



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

LUDIMILA MARQUES SILVA

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO SULFONADO A PARTIR DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR PARA CONVERSÃO DE GLICOSE E CELOBIOSE À
HIDROXIMETILFURFURAL

Uberlândia - MG

2023

LUDIMILA MARQUES SILVA

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO SULFONADO A PARTIR DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR PARA CONVERSÃO DE GLICOSE E CELOBIOSE À
HIDROXIMETILFURFURAL

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

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

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Uberlândia - MG

2023

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

S586 2023	Silva, Ludimila Marques, 1987- Produção de carvão ativado sulfonado a partir do bagaço de cana-de-açúcar para conversão de glicose e celobiose à hidroximetilfurfural [recurso eletrônico] / Ludimila Marques Silva. - 2023. Orientador: Daniel Pasquini. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Biocombustíveis. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.250 Inclui bibliografia. 1. Biocombustível. I. Pasquini, Daniel, 1974-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós- graduação em Biocombustíveis. III. Título. CDU: 662.756
--------------	---

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:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 048, PPBGBIOCOM				
Data:	08 de dezembro de 2023	Hora de início:	08:00	Hora de encerramento:	10:30
Matrícula do Discente:	12112PGB002				
Nome do Discente:	Ludimila Marques Silva				
Título do Trabalho:	PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO SULFONADO A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA CONVERSÃO DE GLICOSE E CELOBIOSE À HIDROXIMETILFURFURAL				
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 com link meet.google.com/kwm-xvcg-jpw, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta pelos Professores Doutores: Anizio Marcio de Faria, da Universidade Federal de Uberlândia; Joyce Rover Rosa, da Universidade Estadual de Goiás; 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(a) 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):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

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

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 **Anizio Marcio De Faria, Professor(a) do Magistério Superior**, em 08/12/2023, às 10:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 08/12/2023, às 10:34, 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 **JOYCE ROVER ROSA, Usuário Externo**, em 08/12/2023, às 10:38, 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 **5029727** e o código CRC **8EB0DD18**.

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel Pasquini pelos ensinamentos e acompanhamento constante, que tornaram possível a conclusão desta tese.

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

Ao meu amigo Pablo que sempre teve disposto a me ajudar ouvindo minhas angústias de desespero e dividindo momentos alegres.

À Universidade Federal de Uberlândia e a todos os professores do curso de pós-graduação em Biocombustível, que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento deste trabalho, e ao Laboratório de pesquisa LABREPOL.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aplicações dos componentes provenientes da biomassa lignocelulósica.....	17
Figura 2: Estrutura monomérica da celulose.....	17
Figura 3: Estrutura molecular da celobiose.....	18
Figura 4: Componentes da hemicelulose.	19
Figura 5: Estrutura representativa de uma molécula de hemicelulose.....	20
Figura 6: Biorrefinaria destina a produção de derivados furânicos.	22
Figura 7: Estrutura química e propriedades físico-químicas do HMF.....	23
Figura 8: Esquema representativo da síntese do HMF.....	24
Figura 9: Mecanismo da síntese do HMF.	25
Figura 10: Rotas para obtenção de produtos químicos e combustíveis através do HMF.....	26
Figura 11: Diferentes catalisadores ácidos heterogêneos com sítios ácidos do Bronsted e Lewis.	29
Figura 12: Diferença entre um carvão comum e um carvão ativado	30
Figura 13: Grupos funcionais mais frequentes na superfície de carvões ativados.....	31
Figura 14: Processo de ativação química do carvão ativado.....	32
Figura 15: Etapa de produção de carvão ativado sulfonado.....	33
Figura 16: Obtenção do bagaço de cana-de-açúcar (BCA).....	35
Figura 17: Síntese do carvão ativado obtido pelo bagaço da cana.....	36
Figura 18: Sulfonação do Carvão ativado.....	37
Figura 19: Esquema da produção do HMF.	40
Figura 20: Curvas de isoterma de adsorção para os carvões ativados (A) NiCl_2 ; (B) ZnCl_2 antes e após sulfonação.....	47
Figura 21: Micrografias eletrônicas de varredura/EDS do carvão ativado com NiCl_2	49
Figura 22: Micrografias eletrônicas de varredura/EDS do carvão ativado com NiCl_2 após sulfonação.....	49
Figura 23: Micrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado com ZnCl_2	50
Figura 24: Micrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado com ZnCl_2 após sulfonação.....	50
Figura 25: Curvas termogravimétricas obtidas para os carvões ativados NiCl_2 antes e após sulfonação (A) atmosfera inerte; (B) atmosfera oxidante.	52
Figura 26: Curvas termogravimétricas obtidas para os carvões ativados ZnCl_2 antes e após sulfonação (A) atmosfera inerte; (B) atmosfera oxidante.	53

Figura 27: Espectro Raman para as amostras de carvão ativado (A) ZnCl_2 ; (B) NiCl_2 antes e após a sulfonação.....	54
Figura 28: Difratoogramas dos carvões ativados antes e após sulfonação.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estudos da produção de HMF.	27
Tabela 2: Condições de preparação dos diferentes carvões ativados.	36
Tabela 3: Catalisadores e açúcares utilizados para conversão do 5- HMF.	41
Tabela 4: Fatores e níveis utilizados no Planejamento Fatorial.	41
Tabela 5: Matriz de planejamento fatorial para a otimização das condições reacionais para produção de HMF a partir da glicose e celobiose.	42
Tabela 6: Rendimentos dos processos de produção (Rp) e sulfonação do carvão ativado (Rs) a partir do bagaço de cana-de-açúcar.	45
Tabela 7: Caracterização morfológica obtida por ASAP.	46
Tabela 8: Posição das bandas e razão de intensidade da banda D/banda G para amostras de carvão ativado antes e após sulfonação.	55
Tabela 9: Composição química elementar dos CAs antes e após sulfonação.	57
Tabela 10: Fórmulas moleculares mínimas para os carvões ativados antes e após sulfonação.	58
Tabela 11: Concentração de grupos sulfônicos e acidez total determinados pela capacidade de troca iônica dos materiais.	59
Tabela 12: Conversão de glicose e rendimento de HMF para diferentes carvões ativados sulfonados.	60
Tabela 13: Conversão de glicose e rendimento de 5HMF para diferentes carvões ativados sulfonados.	63
Tabela 14: Conversão de celobiose e rendimento de 5-HMF para diferentes carvões ativados sulfonados.	64
Tabela 15: Investigações recentes presentes na literatura, que empregaram diversas fontes para a produção de HMF.	65

LISTA DE SIGLAS

AFD – Ácido 2,5-furanodicarboxílico

BCA – Bagaço de cana de açúcar

BET – Adsorção física de nitrogênio

CA - Carvão ativado

CA-S – Carvão ativado sulfonado

CAs - Carvões ativados

CCD – detector de silício, multicanal, e sensível à luz UV, visível e infravermelho próximo

CTI – Capacidade de troca iônica

DRX – Difração de Raio -X

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X

FA - Furfural

HMF – Hidroximetilfurfural

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PDA – Detector de arranjo de diodos

PEF – furanoato de polietileno

PET – tereftalato de polietileno

RID – Detector de índice de refração

TGA – Análise termogravimétrica

RESUMO

A importância de novas técnicas de catalisadores heterogêneos para obtenção de compostos furânicos é fundamental na busca por fontes renováveis de energia e produtos químicos sustentáveis. A síntese de açúcares C6 a partir de biomassa lignocelulósica tem despertado considerável interesse na comunidade científica, devido à capacidade desses compostos de servirem como moléculas plataforma na obtenção de uma variedade de produtos químicos substitutos aos derivados fósseis. Nesse contexto, investigou-se a viabilidade da produção de hidroximetilfurfural (HMF) por meio da desidratação de celobiose e glicose utilizando catalisadores heterogêneos à base de carvão ativado sulfonado. Os carvões ativados foram preparados a partir de bagaço de cana-de-açúcar impregnado com soluções de ZnCl_2 e NiCl_2 , seguido de carbonização em uma mufla a 550 °C por 3 horas sob atmosfera de nitrogênio. A sulfonação foi realizada diretamente com ácido sulfúrico (98%), utilizando uma relação líquida de 1:10 sob refluxo a 160 °C por 2 horas para o catalisador CA/ NiCl_2 e a 217°C por 4 horas para o catalisador CA/ ZnCl_2 . Os catalisadores foram caracterizados por técnicas de adsorção de nitrogênio (B.E.T), espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), análise elementar e capacidade de troca iônica. Os resultados demonstraram a obtenção de carvão ativado com uma elevada área superficial ($1.100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), e após o processo de sulfonação, o catalisador CA-S/ NiCl_2 apresentou a maior concentração de grupos sulfônicos inseridos na matriz carbônica. As reações de desidratação da celobiose e glicose para a obtenção de 5-HMF foram otimizadas considerando como variáveis o tempo de reação de 60, 120 e 180 horas, e temperatura de 140°C, 160°C e 180°C. O catalisador CA-S/ ZnCl_2 demonstrou um rendimento e seletividade superiores (70,69% e 72,87%, respectivamente) em comparação a diferentes catalisadores ácidos reportados na literatura. Por fim, destaca-se que os catalisadores ácidos desenvolvidos neste estudo surgem como alternativas promissoras para aplicação em diversas rotas catalíticas ambientalmente mais seguras, visando a obtenção de produtos químicos de alto valor agregado como substitutos aos derivados de combustíveis fósseis.

Palavras-chaves: 5-HMF; desidratação celobiose; glicose; biomassa; catalisadores heterogêneos.

ABSTRACT

The importance of new heterogeneous catalyst techniques to obtain furanic compounds is fundamental in the search for renewable sources of energy and sustainable chemical products. The synthesis of C6 sugars from lignocellulosic biomass has aroused considerable interest in the scientific community, due to the ability of these compounds to serve as platform molecules to obtain a variety of chemical substitutes for fossil derivatives. In this context, the feasibility of producing hydroxymethylfurfural (HMF) through the dehydration of cellobiose and glucose using heterogeneous catalysts based on sulfonated activated carbon was investigated. Activated carbons were prepared from sugarcane bagasse impregnated with ZnCl_2 and NiCl_2 solutions, followed by carbonization in a muffle furnace at 550 °C for 3 hours under a nitrogen atmosphere. Sulfonation was carried out directly with sulfuric acid (98%), using a liquid ratio of 1:10 under reflux at 160 °C for 2 hours for the CA/ NiCl_2 catalyst and at 217 °C for 4 hours for the CA/ ZnCl_2 catalyst. The catalysts were characterized by nitrogen adsorption techniques (B.E.T), Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), elemental analysis and ion exchange capacity. The results demonstrated the obtaining of activated carbon with a high surface area (1,100 m². g⁻¹), and after the sulfonation process, the CA-S/ NiCl_2 catalyst presented the highest concentration of sulfonic groups inserted in the carbon matrix. The dehydration reactions of cellobiose and glucose to obtain 5-HMF were optimized considering the reaction time of 60, 120 and 180 hours, and temperature of 140°C, 160°C and 180°C as variables. The CA-S/ ZnCl_2 catalyst demonstrated superior yield and selectivity (70.69% and 72.87%, respectively) compared to different acid catalysts reported in the literature. Finally, it is highlighted that the acid catalysts developed in this study appear as promising alternatives for application in several environmentally safer catalytic routes, aiming to obtain chemical products with high added value as substitutes for those derived from fossil fuels.

Keywords: 5-HMF; cellobiose dehydration; glucose; biomass; heterogeneous catalysts.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
	2.1 Objetivo Geral	13
	2.2 Objetivos Específicos	13
3	JUSTIFICATIVA.....	14
4	REFERENCIAL TEÓRICO	15
	4.1 Cana-de-açúcar	15
	4.2 Biomassa celulósica	16
	4.2.1 Celulose	17
	4.2.2 Hemiceluloses	19
	4.2.3 Lignina	20
	4.3 Derivados furânicos	21
	4.3.1 5-HMF: rotas de obtenção e aplicações	22
	4.3.2 Catalisadores para síntese de hidroximetilfurfural	26
	4.3.3 Catalisadores heterogêneos para síntese de 5- HMF	28
	4.4 Carvão ativado	29
	4.4.1 Produção de carvão ativado	32
	4.4.2 Carvões ativados sulfonados	33
5	METODOLOGIA	35
	5.1 Biomassa lignocelulósica	35
	5.2 Síntese do carvão ativado (CA).....	35
	5.3 Sulfonação do carvão ativado	37
	5.4 Caracterização dos catalisadores heterogêneos	38
	5.4.1 Adsorção física do nitrogênio	38
	5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS).....	38
	5.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	39
	5.4.4 Espectroscopia de Raman	39
	5.4.5 Difração de Raios-X (DRX)	39
	5.4.6 Capacidade de troca iônica (CTI)	39
	5.5 Reações de desidratação de Celobiose e Glicose	40
	5.6 Determinação de Celobiose, Glicose e Composto furânico	44
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
	6.1 Rendimento do processo de carbonização e sulfonação	45
	6.2 Propriedades texturais	46

6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura/ EDS	48
6.3.1 <i>CA/NiCl₂</i>	48
6.3.2 <i>CA/ZiCl₂</i>	50
6.4 Análise Termogravimétrica	51
6.5 Espectroscopia Raman	53
6.6 Difração de Raios-X (DRX)	55
6.7 Análise elementar	57
6.8 Capacidade de troca iônica	59
6.9 Conversão da Glicose e Celobiose em 5 HMF	60
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

A produção de biocombustíveis oriundas da biomassa, em escala global, tem somado esforços nacionais e internacionais para mitigar as emissões de gases potencializadores do efeito estufa, por representar uma alternativa renovável em relação ao uso de combustíveis fósseis (RODRIGUES; JULIANI, 2013). A biomassa tem uma das principais composições necessárias para que seja o principal promissor a substituir os combustíveis fósseis. Tal quanto, a biomassa também é a única fonte de carbono orgânico obtido de forma sustentável que tem utilidade para a produção de insumos químicos (SOUZA et al., 2016).

A biomassa lignocelulósica, é estruturada entre três principais componentes: celulose, hemicelulose e lignina e aparecem em diferentes percentuais para distintas biomassas (ZANELLA, 2018). Por ter uma riqueza extraordinária em açúcares fermentescíveis, é possível através da biomassa da cana-de-açúcar (a principal biomassa do Brasil) ter a geração de energia, além de produzir etanol, cenário no qual o Brasil é pioneiro. Contudo, a biomassa possui diversas aplicações além da produção da cogeração de energia nas indústrias e de etanol, como compostos também químicos, polímeros, resinas, dispersantes, solventes, filmes, materiais isolantes, dentre outros (CASTRO, 2021).

Outra utilização da biomassa é na possibilidade de produção de carvão ativado. O carvão ativado derivado de biomassa destaca-se como um material de grande importância devido às suas propriedades únicas e sua origem renovável. Este tipo de carvão, produzido a partir de fontes lignocelulósicas, apresenta uma estrutura porosa significativa, proporcionando uma área superficial elevada e uma distribuição de porosidade adequada para diversas aplicações. Além disso, a funcionalização sulfônica confere ao material propriedades ácidas, tornando-o um catalisador heterogêneo eficaz em reações de conversão de biomassa e na síntese de compostos de interesse industrial, como os furânicos, em particular o HMF. A utilização do carvão ativado sulfonado a base de biomassa não apenas contribui para a redução da dependência de recursos não renováveis, mas também promove uma abordagem mais sustentável e ambientalmente consciente na produção de materiais catalíticos de alto desempenho (SOUZA, 2018).

A catalise heterogênea utilizando carvão ativado representa uma área de intensa pesquisa devido às suas propriedades únicas. Essas características o tornam um excelente suporte catalítico para diversas reações químicas. Na catalise heterogênea, a reação química ocorre nos sítios ativos presentes na superfície do catalisador, e a escolha do tipo de fase ativa e do suporte catalítico, bem como o método de obtenção do catalisador, pode influenciar significativamente nas propriedades e na eficácia do processo. Nesse contexto, a obtenção do

5-HMF emerge como uma aplicação promissora da catalise heterogênea com carvão ativado. Estudos têm demonstrado que o carvão ativado sulfonado, em particular, mostra-se altamente eficaz como catalisador heterogêneo para essa reação. A funcionalização sulfônica do carvão ativado confere propriedades ácidas à sua superfície, facilitando a desidratação de açúcares, como a celobiose e a glicose, para a formação do composto furânico em questão. Assim, a utilização de carvão ativado sulfonado como catalisador heterogêneo representa uma perspectiva promissora na obtenção eficiente e sustentável do 5-HMF, um importante intermediário na produção de diversos produtos químicos de valor agregado (BERTOLDI, 2015; SCHMAL, 2011).

Tendo essas prerrogativas, o presente trabalho busca avaliar a produção de compostos furânicos a partir de açúcares C₆, utilizando carvão ativado sulfonado como catalisador. Dada a importância do 5-HMF supracitado e a importância da utilização da biomassa, seu tratamento e os compostos químicos oriundos dos mesmos, fica justificada a execução de tal pesquisa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a produção de 5-HMF a partir da reação de desidratação de celobiose e glicose utilizando catalisadores heterogêneos a base de carvão ativado sulfonado.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir carvões ativados a partir do bagaço de cana-de-açúcar pelo método de ativação química com cloreto de níquel (NiCl_2) e cloreto de zinco (ZnCl_2);
- Realizar o processo de sulfonação dos carvões ativados utilizando ácido sulfúrico 98%
- Caracterizar físico-quimicamente os carvões ativados antes e após o processo de sulfonação, utilizando as técnicas de capacidade de troca iônica, análise elementar, análise termogravimétrica (TGA), difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X (MEV-EDS), adsorção física de nitrogênio (BET) e espectroscopia Raman.
- Avaliar os efeitos do processo de sulfonação nas propriedades físico-químicas dos carvões ativados;
- Determinar a conversão da celobiose e glicose, rendimento e seletividade de compostos furânicos após a reação de desidratação que será otimizada considerando como variáveis independentes, o tempo de reação e temperatura.

3 JUSTIFICATIVA

A indústria sucroalcooleira é uma das principais atividades agrícolas do Brasil e de muitos outros países tropicais. O bagaço de cana-de-açúcar, um subproduto dessa indústria, é uma fonte abundante de biomassa que geralmente é subutilizada ou descartada. Transformar o bagaço em produtos químicos de alto valor, como o HMF, contribui para o reaproveitamento e beneficiamento de resíduos e redução do impacto ambiental (GANDINI, 2011; SOUZA, 2018).

O HMF é um intermediário valioso para a produção de uma variedade de produtos químicos, incluindo bioplásticos e biocombustíveis avançados. A pesquisa sobre a produção eficiente de HMF a partir de biomassa pode impulsionar a transição para uma economia mais sustentável, com substituição de produtos derivados do petróleo por alternativas renováveis. O uso de catalisadores heterogêneos para a sua obtenção, é de grande valia, devido à sua reutilização e eficiência em processos catalíticos. A investigação sobre os catalisadores adequados e otimização das condições de reação pode melhorar a eficiência da conversão do bagaço de cana em HMF, tornando o processo economicamente viável, tendo em vista todas as problemáticas envolvendo os catalisadores homogêneos (SANTOS et al., 2013).

A utilização de catalisadores heterogêneos se destaca como uma abordagem altamente promissora. Em particular, o carvão ativado sulfonado emerge como um catalisador heterogêneo de grande potencial. Sua estrutura porosa e a funcionalização sulfônica conferem propriedades ácidas à sua superfície, tornando-o possível a desidratação de açúcares para a produção de HMF. Além disso, sua capacidade de reutilização e eficiência em processos catalíticos proporcionam uma abordagem sustentável para a obtenção do composto a partir do bagaço de cana-de-açúcar (COSTA, 2015; SCHMAL, 2011).

Portanto, este estudo visa contribuir para a pesquisa e desenvolvimento de um processo eficiente e sustentável para a produção de HMF a partir do bagaço de cana-de-açúcar utilizando catalisadores heterogêneos, com foco especial no carvão ativado sulfonado. Os benefícios econômicos, ambientais e tecnológicos dessa abordagem são evidentes e justificam plenamente a realização desta pesquisa. Além disso, os resultados obtidos podem ter implicações significativas no contexto da transição global para uma economia mais verde e sustentável.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma espécie de gramínea e seu potencial variável e complexo ainda tem uma alta capacidade de ser explorado por além daquilo que conhecemos. Sendo de origem asiática e pertencente a uma das maiores e mais importantes famílias de angiospermas, existem cinco variedades de cana-de-açúcar, que apresentam características distintas em termos de composição, desenvolvimento e requisitos de solo e, portanto, apresentam vantagens e desvantagens específicas (GEHLEN, 2013).

Segundo o quarto levantamento de 2020, seguindo o boletim da safra de cana-de-açúcar da Companhia Nacional de Abastecimento, na safra de 2021/2022, produziu-se 527,8 mil toneladas. O crescimento de 1,8% em relação a 2019/2020 foi visto com grandes entusiasmos, por se tratar de um período com oscilações climáticas notáveis durante a produção. Já a primeira projeção para a safra 2023/24 indica um aumento na produção de cana-de-açúcar em comparação com a safra anterior. Prevê-se um crescimento de 4,4% em relação à safra 2022/23, resultando em uma produção total de 637,1 milhões de toneladas de cana-de-açúcar. Para atingir essa marca, o país planeja alocar 8.410,3 mil hectares de terra para o cultivo de cana-de-açúcar, com uma estimativa média de rendimento de 75.751 kg por hectare. (CONAB, 2022); (CONAB, 2023).

Sendo o açúcar um dos principais produtos do agronegócio brasileiro, junto com o etanol, se almeja um aumento ano após ano da produção de cana-de-açúcar no país. Sendo assim, a biomassa da cana também possui um volume expressivo, visto que advém de um dos produtos que é foco de produção no país. Nota-se, portanto, que a utilização da biomassa da cana-de-açúcar pode ser uma grande aliada dos processos químicos, frente a sua alta disponibilidade (MITSUHARA, 2021).

O bagaço é o subproduto gerado durante o processo de extração do caldo da cana-de-açúcar. Tradicionalmente, no Brasil, os resíduos de biomassa são queimados diretamente para gerar eletricidade. Referentes aos dados da safra 2018/2019, o bagaço do setor agroindustrial brasileiro de cana-de-açúcar é estimado em aproximadamente 615 milhões de toneladas (71.326 kg / ha). Como resultado, uma grande quantidade de resíduo lignocelulósico é gerada a partir dessa commodity, a saber, aproximadamente 240 kg de bagaço bruto com teor de umidade de 50% por tonelada de cana-de-açúcar (BAËTA et al., 2016).

4.2 Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica inclui todos os materiais derivados de plantas, de florestas primordiais ou plantações; resíduos sólidos urbanos, colheitas e seus resíduos como casca e galhos, bagaço e palha; cascas de arroz, caules de milho e espigas de milho ou cascas de café, palha de trigo, dentre outros; também é incluso os resíduos da indústria de madeira e papel, tal como esterco de ruminantes, entre outros. A biomassa lignocelulósica se constitui como uma fonte biológica renovável de maior abundância no planeta, assim como também sendo uma fonte natural e de baixo custo. Tais especificidades fazem com que a mesma tenha uma gama admirável de aplicações possíveis (SANTOS, 2013).

