9808				
	SQ	GL	MQ	F	p
T (°C)(L)	10907,55	1	10907,55	212,1466	0,000028
T (°C)(Q)	1557,04	1	1557,04	30,2837	0,002708
t (min)(L)	591,79	1	591,79	11,5100	0,019406
t (min)(Q)	65,06	1	65,06	1,2654	0,311721
T (°C)(L) x t (min)(L)	121,66	1	121,66	2,3662	0,184599
Regressão	11499,34	2	5749,668	23,60210	0,000441
Resíduo	1948,87	8	243,608		
Erro	257,08	5	51,42		
Total	13448,20	10			
Rendimento (%)					
Fator	R² = 0,9753				
	SQ	GL	MQ	F	p
T (°C)(L)	2190,144	1	2190,144	138,5044	0,000078
T (°C)(Q)	305,748	1	305,748	19,3355	0,007040
t (min)(L)	404,241	1	404,241	25,5641	0,003913
t (min)(Q)	29,122	1	29,122	1,8417	0,232802
T (°C)(L) x t (min)(L)	216,090	1	216,090	13,6655	0,014048
Regressão	2594,385	2	1297,193	17,26731	0,001251
Resíduo	600,994	8	75,124		
Erro	79,064	5	15,813		
Total	3195,379	10			
Seletividade (%)					
Fator	R² = 0,9760				
	SQ	GL	MQ	F	p
T (°C)(L)	2026,688	1	2026,688	123,7552	0,000102
T (°C)(Q)	260,443	1	260,443	15,9034	0,010448
t (min)(L)	1007,091	1	1007,091	61,4958	0,000541
t (min)(Q)	57,102	1	57,102	3,4868	0,120832
T (°C)(L) x t (min)(L)	30,360	1	30,360	1,8539	0,231475
Regressão	3033,779	2	1516,889	31,80716	0,000156
Resíduo	381,521	8	47,690		
Erro	81,883	5	16,377		
Total	3415,300	10			

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 23- ANOVA do DCCR 2² aplicado para conversão de xilose, rendimento e seletividade ao furfural utilizando como catalisador o CA-S/CuCl₂.

Conversão (%)					
Fator	R² = 0,9827				
	SQ	GL	MQ	F	p
T (°C)(L)	8253,56	1	8253,557	229,3128	0,000023
T (°C)(Q)	1140,05	1	1140,050	31,6746	0,002454
t (min)(L)	683,70	1	683,700	18,9956	0,007301
t (min)(Q)	8,21	1	8,207	0,2280	0,653148
T (°C)(L) x t (min)(L)	121,11	1	121,110	3,3649	0,126059
Regressão	8937,26	2	4468,628	23,91788	0,000421
Resíduo	1494,66	8	186,832		
Erro	179,96	5	35,993		
Total	10431,91	10			
Rendimento (%)					
Fator	R² = 0,9513				
	SQ	GL	MQ	F	p
T (°C)(L)	2693,700	1	2693,700	72,00721	0,000374
T (°C)(Q)	524,532	1	524,532	14,02164	0,013369
t (min)(L)	240,420	1	240,420	6,42683	0,052203
t (min)(Q)	13,682	1	13,682	0,36575	0,571722
T (°C)(L) x t (min)(L)	183,874	1	183,874	4,91525	0,077416
Regressão	2934,120	2	1467,060	12,96522	0,003090
Resíduo	905,228	8	113,154		
Erro	187,044	5	37,409		
Total	3839,348	10			
Seletividade (%)					
Fator	R² = 0,9441				
	SQ	GL	MQ	F	p
T (°C)(L)	3372,642	1	3372,642	74,99634	0,000339
T (°C)(Q)	4,351	1	4,351	0,09676	0,768306
t (min)(L)	350,857	1	350,857	7,80189	0,038300
t (min)(Q)	23,840	1	23,840	0,53011	0,499212
T (°C)(L) x t (min)(L)	34,516	1	34,516	0,76751	0,421076
Regressão	3723,499	2	1861,750	50,19974	0,000030
Resíduo	296,695	8	37,087		
Erro	224,854	5	44,971		
Total	4020,194	10			

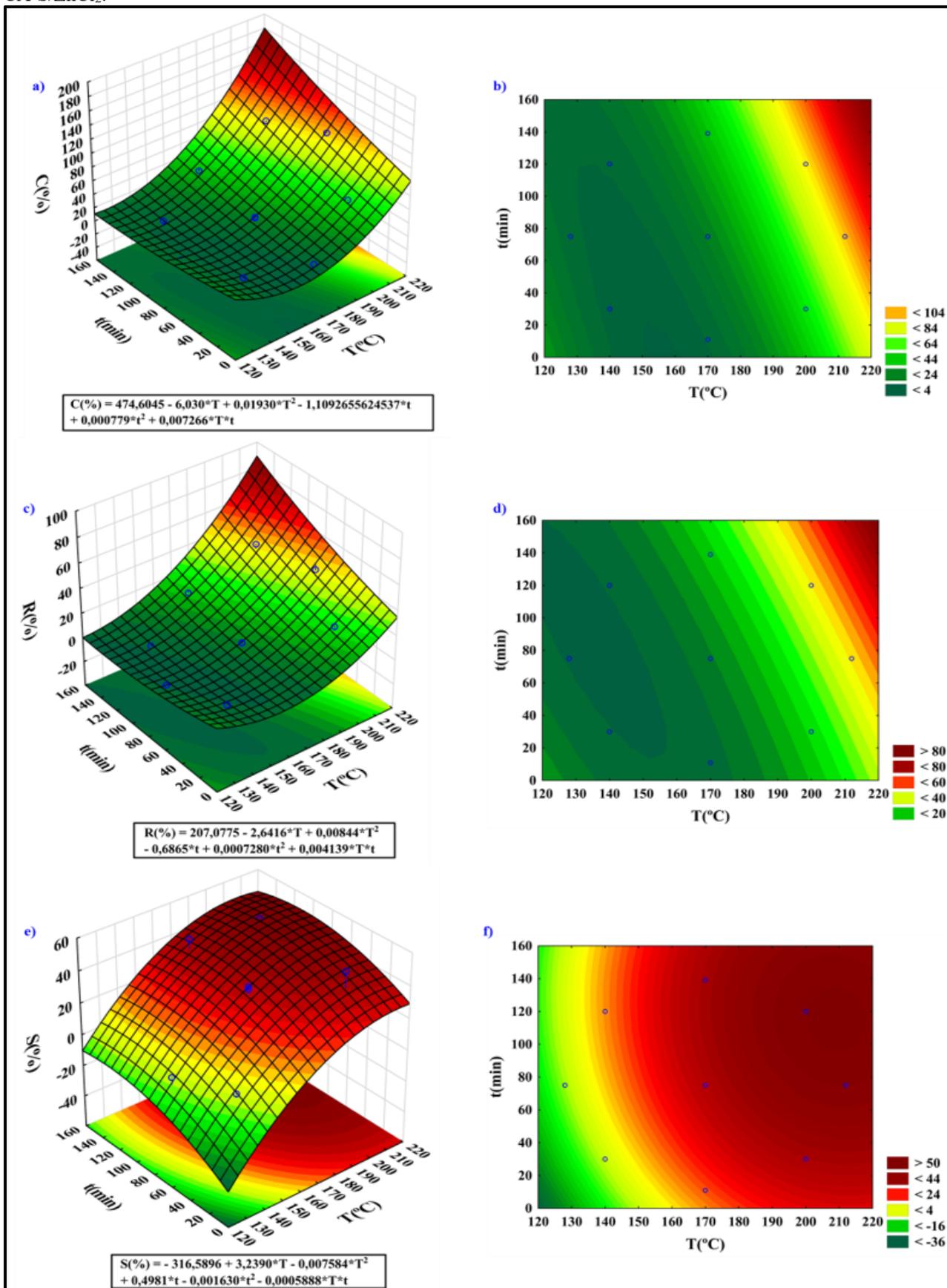
Fonte: Elaboração própria.

Os resultados da ANOVA descritos nas Tabelas 21, 22 e 23 confirmam as observações realizadas anteriormente nos gráficos de Pareto e o teste F de Fisher-Snedecor mostrou que os modelos obtidos de conversão de xilose, rendimento e seletividade ao furfural para os três CA-S são estatisticamente significativos e preditos no intervalo de confiança de 95% para a faixa estudada, tendo em vista que os valores do $F_{\text{calculado}}$, para todas variáveis resposta, foram maiores que o $F_{0,05;2,8}$ tabelado (4,459).

O coeficiente de determinação (R^2) dos modelos de regressão para a conversão de xilose obtida para o CA-S/ $ZnCl_2$ ($R^2 = 0,9980$), CA-S/ $NiCl_2$ ($R^2 = 0,9808$) e CA-S/ $CuCl_2$ ($R^2 = 0,9827$), indicam que estes podem explicar, respectivamente, 99,80%, 98,08% e 98,27% da variabilidade da resposta. Já o R^2 dos modelos de regressão para o rendimento de furfural com utilização do CA-S/ $ZnCl_2$, CA-S/ $NiCl_2$ e CA-S/ $CuCl_2$, denota que, respectivamente, 98,42%, 97,53 e 95,13% da variabilidade da resposta pode ser explicada pelo modelos. Por fim, o coeficiente de determinação (R^2) dos modelos de regressão para a seletividade ao furfural obtida para o CA-S/ $ZnCl_2$ ($R^2 = 0,9123$), CA-S/ $NiCl_2$ ($R^2 = 0,9760$) e CA-S/ $CuCl_2$ ($R^2 = 0,9441$), demonstram que estes podem explicar, respectivamente, 91,23%, 97,60% e 94,41% da variabilidade da resposta. Os valores de R^2 obtidos para todas as respostas nos três sistemas catalíticos são superiores ao coeficiente de determinação ($R^2 = 0,75$) considerado mínimo para uma interpretação adequada e clara da variabilidade (Ma *et al.*, 2015).