Normalmente a destinação desses materiais lignocelulósicos não é muito elevada, além da responsabilidade ambiental, também significa a perda do potencial de produção de energia. Como o Brasil é um dos países que mais exportam produtos agrícolas, a quantidade de resíduos nos setores agrícola e agroflorestal é alta. Essa biomassa residual tem uma boa disponibilidade em boas condições de limpeza e em volume bastante expressivo (BAÊTA et al., 2016).

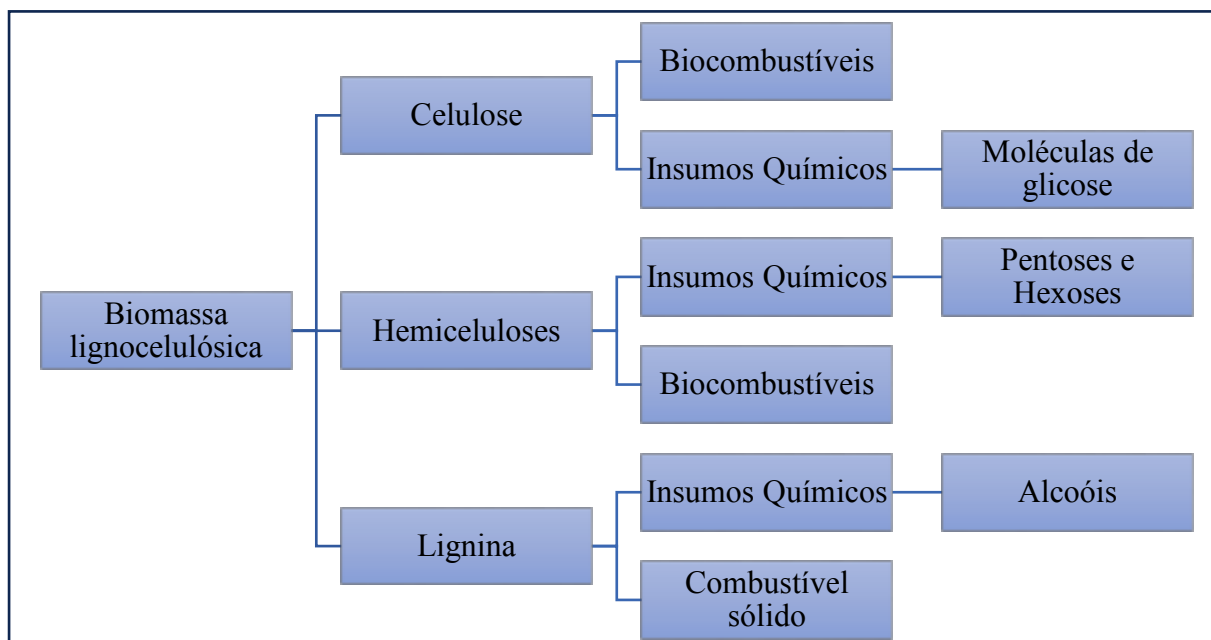
Em comparação com os combustíveis fósseis, a produção de biomassa para energia renovável produz empregos e possui um custo bem menor de investimento por posto de trabalho. Ademais, distribui a produção na região, tem um balanço energético nulo do carbono, significando um menor grau de poluição da atmosfera e economiza recursos não renováveis. Citadas tais vantagens, é necessário pontuar que o uso da biomassa deve ocorrer de forma sustentável, assim tendo definidas as técnicas de manejo e cultivo para que não se torne uma concorrente da agricultura (OLIVEIRA, 2014).

O bagaço de cana-de-açúcar, 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). Diante da composição química desta biomassa lignocelulósica, seu processamento em um sistema de biorrefinaria permite a obtenção de biocombustíveis como o etanol de 2º 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 (KOHLI; PRAJAPATI; SHARMA, 2019).

A biomassa lignocelulósica tem uma riqueza notável quanto a disponibilidade de carbono renovável, podendo ser convertida em bioprodutos, seja por meio da pirólise em alta temperatura, por processos catalíticos de baixa temperatura ou até mesmo por rotas biológicas. Existe uma variedade muito grande de produtos a serem extraídos da lignocelulose, como o

etilenoglicol, propilenoglicol, ácido glutárico, ácido succínico, furfural aromático e com um rendimento médio próximo a 65%. As oportunidades e a variedade de produtos que podem ser obtidos a partir da biomassa residual são vastas (Figura 1). Investimentos mais significativos poderiam estimular o crescimento em diversos setores, incluindo a indústria química, a álcoolquímica e a fabricação de bioplásticos sustentáveis, entre outros (SOUZA, 2018).

Figura 1: Aplicações dos componentes provenientes da biomassa lignocelulósica.

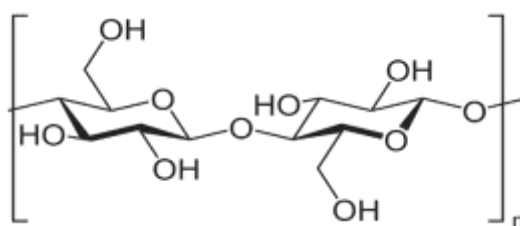


Fonte: Adaptação de Souza (2018).

4.2.1 Celulose

O homopolímero celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$, como ilustra na Figura 2, é o composto orgânico natural mais abundante do planeta e é encontrada em espécies vegetais superiores como árvores (representa cerca de 40 a 60% da parede celular das plantas), no bagaço de cana (sendo relatado na literatura teores entre 32 e 47%) e em organismos primitivos como algas marinhas e bactérias (MEIGHAN, 2016); (LIMA, 2018)

Figura 2: Estrutura monomérica da celulose.

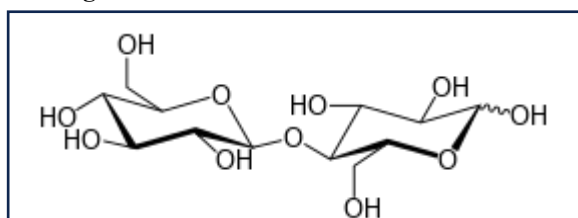


Fonte: O autor.

Se trata de um polímero linear (não ramificado), sua estrutura pode ser classificada em três níveis organizacionais. O primeiro é definido pela sequência de resíduos β -D-glicopiranosídicos unidos por ligações covalentes, formando o homopolímero de anidroglicose com ligações β - (1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas (posição equatorial), tendo o dímero celobiose como unidade monomérica básica de repetição (SANTOS, 2013); (PASQUINI, 2004); (AGBOR et al., 2011); (SANTOS, 2017). O segundo nível descreve a conformação molecular, isto é, a organização espacial das unidades repetitivas, e é caracterizada pelas distâncias das ligações e respectivos ângulos, bem como pelas ligações de hidrogênio intramoleculares. O terceiro nível define a associação das moléculas, formando-se agregados com determinada estrutura cristalina. Esses agregados conferem elevada resistência à tensão, tornando a celulose insolúvel em água e em grande número de outros solventes (SANTOS, 2013); (MEIGHAN, 2016).

A molécula de celobiose (Figura 3) pode ser obtida a partir da hidrólise da celulose, que não é 100% convertida à glicose como produto de referência. Há grande interesse em desenvolver rotas para obtenção de glicose como produto, pois esta molécula pode ser inserida em plataformas bioquímicas e termoquímicas para a produção de biocombustíveis e/ou bioprodutos (QUITETE et al., 2013).

Figura 3: Estrutura molecular da celobiose.



Fonte: Cabiac et al., (2011).

Tem sido relatado na literatura que sólidos com sítios ácidos de Bronsted podem catalisar a hidrólise da celobiose. Os critérios de desempenho para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos em pequena escala para esta reação são basicamente alta atividade e seletividade em relação à glicose. Em escala industrial, outros aspectos devem ser considerados, como a estabilidade do catalisador em condições de hidrólise, seu ciclo de vida e a possibilidade de regeneração. (QUITETE, et al., 2013)

Dois monômeros de glicose adjacentes, na estrutura da celulose, são ligados pela eliminação de uma molécula de água e esta ligação dá origem à celobiose. A cadeia de celulose pode conter até 10.000 a 15.000 unidades de glicose, (SANTOS, 2017) que podem formar estirpes ou fibrilas devido à formação de ligações de hidrogênio entre cadeias de polímero que

geram estruturas recalcitrantes (TRAVAINI et al., 2016); (LIMA, 2018).

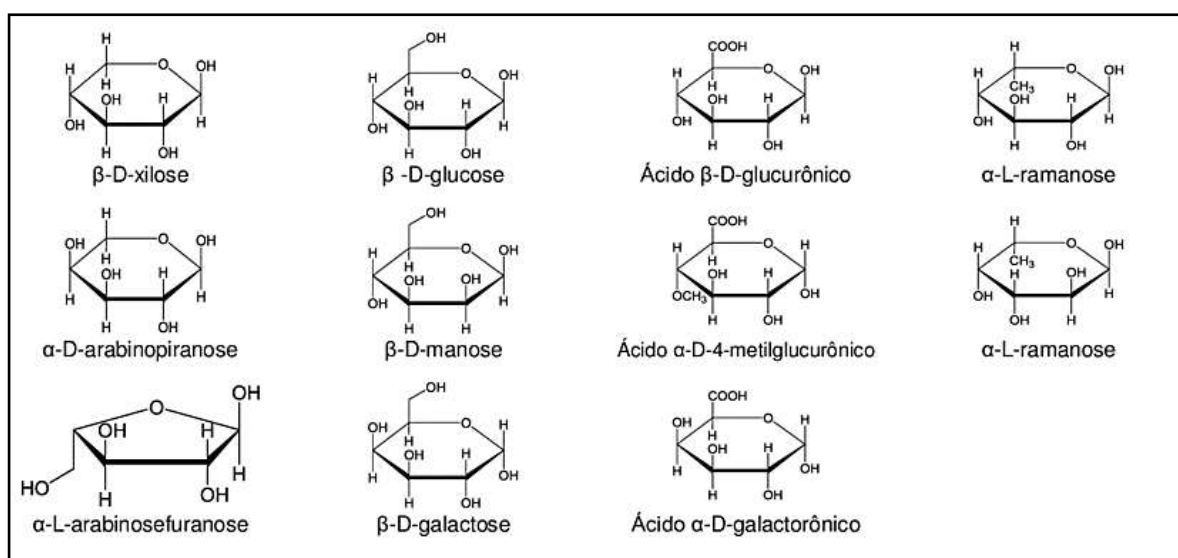
A estrutura da celulose é formada por regiões cristalinas altamente ordenadas e por regiões amorfas que apresentam pouca organização (TURUMTAY, 2015). As regiões cristalinas e amorfas são mantidas por ligações de hidrogênio e pelas forças de Van der Waals, no entanto, na parte amorfa existem torções que alteram o arranjo ordenado da celulose. Sua forma depende da origem do material da parede celular e de como ele foi obtido (SANTOS, 2017); (BRIENZO et al., 2016; (SANTOS et al., 2013).

4.2.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são uma classe de polissacarídeos muito abundantes na matéria vegetal. Cerca de 20 % a 30 % da composição do vegetal são as hemiceluloses (OGEDA, 2010). Diferentemente das celulosas, as hemiceluloses não constituem um grupo único, mas sim uma classe de compostos macromoleculares distintos (MARABEZI, 2009). As hemiceluloses são macromoléculas compostas por diferentes monômeros.

Na Figura 4 são apresentados os diferentes exemplos de monômeros que podem compor as hemiceluloses, entretanto é possível encontrar outros monômeros, além dos citados compondo as cadeias de hemiceluloses (OGATA, 2013).

Figura 4: Componentes da hemicelulose.

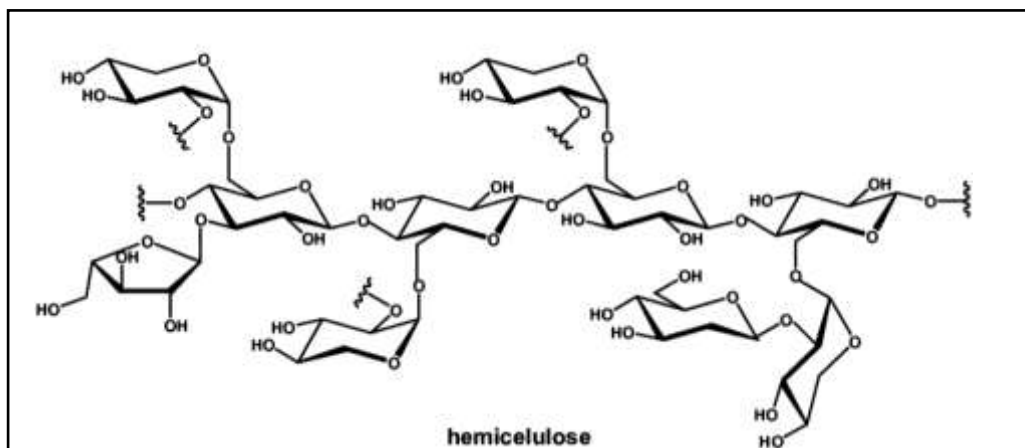


Fonte: Ogata (2013).

Representando até 35 % da massa do material lignocelulósico, a hemicelulose é uma classe de carboidratos com composição e estrutura variáveis de acordo com o tipo de planta. Mais especificamente, hemiceluloses são polissacarídeos de estrutura amorfa com cadeia

ramificada (Figura 5) e podem conter pentoses (β -D-xilose, α -L-arabinose), hexoses (β -D-manose, β -D-glicose, α -D-galactose) e ácidos urônicos. Além disso, grupos hidroxilas nos açúcares, podem ser parcialmente substituídos por grupos acetila (TRAJANO et al., 2013) (GÍRIO et al., 2010). Devido à estas características, hemiceluloses oferecem menor resistência à conversão do que a celulose.

Figura 5: Estrutura representativa de uma molécula de hemicelulose.



Fonte: Ebringerová, 2005.

Na parede celular vegetal, as cadeias de hemicelulose interagem com as fibrilas de celulose formando ligações não-covalentes. Deste modo, as microfibrilas de celulose estão inseridas em uma matriz de hemiceluloses (DAVISON et al., 2013). Hemiceluloses não são capazes de formar microfibrilas devido à suas ramificações e modificações estruturais (COSGROVE, 2005). No bagaço de cana-de-açúcar, hemiceluloses são compostas por um suporte de xilana onde outros grupos, como ácido glicurônico e arabinose, se ligam (SAAVEDRA et al., 1989).

Hemiceluloses são utilizadas na produção de enzimas, produtos de fermentação como solventes, ração para animais, revestimentos, adesivos, remédios, aditivos plásticos, impressões têxteis e nano partículas (GUERRIERO et al., 2013).

4.2.3 Lignina

Lignina é uma complexa macromolécula polifenólica tridimensional que se liga à hemicelulose e envolve parcialmente os polissacarídeos e as microfibrilas de celulose na parede celular de plantas. Pode-se dizer que a lignina é um material físico e quimicamente heterogêneo, formado por várias combinações de p-hidroxifenil, guaiacil e siringil (HATAKEYAMA et al.,

2019). Pode ser considerada como um resíduo na indústria do papel, sendo utilizada em produtos de baixo valor (KANG et al., 2018).

A lignina proporciona suporte mecânico e elástico, facilita o transporte de água e nutrientes pela planta e dificulta a entrada de patógenos microbianos (DAVISON et al., 2013). Nota-se que é mais abundante em plantas menos lenhosas, garantindo maior resistência à ataques contra sua integridade estrutural (PALONEN, 2004). Tal resistência é um dos maiores obstáculos para o aumento da acessibilidade à celulose, pois a lignina atua como uma barreira física e química para a ação de enzimas celulolíticas (LU et al., 2002). Além da remoção da lignina, estudos abordaram esse problema tentando impedir a ligação das celulasas com a lignina através de lavagem do material ou pela adição de sulfito na reação, formando lignossulfato (WANG et al., 2015).

Apesar de não ser desejável em processos de conversão da celulose, pois bloqueia o acesso à celulose, a lignina pode ser utilizada na produção de aditivos de cimento, antioxidantes, nano tubos de carbono, resinas, aditivos de combustíveis, lubrificantes, emulsificantes, floclulantes, dispersantes, tintas, corantes e graxas (GUERRIERO et al., 2016).

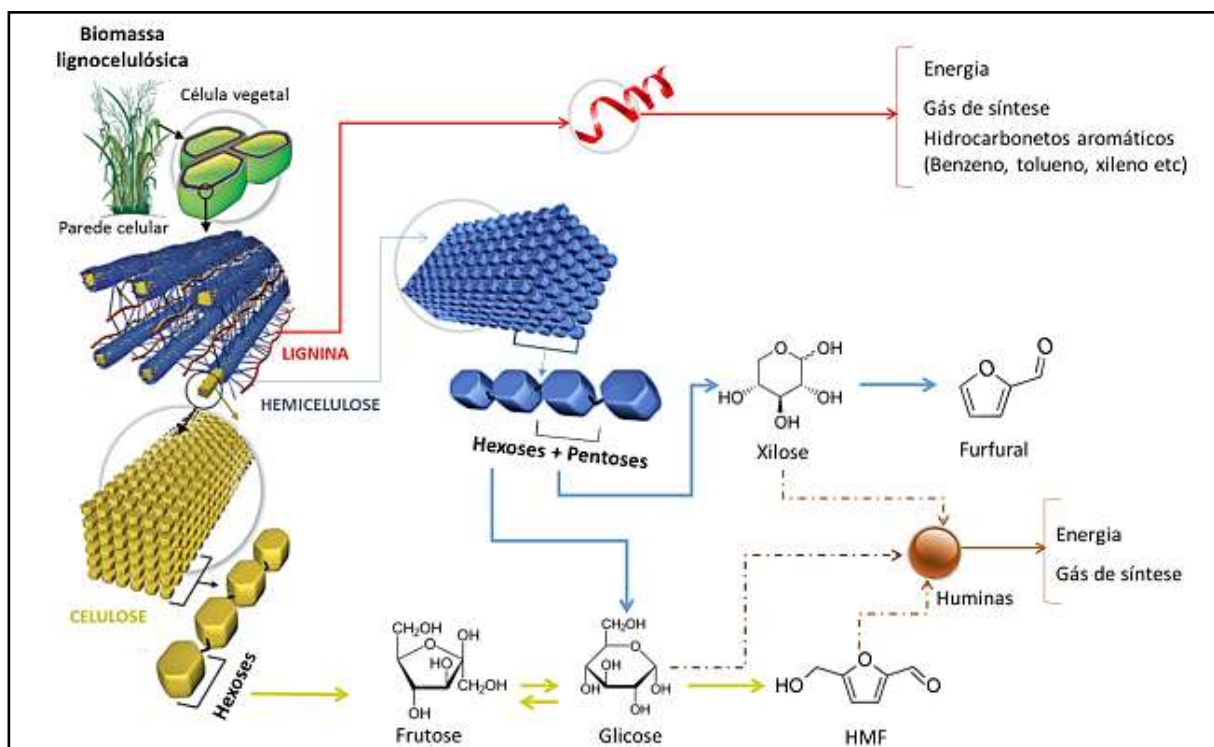
4.3 Derivados furânicos

Embora a área da Química Verde esteja crescendo exponencialmente, é crucial realizar pesquisas mais aprofundadas sobre os métodos de processamento da biomassa lignocelulósica para tornar viável a aplicação em larga escala de tecnologias mais sustentáveis. Isso não deve permanecer apenas como uma visão distante. Especialmente, é necessário focar no desenvolvimento de métodos que integrem a etapa de fracionamento da matriz lignocelulósica com a hidrólise da celulose e hemicelulose, tornando todo o processo economicamente viável. Dentro desse contexto de substituição de derivados petroquímicos por compostos derivados da biomassa, destaca-se a produção de compostos furânicos. Esses compostos podem ser obtidos a partir da biomassa e possuem propriedades comparáveis às dos derivados petroquímicos, tornando-os componentes essenciais para o funcionamento das biorrefinarias (CROCKER; ANDREWS, 2010).

Os derivados furânicos (Figura 6) pertencem a uma família de compostos orgânicos que apresentam uma estrutura aromática heterocíclica, caracterizada por um anel de cinco membros composto por quatro grupos CH e um átomo de oxigênio. Assim como os açúcares e os terpenos, esses compostos são considerados monômeros naturais e desempenham um papel de grande relevância econômica no desenvolvimento de substâncias sustentáveis. Atualmente, os

compostos dessa classe são amplamente utilizados em diversos setores, incluindo a química fina, a indústria petroquímica, o campo farmacêutico e a fabricação de materiais (GANDINI, 2011).

Figura 6: Biorrefinaria destina a produção de derivados furânicos.



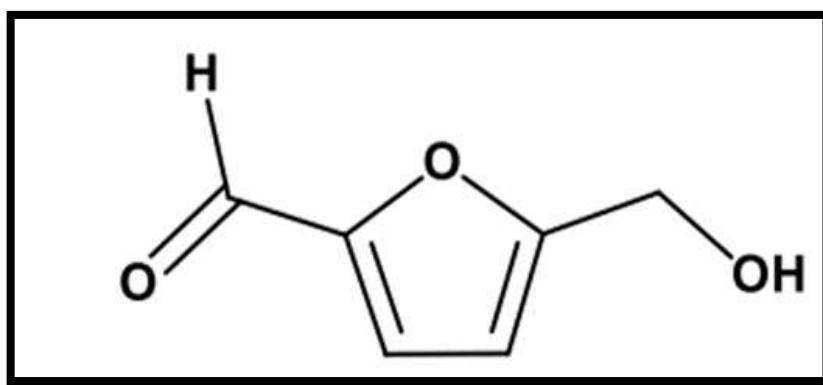
Fonte: Adaptação de Santos et al., (2012).

A primeira geração de derivados furânicos, que inclui o furfural e o 5-hidroximetilfurfural, foi identificada no início do século passado, especificamente em 1997, por meio da desidratação de açúcares com cinco ou seis carbonos. Esse processo é amplamente reconhecido atualmente. Esses compostos têm grande importância como precursores de diversos monômeros, o que possibilita a criação de uma ampla gama de estruturas macromoleculares associadas a materiais com diversas propriedades e aplicações. No entanto, é importante destacar que, entre esses compostos, apenas o furfural é produzido em grande escala, sendo que sua produção industrial está consolidada desde a década de 1920. Está em vigor a segunda geração dos derivados furânicos, dando uma certa ênfase no poder do HMF em desenvolver produtos da química fina (GANDINI, 2011).

4.3.1 HMF: rotas de obtenção e aplicações

O HMF, conforme mostrado na Figura 7, é um exemplo representativo dos derivados furânicos. Estes são considerados monômeros naturais de suma importância econômica no avanço de compostos sustentáveis. Suas características estruturais e os derivados que deles se originam assemelham-se ao contexto de uma refinaria de petróleo. Além disso, eles têm a capacidade de serem utilizados na produção de fármacos, agentes tensoativos e biocombustíveis, conforme apontado por Gandini e Belgagem (1997).