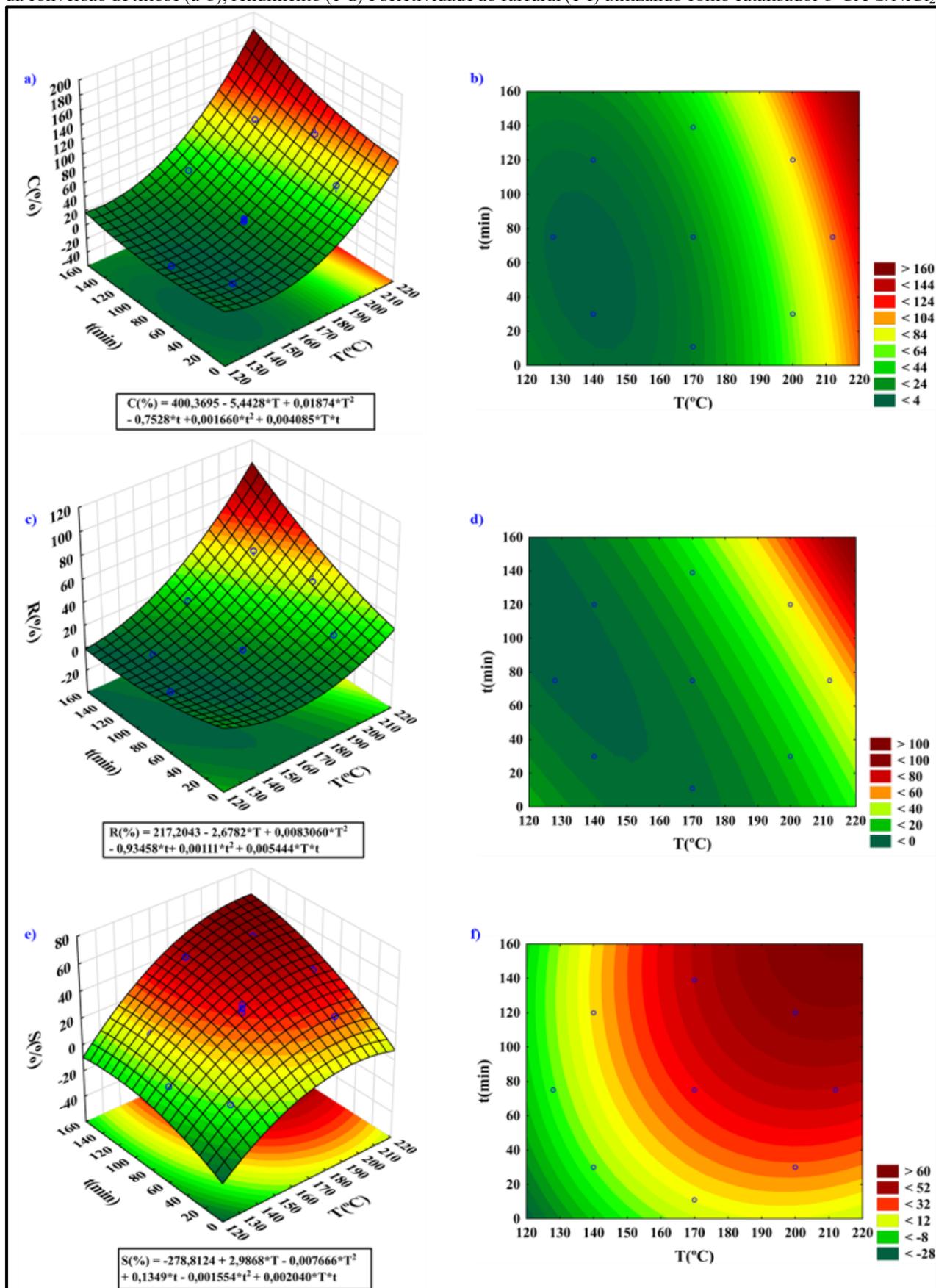
O gráficos de superfície de resposta e de contorno gerados para a conversão de xilose, rendimento e seletividade ao furfural indicando a tendência dos resultados preditos por meio dos modelos (equações completas inseridas abaixo dos gráficos de superfície de resposta) obtidos com o uso do CA-S/ $ZnCl_2$, CA-S/ $NiCl_2$ e CA-S/ $CuCl_2$ são mostrados, respectivamente, nas Figuras 39, 40 e 41. Nota-se que a conversão de xilose obtida com uso do CA-S/ $ZnCl_2$ (Figura 39(a), 39(b)), CA-S/ $NiCl_2$ (Figura 40(a) e 40(b)) e CA-S/ $NiCl_2$ (Figura 41(a) e 41(b)) é maximizada em temperaturas ≥ 200 °C e tempos reacionais de 75 a 160 minutos. O rendimento de furfural obtido para os catalisadores CA-S/ $ZnCl_2$ (Figura 39(c) e 39(d)), CA-S/ $NiCl_2$ (Figura 40(c) e 40(d)) e CA-S/ $CuCl_2$ (Figura 41 (c) e 41(d)) tende para um valor máximo em temperatura ≥ 200 °C e tempos reacionais entre 100 e 160 minutos. Já a seletividade ao furfural obtida para o CA-S/ $ZnCl_2$ (Figura 39(e) e 39(f)), CA-S/ $NiCl_2$ (Figura 40(e) e 40(f)) e CA-S/ $NiCl_2$ (Figura 41(e) e Figura 41(f)) tende ao máximo quando a reação ocorre em temperaturas elevadas (190 - 200 °C) e tempo de 120 a 140 minutos.

Figura 39 – Gráfico de Superfície de Resposta e de Contorno gerados a partir dos dados do DCCR 2² utilizado para avaliação da conversão de xilose (a-b), rendimento (c-d) e seletividade ao furfural (e-f) utilizando como catalisador o CA-S/ZnCl₂.



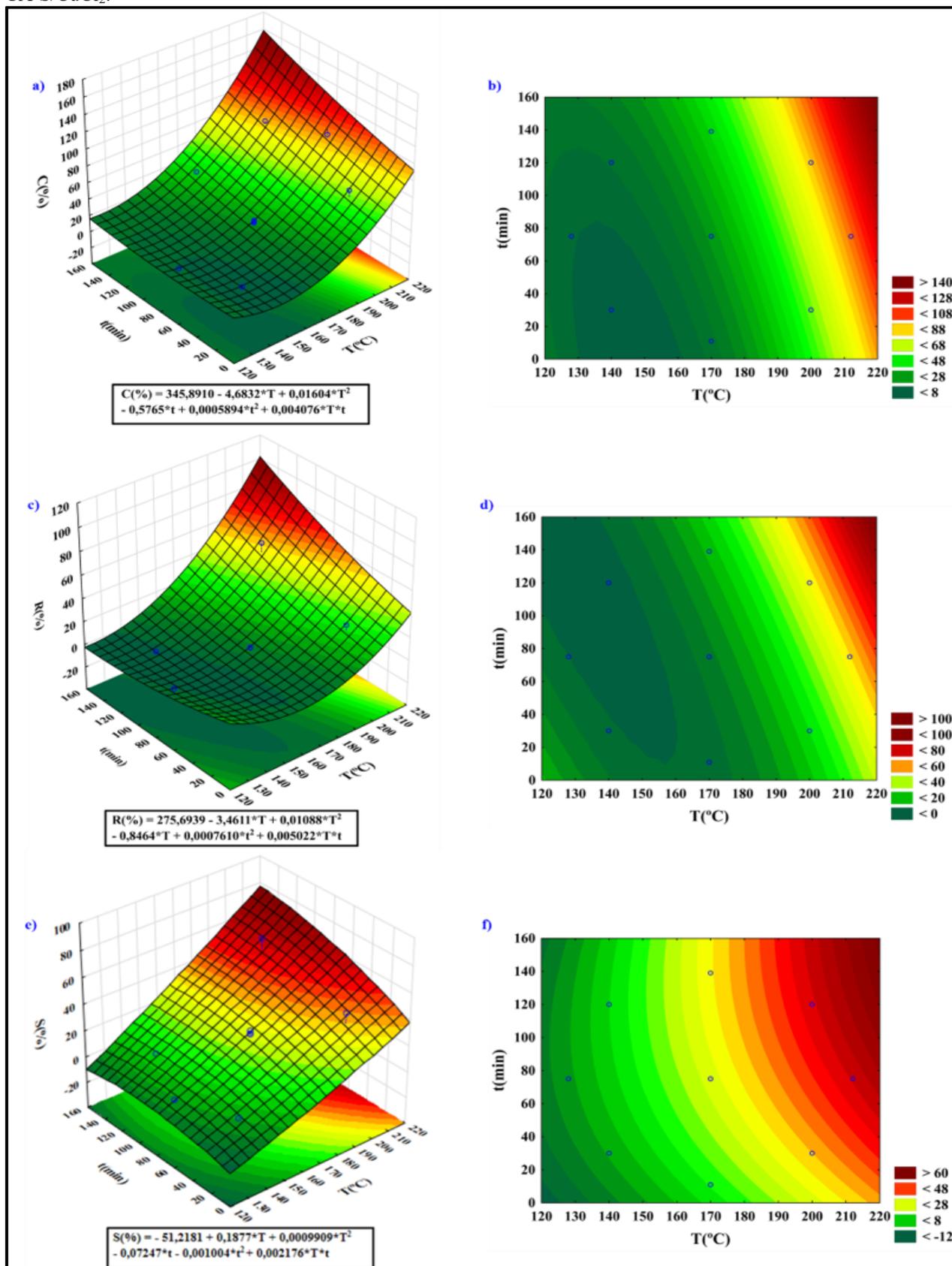
Fonte: Elaboração própria.

Figura 40 – Gráfico de Superfície de Resposta e de gerados a partir dos dados do DCCR 2² utilizado para avaliação da conversão de xilose (a-b), rendimento (c-d) e seletividade ao furfural (e-f) utilizando como catalisador o CA-S/NiCl₂.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 41 – Gráfico de Superfície de Resposta e de Contorno gerados a partir dos dados do DCCR 2² utilizado para avaliação da conversão de xilose (a-b), rendimento (c-d) e seletividade ao furfural (e-f) utilizando como catalisador o CA-S/CuCl₂.



Fonte: Elaboração própria.

Os melhores resultados de C (%), R (%) e S (%) alcançados para o CA-S/ZnCl₂ foram de 94,30%, 47,44% e 50,31%. Enquanto o CA-S/NiCl₂ e CA-S/CuCl₂ obtiveram conversões de 97,54% e 90,29%, rendimento de furfural de 53,28% e 56,60% e seletividade de 54,62% e 62,70%, empregando em todos os casos uma T de 200 °C e t de 120 minutos.