Figura 7: Estrutura química e propriedades físico-químicas do HMF.



Fonte: adaptado de Sigma-Aldrich (2022).

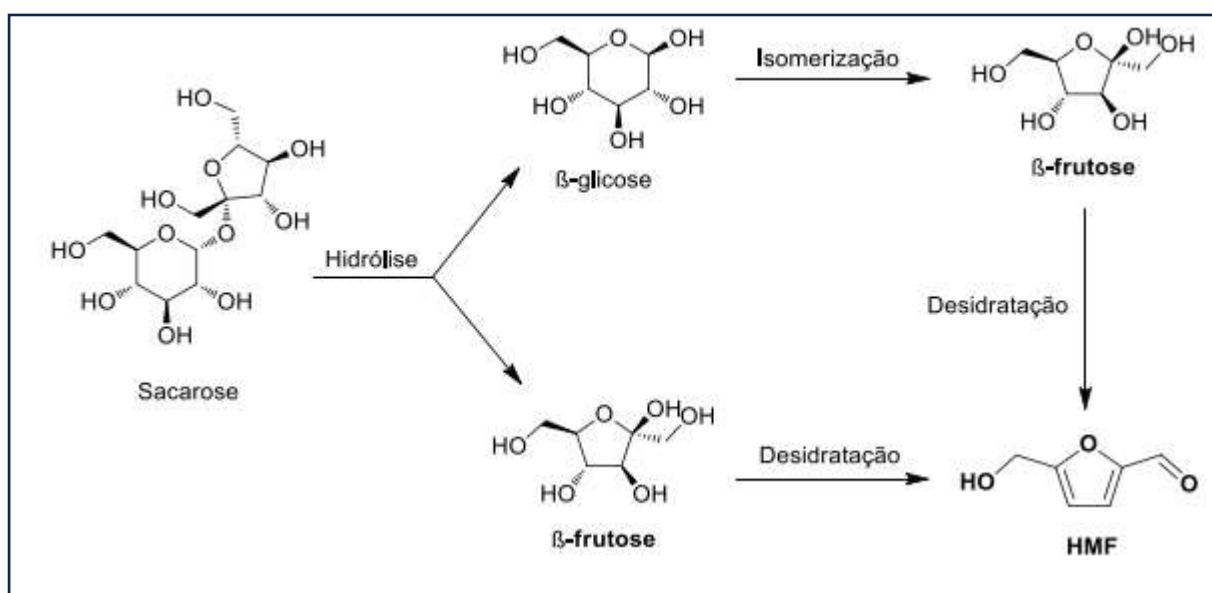
Embora a preparação de HMF, (Figura 7) a partir de carboidratos tenha sido estudada no século XIX, foi somente em meados do século XX que a comunidade científica se interessou por métodos eficientes para a produção de 5-HMF. Nesse contexto, Newth publicou o primeiro artigo de revisão sobre a produção de furano a partir de carboidratos em 1951. Desde então, e mais especificamente, até 1980, foram realizadas pesquisas para o desenvolvimento de métodos eficientes para a produção de 5-HMF a partir de carboidratos. Baseado quase inteiramente em sistemas aquosos catalisados por ácidos inorgânicos (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ e HBr) A água é um solvente comum na química tradicional de carboidratos e foi inicialmente amplamente utilizada para produzir 5-HMF (GALAVARNA,2019).

O processamento em fluxo contínuo surgiu como uma tecnologia alternativa para a produção de HMF, e Hermans e Aellig relataram em 2012 um dos primeiros processos usando microrreatores contínuos descritos na literatura. Neste estudo, os autores avaliaram a conversão de frutose em HMF usando Amberlyst-15 como catalisador e 1,4-dioxano/DMSO (9:1) como solvente de reação em HMF sob condições de fluxo contínuo e intermitente. Fatores como tamanho de partícula do catalisador, temperatura, concentração de frutose e vazão foram avaliados em um processo de fluxo contínuo. Sob condições otimizadas, o 5-HMF pode ser

preparado com 92% de rendimento com uma conversão total de frutose usando um reator de leito fixo empacotado com Amberlyst-15 a 110°C e uma taxa de fluxo de 0,14 mL/min. Além disso, um experimento de 96 horas foi realizado para avaliar a estabilidade de Amberlyst-15 neste sistema, que não apresentou alteração no rendimento de 5-HMF (GALAVARNA, 2019).

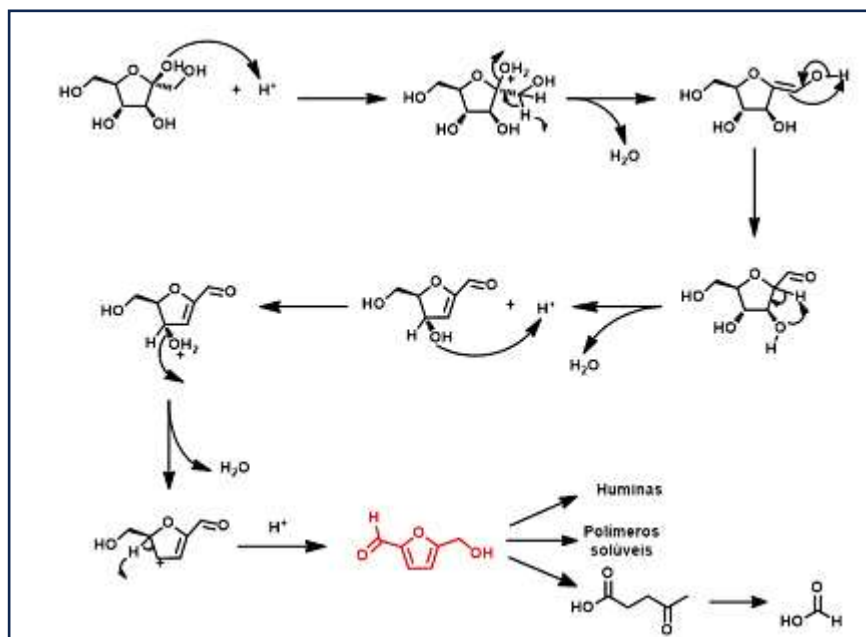
O HMF pode ser produzido desidratando carboidratos C₆, incluindo carboidratos monoméricos e poliméricos, frutose, glicose, sacarose, amido, celulose e biomassa bruta (Figura 8). Embora algumas alternativas possíveis tenham sido propostas, o caminho do mecanismo da ação ainda não está claro. Quando a frutose é usada como matéria-prima, a abordagem mais amplamente discutida é desidratar diretamente a hexose em HMF por meio de intermediários acíclicos ou cíclicos. Ao usar hexoses diferentes da frutose, a isomerização é recomendada como a etapa inicial antes da desidratação (MELO, 2016).

Figura 8: Esquema representativo da síntese do HMF.



Fonte: Melo (2016).

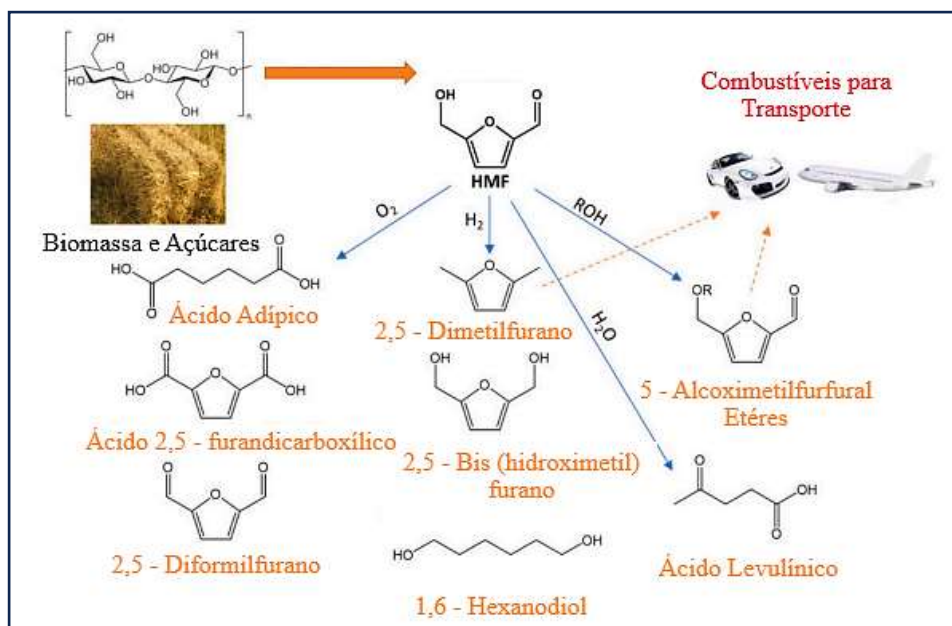
A síntese do HMF possui vários interferentes (Figura 9), fruto das diversas reações secundárias que acabam diminuindo a eficiência do processo de conversão. Uma dessas reações está atrelada a formação de ácido levulínico, ácido fórmico e humíneas, sendo responsáveis pelo baixo rendimento. Apesar disso, todos esses produtos da química fina, são valorizados e não são considerados um problema, em virtude, de seu alto valor agregado (HERMANS; AELLIG, 2012).

Figura 9: Mecanismo da síntese do HMF.

Fonte: Melo (2016).

Quando nos deparamos com as características químicas do hidroximetilfurfural, notamos que por conter um grupo de hidroxila no carbono C5, ele se torna bastante reativo, criando uma vasta possibilidade para aplicações de alto valor. O ácido 2,5-furanodicarboxílico (AFD) por exemplo, é um dos compostos que podem ser obtidos pela síntese do HMF, abrindo caminho assim para a obtenção de polímeros macromoleculares à base biológica. Um famoso substituinte ao tereftalato de polietileno (PET), denominado de furanoato de polietileno (PEF), tem contribuído para atrair ainda mais pesquisas sobre a síntese 5- HMF. Além desses macropolímeros, chama a atenção o fato da possibilidade da produção de biocombustíveis líquidos, incluindo éteres 2,5-dimetilfurano e 5- alcoximetilfurfural após hidrogenólise e esterificação (HERMANS; AELLIG, 2012). A Figura 10 representa as rotas para obtenção de produtos químicos e combustíveis líquidos, presente nas rotas de produção do hidroximetilfurfural.

Figura 10: Rotas para obtenção de produtos químicos e combustíveis através do HMF.



Fonte: O autor.

4.3.2 Catalisadores para síntese de hidroximetilfurfural

A seleção do catalisador é um fator crítico que pode afetar tanto o rendimento quanto os custos do processo na reação de produção de HMF. Catalisadores são substâncias que desempenham o papel fundamental de acelerar a velocidade das reações químicas, reduzindo a energia de ativação necessária para essas reações, sem serem consumidos no processo. Esses catalisadores podem ser categorizados como homogêneos ou heterogêneos, dependendo da relação entre sua fase e a dos reagentes envolvidos na reação. Catalisadores homogêneos estão na mesma fase que os reagentes, e, visto que a maioria das reações de produção de HMF ocorre em fase líquida, quando tanto o catalisador quanto os reagentes são solúveis no solvente, a catálise homogênea ocorre. Por outro lado, catalisadores heterogêneos são aqueles que se encontram em fases distintas em relação aos reagentes. No contexto da produção de HMF, a catálise heterogênea ocorre quando o catalisador é sólido e os reagentes são solúveis no solvente líquido, criando assim uma interface entre as fases sólida e líquida na reação (SCROCCARO, 2009; PEREZ; MUKHERJEE; DUMONT, 2019).

Yan et al., (2019), conduziram um estudo no qual avaliaram a produção de HMF a partir de celulose, empregando diversos cloretos metálicos ($FeCl_3$, $RuCl_3$, VCl_3 , $TiCl_3$, $MoCl_3$ e $CrCl_3$) como catalisadores a uma temperatura de 220 °C. Quando eles optaram por um sistema bifásico, composto por água e hexanol, alcançaram rendimentos em HMF superiores a 50%. Cao et al., (2019) realizaram testes para a produção de HMF a partir de celulose, usando H_3PO_4

como catalisador, e obtiveram um rendimento relativamente baixo de HMF, que foi de apenas 12,4%. A Tabela 1, mostra alguns estudos da produção do HMF utilizando diferentes tipos de catalizadores e condições reacionais, além de seus rendimentos.

Tabela 1: Estudos da produção de HMF.

Catalisador	Condições reacionais	Rs (%)	Referência
HCl	<i>Solvente:</i> Cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio; <i>Quantidade de solvente:</i> 4,0 g; <i>Temperatura:</i> 120 °C; <i>Tempo:</i> 12 min.	34%	Melo et al., (2014)
Catalisador carbonáceo a base de celulose (CCC)	<i>Solvente:</i> [BMIM]Cl; <i>Massa de solvente:</i> 1g; <i>Temperatura:</i> 160 °C; <i>Tempo:</i> 15 min.	40,5 %	Hu et al., (2013)
Zn₂Cl₂	<i>Solvente:</i> [BMIM]Cl/DMSO; <i>Proporção de solvente:</i> 1:6 (m/m); <i>Temperatura:</i> 130 °C; <i>Tempo:</i> 4 h.	21%	Fang et al., (2020)
Quitosana Comercial	<i>Solvente:</i> ácidos sólidos em reação realizada com resina Nafion®50 (NR50) em um sistema co-solvente de metilisobutilcetona (MIBK) e água; <i>Proporção de solvente:</i> 2:2 (m/m); <i>Temperatura:</i> 180 °C; <i>Tempo:</i> 2 h.	32,6%	Tzeng, Bhaumink e Chung (2019)
Sn/fosfato mesoporoso	<i>Solvente:</i> Água:metil isobutil cetona (MIBK);	61%	Dutta et al., (2014)

Proporção de solvente: 1:2

(v/v);

Temperatura: 150 °C;

Tempo: 20 min.

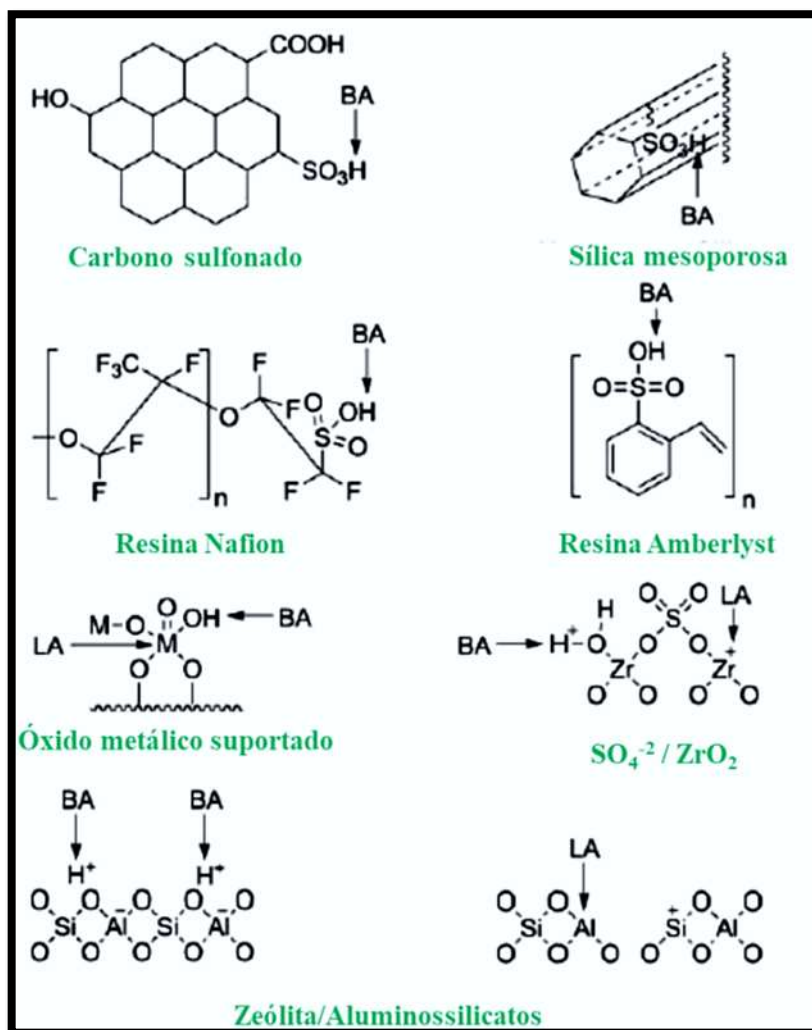
Fonte: O autor.

4.3.3 Catalisadores heterogêneos para síntese de HMF

Diante do baixo rendimento obtido para produção do HMF 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 hidroximetilfurfural, 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 (SAIRANEN; KARINEN; LEHTONEN, 2014; ZHU et al., 2017). Na Figura 11 estão representados alguns sólidos ácidos heterogêneos que vêm sendo utilizados na reação de obtenção de HMF a partir da glicose.

Figura 11: Diferentes catalisadores ácidos heterogêneos com sítios ácidos do Bronsted e Lewis.



Fonte: Adaptado de Bhaumik; Dhepe (2016). BA – sítios ácidos de Bronsted; LA- sítios ácidos de Lewis.

Os expostos de Galaverna (2019), baseados em pesquisas de diferentes ramos, mostram que a produção de 5-HMF é versátil, podendo ser utilizados diferentes tipos de catalisadores, solventes e suportes catalíticos. Como na catálise heterogênea a reação química ocorre nos sítios ativos presentes na superfície do catalisador, a escolha da fase ativa e do suporte a serem usados na síntese do catalisador, bem como seu método de obtenção, podem influenciar nas propriedades do catalisador e consequentemente na velocidade das reações (FOGLER, 2014; SCROCCARO, 2009; SCHMAL, 2011).

4.4 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material de suma importância no tratamento de efluentes, por interagir bem com diversos materiais, ele é capaz de adsorver moléculas de diversos tamanhos sem modificar a estrutura do substrato (DE SALES; BERTOLI; PINTO; MAGRIOTIS, 2015). Quase todos os tipos de materiais que possuam um alto teor de carbono podem ser convertidos em carvão ativado, como madeira, ossos de animais, resíduos vegetais, resíduos minerais, petróleo entre outros (SCHNEIDER, 2008).

A capacidade absorviva do CA está diretamente ligada a diversos fatores, entre eles estão o seu material precursor, a área superficial, porosidade, número de grupos funcionais, e; a fatores de condições experimentais como o pH, temperatura, tempo, agitação e presença de contaminantes (ARAÚJO. et. al, 2019).

Uma das propriedades mais importante do CA é o tamanho de seus poros, mesmo sendo um material com predominância em micro poros (diâmetro menor que 20 Å), ele ainda contém meso (diâmetro entre 20 e 500 Å) e macroporos (diâmetro maior que 500 Å), que são importantes na interface adsorvente/adsorbato em meio líquido, enquanto as moléculas grandes interagem com os macros e mesoporos, as moléculas pequenas são adsorvidas nos microporos (MIORANZA, 2015).

Outra característica muito importante do CA é a sua área superficial, em precursores carbonáceos este valor pode variar naturalmente entre 10 e 15 m² g⁻¹, porém; após a carbonização e tratamentos químicos a área superficial pode variar entre 600 e 1500 m² g⁻¹; quanto maior for este valor, maior será a capacidade adsorviva do sorvente (SCHNEIDER, 2008; MIORANZA, 2015).

A forma como o carvão ativado age no processo de adsorção, retraindo as partículas dos contaminantes, se deve a sua alta área superficial resultante do processo de ativação, como indica a Figura 12 (CAVALCANTE, 2015).

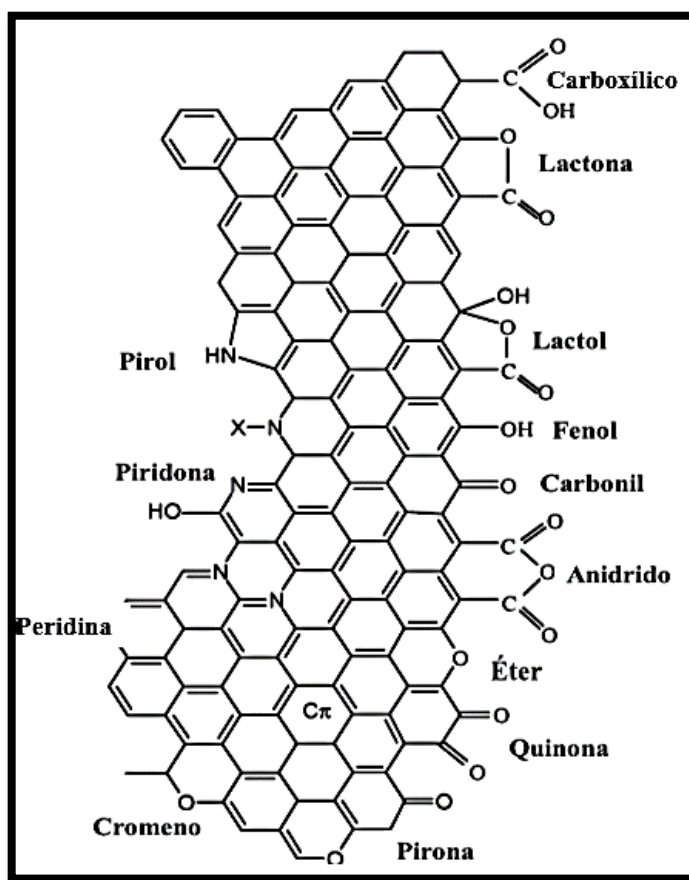
Figura 12: Diferença entre um carvão comum e um carvão ativado



Fonte: Cavalcante (2015).

Além da porosidade e da área superficial, os grupos funcionais também influenciam na capacidade de adsorção do carvão ativado, causando uma diferença de eletronegatividade muito grande, que afeta a polaridade e o caráter ácido-base do carvão. Eles podem ser resquícios do material precursor utilizado; se formarem durante o processo de ativação ou pela retenção de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio quando expostos ao ar atmosférico (RAMOS, 2014). A Figura 13 mostra os grupos funcionais mais frequentes em carvões ativados.

Figura 13: Grupos funcionais mais frequentes na superfície de carvões ativados.



Fonte: Ramos (2014).

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, pírol e piridona garantem sua basicidade, assim como os elétrons π localizados nos planos basais da estrutura carbônica (CARABINEIRO et al., 2012); (FIGUEIREDO, 2013).

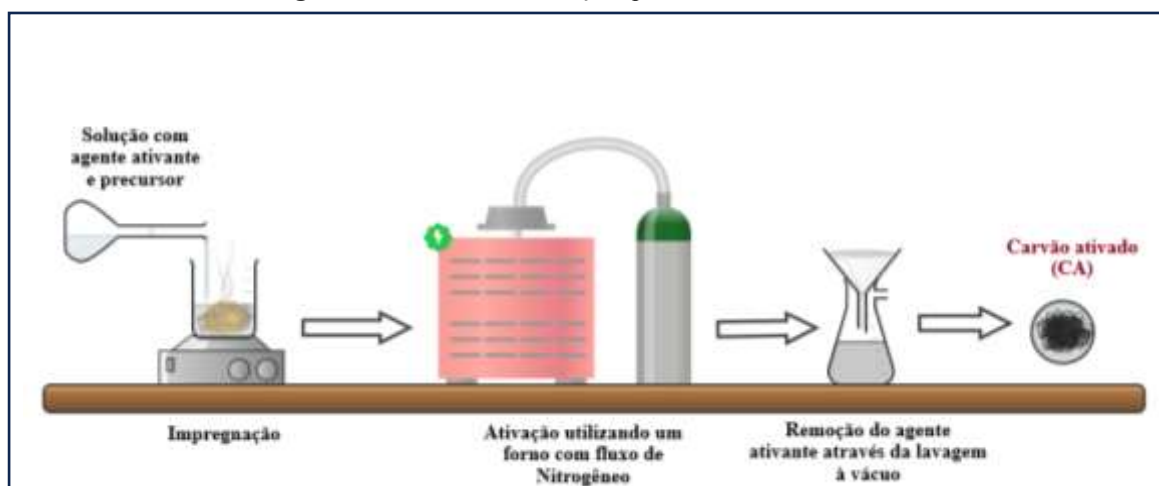
4.4.1 Produção de carvão ativado

O processo de produção do carvão ativado consiste em duas principais etapas, a ativação que pode ser física ou química e a pirólise em atmosfera inerte que pode ocorrer simultaneamente com a ativação (HEYLMANN, 2013). Na ativação física o material é tratado termicamente em atmosfera levemente reativas como vapor de água e gás carbônico, ocorrendo simultaneamente a ativação e carbonização, onde são liberados umidade e materiais indesejáveis como alcatrão monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e metano (GONÇALVES; NAKAMURA; VEIT, 2014).

O processo de ativação química se baseia na impregnação prévia do material precursor com agentes químicos que agem na abertura dos poros do carvão aumentando sua área superficial, podem ser usados nesta etapa: ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco (ZnCl_2), hidróxidos de metais alcalinos como o hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH), ou ácido sulfúrico (H_2SO_4); com posterior carbonização em altas temperaturas e atmosfera inerte. Entre as vantagens na utilização da ativação química ao invés da física, estão economia de energia, maior rendimento de CA, e maior e melhor desenvolvimento da área superficial porosa (SANTOS, 2017).

O processo completo de ativação química em escala de laboratório, é apresentado na Figura 14, em que ocorre a impregnação do material pirolisado pelo agente ativante, seguido da ativação em temperaturas que variam de 400 a 800 °C; ao final é necessária uma lavagem do material até que se obtenha um pH neutro, indicando que todo o agente ativante utilizado fora removido (BOLIGON, 2015).

Figura 14: Processo de ativação química do carvão ativado



Fonte: O autor.

Na ativação química são utilizados os agentes ativantes, os mais comumente empregados são: KOH, K_2CO_3 , NaOH, Na_2CO_3 e $MgCl_2$, H_3PO_4 , $AlCl_3$ e $ZnCl_2$. Todos são agentes desidratantes e influenciam a pirólise do precursor, inibindo a liberação da matéria orgânica volátil através da aromatização e maior fixação do carbono, retardando a queima do material e aumentando o rendimento do produto final (AHMADPOUR, 1996), os agentes químicos remanescentes são removidos do carvão por lavagem com ácido ou água (YANG, 2004). As aplicações dos carvões ativados são inúmeras, podendo-se citar o uso como suporte de catalisadores em diversas reações (YANG et al., 2007).

4.4.2 Carvões ativados sulfonados

A preparação de carvões ativados sulfonados para aplicação, também, em reações de hidrólise de biomassa lignocelulósica envolve duas etapas, conforme representado na Figura 15. A primeira etapa consiste na produção da matriz carbônica, e a segunda na inserção de grupos sulfônicos ($^-SO_3H$), por meio do processo de sulfonação (FRAGA, 2013).

Figura 15: 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). Os agentes sulfonantes mais utilizados para a inserção de grupos $^-SO_3H$ são representados pelo ácido sulfúrico (H_2SO_4), trióxido de enxofre (SO_3) ou derivados como acil ou alquil sulfatos ($C_2H_6SO_4$, por exemplo), ácido clorosulfônico ($HClO_3S$), ácido sulfídrico (H_2S) dióxido de enxofre (SO_2) e sulfitos (R_2SO_3) (VLNIESKA, 2013). De acordo com Fraga (2013) o agente sulfonante mais utilizado é o H_2SO_4 em

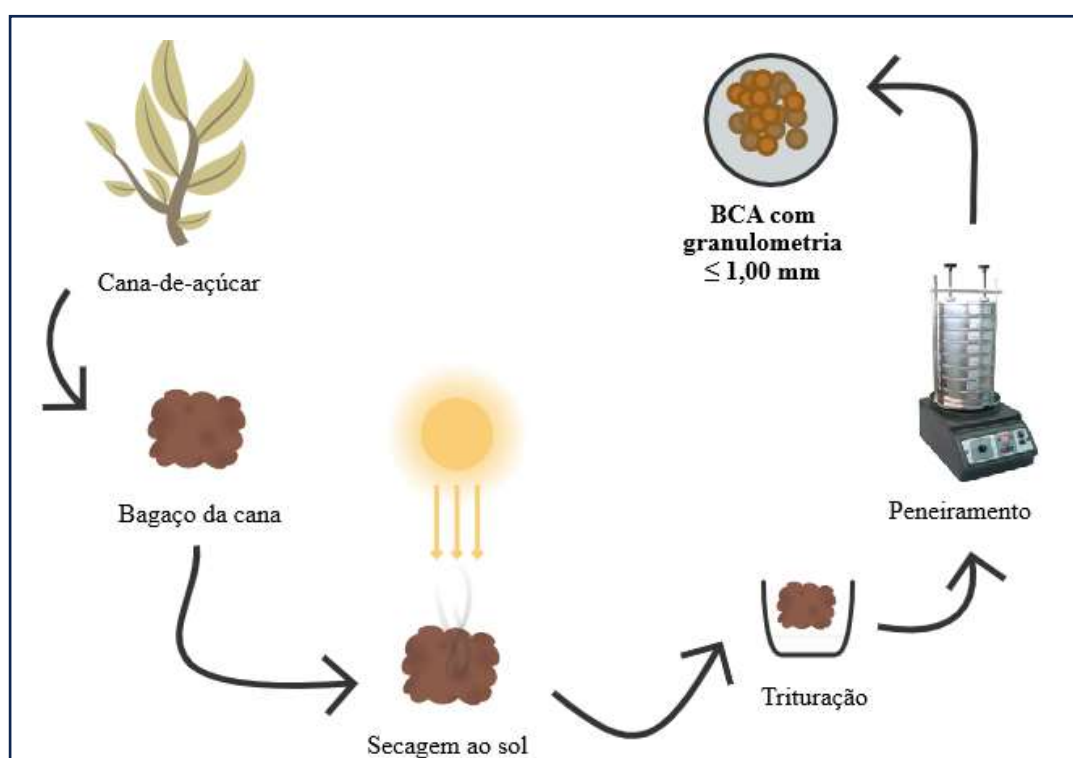
temperaturas que variam de 100 °C a 150 °C, relação mássica de 1:10 (carvão/agente sulfonante) tanto em atmosfera inerte como oxidante.

5 METODOLOGIA

5.1 Biomassa lignocelulósica

O bagaço de cana-de-açúcar (BCA) *in natura* (Figura 16), foi utilizado como precursor para obtenção do carvão ativado que foi cedido pela Usina Araporã Bioenergia. O material foi previamente seco ao sol até umidade inferior a 15% e armazenado em sacos plásticos à temperatura ambiente.

Figura 16: Obtenção do bagaço de cana-de-açúcar (BCA).



Fonte: O autor.

5.2 Síntese do carvão ativado (CA)

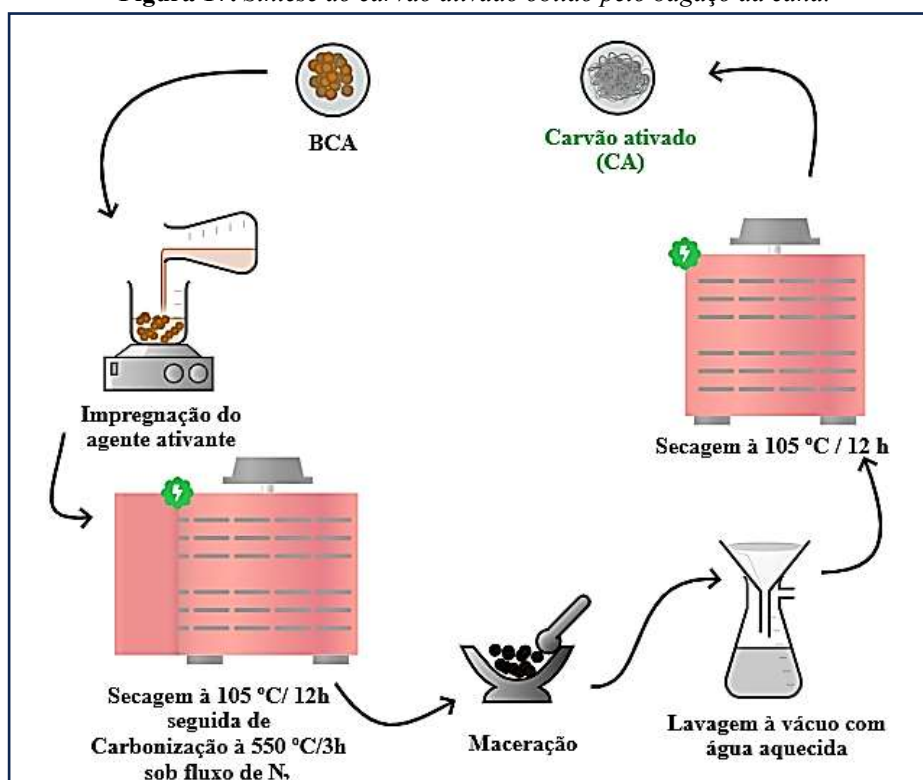
Para preparação dos CAs, o BCA com granulometria $\leq 1,00$ mm foi impregnado com 150 mL de solução aquosa contendo os agentes ativantes, cloreto de níquel e cloreto zinco em proporção mássica de 1:1 (BCA: Agente ativante). Em seguida, a mistura reacional foi disposta na chapa de aquecimento sob agitação para remoção do excesso de água e, por fim o resíduo sólido restante foi seco em estufa de circulação de ar a 105 °C por 12h.

Tabela 2: Condições de preparação dos diferentes carvões ativados.

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

Fonte: O autor.

Após o processo de impregnação e secagem o material precursor foi carbonizado em forno tubular com tubo de aço inox a uma temperatura de 550 °C por 3h, sob fluxo de nitrogênio. O material resultante do processo de carbonização (carvão ativado), foi macerado, lavado com água quente para desobstrução dos poros e seco em estufa de circulação de ar a 105 °C por 12h. Todo o processo de síntese pode ser visto na Figura 17.

Figura 17: Síntese do carvão ativado obtido pelo bagaço da cana.

Fonte: O autor.

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

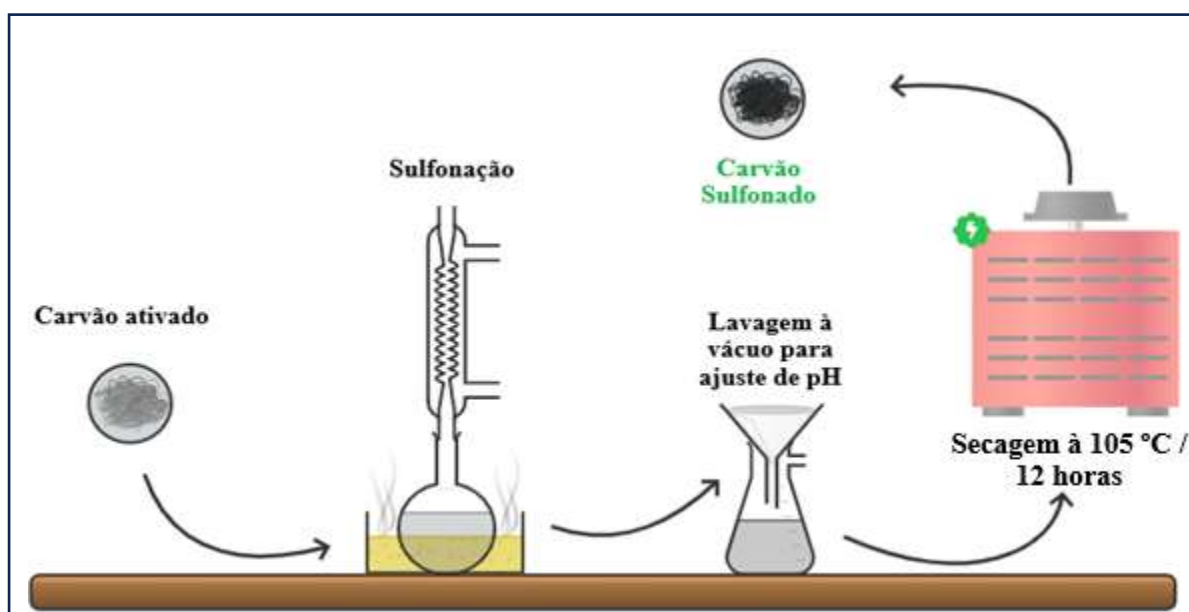
$$R_p = \frac{M_{CA}}{M_p} \times 100 \quad (1)$$

Em que: R_p representa o rendimento da produção do carvão ativado, M_{CA} a massa (base seca) do carvão ativado após carbonização e M_p a massa (base seca) do material precursor utilizada para carbonização.

5.3 Sulfonação do carvão ativado

A sulfonação dos carvões ativados (Figura 18) foi realizada por meio da reação direta com ácido sulfúrico concentrado (98%) em uma razão sólido/líquido de 1:10, com a temperatura de 160 °C para o cloreto zinco com o tempo de 4 h. Enquanto para o cloreto de níquel a temperatura usada foi de 217 °C e tempo de reação de 2h. Após o tempo reacional o CA foi lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa de circulação de ar a 105 °C por 12h, sendo denominado CA-S.

Figura 18: Sulfonação do Carvão ativado.



Fonte: O autor.

O processo de sulfonação foi realizado em triplicata para obtenção do rendimento conforme Equação 2:

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

Em que: Rs o rendimento do processo de sulfonação, MCA a massa do carvão ativado antes da sulfonação (base seca) e MCA-S a massa do carvão ativado após sulfonação.

5.4 Caracterização dos catalisadores heterogêneos

A caracterização físico-química dos catalisadores foi realizada por meio de adsorção física de nitrogênio (B.E.), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia Raman, análise elementar e capacidade de troca iônica (CTI) e difração de raio-X (DRX).

5.4.1 Adsorção física do nitrogênio

A área superficial específica, o tamanho e volume médio dos poros dos CA antes e após sulfonação com H_2SO_4 foram determinadas aplicando, respectivamente, os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) e de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H). Os isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196°C foram obtidas em um equipamento Analisador de Poros e Área Superficial (ASAP) da Micromeritics, modelo ASAP2020PLUS no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal - 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 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:

$$dp = \frac{4v_p}{s_{Bet}} \quad (3)$$

Em que: dp é o diâmetro médio de poros (nm); Vp o volume de poros ($\text{mm}^3.\text{g}^{-1}$) e SBET a área superficial específica ($\text{mm}^2.\text{g}^{-1}$) obtida pelo método BET.

5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

A morfologia dos CA foi obtida utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo de Carl Zeiss EVO 10 MA, com ampliação de 1.00 KX e 5.00 KX e tensão de aceleração de 20 kV. As amostras foram fixadas em suportes metálicos com fita de carbono dupla face e metalizadas com uma camada de ouro de 75 nm.

A composição de Ni, Zn 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 51-ADD0048.

5.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A avaliação da estabilidade térmica dos CAs antes e após a sulfonação em atmosfera oxidante foi realizada em um Analisador Termogravimétrico, modelo TGA 55 (TA Instruments), utilizando uma rampa de aquecimento de 25 a 900°C com uma taxa de fluxo de 60 mL. min⁻¹ de nitrogênio e razão de aquecimento de 10 °C. min⁻¹.

5.4.4 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas 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 0,01cm⁻¹, potência de incidência de 1,7 mW, onde foi realizada quatro acumulações com tempo de 20 s para cada espectro na região de 800 a 2200cm⁻¹. Os defeitos estruturais do CA após o processo de sulfonação foram determinados paralelos as intensidades das bandas ID/IG (bandas característica de materiais carbonáceos).

5.4.5 Difração de Raios-X (DRX)

Os difractogramas de raios-X dos catalisadores foram obtidos utilizando um difratômetro Shimadzu XRD - 6000 LabX com intervalo de 5 a 90° (2θ), velocidade de varrimento de 2°/min, potência de 40 kV com uma corrente de 30 mA e radiação CuKα (1,5406 Å).

5.4.6 Capacidade de troca iônica (CTI)

A capacidade de troca iônica (CTI) do CA foi determinada pelo método de titulação ácido-base conforme descrito por Lee et al., (2010) e Huang et al., (2016). Para determinação da CTI, 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, a mistura foi filtrada e o filtrado titulado

com solução de NaOH (0,05 M). A CTI foi calculada pela Equação 4.

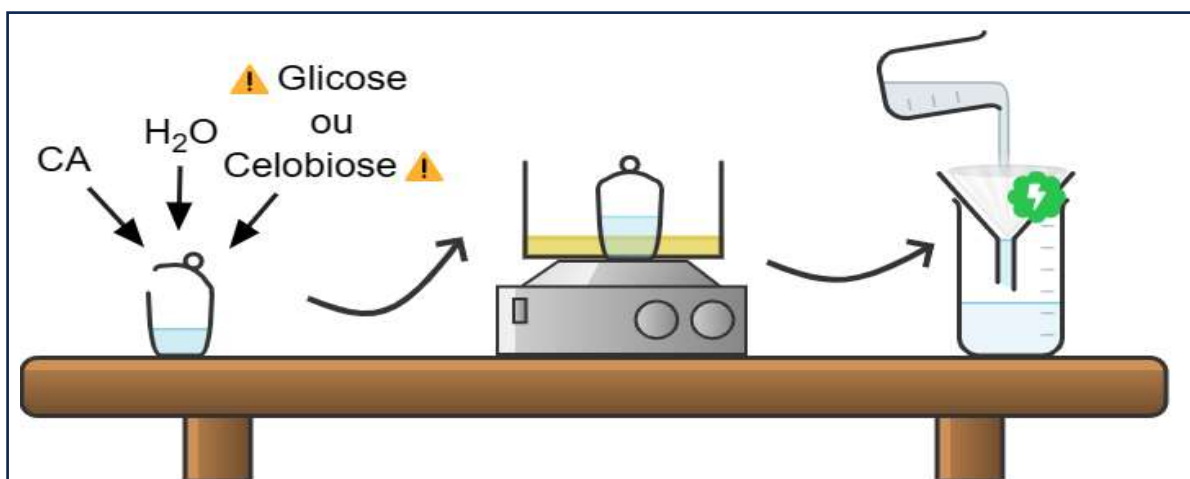
$$\text{CTI (mmol/g)} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}}{m} \quad (4)$$

Onde V_{NaOH} é o volume (L) de solução gasto na titulação, M_{NaOH} é a molaridade da solução e m (g) a massa da amostra em base seca.

5.5 Reações de desidratação de Celobiose e Glicose

As reações de produção de HMF a partir da desidratação de celobiose e glicose (Sigma Aldrich), obtidas comercialmente (Figura 19), foram conduzidas em reator tipo Autoclave Hidrotérmica de Aço Inoxidável de Síntese Hidrotérmica com capacidade de 100 mL equipado com sistema de aquecimento, agitação magnética e controlador de temperatura. As melhores condições da reação de desidratação de celobiose e glicose foram determinadas por meio de técnicas de planejamento experimental, considerando como variáveis independentes do tempo de reação e temperatura.

Figura 19: Esquema da produção do HMF.



Fonte: O autor.

Para realização do ensaio, adicionou-se 30 mL do solvente (água), 0,1 g de CA e 0,5 g do reagente de glicose e celobiose no reator a banho de óleo em uma chapa aquecedora. Após a reação, a mistura foi filtrada em papel de filtro quantitativo, para separação do catalisador. A fração líquida foi filtrada novamente utilizando filtros Millipore® (0,20µm) e em seguida congelada para posterior determinação da concentração de glicose e celobiose. Foram produzidas 72 amostras experimentais para investigar a conversão do 5-hidroximetilfurfural. A

Tabela 3 ilustra os diferentes tipos de catalisadores empregados no estudo, bem como os açúcares glicose e celobiose.

Tabela 3: Catalisadores e açúcares utilizados para conversão do 5- HMF.

Catalisadores	Glicose	Celobiose
CA/NiCl₂	1 à 9	37 à 45
CA-S/NiCl₂	10 à 18	46 à 54
CA/ZnCl₂	19 à 27	55 à 63
CA-S/ZnCl₂	28 à 36	64 à 72

Fonte: O autor.

O número de amostras foi determinado por meio de um planejamento de experimentos fatorial, o qual representa uma fração dos ensaios completos realizados para explorar a variação dos fatores. Nesse contexto, foram investigados dois fatores com três níveis distintos, conforme detalhado na Tabela 4. As variáveis de interesse utilizadas como resposta foram o tempo e a temperatura.

Tabela 4: Fatores e níveis utilizados no Planejamento Fatorial.

		Níveis		
		-1	0	+1
Fatores	Tempo (min)	60	120	180
	Temperatura (°C)	140	160	180

Fonte: O autor.

A matriz estabeleceu as configurações dos experimentos utilizando os valores máximos e mínimos dos fatores, visando investigar a sensibilidade dos parâmetros em questão. Para o tempo, foram considerados 180 minutos como o máximo e 60 minutos como o mínimo, durante a imersão no banho de óleo. Quanto à temperatura, os valores máximos e mínimos foram definidos como 180°C e 140°C, respectivamente. Os fatores considerados significantes foram examinados tanto de forma individual quanto em conjunto, especialmente quando interagem com outros fatores (Tabela 5).

Tabela 5: Matriz de planejamento fatorial para a otimização das condições reacionais para produção de HMF a partir da glicose e celobiose.