5.5 Reações de Desidratação de Xilose para Produção de Furfural na Melhor Condição Experimental do DCCR 2²

Na tabela 24 estão apresentados os resultados da conversão de xilose, rendimento e seletividade na produção de furfural a 200°C e 120 minutos, para os diferentes CAs, CA-S, e para da reação não catalisada, utilizando um percentual mássico de catalisador/xilose de 10%.

Tabela 24 – Conversão de xilose, rendimento e seletividade de furfural a 200°C e 120 minutos, utilizando um percentual mássico de catalisador/xilose de 10%.

Amostras	C (%)	R (%)	S (%)
Sem catalisador	60,14	29,54	49,12
CA/ZnCl ₂	99,50	14,38	14,50
CA-S/ZnCl ₂	94,13	47,44	50,40
CA/NiCl ₂	99,77	5,72	5,74
CA-S/NiCl ₂	97,43	53,68	55,09
CA/CuCl ₂	91,78	40,47	44,10
CA-S/CuCl ₂	91,02	57,03	62,97

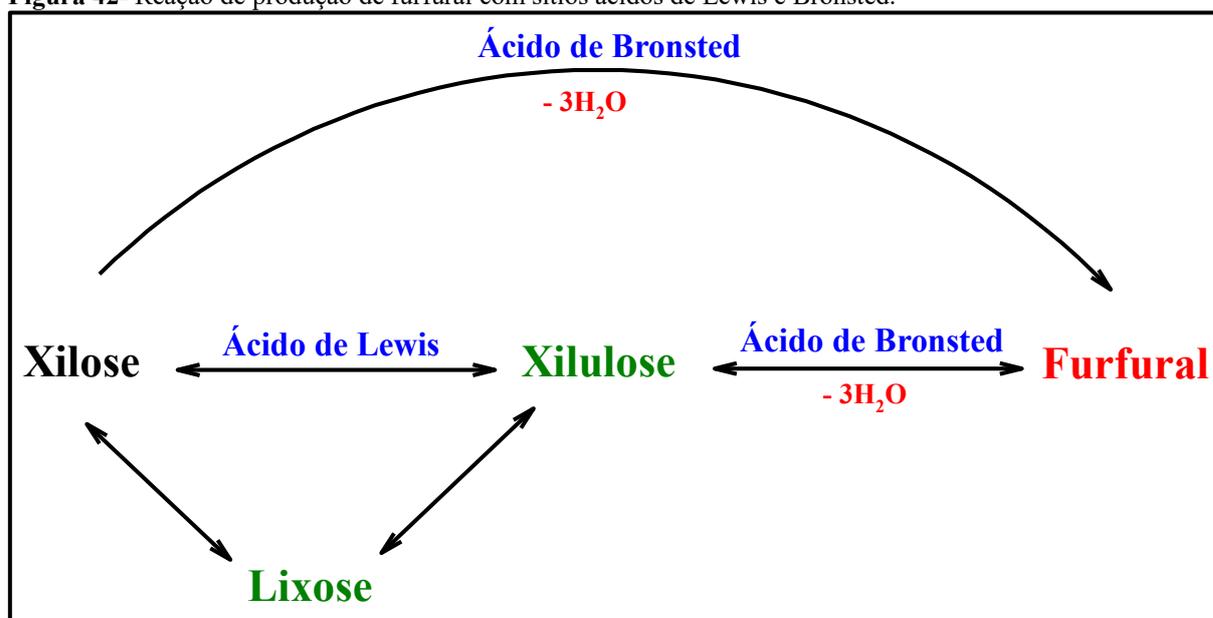
Fonte: Elaboração própria.

Observa-se na Tabela 24 que a reação não catalisada apresentou menores valores de C (%), R (%) e S (%) quando comparada as reações catalisadas com os materiais sulfonados. Nota-se que a conversão de xilose para os CAs após o processo de sulfonação teve um pequeno decréscimo. Esta redução pode estar relacionada com a remoção de 100% do ZnO, 51% Ni⁰ e 97% do Cu⁰ pelo ácido sulfúrico, os quais atuavam na reação como sítios ácidos de Lewis formando intermediários (xilulose/lixose) e, dessa forma a conversão foi realizada apenas pelos sítios ácidos de Brönsted representados pelos grupos -SO₃H. O CA-S/NiCl₂ preservou 49% percentual de níquel metálico após funcionalização (conforme dados dispostos na Tabela 15 do tópico 5.3.6) e como o níquel possui orbitais d livres, este atua como um ácido de Lewis e os grupos sulfônicos como ácidos de Brönsted. Nessa perspectiva, pode-se dizer que a maior conversão de xilose para o catalisador

em questão deve ser atribuída a presença dos sítios ácidos Lewis e Brönsted. Já a conversão de xilose utilizando o CA-S/ZnCl₂ e o CA-S/CuCl₂ pode ser atribuída, majoritariamente, aos sítios de Brönsted (-SO₃H), visto que esses catalisadores sulfonados apresentaram, respectivamente, 100% e 97% de remoção dos sítios ácidos de Lewis representados pelo ZnO e Cu⁰.

Após sulfonação, todos os catalisadores estudados promoveram aumento no rendimento e seletividade ao furfural, indicando que os sítios ácidos de Brönsted (-SO₃H) são responsáveis pela desidratação direta da xilose ou da xilulose convertendo-as em furfural, e os sítios ácidos de Lewis atuam na conversão da xilose em xilulose, a qual pode sofrer epimerização formando a lioxose (Figura 42).

Figura 42- Reação de produção de furfural com sítios ácidos de Lewis e Bronsted.



Fonte: Adaptado de Choudhary *et al.* (2012).

No trabalho de Choudhary *et al.* (2012) ao utilizar ácidos de Lewis e de Brönsted separadamente e a combinação destes para conversão de xilose em furfural, também, atribuiu-se a desidratação da xilose e da xilulose aos sítios ácidos de Brönsted e a formação de intermediários (xilulose e lioxose) aos sítios de Lewis. Os autores observaram um aumento de 29,00% para 39,00% no rendimento de furfural quando usaram simultaneamente ácidos de Lewis e de Brönsted, indicando que a combinação destes sítios ácidos pode melhorar a eficiência do processo de produção de furfural, uma vez que a reação de desidratação da xilulose apresenta maiores rendimento de furfural quando comparada a desidratação direta da xilose em meio aquoso (Choudhary *et al.*, 2012). Contudo, é importante ressaltar que o excesso de sítios ácidos de Lewis tem impacto negativo na

produção de furfural, pois favorece a formação de huminas (Cabrera-Munguia *et al.*, 2023).

Dentre os catalisadores produzidos nesse estudo, o CA-S/CuCl₂ apresentou maiores rendimento (57,03%) e seletividade (62,97%) quando comparado a diferentes catalisadores ácidos heterogêneos relatados na literatura e testados tanto em sistema aquoso quanto em sistemas bifásicos, conforme os dados apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Desempenho catalítico de diferentes catalisadores heterogêneos utilizados para conversão de xilose à furfural.

Catalisador	Solvente	T ^a (°C)	t ^b (min)	C ^c (%)	R ^d (%)	S ^e (%)	Referencia
AC-S/CuCl ₂	Água	200	120	91,03	57,03	62,97	Este estudo
NbPO ₄	Água	160	60	44.10	17.40	39.50	Pholjaroen <i>et al.</i> (2013)
Amberlyst 70	Água	160	100	-	18.00	-	Hu <i>et al.</i> (2014)
Al-12Nb	Água/Tolueno	160	240	62.00	36.60	59.00	García-Sancho <i>et al.</i> (2014)
s-MWCNTs	Água	170	180	62.70	35.80	57.10	Termvidchakorn <i>et al.</i> (2017)
CA(Zn)/S	Água	180	120	~20.00	~10.00	50.00	Lin <i>et al.</i> (2019)
Starbon [®] -SO ₃ H	Água/ Metoxiciclopentano	200	750	100	50.30	50.30	Millán <i>et al.</i> (2019)
Starbon [®] -SO ₃ H	Água/ Metoxiciclopentano	200	1140	100	21.00	21.00	
Amberlyst 70	Água	200	960	71.80	28.80	40.11	Sato <i>et al.</i> (2019)
M-20	Água	200	480	52.50	25.40	48.40	
M-20	Água	200	960	87.60	44.20	50.45	
M-20	Água/Tolueno	200	960	75.80	42.60	56.20	
ZSM-5-30	Água	200	480	57.70	19.90	34.50	
ZSM-5-30	Água	200	960	82.50	34.10	41.33	
Nb ₂ O ₅	Água/Isopropanol	160	360	99.00	34.05	34.40	de Lima <i>et al.</i> (2021)
Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	Água	160	360	87.40	30.68	35.10	
Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	Água/Isopropanol	160	360	91.10	20.22	22.20	
OMC-SO ₃ H	Água	200	45	8.90	2.50	28.08	Wang <i>et al.</i> (2021)

Fonte: Elaboração própria. T- temperatura; t - tempo; C (%) - conversão xilose; R (%) - rendimento de furfural; S (%) - seletividade; NbPO₄ – fosfato de nióbio; Al-12Nb - óxido de nióbio suportado em gama-alumina; s-MWCNTs – nanotubos de carbono de paredes múltiplas tratado com H₂SO₄; CA(Zn)/S- carvão ativado com ZnCl₂ e sulfonado; Starbon[®]-SO₃H – carbono obtido de amido de batata/sulfonado; M-20 – zeólita protonada com nitrato de amônio e calcinada a 600 °C; ZSM-5-30 – zeólita do tipo MFI, H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 30,9); Nb₂O₅/Al₂O₃ – óxido de nióbio suportado em óxido de alumínio; OMC-SO₃H - carbono mesoporoso ordenado sulfonado.

5.6 Avaliação da Influência do Tempo Reacional na Atividade Catalítica dos CA-S

Os resultados da influência do tempo reacional na atividade catalítica dos diferentes CA-S considerando um percentual mássico de catalisador/xilose de 10% e temperatura de 200° C, encontram-se sumarizados na Tabela 26 e apresentados nas Figuras 43(a), 43(b) e 43(c).

Tabela 26 – Desempenho catalítico dos diferentes CA-S a 200 °C e 10% catalisador em função do tempo reacional.

Tempo (min)	CA-S/ZnCl ₂		
	C (%)	R (%)	S (%)
15	23,73 ± 0,48	11,67 ± 0,08	49,21 ± 1,32
30	50,55 ± 1,41	24,95 ± 0,66	49,35 ± 0,88
45	65,67 ± 0,04	34,43 ± 1,33	52,43 ± 2,01
60	68,28 ± 1,59	37,32 ± 0,33	54,69 ± 1,56
90	87,56 ± 0,10	44,62 ± 1,80	50,96 ± 2,12
120	94,13 ± 0,16	47,44 ± 0,99	50,40 ± 1,10
150	96,55 ± 0,07	45,67 ± 0,78	47,30 ± 0,83
180	98,21 ± 0,14	43,20 ± 0,46	43,99 ± 0,42
Tempo (min)	CA-S/NiCl ₂		
	C (%)	R (%)	S (%)
15	34,44 ± 1,26	11,90 ± 0,22	34,59 ± 1,66
30	75,82 ± 0,11	23,49 ± 0,26	30,98 ± 0,36
45	76,4 ± 0,35	31,77 ± 0,67	41,59 ± 1,07
60	90,79 ± 0,01	42,12 ± 0,77	46,39 ± 0,85
90	97,25 ± 0,02	51,75 ± 0,95	53,21 ± 0,97
120	97,43 ± 0,02	53,68 ± 0,28	55,09 ± 0,27
150	100 ± 0,00	42,22 ± 0,51	42,22 ± 0,51
180	100 ± 0,00	41,43 ± 0,14	41,43 ± 0,14
Tempo (min)	CA-S/CuCl ₂		
	C (%)	R (%)	S (%)
15	47,12 ± 0,20	19,83 ± 0,34	42,09 ± 0,65
30	66,70 ± 1,30	29,33 ± 0,21	43,99 ± 0,60
45	72,65 ± 0,50	35,28 ± 0,82	48,56 ± 0,85
60	77,60 ± 1,51	37,96 ± 0,06	48,94 ± 0,87
90	84,86 ± 1,82	50,52 ± 0,62	59,56 ± 1,75
120	91,02 ± 1,82	57,03 ± 0,00	62,97 ± 1,26
150	93,64 ± 1,00	54,35 ± 0,30	58,04 ± 0,05
180	100 ± 0,00	52,98 ± 0,90	52,98 ± 0,90

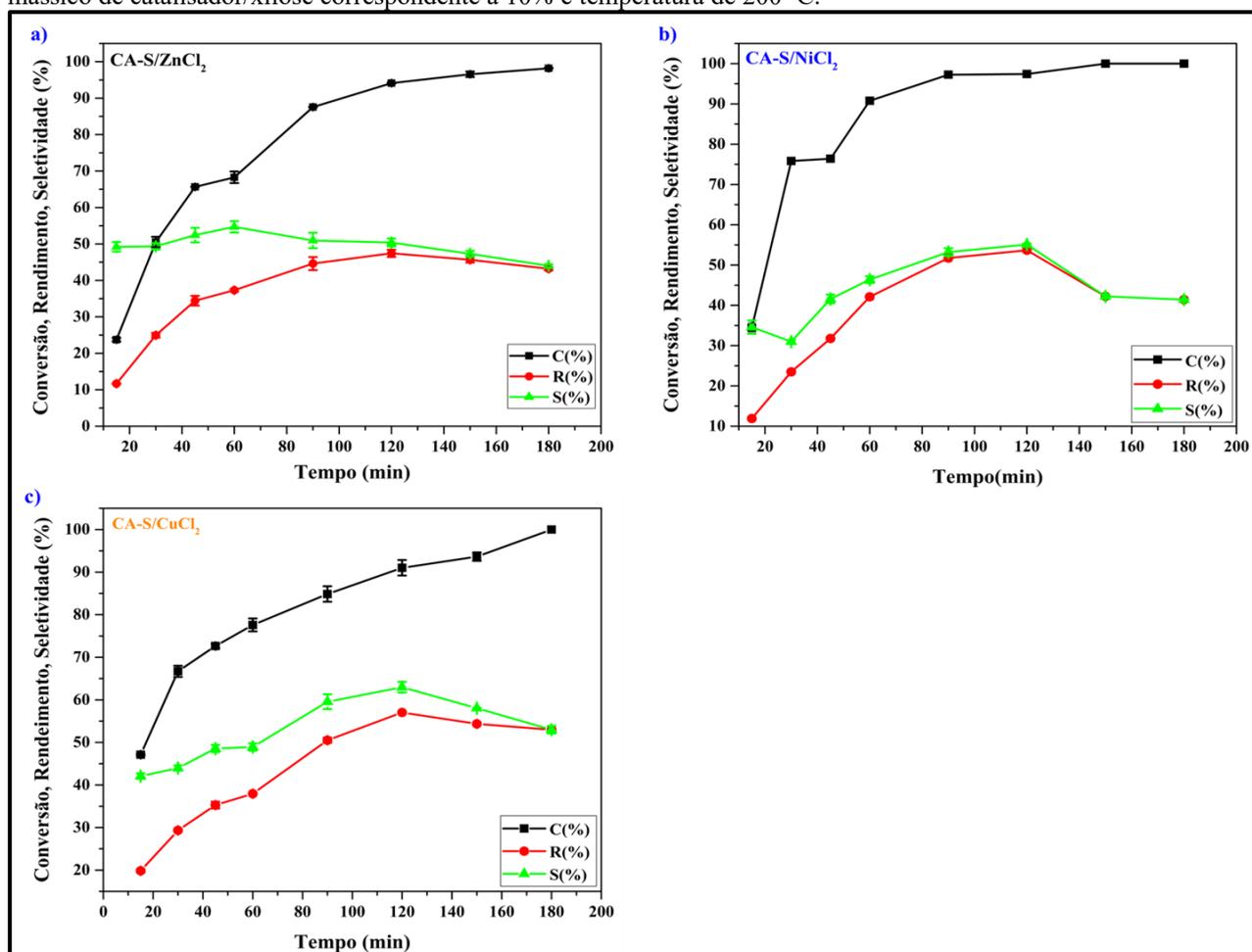
Fonte: Elaboração própria.

Com base nos resultados observados na Tabela 26, nota-se que a C (%) máxima de xilose para a reação catalisada pelo CA-S/ZnCl₂ foi de 98,21% em 180 minutos. Já o CA-S/NiCl₂ e CA-S/CuCl₂ promoveram a conversão de 100% da xilose presente no meio reacional neste mesmo tempo reacional. Os melhores rendimentos de furfural obtido para a reação catalisada com CA-S/ZnCl₂, CA-S/NiCl₂ e CA-S/CuCl₂ ocorreram em 120 minutos e corresponderam, respectivamente,

a 47,77%, 53,68% e 57,03%, respectivamente. A melhor seletividade para o CA-S/ ZnCl_2 foi de 54,69% e ocorreu em 60 minutos, enquanto para os demais catalisadores estudados o alcance de maior S (%) foi em 120 minutos, tendo o CA-S/ NiCl_2 e o CA-S/ CuCl_2 atingido 55,09% e 62,97%. Os valores observados estão condizentes com os resultados do DCCR 2² aplicado para produção de furfural e apresentados no tópico 5.4.

O estudo da atividade catalítica dos diferentes CA-S em função do tempo de desidratação da xilose para furfural, encontra-se sistematizado na Figura 43.

Figura 43 – Conversão, rendimento e seletividade dos CA-S em função do tempo reacional, utilizando um percentual mássico de catalisador/xilose correspondente a 10% e temperatura de 200 °C.



Fonte: Elaboração própria.

Observa-se na Figura 43 que em tempos superiores a 120 minutos, o R (%) e a S (%) ao furfural são reduzidos para os três catalisadores ácidos estudados, o que possivelmente está ocorrendo devido as moléculas de furfural formadas poderem ser convertidas em resinas furânicas e/ou outros produtos de degradação (Mariscal *et al.* 2016, Gabriel *et al.*, 2020).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados obtidos neste estudo pode-se fazer as seguintes considerações:

- Obteve-se diferentes carvões ativados com áreas superficiais elevadas de até $971 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo o ZnCl_2 o agente ativante que favoreceu a formação de maiores áreas superficiais específicas e áreas de microporos em comparação com os NiCl_2 e CuCl_2 ;
- O processo de sulfonação incrementou o teor de enxofre nos CAs, sendo este aumento atribuído principalmente a inserção de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ na matriz carbônica;
- As melhores condições experimentais determinadas no DCCR 2² para a maximização da AT do CA-S/ ZnCl_2 e CA-S/ CuCl_2 foi na temperatura de $217 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo reacional de 240 minutos, entretanto a maior AT obtida para o CA-S/ NiCl_2 deu-se em $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e 120 minutos;
- As melhores condições experimentais obtidas no DCCR 2² para os estudo da conversão xilose, rendimento e seletividade ao furfural, para todos os catalisadores sulfonados ocorreu a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e 120 minutos;
- Dentre os catalisadores ácidos produzidos neste estudo, o CA-S/ CuCl_2 apresentou elevado rendimento (57,03%) e seletividade (62,97%) para o furfural quando comparado aos demais, mesmo apresentando uma densidade estimada de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ menor que a do CA-S/ ZnCl_2 e próxima do CA-S/ NiCl_2 . A melhor atividade catalítica desse sólido ácido, provavelmente, está relacionada à associação de uma pequena quantidade de sítios ácidos de Lewis (Cu^0) com os sítios ácidos de Brönsted ($-\text{SO}_3\text{H}$), uma vez que o mecanismo de desidratação da xilose em furfural pode ocorrer diretamente por um sítio ácido de Brönsted ou em cascata quando a xilose inicialmente é isomerizada em xilulose e lixose por um sítio ácido de Lewis e depois desidratada na presença de um sítio ácido de Brönsted, sendo o segundo mecanismo mais favorável para a conversão seletiva de xilose em furfural. A combinação de sítios ácidos de Lewis e Brönsted em catalisadores tem sido associada à obtenção de maiores valores de rendimento e seletividade para a reação de desidratação de xilose a furfural, no entanto uma elevada quantidade de sítios ácidos de Lewis impacta negativamente a produção de furfural, uma vez que estes favorecem a formação de huminas;

- Até onde se sabe, este é o primeiro trabalho a relatar a síntese de CA-S sem a necessidade de realizar a etapa de lixiviação do agente ativante antes da funcionalização com H_2SO_4 , permitindo assim a obtenção de catalisadores ácidos em uma única etapa, contendo sítios ácidos de Lewis e Brønsted, representados, respectivamente, pelos metais e pelo grupo $-\text{SO}_3\text{H}$;
- Por fim, destaca-se que os catalisadores ácidos produzidos neste estudo se mostram como alternativa para aplicação em diferentes rotas catalíticas ambientalmente mais seguras, para obtenção de químicos de alto valor agregado e substituintes aos derivados de combustíveis fósseis.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados apresentados nesta tese de doutorado, são apresentadas as seguintes propostas para investigações futuras:

- ✓ Determinar a estabilidade dos catalisadores ácidos por meio de testes de reuso;
- ✓ Conhecer os parâmetros cinéticos envolvidos nos sistemas catalíticos estudados considerando diferentes modelos cinéticos;
- ✓ Aplicar os CA-S em licores hemicelulósicos obtidos de diferentes biomassas lignocelulósicas;
- ✓ Investigar o desempenho catalítico dos CA-S em sistemas bifásicos.