Experimento	Tempo	Temperatura
1	-1 (60)	-1 (140)
2	-1 (60)	0 (160)
3	-1 (60)	+1 (180)
4	0 (120)	-1 (140)
5	0 (120)	0 (160)
6	0 (120)	+1 (180)
7	+1 (180)	-1 (140)
8	+1 (180)	0 (160)
9	+1 (180)	+1 (180)
10	-1 (60)	-1 (140)
11	-1 (60)	0 (160)
12	-1 (60)	+1 (180)
13	0 (120)	-1 (140)
14	0 (120)	0 (160)
15	0 (120)	+1 (180)
16	+1 (180)	-1 (140)
17	+1 (180)	0 (160)
18	+1 (180)	+1 (180)
19	-1 (60)	-1 (140)
20	-1 (60)	0 (160)
21	-1 (60)	+1 (180)
22	0 (120)	-1 (140)
23	0 (120)	0 (160)
24	0 (120)	+1 (180)
25	+1 (180)	-1 (140)
26	+1 (180)	0 (160)
27	+1 (180)	+1 (180)
28	-1 (60)	-1 (140)
29	-1 (60)	0 (160)
30	-1 (60)	+1 (180)

31	0 (120)	-1 (140)
32	0 (120)	0 (160)
33	0 (120)	+1 (180)
34	+1 (180)	-1 (140)
35	+1 (180)	0 (160)
36	+1 (180)	+1 (180)
37	-1 (60)	-1 (140)
38	-1 (60)	0 (160)
39	-1 (60)	+1 (180)
40	0 (120)	-1 (140)
41	0 (120)	0 (160)
42	0 (120)	+1 (180)
43	+1 (180)	-1 (140)
44	+1 (180)	0 (160)
45	+1 (180)	+1 (180)
46	-1 (60)	-1 (140)
47	-1 (60)	0 (160)
48	-1 (60)	+1 (180)
49	0 (120)	-1 (140)
50	0 (120)	0 (160)
51	0 (120)	+1 (180)
52	+1 (180)	-1 (140)
53	+1 (180)	0 (160)
54	+1 (180)	+1 (180)
55	-1 (60)	-1 (140)
56	-1 (60)	0 (160)
57	-1 (60)	+1 (180)
58	0 (120)	-1 (140)
59	0 (120)	0 (160)
60	0 (120)	+1 (180)
61	+1 (180)	-1 (140)
62	+1 (180)	0 (160)
63	+1 (180)	+1 (180)

64	-1 (60)	-1 (140)
65	-1 (60)	0 (160)
66	-1 (60)	+1 (180)
67	0 (120)	-1 (140)
68	0 (120)	0 (160)
69	0 (120)	+1 (180)
70	+1 (180)	-1 (140)
71	+1 (180)	0 (160)
72	+1 (180)	+1 (180)

Fonte: O autor.

5.6 Determinação de Celobiose, Glicose e Composto furânico

A determinação dos açúcares e compostos furânicos foram realizadas em triplicata, por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando um cromatógrafo Agilent acoplado a um detector de índice de refração (RID-10A), detector de arranjo de diodos (SPD-M20A) e coluna Supelcogel C610-H (30 cm x 7,8 mm, Sigma-Aldrich). A separação dos açúcares foi realizada a 32 °C utilizando detector RID-10A com solução aquosa de ácido fosfórico (0,1% v/v) a uma vazão de 0,5 mL. min⁻¹, enquanto a determinação do composto furânico foi realizada a 55 °C em detector PDA (274 nm) com solução aquosa de ácido sulfúrico (5 mmol. L⁻¹) a uma vazão de 0,6 mL.min⁻¹.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Rendimento do processo de carbonização e sulfonação

O material precursor foi inserido em 550 °C para a carbonização, em seguida, passou por funcionalização utilizando ácido sulfúrico concentrado. Essa etapa é fundamental para a criação de sítios ativos na estrutura dos carvões, os quais são definidos aqui como grupos sulfônicos. Para a otimização do desempenho catalítico dos materiais, é essencial explorar diversas temperaturas e tempos de sulfonação, uma vez que tais condições exercem uma influência significativa na ancoragem dos grupos $\text{-SO}_3\text{H}$. Além disso, no caso de catalisadores metálicos, essas variáveis também afetam substancialmente o desempenho magnético desses materiais.

Os resultados da conversão do material precursor por meio da carbonização para a obtenção do CA, assim como o procedimento de sulfonação direta utilizando H_2SO_4 , estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6: Rendimentos dos processos de produção (Rp) e sulfonação do carvão ativado (Rs) a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

Amostra	Rp (%)	Amostra	Rs (%)
CA/NiCl ₂	37,68 ± 0,2	CA-S/NiCl ₂	54,70 ± 0,4
CA/ZnCl ₂	24,93 ± 0,5	CA-S/ZnCl ₂	70.93 ± 0,2

Fonte: O autor.

Os rendimentos obtidos para os carvões utilizando o ZnCl_2 como agentes ativantes estão próximos e encontram-se na faixa reportada na literatura para produção de carvões ativados utilizando diferentes ativantes, faixas de temperatura e tempo de carbonização, como por exemplo de Morali et al., (2018) também produziu carvão ativo usando farelo de girassol como material precursor impregnado com ZnCl_2 , usando o processamento térmico em forno convencional (mufla) e obteve rendimentos que variaram de 12,6 a 27,6%. Hsing e Paula (2011) produziram carvão ativado a partir de bambu utilizando NaOH obtendo rendimentos entre 25,00% e 30,00%. No estudo de El-Hendawy et al., (2009) foram obtidos rendimentos entre 20 e 27% para carvão ativado a partir da ativação de hastes de algodão com H_3PO_4 .

Observa-se que o CA/NiCl₂ apresentou um rendimento de produção superior, variando de 10,40% a 15,29%, em comparação com o outro método. No entanto, a eficiência do processo de sulfonação para este material foi, em média, 23,00% menor quando comparada

ao CA/ZnCl₂. Isso sugere que houve uma carbonização incompleta, permitindo a preservação de frações de celulose, lignina e hemiceluloses não presentes em material precursor. Essas frações foram removidas posteriormente durante o processo de ataque ácido, resultando em um menor rendimento de sulfonação (MORALI et al. 2018).

6.2 Propriedades texturais

As características texturais do adsorvente que envolvem a área superficial BET, áreas de superfície externa, área de microporos, volume total de poros e o diâmetro dos poros, podem dar um indício se um determinado adsorvente tem potencial para ser empregado com sucesso em processos de adsorção. Estas características texturais são importantes porque estão estreitamente relacionadas com a capacidade de adsorção (PUCHANA et al., 2019). Segundo Thue et al., (2017) vários estudos têm demonstrado que a aplicação de carvão ativado é dependente da distribuição de poros para os adsorventes. Na Tabela 7 podem-se observar as características texturais dos carvões ativados antes e após a sulfonação.

Tabela 7: Caracterização morfológica obtida por ASAP.

Amostras	SBET (m². g⁻¹)	Smicroporo (m². g⁻¹)	Sexterna (m². g⁻¹)	Vp (cm³. g⁻¹)	dP (nm)
CA/NiCl₂	99,01 ± 0,3	54,4335 ± 0,3	44,5783 ± 1	0,124 ± 0,6	5,03 ± 0,3
CA-S/NiCl₂	74,82 ± 0,6	41,6950 ± 0,5	70,6532 ± 1,3	0,133 ± 0,6	9,43 ± 0,5
CA/ZnCl₂	894,83 ± 0,7	459,6447 ± 0,6	435,1877 ± 0,9	0,535 ± 0,4	2,40 ± 0,7
CA-S/ZnCl₂	1.031,77 ± 0,2	517,7004 ± 0,1	514,0740 ± 0,8	0,622 ± 0,4	2,41 ± 0,4

SBET: superfície específica; Smicroporo: tamanho dos microporos; Sexterna: superfície externa; Vp: volume total dos poros; dP: diâmetro dos poros.

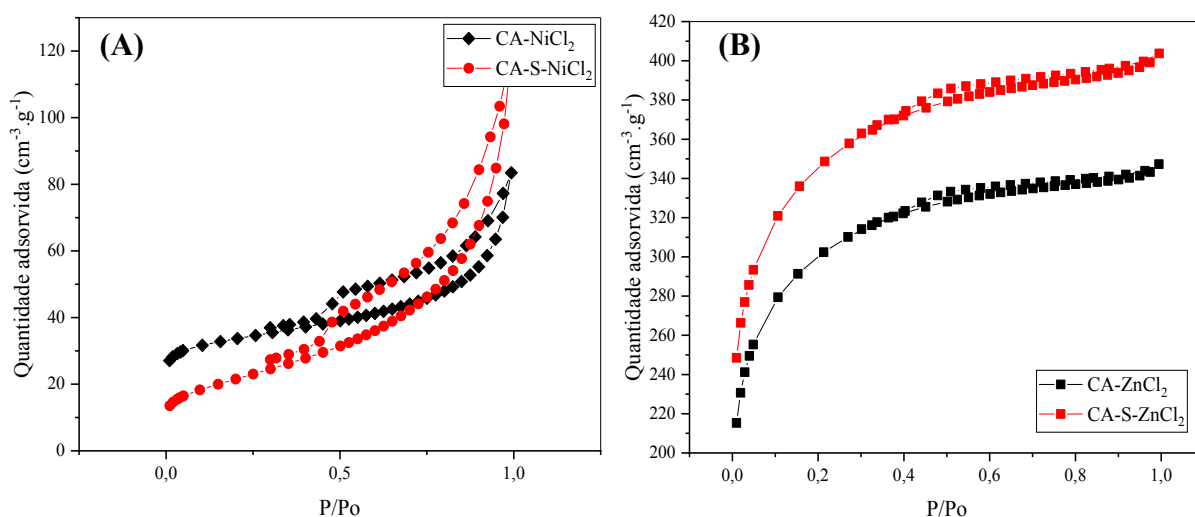
Fonte: O autor.

Observa-se na Tabela 6 que o processo de sulfonação direta com H₂SO₄ provocou um decréscimo na área superficial específica do carvão ativado CA-S/NiCl₂, e não ocasionou modificação significativa no volume total de poros. A redução da área superficial específica após o processo de sulfonação de materiais carbonáceos, também foi reportada nos estudos de

Liu et al. (2013), Konwar et al. (2014), Kolur; Sharifian; Kaghazchi (2019), os quais relacionaram a redução de área com a fixação dos grupos sulfônicos na superfície e a degradação da matriz carbônica 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 carvão ativado com ZnCl_2 após a funcionalização apresentaram um expressivo aumento na área superficial específica, área dos microporos e no volume dos poros, sendo este fato atribuído, possivelmente, pela remoção do agente ativante remanescente ao processo de lavagem e/ou pela formação de mais poros na estrutura do CA. De acordo com Fraga (2013) a sulfonação auxilia no desenvolvimento de poros em materiais que sofreram carbonização incompleta, enquanto em carvões ativados que possuem estrutura porosa definida a sulfonação diminui a área devido ao preenchimento dos poros por grupos SO_3H . Nesse contexto, sugere-se que o carvão sulfonado de ZnCl_2 , apresentam uma estrutura carbônica que possui traços de matéria orgânica do precursor, resultado do processo de carbonização incompleta, conforme elucidado no tópico 6.1.

Figura 20: Curvas de isoterma de adsorção para os carvões ativados (A) NiCl_2 ; (B) ZnCl_2 antes e após sulfonação.



Fonte: O autor.

Na Figura 20, estão representados os isoterms de adsorção/dessorção obtidas para os diferentes CA e CA-S. Nota-se que CA-S/ ZnCl_2 apresentou maior capacidade de adsorção de nitrogênio, o que já era esperado, uma vez que este apresenta uma maior área superficial específica e um maior volume de poros. O CA/ ZnCl_2 após sulfonação teve sua capacidade de adsorção aumentada em 46 %, sendo este resultado do aumento na área superficial específica e no volume

dos poros, conforme apresentado na Tabela 4.

A redução da área superficial específica do CA/NiCl₂ após o processo de sulfonação ocasionou um decréscimo na adsorção de nitrogênio de 17%, isso tem relação com a elevada diferença de área superficial destes carvões quando comparados. De acordo com a classificação proposta pela IUPAC, os isothermas dos CA/ZnCl₂ antes e após sulfonação são classificadas como do tipo I (b), o que caracteriza os carvões ativados produzidos 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. 1985; THOMMES et al., 2015).

Os carvões CA/NiCl₂ e CA-S/NiCl₂, apresentam curvas de isothermas do tipo II, características de materiais não porosos ou macroporosos, no entanto com base nos dados da Tabela 4 e na análise das isothermas de adsorção/dessorção (Figura 20A) observa-se uma considerável adsorção para baixos valores de P/Po (< 0.1) e diâmetros médios de poros de 5,09 nm e 9,43 nm, o que permite classificar esses CAs como materiais que possuem uma mistura de microporos e mesoporos.

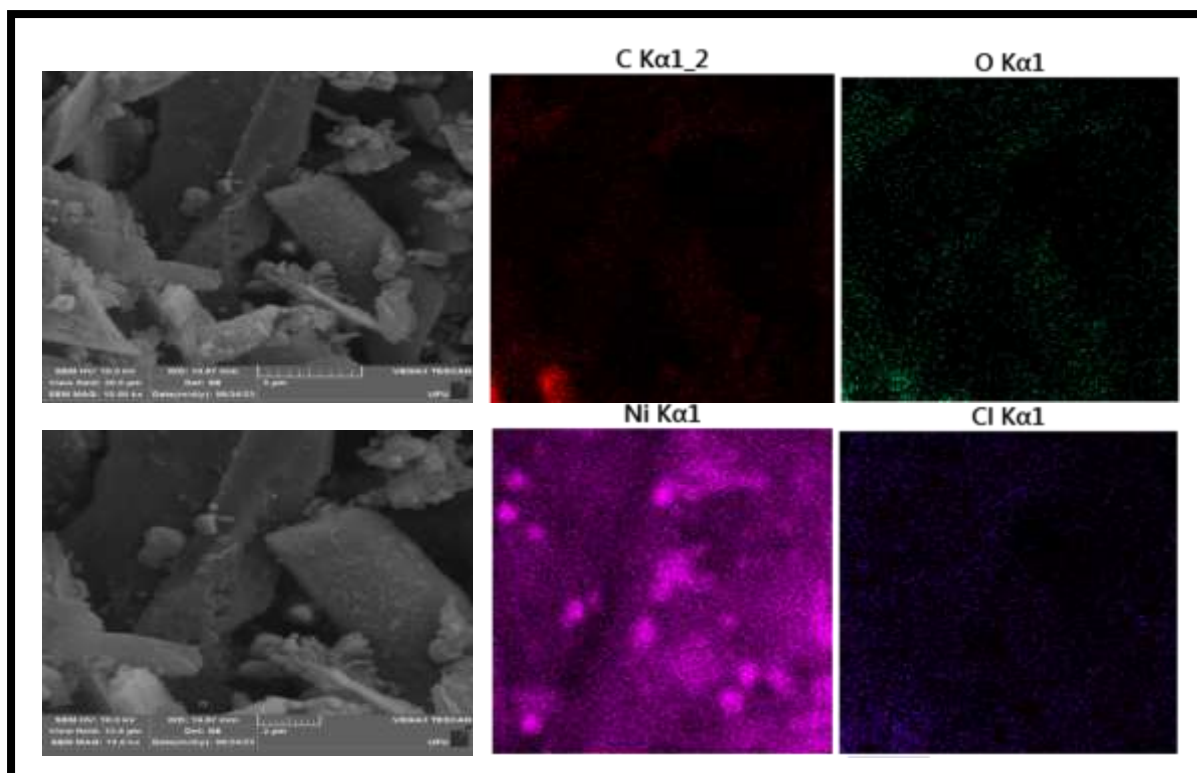
6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura/ EDS

6.3.1 CA/NiCl₂

A morfologia do precursor também foi examinada através de microscopia eletrônica de varredura, conforme ilustrado na Figura 21. A imagem obtida por MEV revela que o CA NiCl₂ apresenta uma notável porosidade, composta por partículas de diversos tamanhos e superfícies irregulares. Entretanto, observe-se que, ao analisar as imagens após o processo de sulfonação (Figura 22), houve uma pequena redução na porosidade, embora os materiais ainda mantenham um nível específico de porosidade, significando presença de NiCl₂.

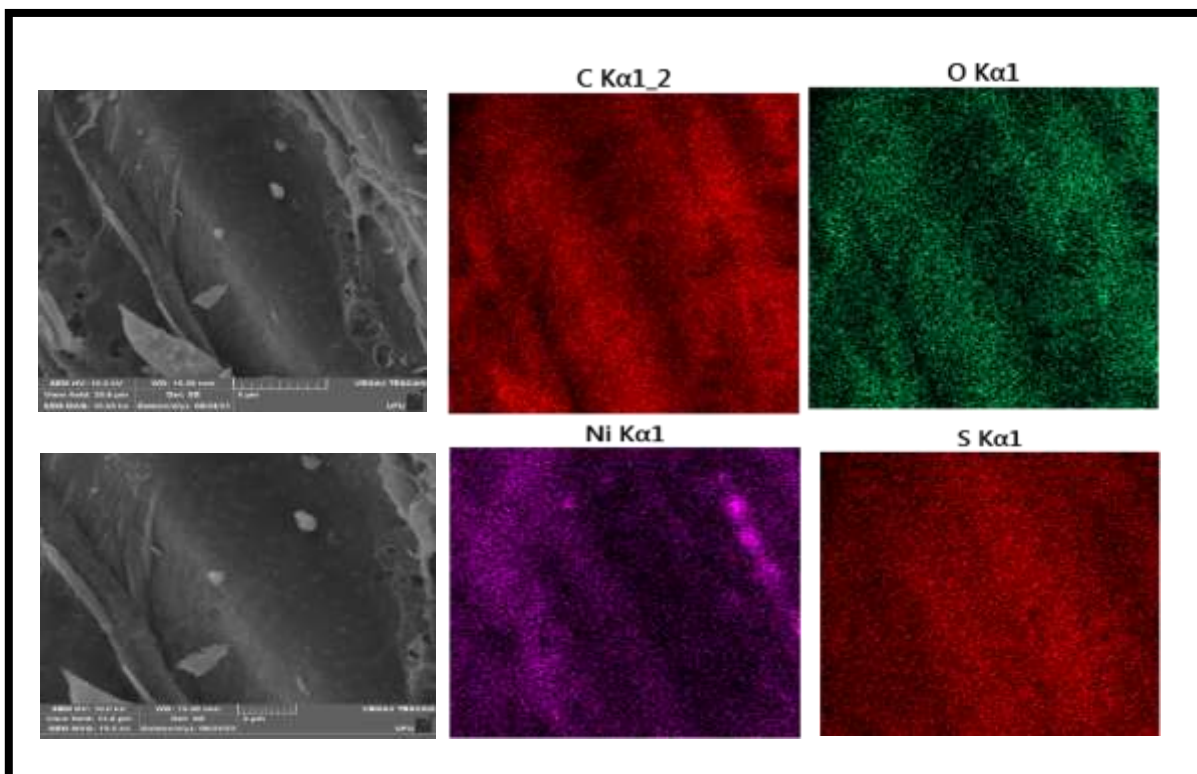
Os mapas de composição obtidos por EDS revelaram inicialmente partículas de níquel (Ni) aglomeradas no interior dos poros. Entretanto, após o processo de sulfonação, observa-se a remoção desses aglomerados, resultando na dispersão mais uniforme do níquel pela superfície da amostra. Após a etapa de sulfonação, a presença do elemento enxofre (S) é visto no mapa de EDS, diminuindo fortemente a incorporação de grupos SO₃H na estrutura do carvão ativado (CA), mostrado na Figura 22.

Figura 21: Micrografias eletrônicas de varredura/EDS do carvão ativado com NiCl_2 .



Fonte: O autor.

Figura 22: Micrografias eletrônicas de varredura/EDS do carvão ativado com NiCl_2 após sulfonação.

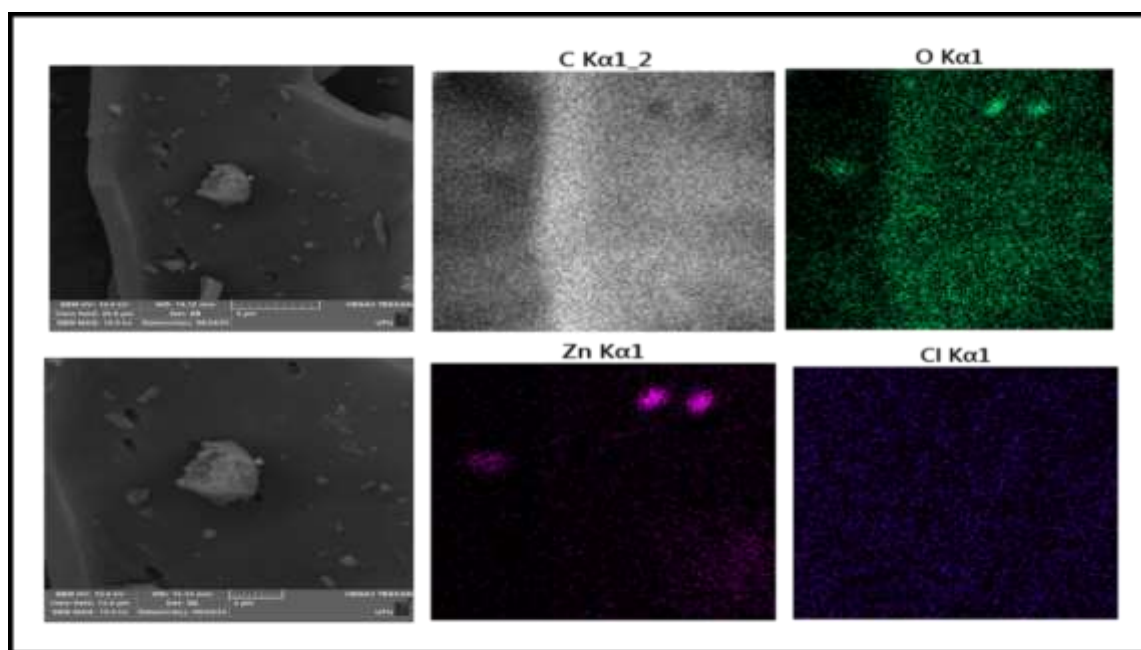


Fonte: O autor.