REFERÊNCIAS

ABDEL-AZIZ, M.H. *et al.* DFT and experimental study on adsorption of dyes on activated carbon prepared from apple leaves. **Carbon Letters**, v. 31, p. 863–878, 2021. <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00187-1>

AHMAD, T. *et al.* The formation of 2-furaldehyde and formic acid from pentoses in slightly acidic deuterium oxide studied by ¹H NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 276, p. 309-320, 1995. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(95\)00176-T](https://doi.org/10.1016/0008-6215(95)00176-T)

AHUJA, V. *et al.* Process development for detoxification of corncob hydrolysate using activated charcoal for xylitol production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, p. 107097, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107097>

AKHTAR, N.; GUPTA, K.; GOYAL, D.; GOYAL, A. Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 35, n. 2, p. 489-511, 2016. <https://doi.org/10.1002/ep.12257>

ALDANA-PÉREZ, A. *et al.* Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid. **Fuel**, v. 100, p. 128-138, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.025>

ANSARI, R.; SADEGH, M. Application of activated carbon for removal of arsenic ions from aqueous solutions. **Journal of Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 103-108, 2007. <https://doi.org/10.1155/2007/829187>

ASHOKKUMAR, V. *et al.* Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. **Bioresource Technology**, v. 34, p. 126195, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195>

AUD, B. N. *et al.* Modificação química do polipropileno através da introdução de grupos sulfônicos para aplicação como catalisador em reações de esterificação. **Química Nova**, v. 44, n. 4, p. 415-424, 2021. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170690>

AWOYEMI, A. **Understanding the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase onto activated carbon.** 2011. 146f. Dissertation (Master of Applied Science) - Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Canada, 2011.

AYODELE, O. O.; DAWODU, F. A. Production of biodiesel from *Calophyllum inophyllum* oil using a cellulose-derived catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 70, p. 239-248, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.08.028>

BABY, R.; SAIFULLAH, B.; HUSSEIN, M. Z. Carbon nanomaterials for the treatment of heavy metal-contaminated water and environmental remediation. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, p. 341, 2019. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3167-8>

BAJPAI, P. Structure of lignocellulosic biomass. In: _____. **Pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuel production**. Singapore: Springer Singapore, 2016. ch.2, p. 7 -12. https://doi.org/10.1007/978-981-10-0687-6_3

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 487 p.

BENMAHDI, F. *et al.* Synthesis and characterization of microporous granular activated carbon from *Silver berry* seeds using ZnCl₂ activation. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 29, n. 9, p. 657-669, 2021. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1878154>

BERMEJO, B.; FRAGA, A. C.; SOUSA-AGUIAR, F. The role of sulfonated activated carbons as catalysts for the hydrolysis of cellobiose. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 309-315, 2019. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20170412>

BERNAL, H. G.; BERNAZZANI, L.; GALLETTI, A. M. R. Furfural from corn stover hemicelluloses. A mineral acid-free approach. **Green Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 3734-3740, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4GC00450G>

BEZERRA, T. L.; RAGAUSKAS, A. J. A review of sugarcane bagasse for second-generation bioethanol and biopower production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 10, n. 5, p. 634-647, 2016. <https://doi.org/10.1002/bbb.1662>

BHAUMIK, P.; DHEPE, P. L. Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates. **Catalysis Reviews**, v. 58, n. 1, p. 36-112, 2016. <https://doi.org/10.1080/01614940.2015.1099894>

BITTENCOURT, G. A. *et al.* Fractionation of sugarcane bagasse using hydrothermal and advanced oxidative pretreatments for bioethanol and biogas production in lignocellulose biorefineries. **Bioresource technology**, v. 292, p. 121963, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121963>

BITTENCOURT, G. A. **Fracionamento de bagaço de cana-de-açúcar por pré-tratamentos hidrotérmico e oxidativo avançado para produção de etanol de segunda geração e biogás.** 2019. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.

BONNER, W. A.; ROTH, M. R. The conversion of D-xylose-1-C¹⁴ into 2-furaldehyde- α -C¹⁴. **Journal of the American Chemical Society**, v. 81, p. 5454-5456, 1959.
<https://doi.org/10.1021/ja01529a051>

BORRERO-LÓPEZ, A. M.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M. Lignocellulosic materials for the production of biofuels, biochemicals and biomaterials and applications of lignocellulose-based polyurethanes: a review. **Polymers**, v. 14, n. 5, p. 881, 2022.
<https://doi.org/10.3390/polym14050881>

BOUNOUKTA, C. E. *et al.* Effect of the sulphonating agent on the catalytic behavior of activated carbons in the dehydration reaction of fructose in DMSO. **Applied Catalysis A: General**, v. 617, p. 118108, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118108>

BRAGATTO, J. de. **Avaliação do potencial da casca Eucalyptus spp. para a produção de bioetanol.** 2010. 154p. Tese (Doutorado em Fisiologia e Bioquímica de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

CABRERA-MUNGUÍA, D. A. *et al.* Function of Brønsted and Lewis acid sites in xylose conversion into furfural. **RSC Advances**, v. 13, n. 44, p. 30649-30664, 2023.
<https://doi.org/10.1039/D3RA05774G>

CAI, Y. *et al.* Adsorption and Desorption Performance and Mechanism of Tetracycline Hydrochloride by Activated Carbon-Based Adsorbents Derived from Sugar Cane Bagasse Activated with ZnCl₂. **Molecules**, v. 24, p. 4534, 2019.
<https://doi.org/10.3390/molecules24244534>

CARABINEIRO, S. A. C. *et al.* Surface chemistry of activated carbons. *In*: KWIATKOWSKI, J. F. **Activated carbon: classifications, properties and applications.** New York: Nova Science Publishers, 2012. ch. 3, p. 125-167.

CARPITA, N. C.; MCCANN, M. C. Redesigning plant cell walls for the biomass-based bioeconomy. **Journal of Biological Chemistry**, v. 295, n. 44, p. 15144-15157, 2020.
<https://doi.org/10.1074/jbc.REV120.014561>

CASTRO, J. P. *et al.* Activated carbons prepared by physical activation from different pretreatments of amazon piassava fibers. **Journal of Natural Fibers**, v. 16, n. 7, p. 961-976, 2019.

<https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1442280>

CHELLAPAN, S. *et al.* Experimental validation of biochar based green Bronsted acid catalysts for simultaneous esterification and transesterification in biodiesel production. **Bioresource Technology Reports**, v. 2, p. 38-44, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.04.002>

CHOUDHARY, V.; SANDLER, S. I.; VLACHOS, D. G. Conversion of xylose to furfural using Lewis and Brønsted acid catalysts in aqueous media. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 9, p. 2022-2028, 2012. <https://doi.org/10.1021/cs300265d>

CHUNG, N. H. *et al.* Comparative study on the conversion of *Acacia mangium* wood sawdust-derived xylose-containing acid hydrolysate to furfural by sulfonated solid catalysts prepared from different lignocellulosic biomass residues. **Wood Science and Technology**, v. 55, p. 659-679, 2021. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01284-8>

CLAUSER, N. M. *et al.* Small-sized biorefineries as strategy to add value to sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 137-146, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.10.050>

CONAB (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO). Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar, v. 11, n. 4. Brasília: Conab, 2024. p. 1-52. Disponível em: - <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>. Acesso em: 03 jul. 2024.

CORRÊA, A. P. L. *et al.* Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. **RSC Advances**, v. 10, p. 20245-20256, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0RA03217D>

CORRÊA, A. P. L. *et al.* Study of the activity and stability of sulfonated carbon catalyst from agroindustrial waste in biodiesel production: Influence of pyrolysis temperature on functionalization. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 104964, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104964>

DAENGPRASERT, W. *et al.* Application of sulfonated carbon-based catalyst for solvothermal conversion of cassava waste to hydroxymethylfurfural and furfural. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 13, p. 7903-7910, 2011. <https://doi.org/10.1021/ie102487w>

DAMODAR, D. *et al.* Near-room-temperature synthesis of sulfonated carbon nanoplates and their catalytic application. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 15, n. 7, p. 12707-12717, 2019. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06280>

DE LIMA, L. F. *et al.* Use of amorphous Nb₂O₅ and Nb₂O₅/Al₂O₃ as acid catalysts for the dehydration of xylose to furfural. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 132, p. 73-

- 92, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-01931-y>
DECHAKHUMWAT, S. *et al.* Catalytic activity of heterogeneous acid catalysts derived from corncob in the esterification of oleic acid with methanol. **Renewable Energy**, v. 148, p. 897-906, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.174>.
- DENG, W. *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels. **Green Energy & Environment**, v. 8, p. 10-114, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.07.003>
- DIEP, N. Q. *et al.* Biorefinery: concepts, current status and development trends. **International Journal of Biomass & Renewables**, p. 1-8, 2014. <https://doi.org/10.61762/ijbrvol1iss2art13818>
- DINIZ, D. S. **Produção de álcool etílico utilizando como matérias-primas resíduos florestais e agrícolas**. 2008. 253f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2008.
- DOKE, K. M.; KHAN, E. M. Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr (VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, supl. 1, p. S252-S260, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.031>
- DUAN, D. *et al.* Improving bio-oil quality from low-density polyethylene pyrolysis: Effects of varying activation and pyrolysis parameters. **Energy**, v. 232, p. 121090, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121090>
- DULIE, N.W.; WOLDEYES, B.; DEMSASH, H.D. Synthesis of lignin-carbohydrate complex-based catalyst from *Eragrostis tef* straw and its catalytic performance in xylose dehydration to furfural. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 171, p. 10-16, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.213>
- EL NEMR, A. *et al.* Utilization of sugarcane bagasse/ZnCl₂ for sustainable production of microporous nano-activated carbons of type I for toxic Cr(VI) removal from aqueous environment. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, p. 1581-1600, 2021.
<https://doi.org/10.1007/s13399-021-01445-6>
- FAN, X. *et al.* Total utilization of lignocellulosic biomass with xylooligosaccharides production priority: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 181, p. 107038, 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.107038>
- FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron– phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1-2, p. 47–57, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>

FERREIRA, A.R. *et al.* Sulfonated activated carbons as potential catalysts for biolubricant synthesis. **Molecular Catalysis**, v. 488, p. 110888, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110888>

FIGUEIREDO, J. L. Functionalization of porous carbons for catalytic applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 33, p. 9351-9364, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3TA10876G>

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. **Catalysis Today**, v. 150, N. 1-2, p. 2-7, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.010>

FITZER, E. *et al.* Recommended terminology for the description of carbon as a solid. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 3, p. 473-506, 1995. <https://doi.org/10.1351/pac199567030473>

FONSECA, J. M. *et al.* Optimization of sulfonation process for the development of carbon-based catalyst from crambe meal via response surface methodology. **Energy Conversion and Management**, v. 217, p. 112975, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112975>

FRAGA, A. C. **Valorização de matérias primas residuais: geração de adsorventes e catalisadores**. 2013. 233 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

GABRIEL, J. B. *et al.* New approach to dehydration of xylose to 2-furfuraldehyde using a mesoporous niobium-based catalyst. **ACS omega**, v. 5, n. 34, p. 21392-21400, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01547>

GARCÍA-SANCHO, C. *et al.* Dehydration of D-xylose to furfural using different supported niobia catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152-153, p. 1-10, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.013>

GE, X. *et al.* Conversion of lignocellulosic biomass into platform chemicals for biobased polyurethane application. In: LI, Y.; GE, X. **Advances in Bioenergy**. 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 2018. v. 3, p. 161-213. <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2018.03.002>

GHOUMA, I. *et al.* Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 1, p. 63-74, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.05.006>

GIRALDO-GUTIÉRREZ, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n. 2, p. 278-284, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.007>

GIUSTO, L. A. R. *et al.* Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse soot and methylene blue adsorption. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 228, p. 249, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3422-5>

GOMES, H.T. *et al.* The role of activated carbons functionalized with thiol and sulfonic acid groups in catalytic wet peroxide oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3-4, p. 390–397, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.044>

GONG, L. *et al.* Highly efficient conversion of sunflower stalk-hydrolysate to furfural by sunflower stalk residue-derived carbonaceous solid acid in deep eutectic solvent/organic solvent system. **Bioresource Technology**, v. 351, p. 126945, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126945>

GONZÁLEZ, M. E. *et al.* Functionalization of biochar derived from lignocellulosic biomass using microwave technology for catalytic application in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 137, p. 165-173, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.063>

GUENIC, S. L. *et al.* Furfural production from d-xylose and xylan by using stable nafion NR50 and NaCl in a microwave-assisted biphasic reaction. **Molecules**, v. 21, n. 8, p. 1102, 2016. <https://doi.org/10.3390/molecules21081102>

HASSAN, M. F. Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications—A comparative review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 145, p. 104715, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104715>

HEIDARINEJAD, Z. *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v.18, p. 393–41, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>

HERNANDEZ-BELTRÁN, J. U. *et al.* Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries. **Applied Sciences**, v. 9, n.18, p. 3721, 2019. <https://doi.org/10.3390/app9183721>

HIGAI, D. *et al.* Saccharification of cellulose using biomass-derived activated carbon-based solid acid catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 215, p. 106738, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106738>

HIRANOBE, C.T. *et al.* Sugarcane Bagasse: Challenges and Opportunities for Waste Recycling. **Clean Technologies**, v. 6, n. 2, p. 662-699, 2024. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol6020035>

HOYDONCKX, H. E. *et al.* Furfural and derivatives. In: LEY, C. *et al.* **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. p. 285-313.
https://doi.org/10.1002/14356007.a12_119.pub2

HU, X. *et al.* Acid-catalyzed conversion of xylose in 20 solvents: insight into interactions of the solvents with xylose, furfural, and the acid catalyst. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 11, p. 2562-2575, 2014. <https://doi.org/10.1021/sc5004659>

JAMNONGKAN, T. *et al.* Study of the enhancements of porous structures of activated carbons produced from durian husk wastes. **Sustainability**, v. 14, n. 10, p. 5896, 2022.
<https://doi.org/10.3390/su14105896>

JENSEN, C. U. *et al.* Fundamentals of Hydrofaction™: renewable crude oil from woody biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 7, p. 495-509, 2017. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0248-8>

JHA, M. K. *et al.* Surface Modified Activated Carbons: Sustainable Bio-Based Materials for Environmental Remediation. **Nanomaterials**, v. 11, n.11, p. 3140, 2021.
<https://doi.org/10.3390/nano11113140>

JURGELANE, I.; LOCS, J. Activated Carbon and Clay Pellets Coated with Hydroxyapatite for Heavy Metal Removal: Characterization, Adsorption, and Regeneration. **Materials**. v. 16, n. 9, p. 3605, 2023. <https://doi.org/10.3390/ma16093605>

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

KHALEGHIPOUR, L. *et al.* Extraction of sugarcane bagasse arabinoxylan, integrated with enzymatic production of xylo-oligosaccharides and separation of cellulose. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, p. 153, 2021. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01993-z>

KHAN, M. *et al.* *Pulicaria glutinosa* plant extract: a green and ecofriendly reducing agent for the preparation of highly reduced graphene oxide. **RSC Advances**, v. 4, n. 46, p. 24119, 2014.
<https://doi.org/10.1039/C4RA01296H>

KOHLI, K.; PRAJAPATI, R.; SHARMA, B. K. Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries. **Energies**, v. 12, n. 2, p. 233, 2019. <https://doi.org/10.3390/en12020233>

KOLUR, N.; SHARIFIAN, S.; KAGHAZCHI, T. Investigation of sulfuric acid-treated activated carbon properties. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 663-675, 2019. <https://doi.org/10.3906/kim-1810-63>

KONG, X. *et al.* Microwave-assisted efficient fructose-hmf conversion in water over sulfonated carbon microsphere catalyst. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 45, p. 15344-15356, 2021. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06133>

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

LEE, C. B. T. L.; WU, T. Y. A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110172, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110172>

LEE, Y.; KWON, E. E.; LEE, J. Polymers derived from hemicellulosic parts of lignocellulosic biomass. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 18, p. 317-334, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09495-z>

LEESING, R. *et al.* Production of 2G and 3G biodiesel, yeast oil, and sulfonated carbon catalyst from waste coconut meal: An integrated cascade biorefinery approach. **Renewable Energy**, v. 199, p. 1093-1104, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.09.052>

LI, M. *et al.* Lignin-based carbon solid acid catalyst prepared for selectively converting fructose to 5-hydroxymethylfurfural. **Industrial Crops and Products**, v. 145, p. 111920, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111920>

LI, N. *et al.* Esterification of levulinic acid in the production of fuel additives catalyzed by porous sulfonated carbon derived from pine needle. **Catalysis Communications**, v. 129, p.1-4, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105755>

LI, X.; JIA, P. J.; WANG, T. Furfural: a promising platform compound for sustainable production of C₄ and C₅ chemicals. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 11, p. 7621-7640, 2016. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01838>

LI, Q. *et al.* Effective conversion of sugarcane bagasse to furfural by coconut shell activated carbon-based solid acid for enhancing whole-cell biosynthesis of furfurylamine. **Industrial Crops and Products**, v. 160, p. 113169, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113169>

LIANG, J. *et al.* Valorization of waste lignocellulose to furfural by sulfonated biobased heterogeneous catalyst using ultrasonic-treated chestnut shell waste as carrier. *Processes*, v. 9, p. 2269, 2021. <https://doi.org/10.3390/pr9122269>

LIEW, R. K. *et al.* Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: a new approach to produce micro-mesoporous activated carbon for textile dye adsorption. **Bioresource technology**, v. 266, p. 1-10, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.051>

LIGUORI, R.; FARACO, V. Biological processes for advancing lignocellulosic waste biorefinery by advocating circular economy. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 13-20, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.054>

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v. 41, p. 267-275, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00279-8)

LIMA, D. R. *et al.* Comparison of acidic leaching using a conventional and ultrasound-assisted method for preparation of magnetic-activated biochar. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105865, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105865>

LIN, Q. *et al.* SO₄²⁻/Sn-MMT solid acid catalyst for xylose and xylan conversion into furfural in the biphasic system. **Catalyst**, v. 7, n. 4, p. 118, 2017. <https://doi.org/10.3390/catal7040118>

LIN, Q.-X. *et al.* Impact of activation on properties of carbon-based solid acid catalysts for the hydrothermal conversion of xylose and hemicelluloses. **Catalysis Today**, v. 319, p. 31-40, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.070>

LIU, B.; GU, J.; ZHOU, J. High surface area rice husk-based activated carbon prepared by chemical activation with ZnCl₂-CuCl₂ composite activator. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 35, n. 1, p. 133-140, 2016. <https://doi.org/10.1002/ep.12215>

LIU, S. *et al.* Large-scale synthesis of porous carbon via one-step CuCl₂ activation of rape pollen for high-performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 25, p. 12046-12055, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8TA02838A>

LIU, Z. *et al.* Sulfonated carbon derived from the residue obtained after recovery of essential oil from the leaves of *Cinnamomum longepaniculatum* using Brønsted acid ionic liquid, and its use in the preparation of ellagic acid and gallic acid. **RSC advances**, v. 9, n. 9, p. 5142-5150, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8RA08685K>

LOKMAN, I. M. *et al.* Methyl ester production from palm fatty acid distillate using sulfonated glucose-derived acid catalyst. **Renewable Energy**, v. 81, p. 347-354, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.03.045>

LOKMAN, I. M.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Meso and Macroporous sulfonated starch solid acid catalyst for esterification of palm fatty acid distillate. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 179-189, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.034>

LU, Y. *et al.* Preparation of sulfonated porous carbon nanotubes/activated carbon composite beads and their adsorption of low density lipoprotein. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 22, p. 1855-1862, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4368-6>