6.3.2 CA/ZnCl₂

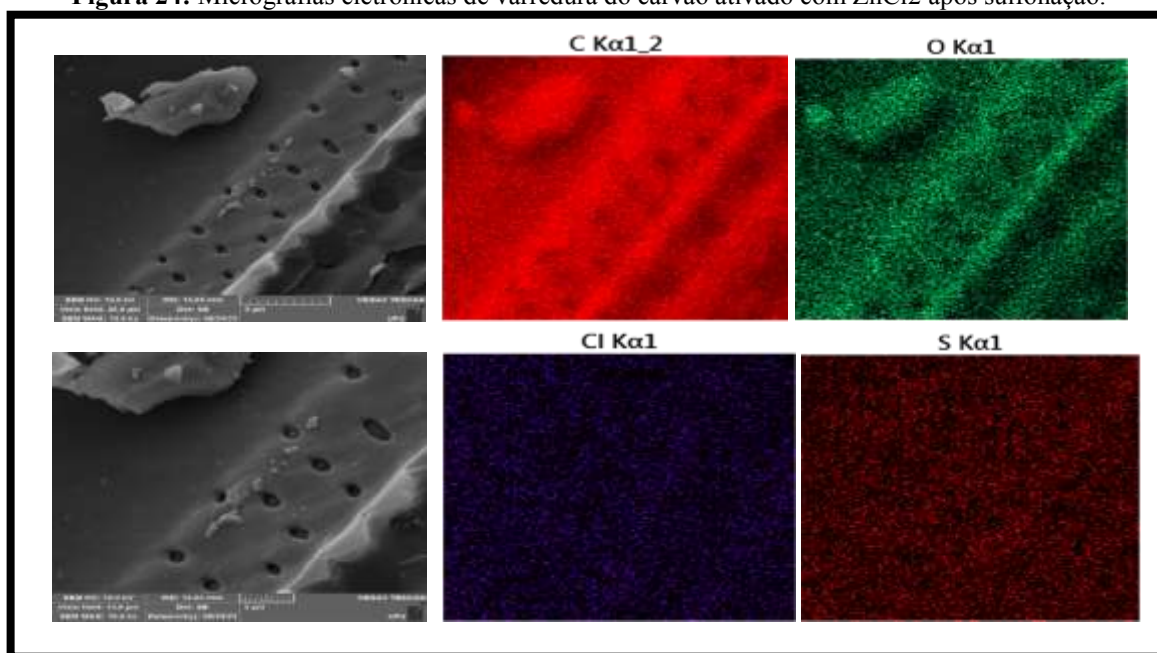
As Figuras 23 e 24 apresentam as micrografias do CA/ZnCl₂ e CA-S/ZnCl₂, evidenciando que após o processo de sulfonação não ocorreram mudanças na estrutura dos poros.

Figura 23: Micrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado com ZnCl₂.



Fonte: O autor.

Figura 24: Micrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado com ZnCl₂ após sulfonação.



Fonte: O autor.

Conforme mostrado na Figura 23, a morfologia da amostra não sulfonada CA-ZnCl₂ apresentou superfície irregular com partículas agregadas aleatoriamente, enquanto o CA-S ZnCl₂ (Figura 24) sulfonada apresentou mudanças na morfologia da superfície. A imagem revelou uma textura lisa irregular e surgimento de maior quantidade de poros menores. Essas mudanças sugerem que o H₂SO₄ reage facilmente com a superfície dos materiais de carbono por este processo, ancorando os grupos sulfônicos. Além disso, a morfologia é semelhante à relatada na literatura para materiais de carbono funcionalizados pelo método hidrotermal (ZHANG, B. et al., 2021).

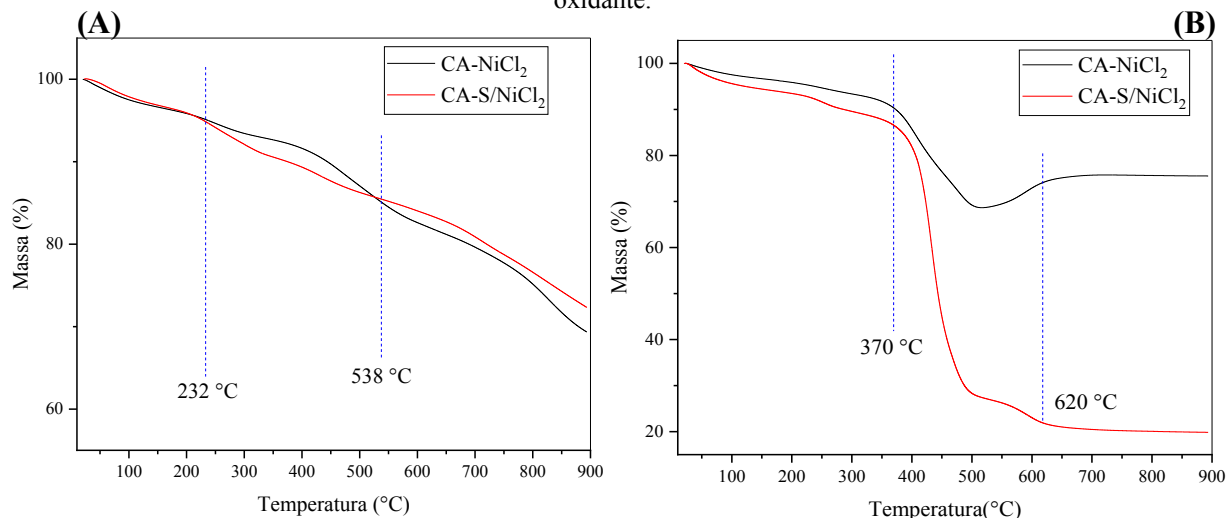
Nos mapas de EDS, é evidente a detecção de zinco (Zn) e cloro (Cl) na superfície interna e externa dos poros (conforme ilustrado na Figura 23), sendo o zinco completamente removido após a sulfonação, como demonstrado na Figura 24. A presença de enxofre (S) após a sulfonação é corroborada tanto pela EDS quanto pelo aumento da composição deste elemento na análise elementar (como discutido no tópico 6.8). A elevação do teor de enxofre em todas as amostras de CA sulfonados indica que este foi incorporado na estrutura na forma de grupos -SO₃H, uma vez que esses materiais tiveram uma maior acidez total (ou seja, uma maior capacidade de troca iônica, conforme explicado no tópico 6.7), que pode ser atribuído à inserção desses grupos na matriz carbonosa.

Assim, a temperatura de carbonização de 550 °C foi escolhida como ideal para preparar as amostras de catalisadores de carbono mesoporoso sulfonado. Sabe-se que a presença de microporos favorece altas áreas superficiais enquanto a presença de mesoporos aprimora a transferência de massa dificultada pela natureza microporosa dos materiais de carbono em reações catalíticas (PEER et al., 2014). Entretanto, o seu uso em catálise depende da funcionalização com grupos ácidos, isto é, sua atividade catalítica decorre da densidade dos sítios ácidos de Brønsted (MIAO et al., 2017).

6.4 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte e oxidante foram utilizadas para estudar a estabilidade térmica dos diferentes carvões ativados com NiCl₂ antes e após o processo de sulfonação com ácido sulfúrico, exibido na Figura 25.

Figura 25: Curvas termogravimétricas obtidas para os carvões ativados NiCl_2 antes e após sulfonação (A) atmosfera inerte; (B) atmosfera oxidante.

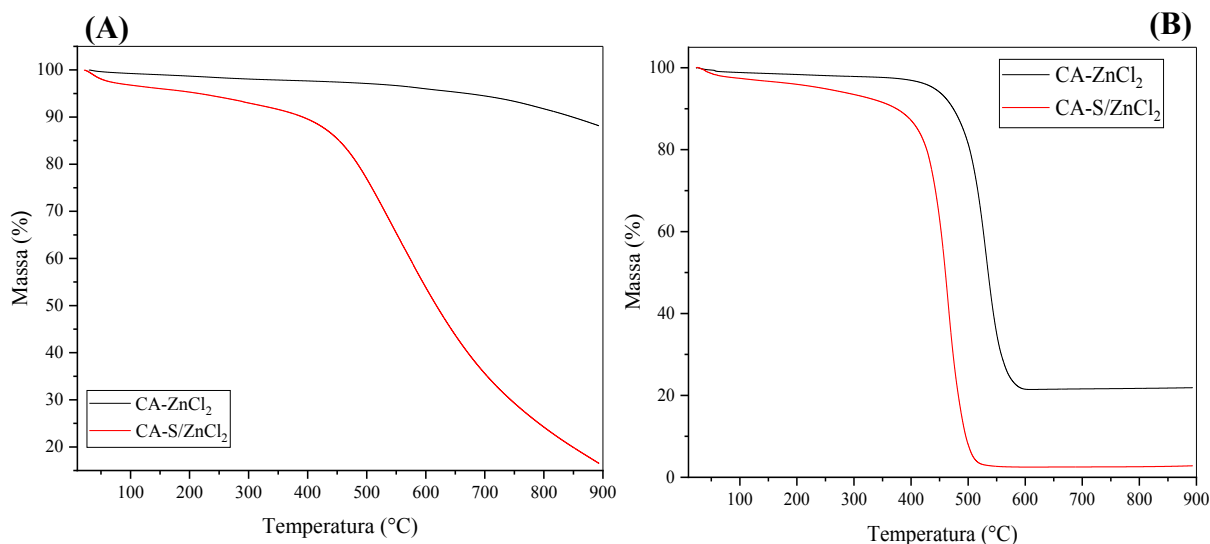


Fonte: O autor.

Nas Figura 25 (A) e (B) são mostradas as curvas termogravimétricas (TG) em atmosfera inerte e oxidante antes e após a sulfonação em que são descritas a percentagem de perda de massa em função da temperatura durante o aquecimento da amostra até 900 °C. A análise do carvão em atmosfera inerte e oxidante é realizada para entender melhor as propriedades e o comportamento do carvão em diferentes condições. Pode-se observar que em ambas as condições houve três eventos térmicos: o primeiro que tem relação com a perda de água e materiais mais voláteis; o segundo que representa a degradação térmica do material; e o terceiro que tem relação com os resíduos obtidos, fruto da decomposição das cadeias químicas do evento anterior. Quando comparamos os termogramas antes e após a sulfonação em atmosfera inerte, notamos que o material se comportou termicamente bastante semelhante um com outro. O mesmo não foi possível perceber em atmosfera oxidante, tendo em vista, a diferença acentuada da degradação do material (65% para o carvão sulfonado e 16% para o carvão sem o processo de sulfonação). Por tudo isso, a sulfonação do carvão de NiCl_2 resultou em uma perda da estabilidade térmica. A perda de estabilidade térmica de um composto pode, de fato, resultar em uma degradação mais rápida e em uma maior quantidade de produtos de degradação. A estabilidade térmica de um composto refere-se à sua capacidade de resistir a altas temperaturas sem sofrer decomposição ou degradação significativa. Quando um composto perde estabilidade térmica, torna-se mais suscetível à degradação sob a influência do calor. A sulfonação também, em muitos casos, pode diminuir a estabilidade térmica do material resultante. A sulfonação envolve a introdução de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) nas estruturas moleculares do carvão ou em

outras substâncias carbonosas. Esses grupos sulfônicos são altamente polares e reativos, o que pode afetar a estabilidade térmica do material (NAHAVANDI et al., 2019).

Figura 26: Curvas termogravimétricas obtidas para os carvões ativados ZnCl_2 antes e após sulfonação (A) atmosfera inerte; (B) atmosfera oxidante.



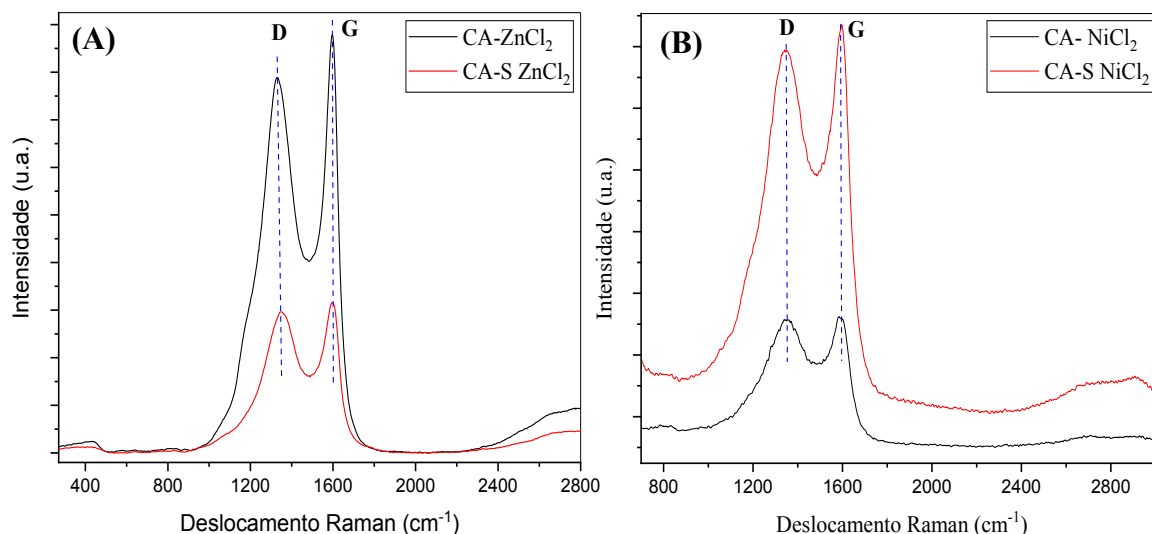
Fonte: O autor.

O comportamento térmico dos carvões ZnCl_2 antes e depois da sulfonação também foram investigados (Figura 26). Apesar da diferença relativa no início da perda de massa, os materiais apresentaram estabilidade térmica similar observada na curva termogravimétrica com atmosfera oxidante, com temperatura de decomposição entre 400-600 °C. É interessante observar também, que ocorreu 100% de perda de massa a partir de 550 °C para o carvão sulfonado, mostrando claramente que não houve a formação de cinzas, evidenciando que o carvão ativado obtido possui elevado teor de carbono, o que é desejável para carvões a serem aplicados como adsorventes e que o processo de sulfonação pode ter levado a remoção de resíduos de cloreto de zinco empregado na ativação.

6.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica importante para determinar as características químicas de substâncias carbonáceas, especialmente negro de fumo, carvão ativado e grafeno. Os espectros Raman das amostras de carvão ativado antes e após a sulfonação são mostrados na Figura 27.

Figura 27: Espectro Raman para as amostras de carvão ativado (A) ZnCl_2 ; (B) NiCl_2 antes e após a sulfonação.



Fonte: O autor.

Para todas as amostras, entre os comprimentos de onda $1000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, podem ser vistas duas bandas, as bandas entre 1000 e 2000 cm^{-1} estão relacionadas as características de materiais carbonáceos. A banda na região de 1340 cm^{-1} , denominada banda D, comumente chamada de banda de defeitos ou banda de desordem e outra banda na região de 1590 cm^{-1} , denominada banda G, é atribuída à presença de carbono organizado, como o grafite. E uma banda na região de 2650 cm^{-1} , denominada banda 2D, característica da transformação estrutural de amorfo para grafítico (DEHKHODA; ELLIS; GYENGGE, 2013).

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. Já a banda G está relacionada com a vibração entre átomos de carbono em cadeia ou anel com hibridização sp^2 , formando os planos grafíticos do material. (OLMOS et al., 2017; SILVA, 2017).

A relação entre a intensidade das bandas D e G (ID/IG) indica qualitativamente o grau de desorganização da estrutura carbônica (KHAN et al., 2014). Os valores de $\text{ID}/\text{IG} > 1$ representam interrupção da hibridização sp^2 resultado da grande quantidade de defeitos na estrutura, e valores de $\text{ID}/\text{IG} < 1$ são característicos de materiais que apresentam menor quantidade de defeitos estruturais, e logo, a formação de uma melhor rede grafítica. (OLIVEIRA et al., 2019).

Na Tabela 8 estão descritos a posição e relação entre as bandas D e G para as amostras de CA antes e após sulfonação ativadas com NiCl_2 e ZnCl_2 .

Tabela 8: Posição das bandas e razão de intensidade da banda D/banda G para amostras de carvão ativado antes e após sulfonação.

Amostras	Banda-D (cm⁻¹)	Banda-G (cm⁻¹)	I D/IG
CA/NiCl₂	1342,77	1597,30	0,77
CA-S/NiCl₂	1350,70	1595,76	0,80
CA/ZnCl₂	1340,13	1603,46	0,82
CA-S/ZnCl₂	1349,12	1601,92	0,88

Fonte: O autor.

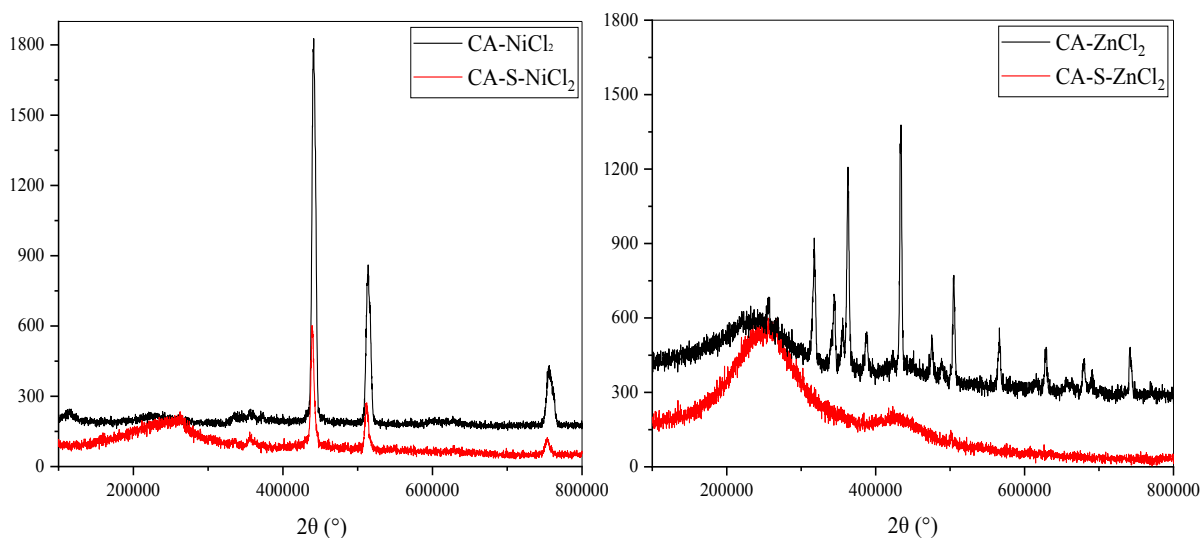
Na Tabela 8 apresentada, pode-se notar que os valores da relação ID/IG dos carvões ativados, após o processo de funcionalização, apresentaram um nível crescente. Esse levantamento é atribuído à introdução dos grupos SO₃H na estrutura carbônica, porém é importante ressaltar que as condições de sulfonação empregadas neste estudo não resultarão em uma desestruturação especial da cadeia carbonada nem na formação extensiva de defeitos na matriz do carvão ativado (NAHAVANDI et al., 2019).

O processo de sulfonação dos CAs provocou o deslocamento da banda G para números de onda menores para todas as amostras (Tabela 5), fato observado no trabalho de Kowar et al., (2014) no qual amostras de carvão ativado produzido a partir de resíduo da extração de óleo de Mesua f. Linn após sulfonação tiveram um deslocamento da banda G de 1600 cm⁻¹ para 1582 cm⁻¹ indicando o aumento na desordem da estrutura de carbono.

O baixo incremento na relação ID/IG 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 ID/IG de 0,75 para 0,78. Li et al., (2019) sulfonou o carvão ativado produzido com lignina, e após a funcionalização não se observou mudanças na relação ID/IG, o que sugere que o processo de sulfonação teve um pequeno efeito no grau de grafitação destes materiais.

6.6 Difração de Raios-X (DRX)

A forma do diagrama de raios-X fornece uma ideia sobre o grau de ordem/ desordem da estrutura do carvão, conforme observado na Figura 28.

Figura 28: Difratomogramas dos carvões ativados antes e após sulfonação.

Fonte: O autor.

De acordo com os difratogramas de DRX dos CA-NiCl₂ e CA-ZnCl₂ antes e após sulfonação. Nas amostras do CA-NiCl₂ mostram dois picos definidos nas regiões $2\theta = 45^\circ$ e 50° , que sofreram algumas mudanças, em virtude do procedimento de ativação indicando a presença de Ni metálico. De acordo com Thue et al., (2017), a formação do Ni ocorre devido à redução do Ni²⁺ previamente impregnado durante a pirolise. Esta reação ocorre em altas temperaturas e na presença de gases redutores, como H₂ e CH₄. Observa-se o CA-S NiCl₂, é notória a formação de picos agudos com maior intensidade nas regiões $2\theta = 45^\circ$, 50° e 75° , isso confirma que o Ni não foi completamente removido após a sulfonação, que podem ser característicos dos compostos formados durante as reações químicas ocorridas no processo de ativação, como o óxido de níquel, e de vestígios do ativante que não foram removidos durante a etapa da sulfonação e lavagem, que não desobstruíram parte dos poros conforme Li et al., (2016).

O difratograma de raio-X para a amostras de CA-ZnCl₂, apresenta picos de difração característicos de estruturas cristalinas com diversos picos para ângulo (2θ), porém os principais, encontram-se no valor de 2θ igual a 25° , 30° , 33° , 35° , $23,6^\circ$ e 25 e 70° . Já no CA-S-ZnCl₂ foi observado picos típicos de difração de cristal, com a largura e o pico de difração fracos que se encontram-se no valor $2\theta = 25^\circ$, 30° e 45° . Resultados semelhantes foram observados nos estudos de Rosli et al., (2018) e Mateo et al., (2020), utilizando como adsorventes carvão ativado de casca de arroz e sabugo de milho, respectivamente.

Dessa forma, o zinco tem por função aumentar a área superficial e o níquel tem por

função apresentar propriedades magnéticas. Assim, o método de sulfonação e lavagem em ambiente ácido mostrou-se mais seletivo para o zinco, resultando em sua remoção em maior escala, enquanto o níquel permaneceu nas amostras. Assim, o processo de sulfonação e lavagem em meio ácido foi mais eficiente ao zinco, eliminando-o em maior proporção, e, deixando níquel remanescente nas amostras.

6.7 Análise elementar

A análise elementar envolve a determinação das quantidades de elementos presentes no material, como carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e outros (MENGSTIE; HABTU, 2020). Na Tabela 9 estão descritos os resultados da composição química elementar para as amostras de carvão ativado antes e após o processo de sulfonação.

Tabela 9: Composição química elementar dos CAs antes e após sulfonação.

Amostras	%C	%H	%N	%S
CA/NiCl₂	57,33	0,95	0,11	0,23
CA-S/NiCl₂	60,04	1,24	0,30	2,81
CA/ZnCl₂	59,63	0,66	0,25	0,14
CA-S/ZnCl₂	55,43	1,60	0,45	0,48

Fonte: O autor.

Foi observado um aumento nos teores de enxofre e hidrogênio em todas as amostras após o processo de sulfonação. No caso do carvão ativado impregnado com níquel (CA-S/NiCl₂), o teor de enxofre aumentou mais de 12 vezes em relação aos níveis iniciais, passando de 0,23% para 2,81%. Da mesma forma, o teor de hidrogênio apresentou uma variação positiva, passando de 0,95% para 1,24%. No entanto, no carvão ativado impregnado com zinco (CA-S/ZnCl₂), o aumento no teor de enxofre foi mais modesto em comparação com o CA-S/NiCl₂, atingindo um aumento de aproximadamente 3 vezes em relação aos níveis iniciais (0,14% para 0,48%). O aumento no teor de hidrogênio foi mais pronunciado, variando de 0,66% para 1,60%. O aumento no teor de enxofre e hidrogênio após a sulfonação indica que a sulfonação foi eficaz na introdução de grupos sulfônicos (-SO₃H) na estrutura do material, uma vez que esses grupos, contêm átomos de enxofre e hidrogênio. Portanto, o aumento no teor de enxofre e hidrogênio após a sulfonação é um indicativo de que a funcionalização do carvão ativado foi bem-sucedida,

resultando em um material com as propriedades desejadas para aplicações específicas, nas quais a presença de grupos sulfônicos e a modificação da acidez são importantes (NAHAVANDI et al., 2019; MATEO et al., (2020).