LUO, Y. *et al.* The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. **Catalysis Today**, v. 319, p. 14-24, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>

LYU, X.; BOTTE, G. G. Investigation of factors that inhibit furfural production using metal chloride catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126271, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126271>

MA, L. *et al.* Kinetic and thermodynamic studies of the esterification of acidified oil catalyzed by sulfonated cation exchange resin. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 456-462, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.07.001>

MACIÁ-AGULLÓ, J. *et al.* Activation of coal tar pitch carbon fibers: physical activation vs. chemical activation. **Carbon**, v. 42, p. 1367-1370, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.013>

MAITY, S. K. Opportunities, recent trends, and challenges of integrated biorefinery: Part I. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1427-1445, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.092>

MAMMAN, A. S. *et al.* Furfural: hemicellulose/xylose derived biochemical. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 2, n. 5, p. 438-454, 2008. <https://doi.org/10.1002/bbb.95>

MARISCAL, R. *et al.* Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 4, p. 1144-1189, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5EE02666K>

MATHEW, A. K. *et al.* Lignocellulosic Biorefinery Wastes, or Resources?. *In*: BHASKAR, T. *et al.* **Waste biorefinery**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 267-297. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00009-4>

MBARKI, F. *et al.* Low-cost activated carbon preparation from corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. **Industrial Crops and Products**, v. 178, p. 114546, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114546>

MENÉNDEZ-DÍAZ, J. A.; MARTÍN-GULLÓN, I. Types of carbon adsorbents and their production, *In*: BANDOSZ, T. J. (Ed.). **Interface Science and Technology**, v. 7, Amsterdam: Elsevier, 2006, pp. 1-47. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80010-4](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80010-4)

MILLÁN, G. G. *et al.* Furfural production in a biphasic system using a carbonaceous solid acid catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 585, p. 117180, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117180>

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. J.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review. **Energy Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* Parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622005000300014>

MUJTABA, M. *et al.* Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics. **Journal of Cleaner Production**, v. 402, p. 136815, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136815>.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 4th ed., Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.

NABAIS, J. M. V. *et al.* Surface and porous characterisation of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 919-924, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.164>

- NAHAVANDI, M. *et al.* Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural using a sulfonated carbon-based solid acid catalyst: an experimental and numerical study. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 14, p. 11970-11984, 2019. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00250>
- NAJI, S. Z.; TYE, C. T. A review of the synthesis of activated carbon for biodiesel production: Precursor, preparation, and modification. **Energy Conversion and Management: X**, v. 13, p. 100152, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100152>
- NANDA, S. *et al.* An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 925-941, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.058>
- NDA-UMAR, U. I. *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated carbon catalysts derived from biomass waste and its evaluation in glycerol acetylation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, p. 2045–2060, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00784-0>
- NG, C. H. *et al.* The roles of carbonaceous wastes for catalysis, energy, and environmental remediation. **Catalysis Communications**, v. 187, p. 106845, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2024.106845>
- NGAOSUWAN, K.; GOODMIN JR, J.G.; PRASERTDHAM, P. A green sulfonated carbon-based catalyst derived from coffee residue for esterification. **Renewable Energy**, v. 86, p. 262–269, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.08.010>
- NIMLOS, M. R. *et al.* Energetics of xylose decomposition as determined using quantum mechanics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p. 11824-11838, 2006. <https://doi.org/10.1021/jp0626770>
- NING, P. *et al.* Recent advances in the valorization of plant biomass. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, n. 1, p. 102, 2021. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01949-3>
- NIU, S. *et al.* Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. **Energy Conversion and Management**, v. 163, p. 59-65, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.055>
- OJO, A. O. An Overview of Lignocellulose and Its Biotechnological Importance in High-Value Product Production. **Fermentation**, v. 9, n. 11, p. 990, 2023; <https://doi.org/10.3390/fermentation9110990>

OKOLIE, J. A. *et al.* Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. **Waste Biomass Valorization**, v. 12, p. 2145–2169, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0>

OLIVEIRA, A. E. F. *et al.* Síntese, estudo e caracterização estrutural da redução térmica e com hidrazina do óxido de grafeno por espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho. **Revista Virtual de Química**, v.11, n. 3, p. 866-877, 2019a. <http://doi.org/10.21577/1984-6835.20190060>

OLIVEIRA, G. K. C. *et al.* Resíduos agrícolas do nordeste brasileiro e seu potencial lignocelulósico. In: SILVA, G. F. (Org.) *et al.* **Energias alternativas: tecnologias sustentáveis para o nordeste brasileiro**. Aracaju: Associação Acadêmica de Propriedade Intelectual, 2019b. p. 163-188.

OLIVEIRA, L. C. A. *et al.* Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 87-97, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.064>

ORLANDO, A. *et al.* A Comprehensive Review on Raman Spectroscopy Applications. **Chemosensors**, v. 9, n. 9, p. 262, 2021. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9090262>

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 64-73, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015>

PAULA, F. G. F. *et al.* Structural Flexibility in Activated Carbon Materials Prepared under Harsh Activation Conditions. **Materials**, v. 12, n. 12, p. 1988, 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12121988>

PAWAR, H. S. Sulfonic Acid Anchored Heterogeneous Acid-Catalyst DICAT-3 for Conversion of Xylose into Furfural in Biphasic Solvent System. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 2, p. 916-923, 2020. <https://doi.org/10.1002/slct.201903894>

PEREZ, R. F.; FRAGA, M. A. Hemicellulose-derived chemicals: One-step production of furfuryl alcohol from xylose. **Green Chemistry**, v. 16, p. 3942-3950, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4GC00398E>

PEREZ, R. F. *et al.* One-step conversion of xylose to furfuryl alcohol on sulfated zirconia-supported Pt catalyst-Balance between acid and metal sites. **Catalysis Today**, v. 289, p. 273-279, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.003>

PHOLJAROEN, B. *et al.* Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 826-832, 2013.
[https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60260-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60260-6)

PI, Y. *et al.* Preparation of Activated Carbon-Based Solid Sulfonic Acid and Its Catalytic Performance in Biodiesel Preparation. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, p. 944398, 2022.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.944398>

PIRIYA, S.R. *et al.* Coconut shell derived ZnCl₂ activated carbon for malachite green dye removal. **Water Science & Technology**, v. 83, p. 1167-1182, 2021.
<https://doi.org/10.2166/wst.2021.050>

RACHAMONTREE, P. *et al.* Furfural: A sustainable platform chemical and fuel. **Applied Science and Engineering Progress**, v. 13, n. 1, p. 315-322, 2020.
<https://doi.org/10.14416/j.asep.2020.01.003>

RADIONOVA, M. V. *et al.* A comprehensive review on lignocellulosic biomass biorefinery for sustainable biofuel production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 3, p. 1481-1498, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.122>

RAJ, T. *et al.* Recent advances in commercial biorefineries for lignocellulosic ethanol production: current status, challenges and future perspectives. **Bioresource Technology**, v. 344, p.126292, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126292>

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 277-290, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.059>

RAUT, E. R.; THAKUR, M. A. B.; CHAUDHARI, A. R. Comparative study of preparation and characterization of activated carbon obtained from sugarcane bagasse and rice husk by using H₃PO₄ and ZnCl₂. **Materials Today: Proceedings**, v. 66, p. 1875-1884, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.413>

RECHNIA-GORĄCY, P.; MALAIKA, A.; KOZŁOWSKI, M.. Acidic activated carbons as catalysts of biodiesel formation. **Diamond and Related Materials**, v. 87, p. 124-133, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.05.015>

RESASCO, D. E. *et al.* Furfurals as chemical platform for biofuels production. In: ALBANESE, J. A. F.; PILAR RUIZ, M. **Solid Waste as a Renewable Resource: methodologies**. 1st edition. Boca Raton: CRC Press, 2015. ch.7, p. 103-144.

ROCHA, G. J. M. *et al.* Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n.1, p. 274-279, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.010>

ROCHA, P. D.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification. **Renewable Energy**, v. 143, p. 1710-1716, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.070>

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Production and Applications of Activated Carbons. *In*: SCHÜTH, F.; SING, K. S. W.; WEITKAMP, J. **Handbook of Porous Solids**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. ch. 24, p. 1766-1827. <https://doi.org/10.1002/9783527618286.ch24a>

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76-77, p. 271-294, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00049-9)

ROMO, J. E. *et al.* Conversion of sugars and biomass to furans using heterogeneous catalysts in biphasic solvent systems. **ChemCatChem**, v. 10, p. 4805-4816, 2018. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800926>

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. Cambridge: Academic Press, 1999. 467 p.

SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 30, n. 5, p. 279-291, 2003. <https://doi.org/10.1007/s10295-003-0049-x>

SAI, M. S. N.; DE, D.; SATYAVATHI, B. Sustainable production and purification of furfural from waste agricultural residue: An insight into integrated biorefinery. **Journal of Cleaner Production**, v. 327, p. 129467, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129467>

SAIRANEN, E.; KARINEN, R.; LEHTONEN, J. Comparison of solid acid-catalyzed and autocatalyzed C5 and C6 sugar dehydration reactions with water as a solvent. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 11, p. 1839-1850, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1350-1>

SAKA, C. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 21-24, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.020>

SÁNCHEZ-OLMOS, L. A. *et al.* Sulfonated char from waste tire rubber used as strong acid catalyst for biodiesel production. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 36, n. 2, p.

619-626, 2017. <https://doi.org/10.1002/ep.12499>

SANGSIRI, P.; LAOSIROPOJANA, N.; DAORATTANACHAI, P. Synthesis of sulfonated carbon-based catalysts from organosolv lignin and methanesulfonic acid: Its activity toward esterification of stearic acid. **Renewable Energy**, v. 193, p. 113-127, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.05.012>

SARAVANAN, A. *et al.* A comprehensive review on techno-economic analysis of biomass valorization and conversional technologies of lignocellulosic residues. **Industrial Crops and Products**, v. 200, p. 116822, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116822>

SARDELLA, F. *et al.* Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 253-260, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.06.026>

SATO, O. *et al.* Effect of extraction on furfural production by solid acid-catalyzed xylose dehydration in water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 144, p. 14-18, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.10.004>

SCHULTZ, J. *et al.* Sustainable activated carbon obtained as a by-product of the sugar and alcohol industry for removal of amoxicillin from aqueous solution. **Energy, Ecology and Environment**, v. 5, p. 433-443, 2020. <https://doi.org/10.1007/s40974-020-00173-3>]

SERGIENKO, R. *et al.* Nanographite structures formed during annealing of disordered carbon containing finely-dispersed carbon nanocapsules with iron carbide cores. **Carbon**, v. 47, n. 4, p. 1056 –1065, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.12.029>

SHABBIRAHMED, A. M. *et al.* Sugarcane bagasse into value-added products: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 62785–62806, 2022.

<https://doi.org/10.1007/s11356-022-21889-1>

SHEN, W.; LI, Z.; LIU, Y. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. **Recent Patents on Chemical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 27-40, 2008.

<https://doi.org/10.2174/2211334710801010027>

SILVA, A. C. **Síntese e caracterização de nanomateriais de carbono e suas aplicações na adsorção de contaminantes ambientais e como eletrodos em supercapacitores**. 2017. 98p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

SILVA, T. A. L. *et al.* Effect of Steam Explosion Pretreatment Catalysed by Organic Acid and Alkali on Chemical and Structural Properties and Enzymatic Hydrolysis of Sugarcane Bagasse. **Waste Biomass Valorization**, v. 9, p. 2191–2201, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12649-017->

[9989-7](#)

SING, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 603-619, 1985. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

SINGH, B. *et al.* Editorial: Emerging Feedstocks and Clean Technologies for Lignocellulosic Biofuel. **Frontiers in Energy Research**, v.10, p. 1–2, 2022. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.917081>

SOLOMONS, G. W. T.; FRYHLE, B. C. **Química Orgânica**. v. 1, 7 ed., Rio de Janeiro: LTC: 2002.

STOECKLI, H. F. Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. **Carbon**, v. 28, n. 1, p. 1-6, 1990. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(90\)90086-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(90)90086-E)

SUN, K.; JIANG, J. C. Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 4, p. 539-544, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.12.020>

ŚWIĄTEK, K. *et al.* Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Sugars and Furfurals Formation. **Catalysts**, v. 10, p. 437, 2020. <https://doi.org/10.3390/catal10040437>

TARAZANOV, S. *et al.* Assessment of the chemical stability of furfural derivatives and the mixtures as fuel components. **Fuel**, v. 271, p. 117594, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117594>

TAY, T.; UCAR, S.; KARAGÖZ, S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 481-485, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.011>

TERMVIDCHAKORN, C. *et al.* Dehydration of D-xylose to furfural using acid-functionalized MWCNTs catalysts. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 3, p. 035006, 2017. <https://dx.doi.org/10.1088/2043-6254/aa7234>

TETTEH, I. K.; ISSAHAKU, I.; TETTEH, A. Y. Recent advances in synthesis, characterization, and environmental applications of activated carbons and other carbon derivatives. **Carbon Trends**, v. 14, p. 100328, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2024.100328>

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. **Pure and Applied Chemistry**, v. 87 n. 9-10, p. 9-10, 2015.

<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

THUE, P. S. *et al.* Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 486, p. 163-175, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.070>

THUE, P. S. *et al.* Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride. Application for removal of nicotinamide and propranolol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, p. 122903, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122903>

TOMÉ, J. A. T. R. **Desenvolvimento do pré-tratamento por explosão com vapor da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol de segunda geração via hidrólise enzimática**. 2014. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2014.

TRAN, T. T. V. *et al.* Production of furan based biofuel with an environmental benign carbon catalyst. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 37, n. 4, p. 1455-1461, 2018.

<https://doi.org/10.1002/ep.12796>

UBANDO, A. T.; FELIX, C. B.; CHEN, W.-H. Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, v. 299, p. 122585, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122585>

VAN, K. L.; THI, T. T. L. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 24, n. 3, p. 191-198, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.05.012>

VAN, K. L.; THU, T. L. T. Preparation of pore-size controllable activated carbon from rice husk using dual activating agent and its application in supercapacitor. **Journal of Chemistry**, v. 2019, p. 1-11, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/4329609>

VIEIRA, C. F. S. **Seleção e melhoramento de leveduras capazes de fermentar pentoses através de engenharia evolutiva**. 2016. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

VLNIESKA, V. *et al.* Synthesis and Chemical Functionalization of Pseudo-Homogeneous Catalysts for Biodiesel Production—Oligocat. **Polymers**, v. 14, p. 19, 2022.

<https://doi.org/10.3390/polym14010019>

WANG, F. *et al.* Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 57, p. 247-280, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.060>

WANG, S.; NAM, H.; NAM, H. Preparation of activated carbon from peanut shell with KOH activation and its application for H₂S adsorption in confined space. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103683, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103683>

WANG, W. *et al.* Carbon-based solid acid derived from lignin and polyvinyl chloride for conversion of xylose and crop wastes to furfural. **Molecular Catalysis**, v. 524, p. 112329, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112329>

WANG, X. *et al.* Synthesis of sulfonated lignin-derived ordered mesoporous carbon for catalytic production of furfural from xylose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 187, p. 232-239, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.155>

WANG, Y. *et al.* Sulfonated Sporopollenin as an Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for Dehydration of d-Xylose and Xylan into Furfural. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 1, p. 392–398, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01780>

WANG, Y.-T.; FANG, Z.; ZHANG, F. Esterification of oleic acid to biodiesel catalyzed by a highly acidic carbonaceous catalyst. **Catalysis Today**, v. 319, p. 172–181, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.041>

WILSON, K. *et al.* Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 18 p. 2266-2270, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.043>

WIN, D. T. Furfural - gold from garbage. **AU Journal of Technology**, v. 8, n. 4, p. 185-190, 2005.

XINCHENG, T.; SHENGLI, N. Preparation of carbon-based solid acid with large surface area to catalyze esterification for biodiesel production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 69, p. 187-195, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.016>

XIONG, X. *et al.* Sulfonated biochar as acid catalyst for sugar hydrolysis and dehydration. **Catalysis Today**, v. 314, p. 52-61, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.034>

XU, H. *et al.* Conversion of xylose to furfural catalyzed by carbon-based solid acid prepared from pectin. **Energy & Fuels**, v. 35, p. 9961-9969, 2021.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00628>

YADAV, N.; YADAV, G.; AHMARUZZAMAN, MD. Biomass-derived sulfonated polycyclic aromatic carbon catalysts for biodiesel production by esterification reaction. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 17, n. 5, p. 143-1367, 2023. <https://doi.org/10.1002/bbb.2486>

YAKOUT, S. M.; EL-DEEN, G. S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, suppl. 2, p. S1155-S1162, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>

YAN, K. *et al.* Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 663-676, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.003>

YANG, T. *et al.* Efficient catalytic conversion of corn stover to furfural and 5-hydromethylfurfural using glucosamine hydrochloride derived carbon solid acid in γ -valerolactone. **Industrial Crops and Products**, v. 161, p. 113173, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113173>

YANG, X. *et al.* Solid acid catalyst derived from cotton for conversion of xylose and corn cob to furfural. **ChemistrySelect**, v. 7, p. e202203762, 2022. <https://doi.org/10.1002/slct.202203762>

YE, L. *et al.* Recent progress in furfural production from hemicellulose and its derivatives: Conversion mechanism, catalytic system, solvent selection. **Molecular Catalysis**, v. 515, p. 111899, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111899>

YONG, K. J. *et al.* Furfural production from biomass residues: Current technologies, challenges and future prospects. **Biomass & Bioenergy**, v. 161, p. 106458, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106458>

YUSUFF, A. S.; THOMPSON-YUSUFF, K. A.; PORWAL, J. Sulfonated biochar catalyst derived from eucalyptus tree shed bark: synthesis, characterization and its evaluation in oleic acid esterification. **RSC Advances**, v. 12, n. 17, p. 10237-10248, 2022. <https://doi.org/10.1039/D1RA09179D>

ZEITSCH, K. J. **The chemistry and technology of furfural and its many by-products.** Amsterdam: Elsevier, 2000.

ZHA, J. *et al.* Valorization of biomass to furfural by chestnut shell-based solid acid in methyl isobutyl ketone-water-sodium chloride system. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 194, p. 2021-2035, 2022. <https://doi.org/10.1007/s12010-021-03733-3>

ZHANG, B. *et al.* Catalytic performance and deactivation mechanism of a one-step sulfonated carbon-based solid-acid catalyst in an esterification reaction. **Renewable Energy**, v. 164, p. 824-832, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.076>

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

ZHANG, L. *et al.* Furfural production from biomass-derived carbohydrates and lignocellulosic residues via heterogeneous acid catalysts. **Industrial Crops and Products**, v. 98, p. 68-75, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.014>

ZHANG, L.; YU, H.; WANG, P. Solid acids as catalysts for the conversion of d-xylose, xylan and lignocellulosics into furfural in ionic liquid. **Bioresource technology**, v. 136, p. 515-521, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.054>

ZHANG, T. *et al.* Recent progress in direct production of furfural from lignocellulosic residues and hemicellulose. **Bioresource Technology**, v. 354, p. 127126, 2022a. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127126>

ZHANG, T. *et al.* Synthesis of sulfonated hierarchical carbons and their application on the production of furfural from wheat straw. **Molecular Catalysis**, v. 517, p. 112034, 2022b. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112034>

ZHANG, X.; TU, M.; PAICE, M.G. Routes to Potential Bioproducts from Lignocellulosic Biomass Lignin and Hemicelluloses. **Bioenergy Research**, v. 4, p. 246–257, 2011. <https://doi.org/10.1007/s12155-011-9147-1>

ZHANG, Z. *et al.* A low cost and highly efficient adsorbent (activated carbon) prepared from waste potato residue. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 49, p. 206-211, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.024>

ZHAO, X.-O. *et al.* Bioethanol from lignocellulosic biomass. In: BAI, F.-W. *et al.* **Biotechnology in China III: biofuels and bioenergy**. Berlin: Springer, 2012. ch. 2, p. 25-51. https://doi.org/10.1007/10_2011_129

ZHU, S. *et al.* Lignin-derived sulfonated porous carbon from cornstalk for efficient and selective removal of cationic dyes. **Industrial Crops and Products**, v. 159, p. 113071, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113071>

ZHU, Y. *et al.* Production of furfural from xylose and corn stover catalyzed by a novel porous carbon solid acid in γ -valerolactone. **RSC Advances**, v. 7, p. 29916-29924, 2017.
<https://doi.org/10.1039/C7RA03995F>