Os teores de carbono e nitrogênio também sofreram oscilações após a sulfonação, como descreve a Tabela 9. Segundo Mengstie; Habtu (2020), quando os teores de carbono e nitrogênio do carvão ativado sofreram oscilações após a sulfonação, quando comparados com o carvão apenas impregnados, isso pode indicar que a sulfonação provocou mudanças adicionais na estrutura e na composição química do material em comparação com o estado inicial. Como podemos observar, o carvão impregnado com níquel teve um aumento nos teores de carbono. Niu et al., (2018) relata, que o aumento de carbono observado após o processo, pode estar associado à alta porosidade causada pelo efeito da desidratação. A sulfonação envolve a utilização de agentes sulfonantes que podem causar a desidratação do carvão ativado, removendo átomos de oxigênio da estrutura. Isso pode aumentar a concentração relativa de carbono no material. Além disso, a desidratação induzida pode resultar em mudanças na estrutura de poros, podendo levar a uma maior abertura ou ao aumento da porosidade, o que, por sua vez, pode afetar a composição superficial do carvão. Já com o carvão impregnado com zinco, ocorreu a redução desses teores de carbono, indicando que houve uma pirólise incompleta do carvão. Durante a pirólise incompleta, pode ocorrer a liberação de componentes orgânicos voláteis, como hidrocarbonetos, CO (monóxido de carbono) e CO₂ (dióxido de carbono), enquanto a estrutura do carbono pode ser parcialmente decomposta. Isso leva a uma redução na quantidade de carbono na estrutura do carvão ativado.

Na Tabela 10 estão representadas as fórmulas moleculares mínimas obtidas para os diferentes CAs antes e após o processo de funcionalização com ácido sulfúrico.

Tabela 10: Fórmulas moleculares mínimas para os carvões ativados antes e após sulfonação.

Amostras	Fórmula mínima
CA/NiCl₂	C ₆ H _{1,6} N _{0,02} S _{0,01} O _{2,75} Ni _{0,55} Cl _{0,01}
CA-S/NiCl₂	C ₆ H _{2,66} N _{0,02} S _{0,16} O _{2,37} Ni _{0,33}
CA/ZnCl₂	C ₆ H _{1,12} N _{0,02} S _{0,01} O _{1,83} Zn _{0,1} Cl _{0,02}

CA-S/ZnCl₂	$C_6H_{1,25}N_{0,03}S_{0,02}O_{2,69}Cl_{0,01}$
Fonte: O autor.	

Como verificado pelas fórmulas mínimas, houve uma redução no teor de oxigênio após a sulfonação para o carvão cloreto de níquel. Zhang et al., (2021) reitera que, durante o processo de sulfonação, os grupos sulfônicos são introduzidos na estrutura do carvão ativado. Essa introdução de grupos sulfônicos pode estar associada à remoção ou supressão de grupos oxigenados, como fenóis, lactonas e ácidos carboxílicos, que já estavam presentes na superfície do material. Isso resultaria em uma redução na concentração de grupos oxigenados e, portanto, na diminuição do teor de oxigênio.

6.8 Capacidade de troca iônica

A Tabela 11 apresenta as informações referentes à concentração dos grupos sulfônicos e à acidez total, as quais foram determinadas por meio da capacidade de troca iônica dos materiais elaborados neste estudo.

Tabela 11: Concentração de grupos sulfônicos e acidez total determinados pela capacidade de troca iônica dos materiais.

Amostras	Acidez Total (mmol/g)	SO₃H (mmol/g)
CA/NiCl₂	0,02 ± 0,001	-
CA-S/NiCl₂	0,33 ± 0,001	0,28 ± 0,001
CA/ZnCl₂	0,04 ± 0,002	-
CA-S /ZnCl₂	0,09 ± 0,002	0,05 ± 0,002

Fonte: O autor.

Ao comparar diferentes amostras de carvão ativado sulfonado (CAs), é possível observar que a amostra CA-S/NiCl₂ demonstra uma concentração significativamente superior de grupos sulfônicos (SO₃H) em comparação com a amostra CA-S/ZnCl₂. Em termos quantitativos, a quantidade de grupos sulfônicos no carvão impregnado com níquel é aproximadamente seis vezes maior do que na amostra impregnada com zinco. Esse aumento substancial indica uma acentuada ampliação da capacidade de interação do carvão ativado com íons presentes em soluções aquosas. Conforme afirmado por Masanizan et al., (2021) uma maior capacidade de troca iônica denota um potencial mais elevado para a adsorção de íons, o

que se reveste de grande importância em contextos que abrangem processos de purificação de água, tratamento de efluentes e outras aplicações que demandam a adsorção seletiva de substâncias iônicas. Essa constatação representa um atributo positivo em relação à aplicabilidade desejada no âmbito do presente estudo.

Em relação a acidez total dos carvões ativados, podemos notar que em ambos os casos houve um aumento quando comparado aos carvões sem sulfonação. Outro fato relevante é que novamente as amostras de CA-S/NiCl₂ demonstra uma concentração significativamente superior em comparação com a amostra CA-S/ZnCl₂. A acidez total pode revelar o grau de funcionalização do carvão ativado com grupos sulfônicos. Uma maior acidez total também geralmente sugere uma sulfonação mais eficaz, o que é desejável. A combinação da acidez total e da capacidade de troca iônica pode indicar a adequação do material para uma aplicação específica (MENGSTIE; HABTU 2020), assim tendo como destaque o carvão impregnado com níquel.

6.9 Conversão da Glicose e Celobiose em HMF

As variáveis respostas, incluindo tempo, temperatura, rendimento em HMF (%), seletividade (%), e conversão da glicose e celobiose (%), derivadas do processo de produção de 5-hidroximetilfurfural, são apresentadas na Tabela 12.

De maneira abrangente, ao examinar exclusivamente o impacto do tempo e temperatura no rendimento do composto furânico, utilizando água como solvente, observa-se uma preferência por valores mais altos de tempo e temperatura, favorecendo a formação deste composto.

Tabela 12: Conversão de glicose e rendimento de HMF para diferentes carvões ativados sulfonados.

Experimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Conversão da glicose e celobiose (%)	Rendimento HMF (%)	Seletividade (%)
1	60	140	99,5 ± 0,001	1,34 ± 0,001	1,35 ± 0,001
2	60	160	99 ± 0,002	2,32 ± 0,002	2,34 ± 0,002
3	60	180	99 ± 0,002	3,43 ± 0,002	2,54 ± 0,002
4	120	140	99 ± 0,001	2,78 ± 0,001	2,8 ± 0,001

5	120	160	$99 \pm 0,12$	$2,67 \pm 0,12$	$2,69 \pm 0,12$
6	120	180	$97 \pm 0,001$	$10,45 \pm 0,2$	$10,77 \pm 0,1$
7	180	140	$99 \pm 0,003$	$2 \pm 0,002$	$2,02 \pm 0,001$
8	180	160	$99 \pm 0,001$	$2,24 \pm 0,001$	$2,26 \pm 0,001$
9	180	180	$99 \pm 0,002$	$3,01 \pm 0,002$	$4,04 \pm 0,002$
10	60	140	$99 \pm 0,025$	$1,62 \pm 0,024$	$1,63 \pm 0,031$
11	60	160	$99 \pm 0,001$	$7,18 \pm 0,001$	$7,25 \pm 0,001$
12	60	180	$98 \pm 0,001$	$8,08 \pm 0,001$	$8,24 \pm 0,001$
13	120	140	$99 \pm 0,015$	$1,45 \pm 0,001$	$1,46 \pm 0,031$
14	120	160	$99 \pm 0,02$	$1,84 \pm 0,02$	$1,85 \pm 0,02$
15	120	180	$57 \pm 0,02$	$12 \pm 0,09$	$21,05 \pm 0,2$
16	180	140	$99 \pm 0,02$	$1,38 \pm 0,009$	$1,39 \pm 0,007$
17	180	160	$99 \pm 0,001$	$8,7 \pm 0,001$	$8,78 \pm 0,001$
18	180	180	$99 \pm 0,001$	$2,76 \pm 0,001$	$2,78 \pm 0,001$
19	60	140	$98 \pm 0,001$	$1,67 \pm 0,001$	$1,7 \pm 0,001$
20	60	160	$99 \pm 0,01$	$2,54 \pm 0,03$	$2,56 \pm 0,03$
21	60	180	$99 \pm 0,05$	$12,89 \pm 0,05$	$71,4 \pm 0,08$
22	120	140	$99 \pm 0,001$	$1,55 \pm 0,001$	$1,56 \pm 0,001$
23	120	160	$99 \pm 0,001$	$5,09 \pm 0,001$	$5,14 \pm 0,001$
24	120	180	$59 \pm 0,002$	$30,16 \pm 0,6$	$51,11 \pm 0,6$
25	180	140	$99 \pm 0,009$	$2,7 \pm 0,009$	$2,72 \pm 0,009$
26	180	160	$99 \pm 0,007$	$11,82 \pm 0,06$	$11,93 \pm 0,06$
27	180	180	$99 \pm 0,009$	$2,19 \pm 0,009$	$2,21 \pm 0,009$
28	60	140	$99 \pm 0,6$	$3,19 \pm 0,6$	$3,22 \pm 0,6$
29	60	160	$99 \pm 0,03$	$11,45 \pm 0,01$	$11,56 \pm 0,01$
30	60	180	$99 \pm 0,03$	$1,51 \pm 0,03$	$1,52 \pm 0,03$
31	120	140	$99 \pm 0,03$	$2,02 \pm 0,01$	$2,04 \pm 0,01$
32	120	160	$99 \pm 0,02$	$12,8 \pm 0,025$	$12,93 \pm 0,03$
33	120	180	$97 \pm 0,02$	$70,69 \pm 0,4$	$72,87 \pm 0,4$
34	180	140	$99 \pm 0,001$	$3,3 \pm 0,001$	$3,33 \pm 0,001$
35	180	160	$99 \pm 0,04$	$10,06 \pm 0,04$	$10,16 \pm 0,03$
36	180	180	$99 \pm 0,001$	$3,19 \pm 0,001$	$3,22 \pm 0,001$
37	60	140	$99 \pm 0,001$	$2,33 \pm 0,001$	$2,35 \pm 0,001$

38	60	160	$99 \pm 0,001$	$1,75 \pm 0,001$	$1,76 \pm 0,001$
39	60	180	$99 \pm 0,001$	$3,61 \pm 0,001$	$3,64 \pm 0,001$
40	120	140	$99 \pm 0,02$	$1,46 \pm 0,01$	$1,47 \pm 0,01$
41	120	160	$99 \pm 0,07$	$1,59 \pm 0,06$	$1,6 \pm 0,05$
42	120	180	$99 \pm 0,003$	$3,68 \pm 0,004$	$3,71 \pm 0,004$
43	180	140	$99 \pm 0,04$	$2,78 \pm 0,02$	$2,8 \pm 0,02$
44	180	160	$99 \pm 0,001$	$1,72 \pm 0,001$	$1,73 \pm 0,001$
45	180	180	$91 \pm 0,06$	$11,71 \pm 0,05$	$12,86 \pm 0,05$
46	60	140	$99 \pm 0,02$	$3,87 \pm 0,02$	$3,9 \pm 0,02$
47	60	160	$99 \pm 0,02$	$1,65 \pm 0,02$	$1,66 \pm 0,01$
48	60	180	$99 \pm 0,02$	$3,77 \pm 0,02$	$3,8 \pm 0,02$
49	120	140	$99 \pm 0,03$	$1,3 \pm 0,02$	$1,31 \pm 0,03$
50	120	160	$99 \pm 0,07$	$1,89 \pm 0,07$	$1,9 \pm 0,07$
51	120	180	$99 \pm 0,04$	$5,47 \pm 0,05$	$5,52 \pm 0,04$
52	180	140	$99 \pm 0,07$	$4,45 \pm 0,07$	$4,49 \pm 0,06$
53	180	160	$99 \pm 0,01$	$2,66 \pm 0,02$	$2,68 \pm 0,02$
54	180	180	$97 \pm 0,02$	$12,89 \pm 0,1$	$13,28 \pm 0,01$
55	60	140	$98 \pm 0,01$	$5,78 \pm 0,02$	$5,89 \pm 0,02$
56	60	160	$99 \pm 0,02$	$9,07 \pm 0,02$	$9,16 \pm 0,02$
57	60	180	$99 \pm 0,01$	$9,08 \pm 0,02$	$9,17 \pm 0,02$
58	120	140	$99 \pm 0,02$	$1,25 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,03$
59	120	160	$99 \pm 0,03$	$2,42 \pm 0,02$	$2,44 \pm 0,01$
60	120	180	$98 \pm 0,03$	$2,44 \pm 0,02$	$2,48 \pm 0,03$
61	180	140	$99 \pm 0,01$	$3,9 \pm 0,02$	$3,93 \pm 0,02$
62	180	160	$99 \pm 0,03$	$3,5 \pm 0,02$	$3,53 \pm 0,01$
63	180	180	$99 \pm 0,04$	$14,84 \pm 0,04$	$14,98 \pm 0,04$
64	60	140	$99 \pm 0,02$	$3,67 \pm 0,01$	$3,7 \pm 0,02$
65	60	160	$99 \pm 0,04$	$1,79 \pm 0,04$	$1,8 \pm 0,04$
66	60	180	$99 \pm 0,02$	$5,27 \pm 0,04$	$5,32 \pm 0,04$
67	120	140	$99 \pm 0,03$	$4,56 \pm 0,04$	$5,06 \pm 0,03$
68	120	160	$99 \pm 0,05$	$1,85 \pm 0,05$	$1,86 \pm 0,04$
69	120	180	$99 \pm 0,03$	$6,52 \pm 0,05$	$6,58 \pm 0,04$
70	180	140	$99 \pm 0,02$	$1,34 \pm 0,04$	$1,35 \pm 0,02$

71	180	160	$99 \pm 0,04$	$2,96 \pm 0,04$	$2,98 \pm 0,04$
72	180	180	$99 \pm 0,01$	$15,94 \pm 0,01$	$16,1 \pm 0,01$

Fonte: O autor.

Os resultados de conversão de glicose nas condições de tempo, temperatura e rendimento para os diferentes carvões ativados antes e após o processo de sulfonação encontram-se sistematizados nas Tabela 13.

É fundamental salientar que a eficácia da conversão da glicose e celobiose, assim como o rendimento e seletividade em 5-hidroximetilfurfural, está intrinsecamente ligada à temperatura reacional do sistema catalítico, sendo possível alcançar rendimentos satisfatórios mediante seu controle. No presente estudo, observa-se que a temperatura na qual se alcançou o maior rendimento em HMF e uma elevada conversão da glicose e celobiose foi de 180°C, com tempos de reação de 120 e 180 minutos, conforme evidenciado na Tabelas 13 e 14, onde foram obtidas as condições ótimas.

Tabela 13: Conversão de glicose e rendimento de 5HMF para diferentes carvões ativados sulfonados.

Experimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Conversão da Glicose (%)	Rendimento 5HMF (%)	Seletividade (%)
6	120	180	$97 \pm 0,001$	$10,45 \pm 0,2$	$10,77 \pm 0,1$
15	120	180	$57 \pm 0,02$	$12,00 \pm 0,09$	$21,05 \pm 0,2$
24	120	180	$59 \pm 0,002$	$30,16 \pm 0,6$	$51,11 \pm 0,6$
33	120	180	$97 \pm 0,04$	$70,69 \pm 0,2$	$72,87 \pm 0,2$

Fonte: O autor.

Conforme evidenciado na Tabela 13, a transformação da glicose utilizando os catalisadores sulfônicos contendo níquel (CA/NiCl₂) e zinco (CA/ZnCl₂) demonstrou um acréscimo, após o processo de sulfonação realizado a uma temperatura de 180°C durante um período de 2 horas. Após a etapa de sulfonação, todos os catalisadores examinados manifestaram um incremento no rendimento, evidenciando um acréscimo de 12,00% para o sistema CA-S/NiCl₂ e de 70,69% para o sistema CA-S/ZnCl₂. No que concerne à seletividade, observou-se que o sistema CA-S/NiCl₂ apresentou 21,05%, enquanto o sistema CA-S/ZnCl₂ exibiu 72,87%. Esses resultados indicam que os sítios ácidos de Brønsted (-SO₃H) desempenham um papel crucial na desidratação direta da glicose e celobiose, conforme

corroborado pelos dados na Tabela 12, convertendo-as em HMF. É digno de nota que os valores obtidos estão em concordância com estudos anteriores na literatura. Por exemplo, Tzeng, Bhaumik e Chung (2019) alcançaram um rendimento de 32,6% utilizando metilisobutilcetona como solvente, enquanto Fang et al. (2020) relataram um rendimento de 21% empregando [BMIM]Cl/DMSO. O rendimento do sistema CA-S/ZnCl₂ também se assemelha a resultados previamente documentados, como o estudo de A.A.Rosatella et al (2011), que obteve um rendimento de HMF de 51% utilizando água como solvente para a desidratação.

A Tabela 14 descreve os resultados da conversão, rendimento, tempo, temperatura e seletividade da celobiose para carbonos antes e após sulfonação.

Tabela 14: Conversão de celobiose e rendimento de 5-HMF para diferentes carvões ativados sulfonados.

Catalisador	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Conversão da celobiose (%)	Rendimento 5-HMF (%)	Seletividade (%)
45	180	180	91 ± 0,06	11,71 ± 0,05	12,86 ± 0,05
54	180	180	97 ± 0,02	12,89 ± 0,1	13,28 ± 0,01
63	180	180	99 ± 0,04	14,84 ± 0,04	14,98 ± 0,04
72	180	180	99 ± 0,01	15,94 ± 0,01	16,10 ± 0,01

Fonte: O autor.

Conforme mostrado na Tabela 14, observa-se que o tempo e conversão foram maior comparado com o da glicose, isso explica que a transformação da celobiose em 5-HMF envolve vários passos e condições específicas. A celobiose é um dissacarídeo composto por duas moléculas de glicose, e a conversão para 5-HMF geralmente ocorre por meio de uma série de reações químicas. Os resultados do rendimento estão superiores aos encontrados na literatura, onde, Yang et al. (2019) trabalhou com carvões ativados usando HCl como solvente, obtendo um rendimento de 10% de 5HMF.

Observa-se que o catalisador CA-S/NiCl₂, apresentou uma concentração de grupos sulfônicos (conforme discutido no tópico 6.8), apresenta um menor rendimento e seletividade ao 5-HMF, tanto para a glicose quanto para a celobiose. Esses resultados podem ser atribuídos, possivelmente, à formação de produtos de condensação, como huminas, e/ou à hidrogenação do 5-HMF para álcool furfurílico. Este último fenômeno pode ocorrer devido à adsorção de hidrogênio (H₂) pelo níquel durante a etapa de sulfonação, o qual é desorvido durante a reação de desidratação da glicose e celobiose. Na tabela 15 mostra uma investigação recente na literatura sobre o avanço de diversas fontes para a produção do HMF (hidroximetilfurfural)

Tabela 15: Investigações recentes presentes na literatura, que empregaram diversas fontes para a produção de HMF.

Catalisador	Solvente	T (°C)	t (min)	C (%)	R (%)	S (%)	Referências
CA-S/ZnCl₂	Água	180	120	97	70,69	72,87	Este trabalho
Nb₂O₅	Água	120	30	90	22	75,30	J.J. Wiesfeld et al. (2018)
TiW₅	Água	120	240	99	55	56,45	A.Gervasini et al. (2019)
Ta₇W₃	Água/Butanol	160	300	99	54	57,67	B. Guo et al. (2020)
Al₂O₃-TiO₂-W	Água/NaCl	170	120	90	60	62,80	G.E.Cordova-Perez et al. (2018)
Nb-Mont	Água/bifásico metil isobutil cetona	170	180	90	68,5	70,79	A.A.Rosatella et al. (2011)

Fonte: O autor.

*T- temperatura; t - tempo; C (%) - conversão glicose; R (%) - rendimento 5HMF; S (%) - seletividade

Os resultados alcançados neste estudo foram contextualizados por meio de uma comparação com investigações recentes presentes na literatura, que empregaram diversas fontes de glicose para a produção de 5-HMF, conforme delineado na Tabela 15. Ao analisar os catalisadores desenvolvidos neste estudo em contraste com os catalisadores ácidos heterogêneos empregados em estudos anteriores conduzidos por J.J Wiesfeld et al., (2018), A. Gervasini et al., (2019), B. Guo et al., (2020), e G.E Cordova et al., (2018) para a síntese de 5-HMF a partir da glicose, observa-se que o catalisador CA-S/ZnCl₂ apresenta um rendimento (70,69%) e uma seletividade (72,87%) superiores tanto em sistemas aquosos quanto em sistemas bifásicos, conforme os dados apresentados. A pesquisa sobre a produção de 5-hidroximetilfurfural a partir da celobiose é uma área que, embora promissora, pode não ter sido tão amplamente explorada em comparação com outras rotas de produção. Essa subexploração pode ser atribuída a várias razões potenciais, incluindo a complexidade da celulose, a disponibilidade de fontes mais simples, considerações de eficiência e rendimento, bem como um foco preponderante em outras rotas de síntese.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os carbonos sulfonados ácidos podem ser preparados por meio de tratamento com ácido sulfúrico. No entanto, esse tratamento modifica as propriedades texturais dos carbonos originais. Na verdade, carbonos microporosos típicos tornam-se mesoporosos após tratamento com ácido. Além disso, o tratamento com ácido altera o pH da superfície dos carbonos. Mesmo os carbonos que apresentam superfícies básicas tornam-se bastante ácidos após o tratamento com ácido sulfúrico. Essa acidez ocorre porque novos grupos sulfônicos são gerados na superfície durante o tratamento.

À luz dos resultados obtidos, é possível formular as seguintes considerações: os carvões ativados foram obtidos, caracterizados por áreas superficiais elevadas, atingindo até $1.100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo o ZnCl_2 o agente ativante responsável por propiciar a formação de áreas superficiais específicas e áreas microporosas mais extensas em comparação com o NiCl_2 . O processo subsequente de sulfonação resultou em um incremento no teor de enxofre nos carvões ativados (CAs), sendo esse aumento predominantemente atribuído à inserção de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ na matriz carbônica.

O catalisador CA-S/ ZnCl_2 demonstrou um rendimento notável (70,62%) e uma seletividade elevada (72,87%) na conversão da glicose para 5-HMF por meio da desidratação, em comparação com os demais catalisadores na celobiose. Esses resultados evidenciam a relevância dos sítios ácidos de Brønsted na reação de desidratação, uma vez que este material apresentou a maior concentração de grupos sulfônicos após a funcionalização.

Por fim, destaca-se que os catalisadores ácidos desenvolvidos neste estudo surgem como alternativas promissoras para aplicação em diversas rotas catalíticas ambientalmente mais seguras, visando a obtenção de produtos químicos de alto valor agregado como substitutos aos derivados de combustíveis fósseis.

REFERÊNCIAS

- A.A.ROSATELLA, S.P. SIMEONOV, C.A.M. AFONSO, et al., Supported ionic liquid silica nanoparticles (SILnPs) as an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural, *Green Chem.* 13 (2011) 754–793. DOI:10.1039/c0gc00690d
- AGBOR, V.B.; CICEK, N.; SPARLING, R.; BERLIN, A.; LEVIN, D.B. Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, v. 29, n. 6, p. 675–685, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005>
- ALDANA-PÉREZ, A.; LARTUNDO-ROJAS, L.; GÓMEZ, R.; NIÑO-GÓMEZ, M. E. 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>
- ARAÚJO, R.O. et al. Low temperature sulfonation of acai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. *Energy Conversion and Management*, v. 196, p. 821-830, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.059>
- B. GUO et al, Dehydration of sugars to 5-hydroxymethylfurfural and non-stoichiometric formic and levulinic acids over mesoporous Ta and Ta-W oxide solid acid catalysts, *Chin. J. Catal.* 41 (2020) 1248–1260. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63519-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63519-9)
- BAÊTA, Bruno Eduardo Lôbo et al., Optimization of sugarcane bagasse autohydrolysis for methane production from hemicellulose hydrolyzates in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, v. 200, p. 137-146, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.003>
- BERTOLDI, C.. **Esterificação metílica dos ácidos graxos oleico e esteárico empregando catalise em meio homogêneo e heterogêneo.** Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco-PR, 2015. : 10.1002/bbb.1662. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140274>
- 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. : 10.1002/bbb.1662. <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>
- BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel.** 2015, 87f. Dissertação - (Mestrado em Profissional em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, PR, 2015. <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/1386> Acesso em: 26 mai 2021
- BRIENZO et al. Influence of pretreatment severity on structural changes, lignin content and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse samples. *Renewable Energy*, 104, 271–280. doi:10.1016/j.renene.2016.12.03. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.12.037>
- CABIAC et al. Cellulose reactivity and glycosidic bond cleavage in aqueous phase by catalytic

and non catalytic transformations. *Applied Catalysis A: General*, v. 402, p. 1- 10, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.029>

CARABINEIRO, S. A. C. PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Surface chemistry of activated carbons. In: Kwiatkowski, J. F. *Activated carbon: classifications, properties and applications*. New York: Nova Science Publishers, 2012, ch. 3, p. 125-63 167. Chrislaura Bellini. **Maapeamento tecnológico de polímeros furânicos a partir de biomassa**. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2012. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9)

CASTRO, A. M.; PEREIRA, N. JR. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. *Química Nova*, v.33, n.1, p.181-188, 2010 <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100031>

CAVALCANTE, V.R. Produção de carvão ativado a partir de resíduos de coco, banana e laranja. 2015, 105 f.. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) - Universidade Católica de Pernambuco, Recife, PE, 2015. <http://tede2.unicap.br:8080/handle/tede/642> acesso em 23/04/2022

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Boletim da safra de cana-de-açúcar**. 2022. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>>. Acesso em: setembro, 2023

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Produção de cana-de-açúcar na safra 2023-24, estimativa**. Disponível em: < Conab - Produção de cana-de-açúcar deve crescer 4,4% na safra 2023/24, estimada em 637,1 milhões de toneladas>. Acesso em: setembro, 2023. **Congress** (pp. 269-275).

COSGROVE, D. J. (2005). Growth of the plant cell wall. **Nature reviews molecular cell biology**, 6(11), 850-861. <https://doi.org/10.1038/nrm1746>

COSTA, J. A.; MARQUES JR, J. E.; GONÇALES, L. R. B.; ROCHA, M. V. P. Enhanced enzymatic hydrolysis and ethanol Production from cashew apple bagasse pretreated with alkaline hydrogen peroxide. *Bioresourcce Technology*, v. 179, p. 249-259, 2015 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.010>.

CROCKER, M., ANDREWS, R. The Rationale for Biofuels. **RSC Energy and Environment Series** , v. 1 p. 1-25, 2010. <https://doi.org/10.1039/9781849732260-00001>.

DAVISON, B. H., PARKS, J., DAVIS, M. F. DONOHOE, B. S. (2013). Plant cell walls: basics of structure, chemistry, accessibility and the influence on conversion. **Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals**, 23-38. <https://doi.org/10.1002/9780470975831.ch3>.

DE SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. **Production, Characterization and Application of Activated Carbon Obtained from the Corncob: The Search for the Reuse of an Agroindustrial Waste**. *Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (4), 1174-1188. Data de publicação na Web: 21 de janeiro de 2015. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150066>.

DEHKHODA A.M; ELLIS N; GYENGE. E, **Electrosorption on activated biochar: effect of thermo-chemical activation treatment on the electric double layer capacitance** Received: 17 April 2013 / Accepted: 13 August 2013 / Published online: 25 August 2013 Springer Science+Business Media Dordrecht 2013. DOI: [10.1007/s10800-013-0616-4](https://doi.org/10.1007/s10800-013-0616-4)

DUTTA, A.; GUPTA, D.; PATRA, A.K.; SAHA, B.; BHAUMIK A. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates using large-pore mesoporous tin phosphate. **ChemSusChem**, v. 7, p. 925-933, 2014. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300766>

EBRINGEROVÁ, A. (2005). Structural diversity and application potential of hemicelluloses. *Macromolecular Symposia*, 232, 1–12 <https://doi.org/10.1002/masy.200551401>

EL-HENDAWY A A, GIRGIS B S, SMITH E, LOUIS M M. Pilot production of activated carbon from cotton stalks using H₃PO₄. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.86, p.180-184, 2009.enzymes for better conversion of lignocellulosic biomass into biofuels. *BioEnergy* <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.06.002>

FANG, J.; ZHENG, W.; LIU, K.; LI, H.; LI, C. Molecular design and experimental study on the synergistic catalysis of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural with Brønsted–Lewis acidic ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, p. 1 – 11, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123796>

FIGUEIREDO, J. L. Functionalization of porous carbons for catalytic applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v.1, p. 9351-9364, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3ta10876g>

FOGLER, H. S. Cálculo de reatores: o essencial da engenharia das reações químicas. 1.ºed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. rupogen.com.br/calculo-de-reatores-o-essencial-da-engenharia-das-reacoes-quimicas acesso em 23/082022

FRAGA, A. C. ; E. F. Sousa-Aguiar ; PINHO, A. R. ; FONSECA, I. . Physically activated carbons from brazilian palm kernel shell. In: World of Carbon, 2013, Rio de Janeiro. The Annual World Conference on Carbon, 2013. DOI: [10.1088/1757-899X/543/1/012096](https://doi.org/10.1088/1757-899X/543/1/012096)

G.E. CORDOVA,et al, Effect of acid-basic sites ratio on the catalytic activity to obtain 5-hmf from glucose using Al₂O₃-TiO₂-W catalysts, *Chemistryselect* 3 (2018) 12854–12864. <https://doi.org/10.1002/slct.201802607>

GALAUVERNA, R.S. **Explorando os benefícios da química em fluxo contínuo na síntese de compostos oriundos de biomassa e na química de cetenos**. Tese de Doutorado em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2019. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201820170778>

GANDINI, A. Biocatalysis in Polymer Chemistry. **Wiley-VCH**, v. 1, p.1-34, 2011. <https://doi.org/10.1002/9783527632534.ch1>

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Furans in Polymer Chemistry. **Progr. Polym.**, v. 22, p. 1203-1379, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00004-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00004-X)

GEHLEN, Laís Regina. **Quantificação dos teores de conversão de fibras em açúcares redutores de bagaço de cana de açúcar hidrolisados com catalisadores ácidos**. Trabalho de

Conclusão de Curso em Tecnologia em Biotecnologia pela Universidade Federal do Paraná. Palotina-PR, 2013. <http://hdl.handle.net/1884/35154> Acesso em: 12 de fev 2022

GEVASINI, A et al. Influence of the Nb/P ratio of acidic Nb-P-Si oxides on surface and catalytic properties, Appl. Catal. A-Gener. 579 (2019) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.008>

GONÇALVES, G. C.; NAKAMURA, P. K.; VEIT, M. T. **Produção e caracterização de carvão ativado obtido a partir dos resíduos da indústria cervejeira**. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá, 27 abr. 2014. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1114-20915-174584>

GUERRIERO, G., SERGEANT, K., HAUSMAM, J.F., Integrated -omics: A powerful approach to understanding the heterogeneous lignification of fiber crops. Int. J. Mol. Sci. 201, 4, 10958–10978. 2016. <https://doi.org/10.3390/ijms140610958>

HATAKEYAMA R, K. NAKAMURA. Studies on heat capacity of cellulose and lignin by differential scanning calorimetry Spatially Distinct Pools of TORC1 Balance Protein Homeostasis. Mol Cell 73(2):325-338.e8 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molcel.2018.10.040>

HERMANS, I.; AELLIG, C. Continuous D - Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural Under Mild Conditions. ChemSusChem 2012, 5, 1737. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200279>

HEYLMANN, A. C. C. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço 68 de pêsego no tratamento de efluente têxtil**. 2013. 74p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, 2013. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220190226>

HSING T Y, PAULA N F. Potential of the use of four bamboo species for the production of charcoal for home use FATEC, v. 3, 2011. • <https://doi.org/10.5902/1980509827348>

HU, L.; ZHAO, G.; TANG, X.; WU, Z.; XU, J.; LIN, L.; LIU, S. Catalytic conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural over cellulose-derived carbonaceous catalyst in ionic liquid. Bioresource Technology, v.148, p. 501-507, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.016>

J.J. Wiesfeld, N.A.J.M. Sommerdijk, E.J.M. Hensen, Early transition metal doped tungstite as an effective catalyst for glucose upgrading to 5- Hydroxymethylfurfural, Catal. Lett. 148 (2018) 3093–3101. 2018. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2483-4>

JENSEN, C. U.; RODRIGUEZ-GUERRERO, J. K.; KARATZOS, S.; OLOFSSON, G.; IVERSEN, S. B. Fundamentals of Hydrofaction™: renewable crude oil from woody biomass. Biomass Conversion and Biorefinery, v.7, p. 495–509, 2017. K. S. (2016). Lignocellulosic biomass: Biosynthesis, degradation, and industrial. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0248-8>

KANG, S.; FU, J.; ZHANG, G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. Renewable And Sustainable Energy Reviews, [s.l.], v. 94, p.340-362, out. 2018. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.016>

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

KOLUR, A.; SHARIFIAN, S. KAGHAZCHI, T. Investigation of sulfuric acid-treated activated carbon properties. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 43, p. 663 – 675, 2019. <https://doi.org/10.3906/kim-1810-63>

KONWAR, L. J.; DAS, R.; THAKUR, A. J.; SALMINEN, E.; MÄKI-ARVELA, P.; KUMAR, N.; MIKKOLA, J-P.; DEKA, D. Biodiesel production from acid oils using sulfonated carbon catalyst derived from oil-cake waste. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v.388–389, p. 167 – 176, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.031>

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>

LIN, Q.; LI, H.; WANG, X.; JIAN, L.; REN, J.; LIU, C.; SUN, R. SO₄⁻² /Sn-MMT solid acid catalyst for xylose and xylan conversion into furfural in the biphasic system. **Catalyst**, v. 7, n.4, 118, 2017. <https://doi.org/10.3390/catal7040118>

LIU, T.; LI, Z.; LI, W.; SHI, C.; WANG, Y. Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. **Bioresource Technology**, v.133, p. 618-621, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.163>

LU, Y.; GONG, O.; LU, F.; LIANG, J.; LI, L.; NIE, Q.; ZHANG, X. 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, 2002. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4368-6>

LUO, Y.; LI, Z.; LI, X.; LIU, X.; FAN, J.; CLARK, J. H.; HU, C. 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>

MARABEZI, Karen. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. doi:10.11606/D.75.2009.tde-07102009-100309. <https://doi.org/10.11606/D.75.2009.tde-07102009-100309>

MASANIZAN, A.; LIM, C. M.; KOOH, M. R. R.; MAHADI, A. H.; THOTAGAMUGE, R. The Removal of Ruthenium-Based Complexes N₃ Dye from DSSC Wastewater Using Copper Impregnated KOH⁻ Activated Bamboo Charcoal. **Water, Air, & Soil Pollution**. v. 232 n. 388, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05333-7>

MATEO, W.; LEI, H.; VILLOTA, E.; QIAN, M.; ZHAO, Y.; HUO, E.; ZHANG, Q.; LIN, X.; WANG, C.; HUANG, Z. **Synthesis and characterization of sulfonated activated carbon as a catalyst for bio-jet fuel production from biomass and waste plastics**. **Bioresource Technology**, v. 297, p. 122411, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122411>

MEIGHAN, B. N. **Fracionamento De Bagaço De Cana-De-Açúcar Por Processo Hidrotérmico E Organossolve No Contexto Da Biorrefinaria Lignocelulósica**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto-MG, 2016. <http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/9602> acesso em 18/07/2022.

MELO, F.C. . **Síntese do 5-hidroximetilfurfural a partir de açúcares utilizando líquidos iônicos**. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal do rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2016. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140256>

MELO, F.C.; SOUZA, R.F.; COUTINHO, P.L.A., SOUZA, M.O. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from dehydration of fructose and glucose using iônica liquids. **J. Braz. Chem, Soc**, v. 25, p. 2378-2384, 2014. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140256>

MENGSTIE, MOGES ADMASIE; HABTU, NIGUS GABBIYE. Synthesis and Characterization of 5-Hydroxymethylfurfural from Corn cob Using Solid Sulfonated Carbon Catalyst. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 20, p. 1-9, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/8886361>

MIAO, L. et al. **Design of carbon materials with ultramicro-, supermicro-and mesopores using solvent-and self-template strategy for supercapacitors**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 253, p. 1-9, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.032>

MIORANZA, D. T. **Remoção de gasolina sintética de corpos hídricos utilizando carvão ativado como adsorvente**. 2015, 84f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2015. <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/159431> acesso em 03/06/2021.

MITSUHARA, Ariane Tiemi. **Chemical, structural, and ultrastructural analysis of waste from the carrageenan and sugar-bioethanol processes for future bioenergy generation**. Biomass and Bioenergy Volume 107, December 2021, Pages 233-243. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.10.008>

MORALI, U.D ; HAKAN, S.S (2018). **Optimization of activated carbon production from sunflower seed extracted meal**: Taguchi design of experiment approach and analysis of variance. Journal of Cleaner Productio. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.084>

NAHAVANDI, M.; KASANNENI, T.; YUAN, Z. S.; XU, C. C.; ROHANI, S. 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>

NIU, S.; NING, Y.; LU, C.; HAN, K.; YU, H.; ZHOU, Y. 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>

OGATA, Bruna Harumi. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. <https://doi.org/10.11606/D.11.2013.tde-13112013->

[143039](#)

OGEDA, Thais Lucy; PETRI, Denise FS. **Hidrólise enzimática de biomassa**. Química nova, v. 33, p. 1549-1558, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000700023>

OLIVEIRA, A. E. F.; PEREIRA, A. C.; BETTIO, G. B.; TARLEY, C. R. T. 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, 2019. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190060>

OLIVEIRA, Stella FA et al., Avaliação Energética da Biomassa de Cana-de-Açúcar em Diferentes Indústrias Sucroenergéticas. **Revista Processos Químicos**, v. 8, n. 16, p. 43-51, 2014. <https://doi.org/10.19142/rpq.v8i16.220>

OLMOS, L. A. S.; VALTIERRA, J. M.; KUMAR, K. S.; CARDENAS, M.S. 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>

PALONEN, H., et al. Adsorption of Trichoderma reesei CBH I and EG II and their catalytic domains on steam pre-treated softwood and isolated lignin. *Journal of Biotechnology*, v. 107, p. 65–72, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2003.09.011>

PASQUINI, D. **Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar**. 2004. 180f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004. DOI: [10.1016/j.supflu.2004.11.005](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.11.005)

PEER, M. et al. Synthesis of carbon with bimodal porosity by simultaneous polymerization of furfuryl alcohol and phloroglucinol. *Microporous and mesoporous materials*, v. 196, p. 235-242, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.020>

PEREZ, G.P.; MUKHERJEE, A.; DUMONT, M.J. Insights into HMF catalysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 70, p. 1-34, 2019. Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and pretreatment at low pH. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.020>

PUCHANA, R. M.J.; ADEBAYO, M.A.; LIMA, E.C.; MACHADO, F. M.; THUE, P. S.; VAGHETTI, J. C. P.; UMPIERRES, C. S.; GUTTERRES, M. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. **Colloids Surface A**. 2019. review. **Bioresource technology**, 101(13), 4775-4800. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2016.05.059](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.059)

QUITETE, C. P. B.; XIMENES, V. L.; FRAGA, A. C.; BICUDO, A. A. Hidrólise da celobiose RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 3, p. 385-405, 2014. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110043>. *Research*, v. 8, n.4, p. 1574-1588, 2015.

RODRIGUES, Saulo Filho; JULIANI, Antonio José. Sustentabilidade da produção de etanol de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. **Estudos Avançados**, v. 27, n. 78, p. 195-212, 2013. ROSLI, N. N. B.; MING, L. C.; MAHADI, A. H.; WATTANASIRIWECH, S.; LIM, R. C.; KUMARA, N. T. R. N. Ruthenium Dye (N3) Removal from simulated wastewater using

bamboo charcoal and activated bamboo charcoal. **Key Engineering Materials**, v. 765, p. 92-98, 2018. <https://doi.org/10.1590/S0103-40142013000200013>

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>

SANTOS, Cristiane Mota. Estudo do carvão ativado da casca de cupuaçu como suporte na catálise heterogênea. Dissertação de Mestrado em Química pela Universidade Federal do Amazonas. Manaus-AM, 2017. <https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/4797> acesso em 25/09/2022

SANTOS, F.A. **Avaliação do pré-tratamento hidrotérmico de palhas de cana-deaçúcar para produção de etanol de segunda geração**. 2013. 94f. - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100011>

SANTOS, L.C. **Produção de biogás (metano e hidrogênio) a partir da digestão anaeróbia de hidrolisado hemicelulósico gerado no pré-tratamento oxidativo de cascas de café**. 2017. SCHMAL, Martin. **Catálise heterogênea**. Synergia, 2011. 137f. Universidade Federal de Ouro Preto. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.037>

SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. 2008, 93f. – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0103-84781997000200003>

SCROCCARO, K.I. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol**. 2009. 105 f. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009. <https://hdl.handle.net/1884/18759> Acesso em: 8 de abril 2022

SIGMA-ALDRICH Co. LCC. Ficha de informações de segurança de produtos químico: 5-(hidroximetil) furfural 99%. 2015. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/h40807?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 06 set. 2022.

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. <http://hdl.handle.net/1843/SFSA-ALZRUG> Acesso em: 10 de out 2022

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. 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. DOI: [10.1351/pac198254112201](https://doi.org/10.1351/pac198254112201)

SOUZA, T. N. V.; CARVALHO, S. M. L. de; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. da; BRASIL, D. S. B. Adsorption of basic dyes onto activated carbon: experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors. *Applied Surface Science*, v. 448, p. 662-670, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.087>

SOUZA, Victor Hugo Alves et al., Aspectos sustentáveis da biomassa como recurso energético. **Revista Augustus**, v. 20, n. 40, p. 105-123, 2016. <https://doi.org/10.15202/19811896.2015v20n40p105>

TERMVIDCHAKORN, C.; ITTHIBENCHAPONG, V.; SONGTAWEE, S.; CHAMNANKID, B.; NAMUANGRUK, S.; FAUNGNAWAKIJ, K.; CHARINPANITKUL, T.; KHUNCHIT, R.; HANSUPALUK, N.; SANO, N.; HINODE, H. Dehydration of D-xylose to furfural using acid-functionalized MWCNTs catalysts. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v.8, 035006, 2017. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa7234>

THOMMES, M.; KANEKO, JK.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, p. 9-10, 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

THUE, P.S.; LIMA, E.C.; SIELIECHI, J.M.; SAUCIER, C.; DIAS, S. L. P.; VAGHETTI, J. C. P.; RODEMBUSCH, F. S.; PAVAN, F. A. 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*. 2017 utilization. **Engineering in Life Sciences**, 16(1), 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.070>

TRAJANO, H. L. WYMAN, C. E. The fate of lignin during hydrothermal pretreatment Research Open access Published: 01 August 2013 Volume 6, article number 110, (2013). [Doi:10.1186/1754-6834-6-110](https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-110)

TRAN, T. T. V.; KONGPARAKUL, S.; REUBROYCHAROEN, P. GUAN, G.; NGUYEN, M. H.; CHANLEK, N.; SAMART, C. 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>

TRAVAINI, R.; MARTÍN-JUÁREZ, J.; LORENZO-HERNANDO, A.; BOLADO-RODRÍGUEZ, S. Ozonolysis: an advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited. **Bioresource Technology**, v.199, p.2–12, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.143>. [tps://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.143](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.143)

TURUMTAY, H. Cell wall engineering by heterologous expression of cell wall-degrading TZENG, T. W.; BHAUMIK, P.; CHUNG, P. W. Understanding the production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from chitosan using solid acids. **Molecular Catalysis**. V. 479 1-8. 2019. utilizando sólidos ácidos. Anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise, Gramado, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110627>

VLNIESKA, V. **Polímeros sulfonados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel de óleos e gorduras ácidas**. 2013. 121 f) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. <http://hdl.handle.net/1884/32158> Acesso em : 17 de Ago 2022

WANG, H. et al. Acid-functionalized magnetic nanoparticle as heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, p. 26020-26028, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08743>

YAN, L.; MA, R.; WEI, H.; LI, L.; ZOU, B.; XU, Y. Ruthenium trichloride catalyzed conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in biphasic system. **Bioresource Technology**, v. 279, p. 84-91, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.120>

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p. 1781-1788, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

YANG, L.; YUAN, H.; WANG, S. Preparation and application of ordered mesoporous carbon-based solid acid catalysts for transesterification and epoxidation. *Journal of Porous Materials*, v. 26, p. 1435–1445, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00742-w>

YANG, L., HUANG, J. C. 2004. Long-term impacts of land-use change on dynamics of tropical soil carbon and nitrogen pools. *J. Environ. Sci.* 16, 256–261. doi: 10.1016/j.jenvman.2009.12.014

ZANELLA, Eduardo. Influência de compostos furânicos em leveduras assimiladoras de pentoses. Dissertação de Mestrado em Biotecnologia e Biociências da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 2018. <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/193678>
Acesso em :18 de set 2022

ZHANG, B.; TU, M.; PAICE, M. G. Routes to potential bioproducts from lignocellulosic biomass lignin and hemicelluloses. **BioEnergy Research**, v. 4, n. 4, p.246 -257, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12155-011-9147-1>

ZHU, Y.; LI, W.; LU, Y.; ZHANG, T. JAMEEL, H.; CHANG, H.; MA, L. 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>